

Modélisation électrique d'une batterie en fonction de ses dimensions

Aurélien QUELIN

Nicolas DAMAY

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

Centre de recherches Royallieu, CS 60319, 60203 Compiègne

RÉSUMÉ – Le dimensionnement de la batterie d'un micro-système doit prendre en compte des contraintes mécaniques (dimensions, masse) et électriques (puissance, dynamique). Les propriétés mécaniques d'une batterie telles que ses dimensions ou la façon dont sont organisés ses éléments constitutifs influencent en effet ses performances électriques. Afin de coupler les propriétés mécaniques et électriques d'une batterie, nous avons modélisé la dépendance à la longueur des électrodes des paramètres d'un circuit électrique équivalent de batterie. Nous avons démontré que le modèle proposé représente convenablement la dépendance à la longueur des électrodes des paramètres électriques de trois batteries dont seule la longueur des électrodes change.

Mots-clés – batterie lithium-ion, intégration, modélisation, circuit électrique équivalent

1. INTRODUCTION

Durant la conception d'un système, l'intégrateur est souvent contraint de choisir une batterie commerciale dont les dimensions ne permettent pas toujours son intégration mécanique dans un microsystème. Pour répondre à ce problème, Chen *et al.* [1] ont par exemple fabriqué une cellule aux dimensions adaptées à leur dispositif pour remplacer deux cellules commerciales. Des solutions de ce type sont même proposées commercialement [2].

Ces techniques visent principalement à augmenter le volume de matière active dans un faible volume disponible. Elles prennent cependant rarement en compte les effets des changements de dimensions sur les performances électriques des cellules. Humble et Harb [3] ont en effet déterminé une puissance de fonctionnement maximale pour une certaine épaisseur d'électrodes. Changer les dimensions d'une batterie change ainsi ses performances électriques, et celles-ci peuvent alors devenir inadaptées au système à alimenter. Il est donc important de considérer à la fois les contraintes mécaniques et électriques lors du dimensionnement d'une batterie.

Certains fabricants proposent des batteries sur mesure, et la fabrication de piles à couches minces se développe, ce qui laisse imaginer que la personnalisation de la taille des cellules devienne plus fréquente. Pour que l'intégrateur puisse déterminer les dimensions optimales de la batterie de son microsystème, nous proposons un modèle électrique de cellule dont les paramètres électriques sont liés à la longueur des électrodes. La modélisation retenue est de type circuit électrique équivalent car elle permet de simuler le comportement de la batterie dans son environnement électrique et que ses paramètres sont déterminés de manière non invasive.

N'ayant pas la possibilité de fabriquer des cellules sur mesure dans notre laboratoire, nous avons réalisé la validation expérimentale de notre modèle avec trois cellules lithium-ion commerciales de même conception et de même chimie (NMC – graphite), mais de dimensions et de capacités différentes (25, 60 et 120 mA h). Elles ont déjà été étudiées par Nehru Bandla [4] avec une approche par modélisation électrochimique. Ce sont des cellules cylindriques dont les électrodes sont enroulées (figure 1). Leur hauteur est la même, mais leur diamètre change. Leurs électrodes

ont donc les mêmes caractéristiques, à leurs longueurs près.

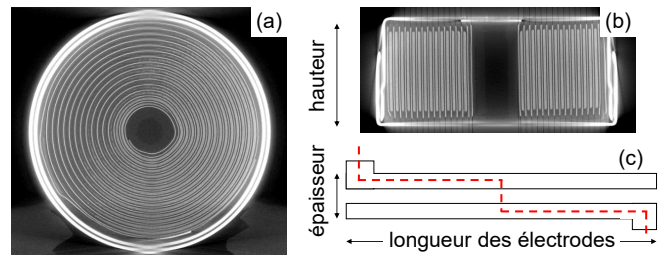


Fig. 1. (a) et (b) : microtomographies de la cellule 60 mA h similaire à celle étudiée, avec respectivement une vue du dessus mettant en évidence les électrodes enroulées et une vue de côté [4]. (c) : schéma des électrodes déroulées avec en pointillés le trajet moyen des électrons et des ions.

Dans la section suivante, nous décrivons le circuit électrique équivalent que nous avons utilisé pour modéliser les cellules, et nous proposons pour chacun de ses paramètres un modèle d'évolution par rapport à la longueur des électrodes. L'ensemble de ces paramètres ne pouvant être déterminé expérimentalement par nos méthodes, nous présentons dans la section 3 une simplification du circuit électrique équivalent. Nous établissons ensuite la dépendance des paramètres du modèle simplifié avec la longueur des électrodes. Dans la section 4, nous validons expérimentalement avec les trois cellules décrites plus haut le circuit électrique simplifié, et évaluons grâce aux données expérimentales notre modèle de dépendance à la longueur des électrodes.

2. CIRCUIT ÉLECTRIQUE ÉQUIVALENT D'UNE BATTERIE

2.1. Construction d'un modèle électrique détaillé

La figure 2 représente le circuit électrique équivalent d'une cellule superposé à un schéma de cellule divisée en différents éléments. Le schéma de cellule correspond aux cellules que nous avons utilisées pour valider expérimentalement le modèle et doit donc être adapté si l'agencement des électrodes est différent. En faisant le choix d'une modélisation par constantes localisées, nous faisons l'hypothèse que la composition et le comportement de chacun des éléments de la cellule sont homogènes. À la limite entre chacun de ces éléments est placé un nœud (point noir sur la figure) sur le trajet moyen des charges électriques (ions et électrons). Les composants électriques entre deux nœuds modélisent la relation entre le flux de charges électriques circulant entre ces nœuds et leur différence de potentiel. Le potentiel modélisé à chaque nœud représente le potentiel à l'interface entre deux éléments de la cellule. Cette interface est alors supposée équipotentielle. Une conséquence de cette hypothèse est que la chute de tension dans les collecteurs doit être faible, ce qui sera vérifié dans la partie expérimentale (section 4.4).

Les résistances $R_{\text{connex},n}$ et $R_{\text{connex},p}$ modélisent les phénomènes de conduction électronique dans la connexion électrique

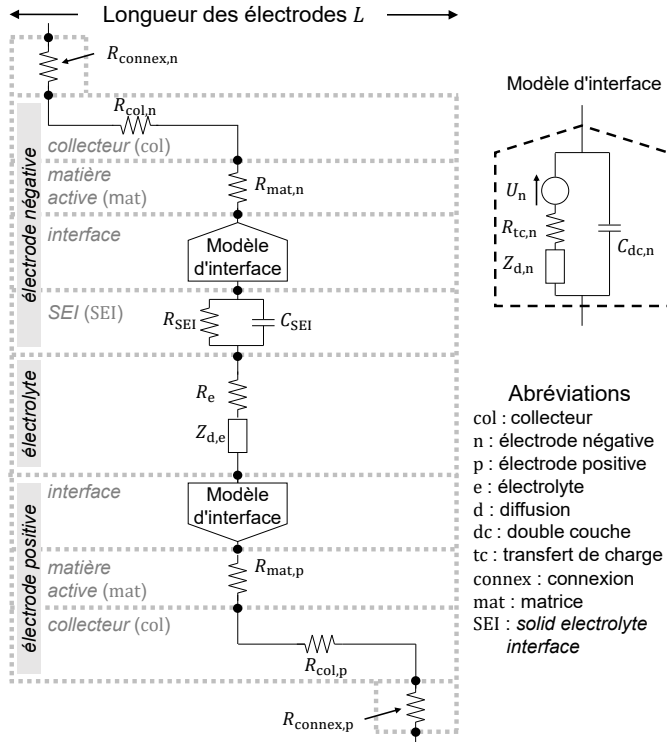


Fig. 2. Circuit électrique équivalent d'une cellule superposée à un schéma de cellule représentant ses constituants. Le modèle d'interface représenté en haut à droite est celui de l'électrode négative. Le modèle d'interface de l'électrode positive est identique, les indices n doivent simplement être remplacés par p. La forme $\square$ utilisée pour le modèle d'interface permet d'identifier le sens dans lequel sont conventionnellement orientées les sources de tensions dans la cellule.

entre chacune des collecteurs de courant et les bornes de la cellule. Cette connexion électrique peut contenir des éléments soudés et inclure des résistances de contact.

Les résistances $R_{\text{col},n}$ et $R_{\text{col},p}$ modélisent les phénomènes de conduction électronique dans les collecteurs de courant.

Les résistances $R_{\text{mat},n}$ et $R_{\text{mat},p}$ modélisent les phénomènes de conduction dans la matière active, la résistance de contact entre la matière active et le collecteur, ainsi que les résistances de contact entre les particules de la matière active.

Le modèle d'interface est une adaptation du modèle proposé par Kuhn *et al.* [5]. Il modélise la relation entre le courant et la différence de potentiel entre la surface de l'électrode et l'électrolyte. Les sources de tension U_n et U_p correspondent aux potentiels d'équilibre des électrodes par rapport à un potentiel de référence qui est généralement celui d'une électrode de lithium métal. Ces potentiels d'équilibre dépendent de la concentration en ions lithium de chacune des électrodes. Les résistances équivalentes $R_{\text{tc},n}$ et $R_{\text{tc},p}$ modélisent la chute de potentiel liée au transfert de charge, phénomène lié à l'insertion et la désinsertion des ions dans la matière active. Les condensateurs $C_{\text{dc},n}$ et $C_{\text{dc},p}$ modélisent l'accumulation de charges de part et d'autre de l'interface électrolyte-matière active appelée double couche. Les composants $Z_{d,n}$ et $Z_{d,p}$ modélisent la surtension liée à l'effet de la diffusion solide dans les particules de matière active. La surtension ne s'établit pas instantanément et sa dynamique est caractérisée par une constante de temps τ_{diff} . Quand le courant est constant, la surtension tend vers une valeur qui ne dépend plus du temps, et est peut donc être considérée comme égale au produit $R_{\text{diff}} I$, dans lequel I représente le courant et R_{diff} est une grandeur homogène à des ohms et qui est dépendante de l'état de charge, du courant, et de la température.

Les composants R_{SEI} et C_{SEI} modélisent les phénomènes associés au transport des ions dans la couche de passivation présente sur l'électrode négative (*solid electrolyte interface*,

SEI). Les phénomènes en question peuvent être multiples : pour Meyers *et al.* [6], ce serait l'accumulation des charges de part et d'autre de la SEI (phénomène capacitif) et la migration des ions (phénomène résistif), pour Dees *et al.* [7], ce serait à la fois la diffusion et la migration des ions.

La résistance R_e modélise la conduction ionique dans l'électrolyte. L'impédance $Z_{d,e}$ modélise la diffusion des ions dans l'électrolyte [8]. Nous faisons l'hypothèse qu'elle a le même comportement que les impédances $Z_{d,n}$ et $Z_{d,p}$.

Certains modèles incluent une inductance au circuit électrique. Elle modélise dans ce cas les phénomènes inductifs dans la cellule. Nous montrerons cependant que le modèle sans inductance décrit de manière satisfaisante le comportement électrique des cellules utilisées pour cet article (section 4). L'influence de l'inductance aux fréquences auxquelles nous avons utilisé les cellules serait donc négligeable dans notre cas.

2.2. Dépendance à la longueur des électrodes

La dépendance à la longueur des électrodes des paramètres du circuit électrique équivalent présenté dans la section précédente est indiquée dans le tableau 1. Nous avons fait apparaître les constantes de temps τ des circuits RC au lieu des paramètres C .

Tableau 1. Dépendance des paramètres du modèle détaillé à la longueur des électrodes. Les indices n, p ou e n'ont pas été différenciés et ont été remplacés par i . Le symbole $\propto$ est utilisé pour indiquer une relation de proportionnalité.

Paramètre	Relation à la longueur des électrodes L	
	Grandeur modifiée	Équation
U_i	aucune	constante
$R_{\text{col},i}$	longueur du parcours	$\propto L$
R_e	longueur de la résistance	$\propto L$
R_{SEI}	section traversée	$\propto 1/L$
τ_{SEI}	aucune	constante
$R_{\text{connex},i}$	configuration de la connexion	$f(L)$
$R_{\text{tc},i}$	surface d'échange	$\propto 1/L$
$\tau_{\text{tc},i}$	aucune	constante
$R_{d,i}$	surface d'échange	$\propto 1/L$
$\tau_{d,i}$	aucune	constante

Il est supposé que les potentiels d'électrodes U_n et U_p dépendent de l'état de charge seulement ; ils sont donc indépendants de la longueur des électrodes.

Les constantes de temps $\tau_{d,n}$, $\tau_{d,p}$ et $\tau_{d,e}$ des impédances modélisant la diffusion sont des grandeurs intensives à l'échelle des électrodes si ces dernières ont la même composition et la même épaisseur. Comme nous étudions la variation de la longueur des électrodes seule, leurs valeurs sont donc supposées indépendantes de la longueur des électrodes.

En régime permanent, les impédances modélisant la diffusion sont égales à leur résistance R_{diff} . De la relation d'Ohm nous avons donc

$$U_{\text{diff}} = R_{\text{diff}} S j \quad (1)$$

avec U_{diff} la tension aux bornes de l'impédance, S la surface d'échange, et j la densité de courant normale à la surface S . Dans le cas du modèle présenté sur la figure 2, si nous multiplions la longueur des électrodes par un facteur α , la surface des électrodes est multipliée du même facteur. La tension U_{diff} est supposée être une grandeur intensive qui ne dépend pas de la longueur des électrodes. En gardant la densité de courant j inchangée, la tension U_{diff} ne change donc pas, et pour conserver l'égalité, la

résistance R_{diff} doit être divisée par le facteur α :

$$U_{\text{diff}} = \frac{R_{\text{diff}}}{\alpha} (S\alpha)j \quad (2)$$

Une multiplication de la longueur des électrodes d'un facteur α entraîne donc une division de la résistance R_{diff} de ce même facteur. Les résistances $R_{\text{d},n}$, $R_{\text{d},p}$ et $R_{\text{d},e}$ sont donc inversement proportionnelles à la longueur des électrodes.

Le raisonnement présenté ci-dessus pour les impédances modélisant la diffusion peut être transposé aux circuits $R_{\text{tc},n}C_{\text{dc},n}$, $R_{\text{tc},p}C_{\text{dc},p}$ et $R_{\text{SEI}}C_{\text{SEI}}$ car leur impédance tend vers la valeur de la résistance en régime permanent, et que la tension à leurs bornes et leurs constantes de temps sont supposées être des grandeurs intensives.

En faisant l'hypothèse d'un comportement linéaire, la valeur des résistances modélisant les phénomènes de conduction électronique et ionique peut être calculée par l'équation (3) faisant apparaître la longueur l de matière parcourue par le flux (d'ions ou d'électrons), la section de matière traversée S par ce même flux, et la conductivité (électronique ou ionique) ρ de la matière traversée.

$$R_{\text{conduction}} = \rho \frac{l}{S} \quad (3)$$

La longueur des électrodes étant grande (plusieurs dizaines de cm dans notre cas) par rapport à l'épaisseur des collecteurs (de l'ordre de 10^{-5} m), nous avons négligé la conduction dans la direction de l'épaisseur des collecteurs. Ainsi, pour les résistances $R_{\text{col},n}$ et $R_{\text{col},p}$, la dimension l de l'équation (3) peut donc être considérée comme proportionnelle à la longueur des électrodes. La section S et la conductivité ρ sont quant à elles supposées indépendantes de la longueur des électrodes. Les résistances $R_{\text{col},n}$ et $R_{\text{col},p}$ ont donc été supposées proportionnelles à la longueur des électrodes.

Pour la résistance R_e , la section S est proportionnelle à la longueur des électrodes. La dimension l correspond à une distance équivalente d'électrolyte entre les deux électrodes. Cette dimension et la conductivité ρ sont constantes par rapport à la longueur des électrodes. La résistance R_e a donc été supposée inversement proportionnelle à la longueur des électrodes.

En plus des phénomènes de conduction, les résistances R_{mat} intègrent aussi les contributions de résistances de contact. La résistance de contact est un phénomène de conduction particulier situé à l'interface de deux matériaux. Il dépend de la surface de contact S entre les matériaux et d'un coefficient ρ^* lié aux caractéristiques du contact (équation (4)). Cette modélisation suppose que le courant traversant la surface de contact est uniforme, ce qui est une hypothèse déjà posée par l'utilisation d'une modélisation par constantes localisées.

$$R_{\text{contact}} = \frac{\rho^*}{S} \quad (4)$$

Pour les résistances $R_{\text{mat},n}$ et $R_{\text{mat},p}$, la longueur des électrodes est proportionnelle à la surface S des équations (3) et (4). Les autres grandeurs de ces équations ont été supposées indépendantes de la longueur des électrodes, donc les résistances seraient inversement proportionnelles à la longueur des électrodes.

Les dimensions des éléments modélisés par les résistances de connexion $R_{\text{connex},n}$ et $R_{\text{connex},p}$ n'ont *a priori* pas de relation simple avec la longueur des électrodes. Les résistances liées aux connexions internes peuvent varier avec la longueur des électrodes, car le cheminement de la connectique peut être différent entre deux cellules de dimensions différentes. Nous noterons donc dans un premier temps $f_n(L)$ et $f_p(L)$ la relation de ces résistances à la longueur des électrodes.

3. SIMPLIFICATION DU MODÈLE

3.1. Simplification du modèle électrique

Le modèle électrique décrit dans la section 2.1 contient des paramètres qui ne peuvent pas être déterminés en utilisant seule-

ment la mesure de la tension et du courant de la cellule. Ce sont en effet des paramètres globaux qui ne permettent pas de distinguer les contributions des différents phénomènes caractérisant le comportement électrique de la cellule. Des simplifications du modèle électrique ont donc été apportées.

3.1.1. Regroupement des résistances en série

Les résistances de contact et phénomènes de conduction électronique et ionique sont modélisés par des résistances. Chacune de ces résistances entraîne une chute de tension instantanée. Il n'est cependant pas possible de distinguer leur contribution individuelle en mesurant la tension aux bornes de la cellule. Nous les avons donc regroupées dans une seule résistance notée R_s :

$$R_s = R_{\text{connex},n} + R_{\text{connex},p} + R_{\text{col},n} + R_{\text{col},p} + R_e + R_{\text{mat},n} + R_{\text{mat},p} \quad (5)$$

3.1.2. Changement de topologie du modèle d'interface

Les phénomènes modélisés par le modèle d'interface n'ont pas les mêmes dynamiques. La constante de temps des circuits $R_{\text{tc}}C_{\text{dc}}$ est généralement inférieure à la seconde, celle de la diffusion est de l'ordre de la minute, et les potentiels d'électrodes sont directement déduits de l'état de charge, de façon instantanée. Les écarts étant importants entre les dynamiques de ces éléments, ils peuvent être mis en série comme sur la figure 3 [5].

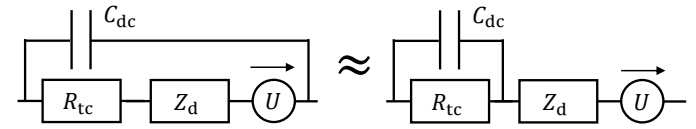


Fig. 3. Changement de topologie du modèle d'interface.

3.1.3. Regroupement des potentiels d'équilibre des électrodes

Suite au changement de topologie du modèle d'interface, les sources de tension U_n et U_p sont en série. Elles peuvent donc être regroupées dans une seule source de tension que nous noterons U_c . Les sources de tension étant définies dans des sens opposés (figure 2), la tension U_c est égale leur différence (équation (6)). La tension U_c représente la tension à vide de la cellule.

$$U_c = U_p - U_n \quad (6)$$

3.1.4. Regroupement des dynamiques proches

Les contributions des trois circuits RC modélisant le transport des ions à travers la SEI et les phénomènes d'interface électrode/électrolyte sont difficilement identifiables individuellement par une approche non invasive. Kuhn *et al.* [5] ont montré qu'un seul circuit RC modélisait de façon satisfaisante ces trois circuits RC. Nous avons donc choisi de n'utiliser qu'un seul circuit RC caractérisé par une constante de temps τ_{surf} et une résistance R_{surf} égale à la somme des résistances des trois circuits RC :

$$R_{\text{surf}} = R_{\text{tc},n} + R_{\text{tc},p} + R_{\text{SEI}} \quad (7)$$

Comme pour les circuits RC, les contributions des impédances $Z_{\text{d},n}$, $Z_{\text{d},p}$ et $Z_{\text{d},e}$ ne peuvent pas être différenciées. Nous les avons donc regroupées dans une seule impédance Z_d , qui peut être représentée par une impédance de Warburg de type limitée [9]. Elle est décrite dans le domaine de Laplace par l'équation (8) faisant intervenir une constante de temps τ_d et une résistance R_d égale à la somme des résistances de diffusion $R_{\text{d},n}$, $R_{\text{d},p}$ et $R_{\text{d},e}$:

$$Z_d(s) = R_d \frac{\tanh \sqrt{\tau_d s}}{\sqrt{\tau_d s}} \approx Z_{\text{d},n} + Z_{\text{d},p} + Z_{\text{d},e} \quad (8)$$

3.1.5. Discrétisation de l'impédance modélisant la diffusion

L'équation (8) a été approximée par une somme finie d'impédances de circuits RC décrite par les équations (9), (10), (11), et dont le schéma électrique est représenté sur la figure 4 [9].

$$Z_d(s) \approx \sum_{p=1}^{N \in \mathbb{N}^*} \frac{R_{d,p}}{1 + s\tau_{d,p}} \quad (9)$$

avec

$$R_{d,p} = \frac{8R_d}{\pi^2(2p-1)^2} \quad (10) \quad \tau_{d,p} = \frac{4\tau_d}{\pi^2(2p-1)^2} \quad (11)$$

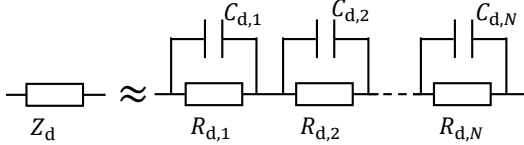


Fig. 4. Approximation de l'impédance de diffusion équivalente par des circuits RC en série. La variable N représente le nombre de circuits RC utilisés pour approximer l'impédance de diffusion.

3.1.6. Bilan de la simplification

Les simplifications apportées au modèle détaillé ont permis de réduire le nombre de paramètres de 21 à 6, qui peuvent être déterminés de manière non invasive. Le schéma du circuit électrique simplifié est représenté sur la figure 5.

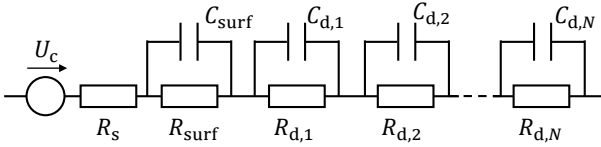


Fig. 5. Circuit électrique équivalent simplifié.

3.2. Dépendance à la longueur des électrodes

En utilisant le tableau 1 et la définition de R_s dans l'équation (5), la résistance R_s serait la somme de termes dont la valeur : (i) ne dépend pas directement de la longueur des électrodes ($R_{\text{connex},n}$ et $R_{\text{connex},p}$), (ii) est proportionnelle à la longueur des électrodes ($R_{\text{col},n}$ et $R_{\text{col},p}$), et (iii) est inversement proportionnelle à la longueur des électrodes (R_e , $R_{\text{mat},n}$, $R_{\text{mat},p}$). La résistance R_s serait donc liée à la longueur L des électrodes par l'équation (12) dans laquelle k_{s1} et k_{s2} sont des coefficients s'exprimant respectivement en $\Omega \text{ m}^{-1}$ et $\Omega \text{ m}$. Les fonctions f_n et f_p ont été définies à la fin de la section 2.2.

$$R_s = k_{s1}L + \frac{k_{s2}}{L} + f_n(L) + f_p(L) \quad (12)$$

Nous avons défini les résistances R_{surf} et R_d comme la somme de résistances dont la valeur a été supposée inversement proportionnelles à la longueur L des électrodes, donc

$$R_{\text{surf}} = \frac{k_{\text{surf}}}{L} \quad (13) \quad \text{et} \quad R_d = \frac{k_d}{L} \quad (14)$$

avec k_{surf} et k_d s'exprimant en $\Omega \text{ m}$.

La constante de temps τ_{surf} est la dynamique d'un circuit RC modélisant les circuits $R_{\text{tc},n}C_{\text{dc},n}$, $R_{\text{tc},p}C_{\text{dc},p}$, et $R_{\text{SEI}}C_{\text{SEI}}$. Nous avons fait l'hypothèse que la dynamique de ces circuits est indépendante de la longueur des électrodes, donc la dynamique du circuit RC équivalent devrait être indépendante de la longueur des électrodes. La constante de temps τ_{surf} serait donc égale à une constante que nous noterons τ_{surf}^* :

$$\tau_{\text{surf}} = \tau_{\text{surf}}^* \quad (15)$$

En utilisant le même raisonnement et en se rappelant que les constantes de temps $\tau_{d,n}$, $\tau_{d,p}$, et $\tau_{d,e}$ ont été supposées indépendantes de la longueur des électrodes, la constante de temps τ_d devrait être indépendante de la longueur des électrodes. Elle serait donc égale à une constante que nous noterons τ_d^* :

$$\tau_d = \tau_d^* \quad (16)$$

La source de tension U_c est la somme de deux termes supposés indépendants de la longueur des électrodes. Elle serait donc elle-même indépendante de la longueur des électrodes.

4. VALIDATION EXPÉRIMENTALE

4.1. Matériel

Les cellules utilisées pour la validation expérimentale sont des piles boutons lithium-ion commerciales de marque Varta et de chimie NMC – graphite. Les modèles utilisés, leurs dimensions, ainsi que leurs capacités mesurées, sont renseignés dans le tableau 2. La capacité a été mesurée en déchargeant les cellules avec un courant continu d'intensité 0,2 C jusqu'à leur limite de tension basse (3 V). Pour cette mesure, les cellules avaient préalablement été chargées avec le protocole CC/CV préconisé par le constructeur : CC à 0,5 C jusqu'à 4,2 V, puis CV à 4,2 V avec arrêt quand le courant atteigne un régime de 0,02 C. Ce protocole de charge a été réalisé avant chaque essai afin de s'assurer de commencer les essais au même état de charge.

Tableau 2. Dimensions et capacités mesurées des cellules utilisées.

Modèle	CP0854	CP1254	CP1654
Hauteur (mm)	5,4	5,4	5,4
Diamètre (mm)	8	12	16
Capacité nominale (mA h)	25	60	120
Capacité mesurée (mA h)	24,3	58,3	119,5

Nous avons réalisé les mesures et contrôles électriques, impédancemétrie incluse, avec du matériel de marque Biologic (VSP-300 et boosters 2 et 20 A). Un support de batterie Biologic BH-1i permettait une connexion 4 points des cellules. Pour tous les essais, le courant a été défini à partir d'un régime de courant (en C) par rapport à la capacité nominale de la cellule et non par rapport à sa capacité mesurée. Par exemple, une décharge à 0,5 C sur la cellule CP0825 était réalisée à -12,5 mA et non à -12,15 mA. Les profondeurs de décharge exprimées en pourcents sont elles aussi basées sur les capacités nominales.

4.2. Détermination des paramètres du modèle d'impédance

4.2.1. Protocole

Les paramètres du modèle d'impédance ont été déterminés à partir de la tension mesurée d'une batterie sollicitée par des créneaux de courant (essai GITT, *galvanistatic intermittent titration technique*). Les paramètres du modèle d'impédance varient avec la température, et des décharges à 2 C dans l'enceinte climatique réglée à 20 °C ont montré que la température des cellules augmentait de 2 °C au maximum dans ces conditions. Cette élévation de température n'impacte pas significativement les propriétés électriques des cellules. Nous avons donc placé les cellules dans une enceinte climatique réglée à 20 °C et considérés que leur température était constante durant les essais. Le protocole d'essai est le suivant :

1. charge CC/CV à 0,5 C jusqu'à 4,2 V, 0,02 C ;
2. circuit ouvert pendant 3 h ;
3. décharge à 0,5 C pendant 8 min (6,67 % de la capacité nominale de la cellule) ;
4. circuit ouvert pendant 3 h ;

5. reprendre à l'étape 3 jusqu'à que la limite de tension basse de la cellule (3 V) soit atteinte (13 créneaux complets).

4.2.2. Détermination de la tension d'équilibre

Les périodes de 3 h en circuit ouvert permettent de déterminer la valeur de la tension U_c . Après une attente de 3 h, la tension varie toujours légèrement et n'est donc pas réellement à l'équilibre, mais cette variation est faible ; la tension est proche de la tension d'équilibre. Nous avons donc déterminé la tension U_c en mesurant la tension à la fin des périodes en circuit ouvert. Cela permet d'avoir des valeurs à certains états de charge seulement. Pour déterminer la valeur de U_c entre les états de charge auxquels elle est connue, nous avons supposé que ce paramètre variait linéairement par rapport à l'état de charge entre deux valeurs connues. La figure 6 permet d'apprécier la validité de cette hypothèse. La tension de décharge à régime 0,02 C est proche de la tension d'équilibre et met en évidence les variations de la tension d'équilibre qui ne sont pas toujours visibles à des régimes plus élevés. La tension de la décharge à 0,02 C est linéaire pour le créneau 4, donc l'hypothèse de linéarité est correcte pour ce créneau là. Cette courbe n'est plus linéaire pour le créneau 6, donc ce créneau n'a pas pu être utilisé. Sur l'ensemble de la décharge, les créneaux pour lesquels l'hypothèse de linéarité de la tension d'équilibre est vérifiée pour les trois cellules sont les numéros 2 à 4 (de 6,67 à 26,67 % de profondeur de décharge) et 7 à 9 (de 40 à 60 % de profondeur de décharge). Le premier créneau n'a jamais été utilisé à cause des phénomènes d'hystérésis entre la charge et la décharge [10].

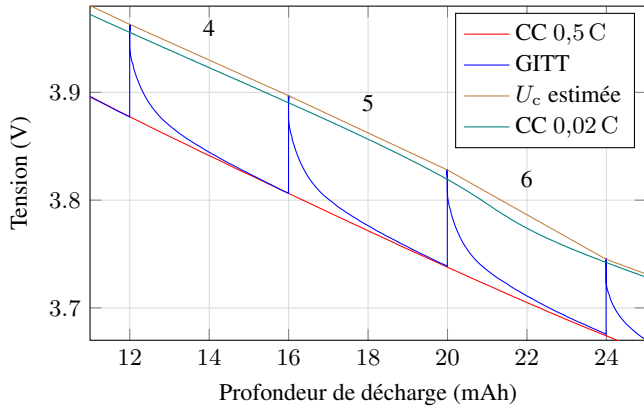


Fig. 6. Réponse en tension de la cellule 60 mA h à différentes décharges : créneaux de courant de 0,5 C pendant 5 min et période de relaxation de 3 h (GITT), courant continu à 0,5 C (CC 0,5 C), courant continu à 0,02 C (CC 0,02 C). L'estimation de la tension d'équilibre à partir de la décharge GITT est aussi tracée (U_c estimée). La figure correspond à un agrandissement sur les créneaux 4, 5 et 6, qui sont numérotés sur le graphique.

4.2.3. Détermination des autres paramètres

À l'exception de U_c , les paramètres du modèle caractérisent la surtension, c'est-à-dire la différence de la tension par rapport à la tension d'équilibre (définie par U_c). Pour un courant constant I et une valeur initiale nulle, la surtension η^{sim} prédite par le modèle est donnée par l'équation (17). Nous avons ici choisis un modèle avec une impédance de diffusion décrite par 10 circuits RC.

$$\eta^{\text{sim}}(t) = I \left[R_s + R_{\text{surf}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{surf}}}\right) + \sum_{p=1}^{10} R_{d,p} \exp\left(\frac{-t}{\tau_{d,p}}\right) \right] \quad (17)$$

Lorsque la durée d'un créneau est suffisamment longue, la surtension atteint un régime pseudo-stationnaire [11]. Le régime pseudo-stationnaire est atteint quand la tension en GITT à un courant donné devient égale à la tension en régime continu aux mêmes courant, état de charge, et température. La durée des

créneaux a été choisie de façon à ce que la tension atteigne un régime pseudo-stationnaire pour chaque créneau. Sur la figure 6, le régime pseudo-stationnaire est atteint pour tous les créneaux.

Le paramètre R_s a été mesuré sur un spectre d'impédance et correspond à la valeur minimale de la partie réelle du spectre (figure 7). Cette méthode a été choisie car les autres paramètres du modèle ne peuvent qu'augmenter la partie réelle de l'impédance. Les impédancemétries ayant servies à la détermination de R_s ont toutes été réalisées avec un signal sinusoïdal d'amplitude 0,1 C. Le paramètre R_s a été considéré constant par rapport à l'état de charge et au courant (figure 7).

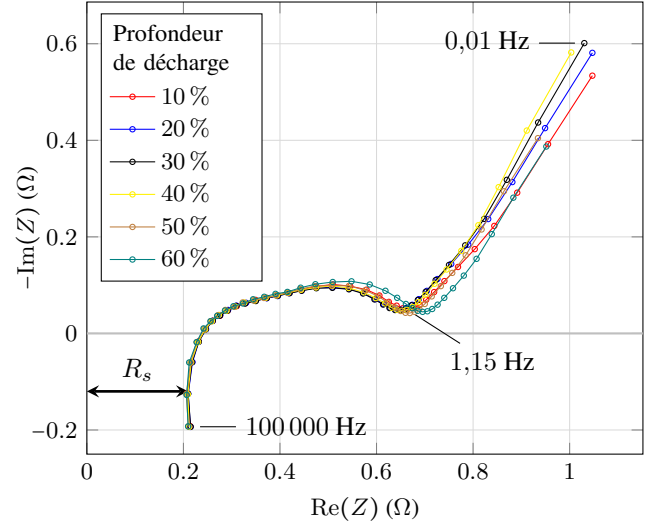


Fig. 7. Spectres d'impédances de la cellule 60 mA h à différentes profondeurs de décharge. La profondeur de décharge est indiquée en pourcentage de la capacité nominale de la cellule. La double flèche indique l'endroit où est mesuré le paramètre R_s .

Les autres paramètres ont été déterminés en les ajustant grâce à la méthode des moindres carrés ordinaire. Pour obtenir les paramètres d'un créneau, les ajustements ont été fait sur deux créneaux. La valeur du paramètre R_d est en effet mal estimée au début d'un créneau ajusté seul, car le début d'un créneau contient peu d'information sur ce paramètre. L'ajustement avec le créneau précédent permet d'obtenir une valeur correcte en imposant la continuité du paramètre R_d par rapport à l'état de charge. Faire l'ajustement avec le créneau suivant en plus n'est cependant pas nécessaire : R_d est bien estimé à la fin d'un créneau.

Nous avons donc choisi de réaliser les ajustements sur les créneaux 3 et 4 car seul le paramètre R_d semble varier significativement sur la plage de profondeur de décharge couverte par ces créneaux (de 13,33 à 26,67 %). Les demi-cercles des spectres d'impédances de la figure 7 sont en effet caractéristiques des paramètres R_{surf} et τ_{surf} et sont très proches sur la plage de profondeur de décharge considérée. Nous avons donc supposé ces paramètres constants durant les créneaux 3 et 4. Quand le régime pseudo-stationnaire est atteint, l'impédance équivalente de la cellule est égale à la somme $R_s + R_{\text{surf}} + R_d$ que nous appelons résistance pseudo-stationnaire (R_{ps}). Or, la résistance R_{ps} varie sur la plage de profondeur de décharge des créneaux 3 et 4. La résistance R_{ps} a été mesurée en divisant la valeur de la surtension en fin de créneau par le courant (constant durant le créneau). Les résistances R_s et R_{surf} ayant été supposées constantes par rapport à la profondeur de décharge, c'est donc la résistance R_d qui contribuerait à la variation observée. Connaissant la valeur de la résistance R_{ps} , l'algorithme d'optimisation a été contraint à n'autoriser qu'une variation de 5 % autour de cette valeur. Entre les points mesurés, la valeur de R_{ps} a été évaluée en faisant une interpolation linéaire.

Nous avons supposé le paramètre τ_d constant car la plage d'état de charge considérée n'est pas très importante. Cette hypothèse sera vérifiée dans la validation expérimentale.

Au final, le jeu des paramètres optimaux θ^* est le jeu de paramètres minimisant la somme des écarts au carré entre les surtensions mesurées η_c^{mes} aux temps t_j et la surtension simulée η_c^{sim} aux mêmes instants (équation (18)). L'indice c indique que la surtension mesurée ou simulée correspond au créneau numéro c . Le temps $t_{j=1}$ est le temps initial du créneau c . Les mesures de tension durant les phases de relaxation ont été exclues de l'ajustement car le modèle n'est pas conçu pour les modéliser. Le temps $t_{j=M_c}$ correspond ainsi au temps de la dernière mesure avant la période de relaxation d'un créneau c . La somme sur c permet l'ajustement sur plusieurs créneaux. Dans notre cas, c_1 vaut 3 et c_f vaut 4. Nous avons réalisé les optimisations avec le logiciel Matlab et la fonction `fmincon`.

$$\begin{aligned} \theta^* = \arg \min_{\theta} \quad & \sum_{c=c_1}^{c_f} \sum_{j=1}^{M_c} (\eta_c^{\text{mes}}(t_j) - \eta_c^{\text{sim}}(t_j, \theta))^2 \\ \text{sujet à} \quad & \theta > 0 \\ & \tau_{\text{surf}} < \tau_d \\ & 0.95R_{\text{ps}} < R_s + R_{\text{surf}} + R_d < 1.05R_{\text{ps}} \end{aligned} \quad (18)$$

Pour les besoins de la validation expérimentale, nous avons extrait des paramètres pour des créneaux de 4 min à 1 C en plus des créneaux de 8 min à 0,5 C décrits dans cette section. Le protocole d'essais a été le même, excepté la durée des créneaux et le courant. La variation de profondeur de décharge est la même dans les deux cas.

4.3. Validation du modèle électrique

4.3.1. Protocole expérimental

Pour valider le modèle électrique, nous avons comparé les tensions mesurées et simulées pour chaque cellule soumise au protocole d'essai suivant : décharge avec un courant de 1 C pendant 40 ms, période de repos pendant 10 ms, répété 7200 fois, ce qui couvre une plage d'état de charge de 8 %. Nous avons utilisé ce protocole car il met en évidence les phénomènes rapides grâce aux impulsions de décharge courtes et les phénomènes lents (diffusion) grâce à la répétition prolongée des décharges courtes. Avant la décharge, les cellules ont été chargées selon le protocole de charge précisé dans la section 4.1, puis elles ont été déchargées pendant 24 min à 0,5 C afin de débiter avec une profondeur de décharge de 20 %. Pour estimer la tension d'équilibre au début et à la fin de l'essai, une attente de 3 h en circuit ouvert a été réalisée au début et à la fin de l'essai.

4.3.2. Validation de la tension d'équilibre

Les tensions d'équilibres déterminées avec les essais GITT et celles déterminées expérimentalement sont proches. L'écart est en effet de 5 mV au maximum, ce qui est faible par rapport à la tension mesurée (≈ 4 V, figure 6). Cet écart peut être expliqué par le fait que les essais n'ont pas été fait à la suite, et que donc les cellules ont vieilli, ce qui peut modifier légèrement la tension d'équilibre. La détermination des tensions d'équilibre est donc validée. Pour les autres éléments du modèle, nous avons choisis de comparer les surtensions (et non les tensions) car l'écart de 5 mV est plus important par rapport aux surtensions qui sont de 120 mV en moyenne à la fin des essais de validation.

4.3.3. Validation des autres paramètres

Le paramètre R_s ayant été supposé constant par rapport à l'état de charge et au courant, sa valeur pour la simulation a été identique à celle déterminée sur un spectre d'impédance. Les paramètres τ_{surf} et R_{surf} sont dépendants du courant, qui vaut ici 1 C durant les impulsions de décharge. Nous avons donc pris pour la simulation la même valeur que pour la décharge GITT à 1 C.

Les paramètres τ_d et R_d sont aussi dépendants du courant, mais nous avons ici utilisé le courant de décharge moyen qui

vaut ici 0,8 C. La contribution de la diffusion à la surtension se fait en effet liée aux gradients de concentration des ions lithium dans l'électrolyte et des atomes de lithium en phase solide [12]. L'établissement de ces gradients est de l'ordre de la dizaine de secondes dans notre cas (constante de temps τ_d). Nous avons donc supposé que les gradients n'étaient pas directement influencés par les créneaux courts de courant (dizaine de ms) et qu'ils étaient liés à une valeur moyenne du courant établie sur une fenêtre de temps du même ordre de grandeur que τ_d (0,8 C). N'ayant pas d'essai GITT à 0,8 C, nous avons fait l'hypothèse que l'évolution des paramètres était linéaire entre les courants de 0,5 et 1 C.

Sur la figure 8 sont présentées les surtensions estimées grâce aux mesures et deux simulations : (i) tous les paramètres déterminés à 1 C (sim 1 C) et (ii) paramètres de diffusion déterminés à 0,8 C et autres paramètres à 1 C (sim 0,8 C). Les courbes sont similaires pour les trois cellules, donc seules les courbes de la cellule 60 mA h sont présentées. Les simulations ont été arrêtées au temps correspondant à 26,67 % de profondeur de décharge. Les essais de validations couvrent en effet une plage de profondeur de décharge entre 20 et 28 % et les paramètres pour la simulation ont été déterminés pour la plage entre 20 et 26,67 % (créneau 4); les paramètres ne sont donc pas corrects entre 26,67 et 28 %.

Pour mieux se rendre compte de l'évolution des surtensions sur les temps longs, nous avons aussi tracé les moyennes glissantes calculées sur une fenêtre de 1 s (figure 8a). La courbe sim 0,8 C suit correctement l'évolution moyenne des mesures. La courbe sim 1 C suit correctement l'évolution moyenne des mesures jusqu'à 100 s environ; au-delà, elle diverge. La courbe sim 0,8 C suit donc mieux les mesures pour les temps longs, ce qui valide notre hypothèse sur la détermination des paramètres de diffusion.

Les simulations suivent correctement la tendance des mesures sur les temps courts (figure 8b). La somme $R_{\text{surf}} + R_s$ semble cependant sur-estimée pour les trois cellules. La somme de ces résistances est en effet liée à l'amplitude de la tension durant les impulsions courtes, qui est légèrement plus importante pour les simulations (figure 8). Une erreur sur l'estimation de R_{diff} semble exclue car sa dynamique est lente et ne contribue pas significativement à la variation de la surtension durant un créneau de 40 ms. Une mauvaise détermination des paramètres R_{surf} et R_s peut être due au fait qu'il y a peu de points de mesure qui permettent de caractériser car leur dynamique est rapide. La méthode de mesure de R_s surestime aussi possiblement sa valeur, car des contributions ohmiques d'autres éléments sont possibles à la fréquence à laquelle elle est mesurée (figure 7).

Les résultats d'ajustement permettent de valider sur la plage d'état de charge considérée les hypothèses d'évolution linéaire des paramètres U_c et R_d , ainsi que la non variation des autres paramètres. Les erreurs quadratiques moyennes sont en effet de 5,55, 5,90 et 6,10 mV (sim 1 C) et 3,98, 4,71 et 5,13 mV (sim 0,8 C) pour les cellules 25, 60 et 120 mA h respectivement. Ces erreurs représentent au maximum 5 % de la surtension en régime pseudo-stationnaire (environ -120 mV pour la moyenne glissante), ce qui est raisonnable. Aussi, les erreurs calculées avec sim 0,8 C permettent une diminution des erreurs de 22 % en moyenne. Enfin, la validation a été réalisée sur un seul point de fonctionnement, et pourrait être renforcée avec des essais sur d'autres points de fonctionnement.

4.4. Validation du modèle d'évolution des paramètres avec la longueur des électrodes

Dans cette partie, nous testons le modèle d'évolution des paramètres avec la longueur des électrodes sur les paramètres validés dans la partie précédente. Nous ne montrons ici que les résultats à 1 C car les paramètres ont été validés à 0,8 C (diffusion) ou 1 C (section 4.3). Aussi, le paramètre R_d étant dépendant de l'état de charge, nous avons noté R_d^1 sa valeur au début du créneau 4, et R_d^2 celle à la fin du créneau 4.

Nous avons déterminé une longueur d'électrode de 320 mm

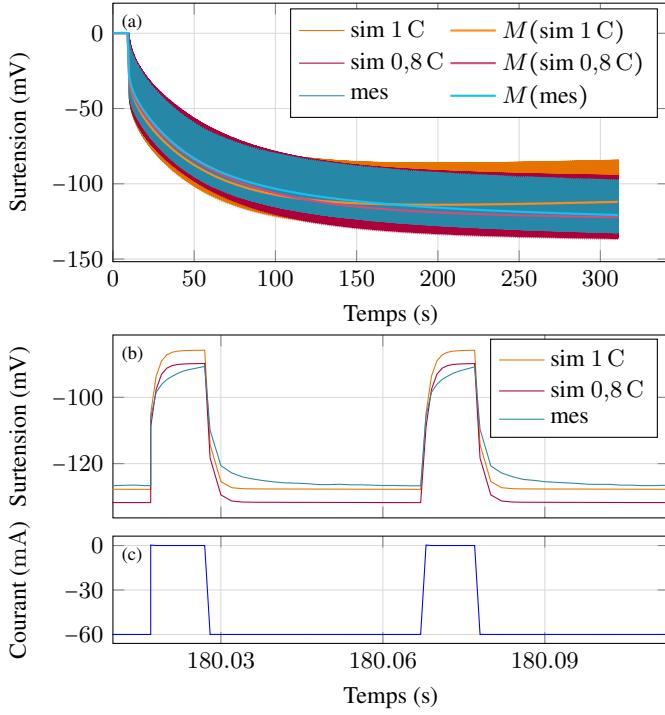


Fig. 8. Surintensions de la cellule 60 mA h estimées à partir de mesures (mes) et simulées avec des paramètres de diffusion déterminés à 1 C (sim 1 C), et à 0,8 C (sim 0,8 C) (a) : évolution de la surtension sur toute la durée simulée, avec en plus leur moyennes glissantes sur 1 s notées $M(\cdot)$. (b) : agrandissement. (c) : agrandissement sur le courant. La décharge commence après 10 s.

pour la cellule 60 mA h grâce à la microtomographie de la figure 1. Pour un même matériau d'électrode, la capacité est proportionnelle à la quantité de matière active. Les électrodes des trois cellules ayant la même hauteur et la même épaisseur, leur capacité est donc proportionnelle la longueur de leurs électrodes. En utilisant la longueur d'électrode de la cellule 60 mA h et les capacités mesurées des cellules (tableau 2), nous avons calculé une longueur des électrodes de 133 mm pour la cellule 25 mA h et de 656 mm pour la 120 mA h.

Le modèle prédit que les constantes de temps τ_{surf} et τ_d ne changent pas avec la longueur des électrodes. Nous avons donc déterminé la valeur des paramètres τ_{surf}^* (équation (15)) et τ_d^* (équation (16)) en faisant la moyenne des mesures.

L'équation (12) liant la résistance R_s à la longueur des électrodes est trop complexe pour que ses paramètres puissent être déterminés avec seulement trois mesures. Nous avons donc simplifié l'équation en considérant les fonctions f_n et f_p comme étant constantes par rapport à la longueur des électrodes :

$$R_s = k_{s1}L + \frac{k_{s2}}{L} + k_{s3} \quad (19)$$

La somme $f_n + f_p$ dépend en effet de résistances liées à la conduction électronique, que nous avons considérées négligeables, et de résistances de contact, que nous avons considérées constantes :

$$f_n(L) + f_p(L) = \underbrace{R_{\text{cond}}(L)}_{\approx 0} + \underbrace{R_{\text{cont}}(L)}_{=k_{s3}} \approx k_{s3} \quad (20)$$

avec R_{cond} une résistance équivalente regroupant les résistances liées à la conduction électronique, et R_{cont} une résistance équivalente regroupant les résistances de contact. Pour estimer la valeur de R_{cond} , nous avons fait l'hypothèse que la résistances de conduction étaient principalement dues à la résistance de l'élément de protection électrique des cellules, situé entre un collecteur et le boîtier qui sert de borne. L'élément de protection

présente en effet une partie amincie (figure 9). Ses dimensions ont été mesurées pour la cellule 60 mA h grâce au logiciel ImageJ, sur une photo présente dans la documentation du constructeur [13, p. 42]. Les mesures à partir de la photo ne sont que des approximations, mais permettent d'obtenir l'ordre de grandeur de la résistance. En prenant une valeur de résistivité de l'aluminium de $2,650 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ [14], nous avons calculé une résistance de 2,20 m Ω (équation (3)). Cette valeur est faible par rapport à la valeur de R_s (plusieurs centaines de m Ω , figure 7), c'est pourquoi nous avons considéré son influence négligeable.

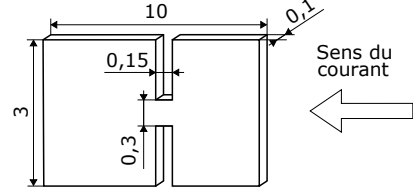


Fig. 9. Schéma du dispositif de protection des cellules, avec ses dimensions (en millimètres) pour une cellule 60 mA h.

Pour la résistance R_{cont} , nous avons fait la supposition que sa valeur variait très peu d'une cellule à l'autre. Le procédé de fabrication doit en effet être le même pour les trois cellules, et les dimensions des boîtiers ne changent pas beaucoup. Nous avons donc simplifié en considérant R_{cont} constante par rapport à la longueur des électrodes.

Les paramètres des modèles de R_{surf} (équation (13)), R_d (équation (14)), et R_s (équation (19)), ont été déterminés grâce à la méthode des moindres carrés ordinaires :

$$\theta^* = \arg \min_{\theta} \sum_{j=1}^{M_L} (y^{\text{mes}}(L_j) - y^{\text{sim}}(L_j, \theta))^2 \quad (21)$$

sujet à $\theta > 0$

avec θ^* le jeu de paramètres optimal, $y^{\text{mes}}(L_j)$ la mesure (R_{surf} , R_d , R_s) pour une cellule dont la longueur des électrodes vaut L_j , $y^{\text{sim}}(L_j, \theta)$ le résultat de la simulation paramétrée par θ pour la même cellule, et M_L le nombre de longueurs d'électrodes (3 dans notre cas). Les paramètres ont tous été contraints à être positifs car il afin de respecter les lois de la physique.

Les graphiques de la figure 10 montrent les grandeurs mesurées et les modèles ajustés en fonction de la longueur des électrodes. Les valeurs des paramètres de chacun des modèles sont indiquées dans les graphiques. Les paramètres k_d^1 et k_d^2 correspondent au paramètre k_d pour les résistances R_d^1 et R_d^2 respectivement. La valeur de ces deux résistances sont proches, et les paramètres k_d^1 et k_d^2 sont donc proches. Il est aussi indiqué sur les graphiques la MER (moyenne des écarts relatifs) définie par l'équation (22) dans laquelle y^{mes} représente une mesure, y^{sim} est la prédiction du modèle pour la mesure y^{mes} , et M_L le nombre total de mesures. Le facteur 100 permet d'obtenir une MER en pourcentage. La MER permet la comparaison des écarts entre le modèle et les valeurs pour les différents paramètres qui n'ont pas le même ordre de grandeur.

$$\text{MER} = \frac{100}{M_L} \sum_{i=1}^{M_L} \left| \frac{y^{\text{mes}} - y^{\text{sim}}}{y^{\text{sim}}} \right| \quad (22)$$

Tous les modèles décrivent correctement l'évolution des paramètres électriques par rapport à la longueur des électrodes avec un seul paramètre (sauf R_s , trois paramètres). La MER pour la constante de temps τ_{surf} est supérieure à 2 fois la MER pour la constante de temps τ_d , alors que les modèles sont les mêmes. De même, la MER pour la résistance R_{surf} est plus de 6 fois supérieure à la MER pour de la résistance R_d , alors que là aussi les modèles sont les mêmes. Plusieurs éléments peuvent expliquer cela. (i) Le modèle électrique est une simplification.

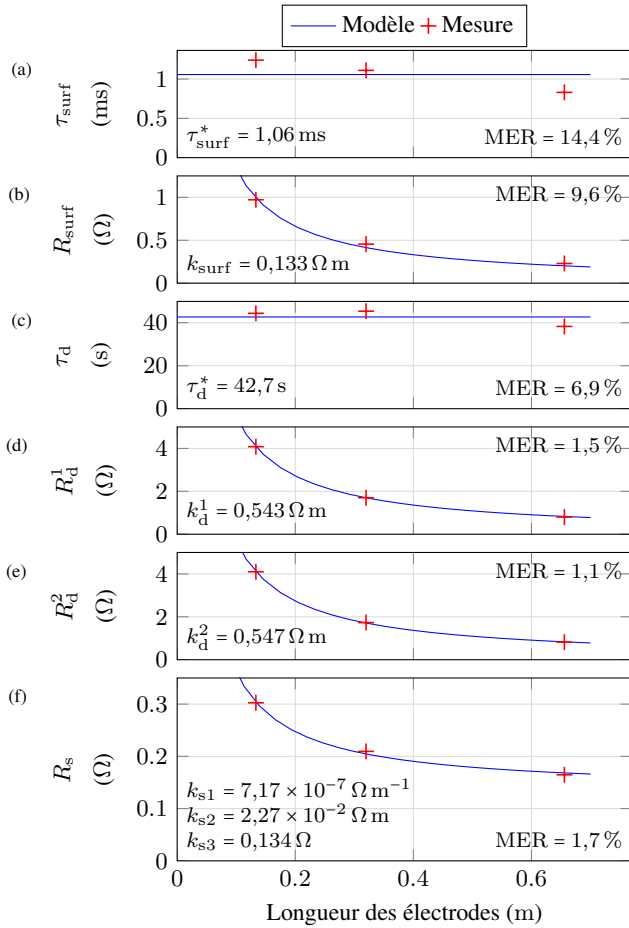


Fig. 10. Paramètres électriques mesurés (GITT 1 C 4 min, créneau 4) et modèle de leur évolution avec la longueur des électrodes.

Le circuit $R_{\text{surf}}C_{\text{surf}}$ modélise des phénomènes à l'origine du demi-cercle visible sur les spectres d'impédance (figure 7). Or, ce demi-cercle n'est pas parfait et présente un affaïssissement qui est mieux modélisé par un ou plusieurs circuits R-CPE [15]. (ii) La méthode de détermination de τ_{surf} n'est peut-être pas assez précise. Cette constante de temps est en effet de l'ordre de la milliseconde, et notre système d'acquisition ne permet d'avoir que huit points durant les premières 10 ms. Les données d'un créneau comportent donc peu de points qui donnent de l'information sur τ_{surf} . (iii) Les cellules testées n'étaient pas au même stade de vieillissement. Les trois cellules n'avaient pas toutes subies les mêmes essais avant leur utilisation pour cet article. Le vieillissement des cellules affecte le comportement de la SEI, donc le comportement est inclus dans le circuit $R_{\text{surf}}C_{\text{surf}}$. Cependant, les écarts de vieillissement entre les trois cellules étaient relativement proches : moins de 50 cycles, pour une durée de vie annoncée par le constructeur supérieure à 500 cycles. (iv) L'influence de la courbure des électrodes a été négligée. Wang *et al.* [16] ont montré que la courbure des électrodes influençait l'impédance des cellules qu'ils ont utilisé. Ils attribuent cela aux contraintes mécaniques subies par les électrodes dues à leur mise en forme. Dans notre cas, le rayon de courbure à la périphérie des cellules n'est pas le même pour les trois cellules, ce qui peut expliquer des impédances différentes et l'évolution de τ_{surf} .

Aussi, la constante de temps τ_{surf} diminue faiblement de façon linéaire en fonction de la longueur des électrodes. Cela n'est pas prédit par le modèle et est possiblement dû aux limitations évoquées précédemment.

Le modèle d'évolution de R_s ne fait pas une interpolation des mesures, bien que nous ayons trois mesures pour trois paramètres à déterminer. La valeur du paramètre k_{s1} permettant l'interpolation est en effet négative, ce que nous avons interdit durant

l'optimisation. D'après notre modèle, le produit $k_{s1}L$ est égal à la somme $R_{\text{col},n} + R_{\text{col},p}$. Connaissant l'épaisseur des collecteurs [4] leur hauteur (figure 1), et la conductivité du cuivre et de l'aluminium [14], nous avons pu estimer la valeur de k_{s1} : $9,28 \times 10^{-2} \Omega \text{ m}$. L'écart entre cette valeur théorique et la valeur trouvée par ajustement est important. Cependant, la faible valeur trouvée par ajustement est en accord avec l'hypothèse d'équipotentialité des surfaces impliquant que la chute de tension dans les collecteurs est négligeable. Il est donc possible de supprimer le terme $k_{s1}L$ de l'équation (19), ce qui permet de n'avoir besoin que de deux cellules pour déterminer tous les paramètres des modèles d'évolution.

5. CONCLUSION

Nous avons développé un modèle d'évolution des paramètres d'un modèle électrique d'une cellule en fonction de la longueur de ses électrodes. La validation expérimentale a été réalisée sur trois cellules de type pile bouton. Les écarts entre le modèle et nos mesures, sont inférieurs à 10 % en moyenne, sauf pour un paramètre (τ_{surf}) difficile à déterminer précisément car c'est une constante de temps courte (de l'ordre de la ms). Aussi, seulement deux cellules sont nécessaires pour caractériser intégralement le modèle d'évolution des paramètres électriques.

Le modèle d'évolution est construit à partir de la physique, ce qui lui permet d'être adaptable à des cellules construction différente et de chimie dont le comportement est similaire à celui des cellules étudiées (lithium-ion NMC – graphite). Ce modèle décrit l'évolution des paramètres d'un modèle électrique qui est aussi utilisé pour des cellules de taille plus importante (dimensions de l'ordre du cm/dm). Il est donc raisonnable de penser que sa validité peut être étendue à ces cellules.

Nous avons aussi montré que les paramètres associés à la diffusion devaient être basés sur des courants moyens pour les simulations, à cause de leur dynamique lente. Les paramètres dont la dynamique est rapide restent eux dépendants du courant instantané. Sur nos simulations, cette méthode a permis une réduction de l'erreur quadratique moyenne de 22 % en moyenne par rapport à une méthode ne prenant en compte que le courant instantané. Les conditions de validité de cette méthode devront cependant être précisées avec une étude plus complète.

Complété de dépendances à d'autres dimensions (épaisseur ou hauteur des électrodes par exemple) ce modèle pourra par exemple servir d'aide au dimensionnement d'un micro-système par la simulation, ou encore faciliter l'établissement d'un cahier des charges sur des cellules pour les faire construire sur mesure.

6. REMERCIEMENTS

Cet article vient supporter une étude sur la conception de microrobots à énergie embarquée qui n'aurait pas été possible sans l'aide de Christine PELLE et Laurent PETIT, que nous tenons donc à remercier.

7. RÉFÉRENCES

- [1] H. Chen, *et al.*, Micro-battery Development for Juvenile Salmon Acoustic Telemetry System Applications, Scientific Reports 4 (2015).
- [2] Home : WYON AG, 2020.
- [3] P. H. Humble, J. N. Harb, Optimization of Nickel-Zinc Microbatteries for Hybrid Powered Microsensor Systems, Journal of The Electrochemical Society 150 (2003) A1182.
- [4] V. Nehru Bandla, Modeling the internal inhomogeneous aging behavior in large-format commercial LIB, Manuscrit de thèse, Université de Picardie Jules Verne, 2018.
- [5] E. Kuhn, *et al.*, Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives, The European Physical Journal Applied Physics 25 (2004) 183–190.
- [6] J. P. Meyers, *et al.*, The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles, Journal of The Electrochemical Society 147 (2000) 2930.
- [7] D. Dees, *et al.*, Alternating Current Impedance Electrochemical Modeling

of Lithium-Ion Positive Electrodes, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) A1409.

- [8] P. Mauracher, E. Karden, Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification, Journal of Power Sources 67 (1997) 69–84.
- [9] N. Damay, *et al.*, Modélisation des non-linéarités en courant et en température d'un circuit électrique équivalent de batterie en vue de sa caractérisation rapide, dans : Symposium de Génie Électrique 2018, Nancy, 2018, p. 7.
- [10] M. A. Roscher, D. U. Sauer, Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO₄-based lithium ion secondary batteries, Journal of Power Sources 196 (2011) 331–336.
- [11] N. Damay, *et al.*, Thermal modeling of large prismatic LiFePO₄/graphite battery. Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation, Journal of Power Sources 283 (2015) 37–45.
- [12] S. Raël, M. Hinaje, Using electrical analogy to describe mass and charge transport in lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 222 (2013) 112–122.
- [13] Varta, CoinPower Rechargeable Li-Ion Button Cells, 2018.
- [14] D. R. Lide (Ed.), CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, 85. ed ed., CRC Press, Boca Raton, 2004. OCLC : 249875978.
- [15] J. Illig, Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells, Manuscrit de thèse, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [16] Y. Wang, *et al.*, Fundamental understanding and rational design of high energy structural microbatteries, Nano Energy 43 (2018) 310 – 316.