



**HAL**  
open science

## Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide

Nicolas Damay, Christophe Forgez, Guy Friedrich

► **To cite this version:**

Nicolas Damay, Christophe Forgez, Guy Friedrich. Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide. Symposium de Génie Electrique, Université de Lorraine [UL], Jul 2018, Nancy, France. hal-02983330

**HAL Id: hal-02983330**

**<https://hal.science/hal-02983330>**

Submitted on 29 Oct 2020

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

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

# Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide

Nicolas DAMAY, Christophe FORGEZ, Guy FRIEDRICH,

Sorbonne Universités, Université de Technologie de Compiègne, CNRS, FRE 2012 Roberval,

Centre de recherche Royallieu, CS 60 319, 60203 Compiègne cedex

**RESUME** – La création d'un circuit électrique équivalent de batterie valide sur l'ensemble de sa plage de fonctionnement peut nécessiter jusqu'à plusieurs semaines de tests. Cela est dû aux fortes non-linéarités de ses paramètres électriques vis-à-vis du courant, de la température et de l'état de charge (*SoC* : *State of Charge*). Dans cet article, nous proposons des modélisations des dépendances en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie LiFePO<sub>4</sub>-graphite. A partir d'une analyse physique détaillée, nous montrons que l'utilisation des lois d'Arrhenius et de Butler-Volmer peuvent être utilisées. Nous montrons également que les non-linéarités en courant de la diffusion obéissent à des lois empiriques à cause du comportement particulier du LiFePO<sub>4</sub>. Nous estimons que l'utilisation des lois proposées permet de réduire d'un facteur pouvant aller jusqu'à 6 le nombre de mesures à effectuer pour la caractérisation électrique une batterie LiFePO<sub>4</sub>-graphite sur l'ensemble de sa plage de fonctionnement.

**Mots-clés** – Batteries Li-ion, modélisation électrique, dépendance au courant, dépendance à la température, caractérisation rapide.

## 1. INTRODUCTION

Les modèles de batterie permettent de les comprendre et de les utiliser au mieux. Il existe des modèles électrochimiques, d'une part, qui sont plutôt destinés à une compréhension fine des phénomènes électrochimiques. Cependant, ils nécessitent un nombre important de paramètres physico-chimiques en entrée (jusqu'à plusieurs dizaines), ainsi que de solides ressources en termes de calcul [1, 2, 3, 4]. D'autre part, les circuits électriques équivalents comme le classique modèle de Randles représentent le comportement macroscopique de la batterie [5]. Ils requièrent une puissance de calcul suffisamment réduite pour être intégrés à un calculateur embarqué et leurs paramètres - moins nombreux - peuvent être mesurés de manière non-intrusive [6, 7].

Dans la construction du modèle de Randles, les paramètres physico-chimiques sont regroupés dans des « macro-paramètres » tels que des résistances et des capacités équivalentes. Ces derniers peuvent être mesurés dans le domaine fréquentiel par spectroscopie d'impédance électrochimique (*EIS* : *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [8, 9] ou encore dans le domaine temporel par GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) [6, 7, 9] ou par DRT (*Distribution of Relaxation Times*) [10, 11].

Néanmoins, les simplifications associées aux circuits électriques équivalents viennent réduire le sens physique de leurs paramètres. Cela entraîne des non-linéarités fortes de ces derniers vis-à-vis du courant, de la température et de l'état de charge (*SoC* : *State of Charge*). Afin de garantir la validité d'un tel modèle sur l'ensemble de la plage de fonctionnement d'une batterie, il est alors nécessaire de générer des tables de paramètres 3D avec une résolution suffisante. Les campagnes de mesures associées peuvent alors durer plusieurs semaines.

Dans cet article, nous proposons une méthode de modélisation des dépendances en température et en courant des pa-

ramètres électriques d'un modèle comportemental de batterie. Le système étudié est une cellule LiFePO<sub>4</sub>/graphite prismatique de 40 Ah (décharge à courant constant à maximum 3C). Les modélisations proposées sont basées sur une analyse des dépendances théoriques en courant et température des paramètres physico-chimiques qui sont regroupés dans les « macro-paramètres » d'un modèle de Randles simplifié. La modélisation des paramètres en *SoC* n'est pas proposée ici, car nous avons étudié cette question dans un autre article [12]. Toutes les valeurs des paramètres seront donc considérées à *SoC* 50% dans cette étude.

Grâce à ces modèles, il est possible de réduire le nombre de mesures nécessaires à une caractérisation électrique. En effet, l'augmentation de la résolution des mesures entraîne une forte croissance du nombre de mesures à effectuer. Soit une caractérisation électrique pour 1 valeur de *SoC*,  $k$  courants et  $m$  températures, le nombre de mesure à effectuer vaut alors  $n = k \times m$ . Si l'on souhaite obtenir un modèle avec une résolution de par exemple  $k = 10$  courants et  $m = 6$  températures, il faut alors réaliser  $n = 60$  mesures. En utilisant des lois analytiques : des mesures pour  $k = 3$  courants et  $m = 3$  températures suffisent pour obtenir une précision au moins aussi bonne tout en ne faisant que  $n = 9$  mesures. Dans cet exemple, le nombre de mesure est alors réduit d'un facteur supérieur à 6.

Dans la prochaine section, le modèle comportemental utilisé - un modèle de Randles simplifié - sera rappelé brièvement, ainsi que la méthode de détermination de ses paramètres par GITT. Dans la section 3, des modélisations sont proposées pour les dépendances de tous les paramètres de la cellule étudiée. La loi d'Arrhenius a été utilisée pour la dépendance en température de la résistance d'électrolyte et pour la capacité de double couche. Il est montré que la résistance de transfert de charge évolue selon une combinaison des lois de Butler-Volmer et d'Arrhenius. Enfin, les paramètres de diffusion sont modélisés par une association de lois d'Arrhenius et de lois empiriques pour leurs dépendances en courant.

## 2. MODÈLE ÉLECTRIQUE ET DÉTERMINATION DE SES PARAMÈTRES

### 2.1. Construction du modèle de Randles simplifié

Le modèle utilisé dans cette étude est une version simplifiée du modèle de Randles classique (Figure 1a). Il est composé de [5] :

- une source de tension  $U_{oc}$  qui représente la tension d'équilibre à vide (*OCV* : *open circuit voltage*) ;
- une résistance  $R_e$  qui représente les contributions résistives de l'électrolyte et des collecteurs de courant ;
- une résistance  $R_{ct}$  et une capacité  $C_{dl}$  qui représentent respectivement les phénomènes de transfert de charge et de double couche qui ont lieu à l'interface entre l'électrolyte et les matériaux actifs ;

— une impédance de diffusion équivalente  $Z_d$  qui reproduit le comportement électrique apparent du phénomène de diffusion des charges au sein des matériaux actifs.

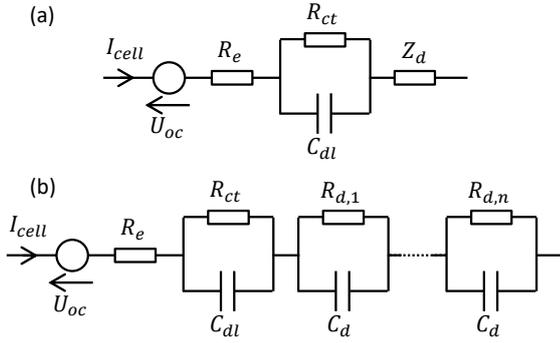


Fig. 1. (a) Modèle de Randles simplifié et (b) même modèle avec l'impédance de diffusion  $Z_d$  remplacée par une série de circuits RC.

L'impédance de diffusion  $Z_d$  est généralement décomposée en une série de circuits RC parallèles, ce qui permet d'approcher son comportement tout en diminuant la puissance de calcul nécessaire aux simulations (Figure 1b) [5]. D'un point de vue théorique, il faut un nombre infini de circuits RC afin d'être parfaitement équivalent à l'impédance  $Z_d$ . En pratique cependant, le nombre de circuits utilisés est limité par les ressources de calcul disponibles, parfois à une unique circuit RC.

Pour la cellule étudiée, il a été démontré dans une étude précédente que le phénomène de diffusion se comportait de la même manière qu'un phénomène de diffusion limitée [13]. Au court d'un créneau de courant, cela signifie que son comportement ressemble d'abord à celui d'une impédance de Warburg (à haute fréquence), puis devient purement résistif après quelques minutes (à basse fréquence). Cette « impédance de Nernst » peut être décrite par l'équation (1) [14].

$$Z_d(s) = R_d \cdot \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d \cdot s})}{\sqrt{\tau_d \cdot s}} \quad (1)$$

$R_d$  est appelé « résistance de diffusion » dans cette étude car ce paramètre est représentatif du comportement résistif de la batterie à basse fréquence (quand  $s$  tend vers zéro). Le second paramètre  $\tau_d$  est appelé « constante de temps de diffusion ».

A l'aide du théorème de Mittag-Leffler, il est possible de transformer l'équation (1) pour donner l'équation (2) [15].

$$Z_d(s) = \frac{R_d}{\sqrt{\tau_d \cdot s}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2 \sqrt{\tau_d \cdot s}}{\tau_d \cdot s + (p\pi - \pi/2)^2} \quad (2)$$

Cette nouvelle relation peut ensuite être simplifiée pour déterminer les valeurs des  $R_{d,p}$  et  $C_{d,p}$  de la figure 1b ( $\tau_{d,p} = R_{d,p} \times C_{d,p}$ ).

$$\begin{aligned} Z_d(s) &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{8 R_d}{4 \tau_d \cdot s + \pi^2 (2p - 1)^2} \\ &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_{d,p}}{1 + \tau_{d,p} \cdot s} \end{aligned} \quad (3)$$

On en déduit finalement que :

$$\begin{aligned} R_{d,p} &= \frac{8 R_d}{\pi^2 (2p - 1)^2} & \tau_{d,p} &= \frac{4 \tau_d}{\pi^2 (2p - 1)^2} \\ C_{d,p} &= C_d = \frac{\tau_{d,p}}{R_{d,p}} = \frac{\tau_d}{2 R_d} \end{aligned} \quad (4)$$

## 2.2. Méthode de détermination des paramètres électriques

La détermination des paramètres électriques de la cellule étudiée est faite à partir d'essais en GITT [13]. Il s'agit d'un enchaînement de phases à courant constant séparées par des temps de repos de 30 min. La température de caractérisation de la cellule est maîtrisée en plaçant celle-ci dans une enceinte climatique. Les mesures de ses paramètres ont été effectuées entre  $-5^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$ , pour des courants allant de  $-80\text{ A}$  (décharge à 2C) à  $40\text{ A}$  (charge à 1C). Etant donné que la dépendance au SoC de ces paramètres n'est pas étudiée ici, tous les paramètres sont considérés à SoC 50%.

Un système Bio-Logic a été utilisé pour les acquisitions à 20 A et moins (VSP-300 avec un booster 20 A). Pour les courants supérieurs, nous avons utilisé un BTS-600 (Digatron) qui peut délivrer jusqu'à 100 A sous 20 V. Les précisions de ces appareils sont de 0.1% de leurs pleines échelles.

Une réponse typique à un créneau de courant en fonction du temps a été reportée sur la figure 2. L'OCV ainsi que les 5 paramètres de l'impédance peuvent être extraits de cette courbe :

- $U_{oc}$  correspond à la tension enregistrée avant le créneau de courant ;
- $R_e$  correspond à la variation instantanée de tension au début du créneau ;
- $R_{ct}$  and  $C_{dl}$  correspond à la variation de tension rapide au début de créneau (avec une constante de temps de l'ordre de 0.1 s voire moins) ;
- $\tau_d$  est déterminé sur l'ensemble de la réponse en tension ;
- $R_d$  est déterminée indirectement grâce à la mesure de la résistance pseudo-stationnaire  $R_{PS}$  (équation (5)). Cette dernière correspond à la surtension en fin de créneau (en supposant que celui-ci était assez long pour que le régime pseudo-stationnaire soit atteint).

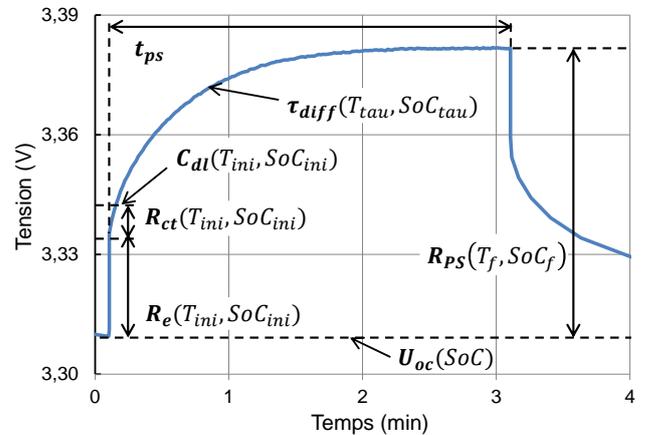


Fig. 2. Extraction de paramètres électriques à partir d'une réponse de la cellule étudiée à un échelon de courant.

$$R_{PS} = R_e + R_{ct} + R_d \quad (5)$$

Il est nécessaire de connaître la valeur de la somme ( $R_e + R_{ct}$ ) pour pouvoir extraire la résistance de diffusion  $R_d$  de la résistance pseudo-stationnaire  $R_{PS}$ . Néanmoins, étant donné que le SoC et la température de la cellule peut changer significativement durant le créneau, la détermination de  $R_d$  peut être biaisée. Cette problématique a été traitée dans une étude précédente, dont les résultats ont été utilisés pour cet article [13].

Le modèle utilisé et de la détermination de ses paramètres ayant été rappelés, la modélisation de leurs dépendances est abordée dans la section suivante.

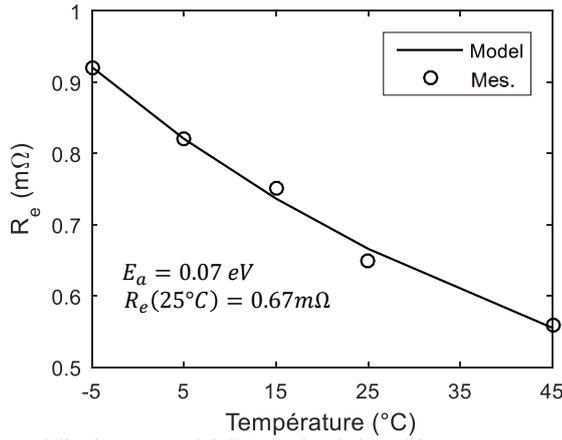


Fig. 3. Modélisation par une loi d'Arrhenius de la « résistance d'électrolyte »  $R_e$ , qui regroupe toutes les contributions ohmiques de la cellule (électrolyte, collecteurs de courant, contributions locales diverses).

### 3. MODÉLISATION DES DÉPENDANCES DES PARAMÈTRES

#### 3.1. Présentation de la loi d'Arrhenius

A l'origine, la loi d'Arrhenius a été formalisée pour décrire la dépendance en température de vitesses de réaction (équation (6)). Il a été ensuite observé qu'un grand nombre de phénomènes dépendant de la température respectaient cette formule.

$$k = A \times e^{-E_a/k_B T} \quad (6)$$

$k$  correspond à la vitesse de réaction à la température absolue  $T$  (en Kelvin),  $A$  est appelé « facteur pré-exponentiel »,  $E_a$  est l'énergie d'activation du processus considéré (exprimé en eV) et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La constante des gaz parfaits  $R$  peut être utilisée à la place de  $k_B$ , ce qui change alors l'unité de l'énergie d'activation  $E_a$ .

Plus particulièrement, les processus électrochimiques ayant lieu au sein d'une batterie sont eux aussi activés thermiquement [16, 17]. Dans le cas de la résistance équivalente d'un processus donné, sa dépendance à la température peut alors être exprimée par l'adaptation suivante de la loi d'Arrhenius (équation 7).

$$R(T) = R(25^\circ\text{C}) \times \exp\left(\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (7)$$

Le signe « moins » n'apparaît plus pour une résistance, mais il apparaîtrait dans le cas d'une conductance. L'équation 7 a également été modifiée de manière à remplacer le terme pré-exponentiel par la valeur de la résistance considérée à 15 °C (l'exponentiel vaut donc 1 lorsque  $T = 298$  K).

#### 3.2. Résistance d'électrolyte

Ce que l'on appelle « résistance d'électrolyte » représente en réalité toutes les pertes ohmiques au sein de la cellule (électrolyte, collecteurs de courant et autres contributions locales). Aucune dépendance significative au courant n'a été reportée dans la littérature [18], alors qu'une légère dépendance à la température (respectant la loi d'Arrhenius) peut être observée [17].

Nous avons confirmé ce comportement avec nos valeurs (figure 3) et avons obtenu une erreur quadratique moyenne (RMSE : Root Mean Squared Error) de 0.01 mΩ. La très faible énergie d'activation (0.07 eV) fait que la « résistance d'électrolyte »  $R_e$  aurait tout aussi bien pu être modélisée par une droite. Cette valeur est plus petite que celle de la conductivité ionique d'un électrolyte LiPF<sub>6</sub> avec mélange de EC/EMC, soit 0.14 eV selon Illig *et al.* [17] et 0.18 eV selon Ecker *et al.* [19]. Cela est certainement dû aux contributions des différentes sources de pertes ohmiques qui sont combinées dans notre paramètre  $R_e$ .

#### 3.3. Résistance de transfert de charge

Le phénomène de transfert de charge est modélisé de manière classique par la loi de Butler-Volmer (équation 8), avec  $I$  le courant,  $I_0$  le courant d'échange,  $\beta$  le coefficient de transfert de charge,  $V_{ct}$  le surpotentiel de surface,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue [20, 21].

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\beta)F}{RT} V_{ct}\right) - \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} V_{ct}\right) \right] \quad (8)$$

Au sens strict, la couche de passivation qui se forme à la surface de l'électrode négative (SEI : Solid Electrolyte Interphase) a elle aussi une contribution résistive. Il est possible de la faire apparaître dans la loi de Butler-Volmer en modifiant l'expression de  $V_{ct}$  pour donner l'équation 9 [20].

$$V_{ct} = V'_{ct} - I \times R_{SEI} \quad (9)$$

De plus, le coefficient de transfert de charge  $\beta$  est classiquement supposé égal à 0.5 [20, 21], ce qui permet d'aboutir à une version plus compact de l'équation 9.

$$I = 2 I_0 \sinh\left(\frac{F}{2RT} (V'_{ct} - I \times R_{SEI})\right) \quad (10)$$

L'équation (10) a finalement été inversée et divisée par le courant  $I$  afin de faire apparaître la résistance équivalente au processus de transfert de charge, à savoir  $R_{ct}$ .

$$R_{ct}(I) = \frac{V'_{ct}}{I} = R_{SEI} + \frac{2RT}{FI} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2I_0}\right) \quad (11)$$

Certains des termes de cette expression dépendent de la température. Bien que le courant d'échange est souvent supposé constant [8, 20, 21], sa valeur est en réalité liée à une vitesse de réaction qui respecte la loi d'Arrhenius (voir sous-section 3.1). Cela a été confirmé par des mesures de Takahashi *et al.* [22] sur une électrode de LiFePO<sub>4</sub>. Par conséquent,  $I_0$  est remplacé par l'expression suivante, avec  $I_0(25^\circ\text{C})$  la valeur du courant d'échange à 25 °C et  $E_{a,I_0}$  son énergie d'activation.

$$I_0(T) = I_0(25^\circ\text{C}) \times \exp\left(\frac{-E_{a,I_0}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (12)$$

La diffusivité dans la couche de SEI dépend également de la température selon une loi d'Arrhenius [23], ce qui rend sa conductivité dépendante de la température [2, 19]. Dans cette étude, la résistance de la SEI a donc été modélisée par l'équation (13), avec  $R_{SEI}(25^\circ\text{C})$  étant sa valeur à 25 °C et  $E_{a,SEI}$  son énergie d'activation.

$$R_{SEI}(T) = R_{SEI}(25^\circ\text{C}) \times \exp\left(\frac{E_{a,SEI}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (13)$$

Nous proposons donc l'équation (14) pour modéliser les dépendances au courant et à la température de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ . Elle contient quatre paramètres à déterminer : deux pour la contribution de la SEI et deux pour le phénomène de transfert de charge.

$$R_{ct}(I, T) = R_{SEI}(25^\circ\text{C}) \times \exp\left(\frac{E_{a,SEI}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) + \frac{2RT}{FI} \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2I_0(25^\circ\text{C})} \exp\left(\frac{E_{a,I_0}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)\right) \quad (14)$$

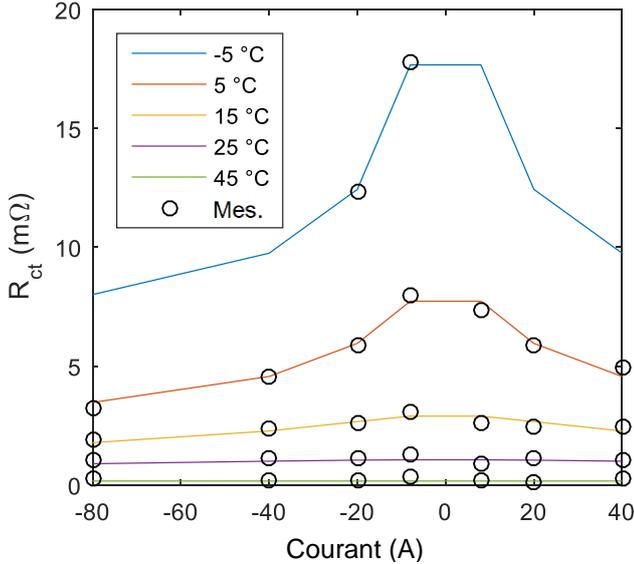


Fig. 4. Modélisation de la résistance de transfert de charge par une combinaison de la loi d'Arrhenius et de la loi de Butler-Volmer tenant compte de la contribution de la SEI.

	Valeur à 25 °C	Energie d'activation
$R_{SEI}$	0.16 mΩ	0.81 eV
$I_0$	29 A	0.77 eV

Tableau 1. Valeurs de paramètres permettant de modéliser au mieux les mesures de résistance de transfert de charge à l'aide de l'équation (14) (figure 4).

L'équation (14) a été utilisée pour représenter nos données expérimentales. Les résultats présentés sur la figure 4 sont en accord avec les mesures et la RMSE n'est que de 0.15 mΩ.

Les valeurs des paramètres de l'équation (14), obtenues par optimisation, ont été reportées dans le tableau 1. La résistance de la SEI est faible comparée à celles de  $R_{ct}$ , mais sa forte énergie d'activation  $E_{a,SEI}$  (0.81 eV) implique une forte contribution à basse température. Cette dernière valeur est très élevée par rapport aux 0.52 eV signalés par Pinson *et al.* [23]. Cela pourrait être lié à la faible valeur de la résistance de SEI pour cette cellule neuve, ce qui rend difficile sa séparation du processus de transfert de charge.

Le courant d'échange à 25 °C est de 29 A, ce qui correspond à une résistance de transfert de charge de 0.89 mΩ (évaluée sans contribution de la SEI, à 25 °C et pour un courant qui tend vers zéro). Son énergie d'activation de 0.77 eV est cohérente avec les données de la littérature (d'environ 0.52 à 0.73 eV) [19, 24, 25, 26].

Le modèle proposé pour la modélisation des dépendances en courant et en température de la résistance de transfert de charge permet bien de représenter les mesures faites sur la cellule étudiée.

### 3.4. Capacité de double couche

Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu trouver d'informations sur les dépendances à la température ou au courant de la capacité de double couche  $C_{dl}$ . Nous n'avons pas observé de dépendance marquée au courant et proposons de simplement modéliser sa dépendance à la température par une loi d'Arrhenius (figure 5).

Le modèle proposé permet de bien représenter les mesures avec une RMSE de seulement 1.8 F. Bien que sa signification physique ne soit pas établie, il est tout de même capable de modéliser la dépendance en température de  $C_{dl}$ , ce qui permet d'accélérer la caractérisation d'une cellule.

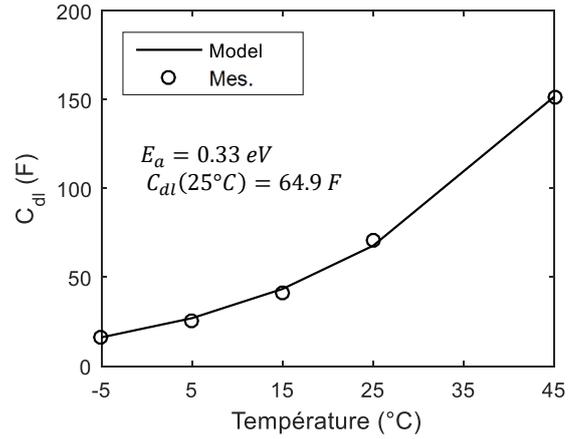


Fig. 5. Modélisation de la dépendance en température de la capacité de double couche  $C_{dl}$  par une loi d'Arrhenius.

### 3.5. Paramètres de diffusion

#### 3.5.1. Considérations théoriques

Le circuit équivalent permettant de modéliser le phénomène de diffusion représente en réalité une combinaison des processus qui ont lieu au sein des deux électrodes [5]. Cependant, Illig *et al.* [27] ont montré pour l'impédance d'une cellule 18650 que la contribution de la diffusion de son électrode de LiFePO<sub>4</sub> était dominante par rapport à celle de son électrode de graphite. Bien que la cellule que nous étudions ici soit différente, nous avons supposé son processus de diffusion apparent était essentiellement dû à l'électrode positive et qu'il pouvait donc être décrit par une formulation classique de la diffusion.

Selon Ecker *et al.* [19], l'impédance de diffusion qui a été définie dans la sous-section 2.1 peut être décrite par l'équation (15).  $l$  est la longueur de diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $c$  la concentration en lithium dans le volume considéré,  $n$  le nombre de charge ( $n = 1$  pour une cellule LiFePO<sub>4</sub>-graphite),  $F$  la constante de Faraday,  $A$  la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte et  $D$  le coefficient de diffusion.

$$Z_d(s) = \frac{RT}{cn^2F^2A} \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{s}l^2/D\right)}{\sqrt{s}D} \quad (15)$$

En comparant les expressions (15) and (1), la résistance de diffusion  $R_d$  et la constante de temps de diffusion  $\tau_d$  peuvent être exprimées en fonction des paramètres physico-chimiques définis ci-dessus (équations (16)).

$$R_d = \frac{RTl}{cn^2F^2AD} \quad \tau_d = \frac{l^2}{D} \quad (16)$$

Avant de discuter des dépendances en courant et en température de ces paramètres de diffusion, nous tenons à rappeler certaines des hypothèses associées à ces résultats. Le phénomène de transition de phase du LiFePO<sub>4</sub> n'est pas pris en compte et est remplacé par une diffusion telle que définie par les lois de Fick [28, 29]. De plus, l'équation (15) correspond à une diffusion dans une particule sphérique dont le rayon vaut  $l$ . Enfin, il est implicitement supposé que toutes les particules composant une électrode sont sphériques, de mêmes rayons et qu'elles reçoivent la même quantité de courant [30].

Ceci étant dit, les particules des matériaux actifs ne sont pas réellement sphériques. De plus, des études récentes montrent que les particules de LiFePO<sub>4</sub> insèrent et désinsèrent du lithium de manière hétérogène [28, 31]. Chen *et al.* [32] ont montré que le processus de diffusion au sein du LiFePO<sub>4</sub> avait une dépendance apparente au courant. Cela serait dû au fait que seule une fraction de la matière active est réellement utilisée durant

des charges ou décharges à faibles courants (parfois seulement quelques pourcents sont actifs à un instant donné selon Li *et al.* [33]). Ainsi, la « population active » augmente pour des courants plus importants jusqu'à ce qu'une fraction maximale de matière active soit utilisée (aux environs de 80% dans l'étude de Li *et al.* [33]).

Pour toutes ces raisons, l'équation (16) a des chances de ne pas être bien adaptée à la modélisation des dépendances en courant et en température des paramètres de diffusion sur une base purement théorique. A cause de la dépendance en courant si particulière du LiFePO<sub>4</sub>, nous avons choisi d'utiliser une approche empirique pour modéliser son comportement apparent. Nous ajoutons que nous n'avons pas observé de couplage entre les dépendances de  $R_d$  et  $\tau_d$ , ce qui nous a poussé à les modéliser indépendamment l'une de l'autre avant de discuter de nos résultats.

### 3.5.2. Résistance de diffusion

De manière intéressante, nous avons constaté avec nos mesures que les dépendances en température et en courant de la résistance de diffusion  $R_d$  pouvait être décorrélées et décrites séparément. Nous proposons donc l'équation (17) comme une forme générale de modèle de  $R_d$ . Le paramètre  $R_d(1C, 25^\circ C)$  est la valeur de  $R_d$  à 25 °C pendant une décharge à 1C.  $g_R(I)$  et  $f_R(T)$  correspondent respectivement aux dépendances relatives en courant et en température.

$$R_d(I, T) = R_d(1C, 25^\circ C) \times g_R(I) \times f_R(T) \quad (17)$$

D'après l'équation (16), la dépendance à la température de  $R_d$  devrait être liée à la température  $T$  et au coefficient de diffusion  $D$ . Ce dernier évolue lui aussi en respectant la loi d'Arrhenius [34, 22], ce qui nous a permis d'écrire l'équation (18). Cette relation a été normalisée de manière à valoir l'unité pour 25 °C.  $E_{a,R_d}$  est l'énergie d'activation associée à  $R_d$ .

$$f_R(T) = \frac{T}{298} \times \exp\left(\frac{E_{a,R_d}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (18)$$

Quant à la dépendance en courant, nous avons trouvé que l'équation (19) permettait de représenter correctement nos mesures. Cette équation est également normalisée de manière à valoir 1 pour un courant de décharge de 1C.

$$g_R(I) = \sqrt{\frac{40}{|I|}} \quad (19)$$

Nous avons finalement regroupé les équations (17), (18) et (19) pour modéliser nos mesures de résistance de diffusion (figure 6). Une bonne correspondance a été observée pour tous les points, excepté en charge à 5 °C. Contrairement aux autres résultats, il n'y a pas de symétrie entre la charge et la décharge à cette température, ce qui nous pousse à croire qu'il pourrait y avoir eu des erreurs de mesure. Pour cette étude, nous avons décidé de les exclure de l'analyse, ce qui mène à une RMSE de 0.13 mΩ. Les paramètres trouvés pour la cellule étudiée ont été reportés dans le tableau 2.

	Value at 1C, 25 °C	Activation energy
$R_d$	2.06 mΩ	0.26 eV

Tableau 2. Valeurs de paramètres permettant de modéliser au mieux les mesures de résistance de diffusion à l'aide des équations (17), (18) et (19) (figure 6).

D'un point de vue théorique, l'énergie d'activation  $E_{a,R_d}$  devrait être celle du coefficient de diffusion  $D$  (équation (16)). Parce que la valeur de 0.26 eV est en accord avec celles trouvées dans la littérature pour la diffusion dans le LiFePO<sub>4</sub> [16, 35], cette hypothèse semble raisonnable.

Selon Delacourt et Safari [29], la dépendance au courant de  $R_d$  pourrait être liée à une apparente variation de la longueur

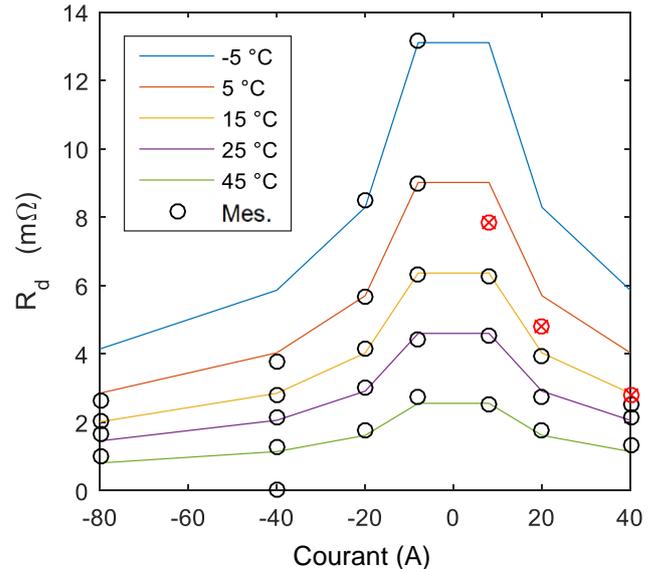


Fig. 6. Modélisation de la résistance de diffusion par une loi d'Arrhenius combinée avec une loi empirique pour sa dépendance en courant. Les valeurs en charge à 5 °C ont été exclues de l'analyse (ronds rouges barrés).

de diffusion  $l(I)$ . Ils expliquent ce résultat par le « modèle mosaïque » dans lequel un courant important entraîne une augmentation du nombre de domaines de diffusion et une réduction de leurs tailles. Cela n'est pas en désaccord avec la théorie d'une variation de « population active » (voir sous-section 3.5.1), parce qu'une augmentation du nombre de domaines de diffusion est comparable à une augmentation du nombre de particules actives. Ce processus doit très certainement dépendre de la façon dont les particules actives sont connectées ensemble, de leur enrobage par des additifs conducteurs, de leurs dimensions, etc. Par conséquent, nous nous attendons à ce que cette dépendance au courant puisse varier d'une cellule à une autre.

En guise de conclusion sur la modélisation des dépendances en courant et en température de la résistance de diffusion  $R_d$ , nous proposons l'équation (20) en tant que modèle général. Il est rappelé que la diffusion dans le graphite est supposée négligeable par rapport à celle dans le LiFePO<sub>4</sub> [27]. La loi d'Arrhenius devrait théoriquement pouvoir être utilisée dans tous les cas et nous avons constaté que cela fonctionnait pour la cellule étudiée. En ce qui concerne la dépendance au courant, nous avons détaillé pourquoi il semblait inévitable d'utiliser une loi empirique pour la modéliser. Nous nous attendons à ce que celle-ci puisse différer d'une cellule à une autre à cause des interactions entre différents phénomènes complexes qui ont lieu dans une électrode de LiFePO<sub>4</sub> à l'échelle macroscopique.

$$R_d(I, T) = \frac{R}{c n^2 F^2 A} \times \frac{T}{D(T)} \times l(I) \quad (20)$$

### 3.5.3. Diffusion time constant

D'après l'équation (16), les paramètres de diffusion  $R_d$  et  $\tau_d$  dépendent des mêmes longueur de diffusion  $l$  et coefficient de diffusion  $D$ . Leurs modèles devraient donc théoriquement être fortement couplés. Néanmoins, notre analyse de la sous-section 3.5.1 a montré qu'une approche purement théorique peinait à décrire le processus de diffusion dans le cas du LiFePO<sub>4</sub>.

En effet, nos mesures des dépendances en courant et en température de  $\tau_d$  ont révélées qu'elles étaient différentes de celles de  $R_d$ . Sur la figure 7, les mesures de  $\tau_d$  tendent vers une valeur minimum pour les forts courants, quelle que soit la température. Cela pourrait être dû à la « population active » du LiFePO<sub>4</sub> qui atteint un maximum (voir sous-section 3.5.2). Lorsque le courant diminue,  $\tau_d$  augmente d'autant plus vite que la température est basse. On pourrait imaginer que la température ait un im-

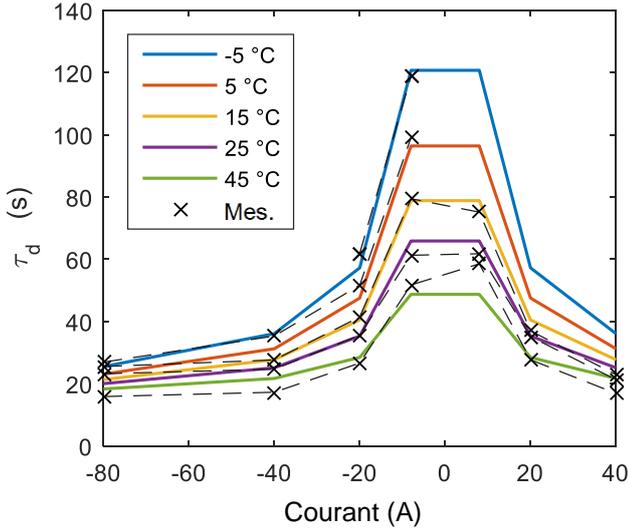


Fig. 7. Modélisation de la constante de temps de diffusion  $\tau_d$  par une loi empirique incluant une loi d'Arrhenius pour représenter sa dépendance en température. Les valeurs en charge à 5 °C ont été exclues de l'analyse.

pect à la fois sur le coefficient de diffusion  $D$  et sur la quantité de « population active ». Par conséquent, les dépendances à la température et au courant ne peuvent pas être complètement décorrélées pour la constante de temps de diffusion.

Bien que le modèle que nous proposons se base sur l'analyse théorique qui précède, il s'agit d'un modèle empirique (équation (21)). Le premier terme  $\tau_{min}$  représente la valeur minimale vers laquelle  $\tau_d$  tend à fort courant. Le second terme représente l'évolution de  $\tau_d$  pour des courants plus faibles. Ce dernier a été construit à partir d'un terme constant  $\tau_K(1C, 25^\circ C)$ , d'une fonction  $f_\tau(T)$  pour la dépendance relative à la température et une fonction  $g_\tau(I)$  pour la dépendance relative au courant.

$$\tau_{diff} = \tau_{min} + \tau_K(1C, 25^\circ C) \times f_\tau(T) \times g_\tau(I) \quad (21)$$

Nous avons encore une fois utilisé la relation d'Arrhenius pour la dépendance à la température (équation (22)) et une relation empirique pour la dépendance au courant (équation (23)). Nous avons ensuite ajusté notre modèle à nos mesures en utilisant les équations (21), (22) et (23) (figure 7). La correspondance entre les deux est bonne avec une RMSE d'environ 3.3 s.

$$f_\tau(T) = \exp\left(\frac{E_{a,\tau_d}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \quad (22)$$

$$g_\tau(I) = \frac{40}{|I|} \quad (23)$$

Les paramètres permettant à notre modèle de correspondre au mieux aux mesures ont été reportés dans le tableau 3. Les équations (16) laissent suggérer que  $E_{a,R_d}$  et  $E_{a,\tau_d}$  devrait correspondre au même coefficient de diffusion  $D$  et, donc, être égaux. Cependant, le paramètre nommé « énergie d'activation » de  $\tau_d$  est significativement plus petit que  $E_{a,R_d}$ . Les valeurs de  $\tau_d$  en charge sont légèrement plus petites qu'en décharge. Il pourrait être intéressant d'utiliser une autre valeur de  $\tau_K(1C, 25^\circ C)$  pour les courants de charge afin d'améliorer le modèle. Ceci étant dit, la RMSE reste acceptable et nous proposons de considérer l'équation (21) comme convenable pour modéliser les dépendances en courant et en température de la constante de temps de diffusion  $\tau_d$ .

De manière surprenante, la dépendance relative au courant  $g_\tau(I)$  qui a été trouvée pour la constante de temps de diffusion est égale au carré de celle trouvée pour la résistance de diffusion  $g_R(I)$ . Cela est en accord avec une dépendance au courant de la longueur de diffusion apparente  $l$ , comme le décrivent

$\tau_{min}$	$\tau_K(1C, 25^\circ C)$	$E_{a,\tau_d}$
14.9 s	10.2 s	0.17 eV

Tableau 3. Valeurs de paramètres permettant de modéliser au mieux les mesures de constante de temps de diffusion à l'aide de l'équation (21) (figure 7).

les équations (16)). Néanmoins, le besoin d'ajouter un terme «  $\tau_{min}$  » dans le modèle de  $\tau_d$ , ainsi que la différence significative entre les énergies d'activation  $E_{a,R_d}$  et  $E_{a,\tau_d}$ , ne font que confirmer que les équations (16) ne sont pas suffisantes pour modéliser les paramètres de diffusion définis dans cette étude. D'autres effets comme des propriétés physico-chimiques hétérogènes [35], des gradients de concentration dans la matière active ou encore le concept de « population active » ont un impact fort sur le phénomène de diffusion d'une cellule LiFePO<sub>4</sub>/graphite au niveau macroscopique.

#### 4. CONCLUSION

Les dépendances en courant et en température des paramètres d'un modèle de Randles ont présentées et modélisées à partir d'approches physiques. La construction d'un modèle de Randles modifié a été rappelée, ainsi que la détermination de ses paramètres par GITT. La méthodologie proposée a été utilisée sur une cellule commerciale prismatique LiFePO<sub>4</sub>/graphite de 40 Ah.

La résistance d'électrolyte et la capacité de double couche ont été modélisées par une loi d'Arrhenius. La résistance de transfert de charge, dont les dépendances en courant et en température sont couplées, a été supposée comme étant majoritairement due à l'électrode négative. Ses dépendances ont été modélisées par une combinaison des lois d'Arrhenius et de Butler-Volmer. Il a été nécessaire de tenir compte de la contribution de la SEI et de sa dépendance en température pour obtenir un modèle satisfaisant.

En accord avec la littérature, le processus de diffusion à l'électrode positive a été supposé comme étant dominant par rapport à celui de l'électrode négative. Les paramètres de diffusion du modèle de Randles ont été exprimés en fonction des paramètres physico-chimiques auxquels ils sont théoriquement liés, dans le but de faire ressortir leurs dépendances au courant et à la température. Côté température, ce serait essentiellement le coefficient de diffusion qui serait influent (selon une loi d'Arrhenius) alors que côté courant, ça serait plutôt la « longueur de diffusion apparente » qui impacterait les paramètres de diffusion [29]. La dépendance au courant de cette longueur a été modélisée par une loi empirique car elle pourrait être impactée par de nombreux phénomènes qui interagissent entre eux de manière complexe.

Les modèles proposés permettent de réduire le nombre de mesures nécessaires à la caractérisation d'une cellule LiFePO<sub>4</sub>/graphite, ainsi que de réduire les erreurs de mesure. En effet, il est possible de reconstruire l'ensemble des dépendances en courant et en température à partir du minimum de mesures nécessaires à la détermination des paramètres que nous avons définis dans chacun de nos modèles. Étant basés sur une analyse physique, ceux-ci devraient être utilisables pour d'autres batteries et permettre des comparaisons intéressantes entre cellules. Une perspective intéressante de ce travail serait d'observer l'évolution de ces modèles de dépendances en courant et en température au cours de la vie d'une batterie. Notamment, le fait d'avoir fait apparaître la résistance de la SEI pourrait permettre de surveiller son augmentation avec le vieillissement pour - d'une part - mettre à jour les valeurs des paramètres d'un modèle dédié à une application et - d'autre part - fournir une nouvelle information de qualité quand à l'état de santé de la batterie. Enfin, nous aimerions également ouvrir cette étude à des cellules qui soient plus orientées « puissance », ainsi qu'à d'autres technologies d'électrodes.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Yves Chabres pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eu avec lui, notamment pour la compréhension des phénomènes électrochimiques dans les batteries.

## RÉFÉRENCES

- [1] K. Smith, C.-Y. Wang, Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles, *Journal of Power Sources* 160 (1) (2006) 662–673.
- [2] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195 (24) (2010) 7904–7929.
- [3] J. Li, Y. Cheng, M. Jia, Y. Tang, Y. Lin, Z. Zhang, Y. Liu, An electrochemical-thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery, *Journal of Power Sources* 255 (2014) 130–143.
- [4] M. Mastali Majdabadi, S. Farhad, M. Farkhondeh, R. A. Fraser, M. Fowler, Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO<sub>4</sub> cathodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 275 (2015) 633–643.
- [5] E. Kuhn, C. Forgez, G. Friedrich, Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives, *The European Physical Journal Applied Physics* 25 (3) (2004) 183–190.
- [6] L. Mihet-Popa, O. M. F. Camacho, P. B. Norgard, Charging and discharging tests for obtaining an accurate dynamic electro-thermal model of high power lithium-ion pack system for hybrid and EV applications, in : 2013 IEEE Grenoble Conference, no. 10580, IEEE, 2013, pp. 1–6.
- [7] J. P. Schmidt, E. Ivers-Tiffée, Pulse-fitting - A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* 315 (2016) 316–323.
- [8] P. Mauracher, E. Karden, Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification, *Journal of Power Sources* 67 (1-2) (1997) 69–84.
- [9] L. Gagneur, A. Driemeyer-Franco, C. Forgez, G. Friedrich, Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification, *Microelectronics Reliability* 53 (6) (2013) 784–796.
- [10] J. P. Schmidt, P. Berg, M. Schönleber, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 221 (2013) 70–77.
- [11] J. Illig, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Modeling graphite anodes with serial and transmission line models, *Journal of Power Sources* 282 (2015) 335–347.
- [12] N. Damay, C. Forgez, G. Friedrich, M.-P. Bichat, Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO<sub>4</sub>-graphite cell using an equivalent electrical circuit, *Journal of Energy Storage* 12 (2017) 167–177.
- [13] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat, G. Friedrich, Thermal modeling of large prismatic LiFePO<sub>4</sub>/graphite battery . Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation, *Journal of Power Sources* 283 (2015) 37–45.
- [14] N. Devillers, Caractérisation et modélisation de composants de stockage électrochimique et électrostatique, Ph.D. thesis (2013).
- [15] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagonotte, G. Friedrich, Modelling Ni-MH battery using Cauer and Foster structures, *Journal of Power Sources* 158 (2) (2006) 1490–1497.
- [16] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes., *Nature materials* 1 (2) (2002) 123–8.
- [17] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. P. Schmidt, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO<sub>4</sub>-Cathodes by Impedance Modeling, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (7) (2012) A952–A960.
- [18] C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis, Investigation of charge transfer kinetics of Li-Intercalation in LiFePO<sub>4</sub>, *Journal of Power Sources* 288 (2015) 115–120.
- [19] M. Ecker, S. Kabitz, I. Laresgoiti, D. U. Sauer, Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery : I. Determination of Parameters, *Journal of the Electrochemical Society* 162 (9) (2015) A1849–A1857.
- [20] M. Farkhondeh, C. Delacourt, Mathematical Modeling of Commercial LiFePO<sub>4</sub> Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2) (2012) A177.
- [21] K. S. Hariharan, V. S. Kumar, A coupled nonlinear equivalent circuit – Thermal model for lithium ion cells, *Journal of Power Sources* 227 (2013) 171–176.
- [22] M. Takahashi, S.-i. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries, *Solid State Ionics* 148 (2002) 283–289.
- [23] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries : Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2) (2012) A243–A250.
- [24] K. Xu, “Charge-Transfer” Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (4) (2007) S9.
- [25] T. R. Jow, M. Marx, J. Allen, Distinguishing Li<sup>+</sup> charge transfer kinetics at NCA/electrolyte and graphite/electrolyte interfaces and NCA/electrolyte and LFP/electrolyte interfaces in Li-ion cells, Vol. 33, 2011, pp. 1–13.
- [26] H.-j. Liu, Q. Xu, C.-w. Yan, Y.-z. Cao, Y.-l. Qiao, The Effect of Temperature on the Electrochemical Behavior of the V(IV)/V(V) Couple on a Graphite Electrode, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 3483–3496.
- [27] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells, *Journal of Power Sources* 239 (2013) 670–679.
- [28] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gaberscek, The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries., *Nature Materials* 9 (2010) 1–6.
- [29] C. Delacourt, M. Safari, Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li<sub>y</sub>FePO<sub>4</sub> with a simple mathematical model, *Electrochimica Acta* 56 (14) (2011) 5222–5229.
- [30] D. W. Dees, S. Kawauchi, D. P. Abraham, J. Prakash, Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode, *Journal of Power Sources* 189 (1) (2009) 263–268.
- [31] G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A. M. Flank, F. Baudelet, Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode LiFePO<sub>4</sub>, *Journal of Power Sources* 229 (2013) 16–31.
- [32] Y. Chen, L. Wang, T. Anwar, Y. Zhao, N. Piao, X. He, Q. Zhu, Application of Galvanostatic Intermittent Titration Technique to Investigate Phase Transformation of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles, *Electrochimica Acta* 241 (2017) 132–140.
- [33] Y. Li, F. El Gabaly, T. R. Ferguson, R. B. Smith, N. C. Bartelt, J. D. Sugar, K. R. Fenton, D. A. Cogswell, A. L. D. Kilcoyne, T. Tylliszczak, M. Z. Bazant, W. C. Chueh, Current-induced transition from particle-by-particle to concurrent intercalation in phase-separating battery electrodes, *Nature Materials* 13 (12) (2014) 1149–1156.
- [34] M. Mastali, M. Farkhondeh, S. Farhad, R. A. Fraser, M. Fowler, Electrochemical Modeling of Commercial LiFePO<sub>4</sub> and Graphite Electrodes : Kinetic and Transport Properties and Their Temperature Dependence, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (13) (2016) A2803–A2816.
- [35] T. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar, S. Naidu, Effect of particle size on dc conductivity, activation energy and diffusion coefficient of lithium iron phosphate in Li-ion cells, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (1) (2016) 40–44.