

Diagnostic de Vieillissement de Batteries Lithium-Ion à Partir de Mesures Thermiques

Joanna KOZMA¹, Khadija EL KADRI BENKARA¹, Rabih DIB²,
Christophe FORGEZ¹, Nazih MOUBAYED², Guy FRIEDRICH¹

¹Université de Technologie de Compiègne, Roberval (Mécanique, Energie et Electricité),
Centre de recherches Royallieu – CS 60319-60203 Compiègne Cedex, France

²Université Libanaise, LaRGES, Faculté de Génie, Tripoli, Liban

RESUME - Les batteries lithium-ion (BLI) sont considérées comme les dispositifs de stockage d'énergie électrique les plus utilisés dans différents domaines d'applications. Vu que le vieillissement réduit leur performance, il est donc important de diagnostiquer ce phénomène. Actuellement, le vieillissement des BLI est déterminé par des méthodes soit destructives (post mortem) ou en se basant sur des méthodes qui dépendent de grandeurs électriques (courant, tension et impédance). L'objectif de notre étude est de pouvoir diagnostiquer l'état de vieillissement en se basant sur des mesures thermiques directes sur la batterie. Le profil de la température peut être utilisé comme un indicateur de l'état de vieillissement. Ceci peut être considéré comme un moyen simple et efficace sans avoir recours à des analyses coûteuses et/ou destructives.

Mots-clés — *Batterie Lithium-ion (BLI), diagnostic, vieillissement, mesures thermiques.*

1. INTRODUCTION

Les batteries sont des dispositifs qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de réactions electrochimiques et sont utilisées pour stocker l'énergie électrique. Leur importance augmente de plus en plus de nos jours du fait qu'elles sont utilisées dans plusieurs domaines d'applications tels que les produits électroniques, les industries automobiles, aérospatiales et militaires, etc. En particulier, les BLI sont considérées comme étant la technologie de batterie de choix en raison de leur haute densité d'énergie, d'une haute tension, d'un faible taux d'autodécharge, d'une large plage de température de fonctionnement ainsi que l'absence d'effet mémoire [1], [2]. Cependant, un des principaux inconvénients des BLI réside dans leur vieillissement qui est du à plusieurs facteurs internes et externes [3]. Le vieillissement de la batterie se manifeste généralement sous la forme d'une diminution de capacité et d'une augmentation d'impédance interne de la batterie. Les effets du vieillissement limitent donc leurs performances ce qui réduit leur autonomie et leur durée de vie et peut même entraîner certains risques de sécurité [4]. Il est donc essentiel de faire un diagnostic de vieillissement afin d'éviter les problèmes liés à ce phénomène.

Plusieurs méthodes de diagnostic ont été étudiées dans la littérature. La méthode d'analyse post-mortem, rapportée par [5]-[7], consiste à désassembler les batteries âgées et à observer chaque composant des batteries pour déterminer les mécanismes de vieillissement en analysant les matériaux à l'intérieur. Cependant, ce travail nécessite de faire très attention afin d'éviter les courts-circuits internes et d'autres problèmes

liés à la sécurité ainsi que les contaminations. Ce qui rend cette méthode compliquée et implique une destruction irréversible des batteries. La méthode basée sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), utilisée par [8]-[10], étudie d'une manière non destructive le vieillissement des batteries par l'augmentation de la résistance interne de la batterie. L'EIS consiste à appliquer un signal sinusoïdal pour différentes fréquences, et mesurer un signal sinusoïdal de sortie pour les mêmes fréquences. Ainsi, l'impédance interne correspondante est calculée à partir de l'amplitude et du déphasage de sortie. L'EIS est généralement représentée par un tracé de Nyquist montrant la valeur de l'impédance pour différentes fréquences de la batterie. Elle est modélisée par un circuit électrique équivalent (ECM) où chaque composant du modèle correspond aux différents phénomènes électrochimiques qui ont lieu au sein de la batterie. Par conséquent, il est possible d'observer les changements de différentes résistances au cours du vieillissement de la batterie et d'analyser les réactions de vieillissement correspondantes en identifiant les paramètres du ECM.

L'analyse de capacité incrémentale (ICA) et l'analyse de tension différentielle (DVA) [11]-[14] sont des méthodes de diagnostic qui sont inversement liées. Elles permettent de représenter la courbe de tension V des cellules en fonction de la capacité Q dans le but de mettre en évidence les plateaux de tension. Ces représentations sont $dQ/dV = f(V)$ et $dV/dQ = f(Q)$ pour les courbes de IC et DV respectivement. Pour la courbe de IC, les pics indiquent les plateaux de tension c'est-à-dire les zones où deux phases sont en équilibre. Alors que pour la courbe de DV, les pics sont relatifs à l'état de l'électrode où une seule phase est rencontrée. L'allure de la courbe change en fonction de l'âge de la batterie ce qui nous permet de diagnostiquer le vieillissement de la batterie.

Les travaux mentionnés précédemment comme l'EIS, l'ICA et la DVA dépendent largement de grandeurs électriques tels que la résistance, le courant et la tension des batteries, tandis que les autres sources d'informations sont négligées. Pour cette raison, [15]-[17] ont diagnostiqué le vieillissement à partir de mesures de température de surface de la batterie et de mesure de tension. La méthode qu'ils ont utilisée est la voltammetrie thermique différentielle (DTV). Cette méthode consiste à étudier la grandeur $dT/dV = f(V)$; les courbes de DTV, comme pour celle de l'IC, forment des pics relatifs aux transitions de phases des matériaux d'électrodes ce qui permet de diagnostiquer le vieillissement. Cependant, les données

DTV sont vulnérables aux perturbations dans la mesure de tension lorsque la tension différentielle (dV) apparaît dans le dénominateur.

Nous avons vu qu'il existe différentes techniques de diagnostic du vieillissement des batteries dans la littérature. Cependant, aucune d'entre elles ne peut fournir seule toutes les informations nécessaires pour surveiller et analyser les mécanismes de dégradation qui se produisent. C'est pourquoi les chercheurs combinent différentes techniques afin de surmonter certaines des limitations liées à chacune d'entre elles. C'est pourquoi cet article propose une méthode capable de détecter un changement de la résistance électrique de la batterie dû au vieillissement à partir de mesures de la température de la surface de la batterie. Cette méthode peut servir d'outil supplémentaire de détermination du vieillissement en complément d'autres techniques. La méthode est décrite dans la section 2. Le modèle thermique est présenté dans la section 3. La section 4 décrit le dispositif expérimental utilisé. Les résultats obtenus sont présentés dans la section 5. Les conclusions sont exposées dans la section 6.

2. MÉTHODE PROPOSÉE

Les BLI peuvent être modélisées par un modèle de circuit électrique équivalent (FIG. 1.a) où chaque composant du modèle correspond à différents phénomènes électrochimiques [18] : une source de tension U_{OC} définie comme étant la tension de la batterie en circuit ouvert (*OCV*: open circuit voltage), une résistance série R_s représentant les contributions résistives pures (électrolyte, collecteurs de courant et résistances de contact), une résistance de surface R_{surf} correspondant à la chute de potentiel entre la surface des matériaux actifs et l'électrolyte (due au transfert de charge R_{tc} et à la SEI "Solid Electrolyte Interphase"), une capacité C_{surf} représentant l'effet capacitif du transfert de charge et de la SEI, une impédance de diffusion Z_w qui englobe les impédances dues à la diffusion des charges dans l'électrolyte et à la diffusion des atomes de lithium dans le matériau actif des deux électrodes. Les phénomènes décrits précédemment sont représentés par la courbe caractéristique de l'impédance de la batterie (diagramme de Nyquist) où chaque point est une mesure d'impédance à une fréquence différente (FIG. 1.b). Lorsque la batterie subit un vieillissement, cela implique une augmentation de sa résistance électrique, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse d'échauffement. Pour ce faire, nous commençons par appliquer l'EIS à une nouvelle cellule afin d'évaluer l'état initial de la cellule. La zone d'intérêt de la courbe pour l'étude du vieillissement correspond au demi-cercle qui modélise les phénomènes de surface ($R_{tc}+R_{SEI}$). Cette zone est limitée par le point A correspondant à la résistance série pure R_s de la batterie et le point B correspondant à la somme de R_s avec la résistance de transfert de charge R_{tc} et la résistance de la SEI. L'échauffement de la batterie est une contribution de la partie réelle de l'impédance des deux points A et B. Dans un premier temps, nous observons la différence de comportement en température entre les points A et B en imposant deux profils de charge-décharge à la batterie aux deux fréquences des points A et B avec un courant efficace imposé. Cette première étape nous renseigne sur la possibilité de détecter une variation de la pente de température entre ces deux points. La réponse en température d'une batterie neuve aux points A et B sera une "signature" de l'état de la batterie avant son vieillissement. Ensuite, nous observons les profils de température de la batterie vieillie pour les mêmes fréquences que les points A et B et avec le même courant efficace (en notant que les fréquences

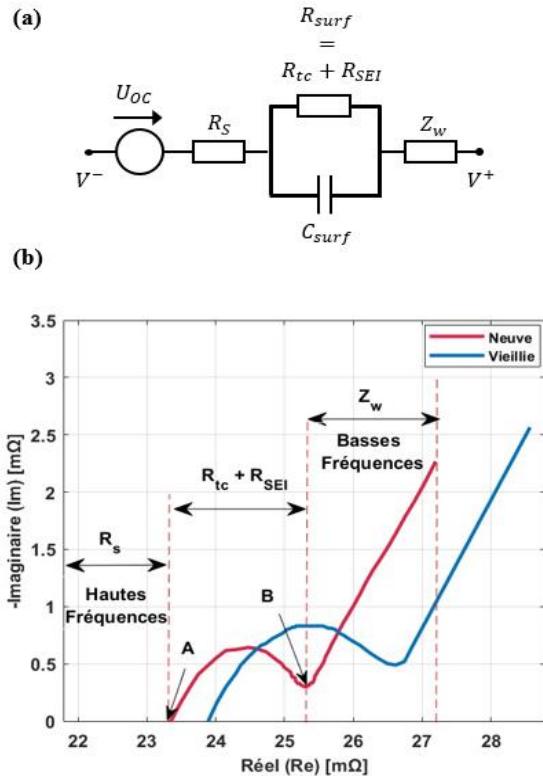


FIG. 1. (a) Circuit électrique équivalent. (b) Diagramme de Nyquist pour une cellule neuve (mesurée) et vieillie (comportement attendu basé sur la littérature [9]) pour un état de charge et une température ambiante constantes.

peuvent changer légèrement entre les batteries neuves et les batteries vieillies). Le changement de profil de température qui en résulte sera un indicateur simple du processus de vieillissement.

3. MODELE THERMIQUE

3.1. Présentation du modèle thermique

Nous commençons par présenter le circuit équivalent simplifié (FIG. 2.a) de la cellule et son modèle thermique à constantes localisées correspondant. Ce modèle est utilisé par [19].

$$\dot{Q} = C_{Th} \frac{dT_{in}}{dt} + \frac{T_{in} - T_s}{R_{in}} = C_{Th} \frac{dT_{in}}{dt} + \frac{T_s - T_{amb}}{R_{out}} \quad (1)$$

où C_{Th} est la capacité thermique qui représente l'accumulation d'énergie thermique dans la batterie, R_{in} représente l'échange de chaleur entre le cœur de la batterie et sa surface, R_{out} correspond à l'échange de chaleur entre la surface de la batterie et son environnement, T_{in} est la température interne de la batterie, T_s est la température de surface de la batterie, T_{amb} est la température de l'air et \dot{Q} est la somme de la chaleur générée par la batterie. L'équation (1) comprend plusieurs variables inconnues ($\dot{Q}, C_{Th}, R_{in}, R_{out}, T_{in}$) à déterminer, ce qui nécessite des mesures expérimentales supplémentaires. Comme le but de ce travail est de déterminer le vieillissement de la cellule à partir d'une simple mesure de la température de surface, des simplifications peuvent être apportées à ce circuit.

Pour ce faire, nous avons isolé thermiquement notre cellule. Ainsi, en enveloppant la cellule d'un matériau isolant, la première simplification que l'on peut effectuer est de considérer que R_{in} est négligeable par rapport à R_{out} ce qui permet d'avoir $T_{in} \approx T_s$ (température homogène pour la batterie). Le modèle

thermique devient un modèle à un seul nœud (FIG. 2.b) composé de deux paramètres (R_{th} et C_{Th}) et régi par l'équation (2) :

$$\dot{Q} = C_{Th} \frac{dT_s}{dt} + \frac{T_s - T_{amb}}{R_{th}} \quad (2)$$

où R_{th} correspond à l'échange de chaleur entre la surface de la batterie et son environnement. Notons que ces deux paramètres seront identifiés dans notre travail sur la base de l'approche utilisée par [20]. De plus, \dot{Q} est le résultat de plusieurs processus qui contribuent à la génération de cette chaleur au sein de la batterie. Cependant, les deux sources de chaleur communément considérées dans la littérature sont données par l'équation (3) [21] :

$$\dot{Q} = I(U_{cell} - U_{oc}) + IT \frac{\partial U_{oc}}{\partial T} \quad (3)$$

Le premier terme correspond à la chaleur dissipée par effet Joule ou encore appelée chaleur irréversible (positive tout le temps) où U_{cell} est la tension globale de la cellule, U_{oc} est son OCV, I est le courant appliqué (positif durant la charge et négatif durant la décharge). Ce terme est lié à la résistance électrique du modèle de la batterie. Le second terme correspond à la chaleur entropique ou chaleur réversible (endothémique ou exothermique selon le sens du courant).

Puisque l'objectif de notre travail est d'exploiter la variation de la pente dT/dt avec le vieillissement spécifiquement, nous ne nous intéressons qu'au terme $C_{Th}(dT_s/dt)$ du modèle qui correspond à la vitesse d'échauffement de la batterie. Par conséquent, le deuxième terme de l'équation (2) doit être négligé. Pour ce faire, la première hypothèse prise en considération est que la résistance thermique doit tendre vers l'infini (exigences satisfaites en utilisant un calorimètre semi-adiabatique). La deuxième hypothèse est d'avoir une légère différence de température entre la surface et l'environnement (conditions satisfaites au début de la réponse à l'évolution de la température). De même, nous nous intéressons au terme $I(U_{cell} - U_{oc})$ correspondant à la résistance électrique du modèle. Afin de pouvoir s'affranchir du deuxième terme de l'équation (3), un choix judicieux de profil de courant (charge et décharge symétrique) doit être appliqué. Ainsi, avec toutes ces hypothèses, la relation entre la mesure de la pente de température dT_s/dt et la résistance électrique contribuant à la génération de chaleur \dot{Q} est exploitée.

3.2. Détermination de la capacité thermique

La capacité thermique C_{Th} est mesurée à l'aide du dispositif illustré à la FIG. 4 (section 4). La cellule est recouverte d'une mousse de polyuréthane afin que la résistance thermique interne (du cœur de la cellule à sa surface) soit négligeable par rapport à la résistance thermique externe (entre la surface de la cellule et l'air ambiant). Ceci est important pour respecter les hypothèses d'une condition semi-adiabatique. Un courant de ± 10 A (± 2 C) avec une période T de 10 s a été appliquée à la cellule autour du même état de charge (SoC) afin de créer une étape de génération de chaleur. La durée de la période est très faible par rapport à la constante de temps thermique de la cellule mais permet quand même un taux de génération de chaleur suffisant. Cela nous permet d'avoir un courant moyen égal à zéro et donc d'avoir une chaleur moyenne réversible également égale à zéro. Ainsi, seules les pertes électriques contribuent à l'échauffement de la cellule. On peut ainsi considérer que U_{oc} est constant. De plus, au tout début de l'essai, la différence entre T_s et T_{amb} est très faible. Par conséquent, le dernier terme de l'équation (2) peut être négligé.

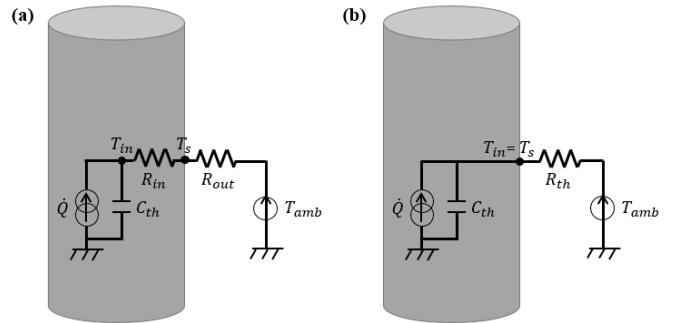


FIG. 2. (a) Modèle thermique simplifié. (b) Modèle thermique de la cellule en conditions semi-adiabatiques.

La capacité thermique peut être déterminée par l'équation (4) :

$$C_{Th} \simeq \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(U_{cell} - U_{oc}) dt}{T_s(t_2) - T_s(t_1)} \quad (4)$$

où le courant I et la tension de la cellule U_{cell} sont mesurés pendant l'essai, U_{oc} est mesurée avant le début de l'essai, lorsque la cellule est à l'état d'équilibre. On a obtenu C_{Th} égal à 61 J.K⁻¹ environ.

3.3. Détermination de la résistance thermique

Nous avons adopté le même dispositif expérimental que celui utilisé pour la détermination de la capacité thermique. Nous avons chargé complètement la batterie par la méthode du courant constant et de la tension constante (CCCV) et l'avons laissée au repos jusqu'à ce qu'elle atteigne son équilibre thermique. Nous avons appliqué le protocole suivant : décharger complètement la cellule par un courant constant et la laisser au repos, puis la charger complètement et la laisser au repos. L'évolution de la température est représentée sur la FIG. 3 pour un courant appliqué de $\pm 1,67$ A ($\pm C/3$). La résistance thermique R_{th} a été déterminée pendant la première période de repos (3h à 6,5h). Dans ces conditions, la production totale de chaleur est supposée égale à zéro. Par conséquent, l'équation (2) peut être simplifiée en (5).

$$C_{Th} \frac{dT_s}{dt} + \frac{T_s - T_{amb}}{R_{th}} = 0 \quad (5)$$

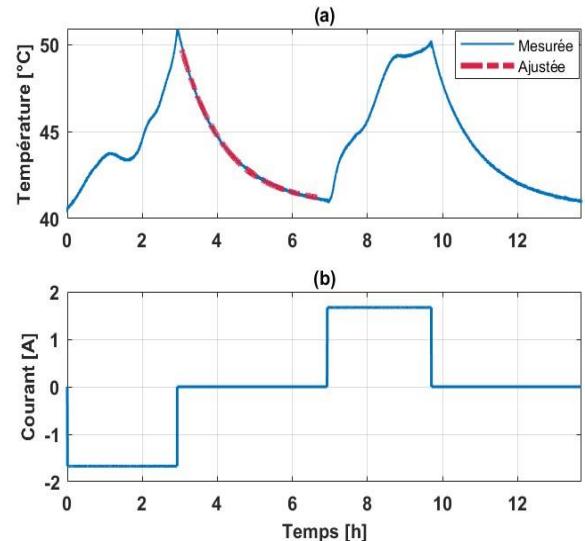


FIG. 3. (a) Évolution de la température de la cellule. (b) Profil de courant de $\pm 1,67$ A ($\pm C/3$) appliquée pendant le protocole décharge-repos-charge-repos.

Nous avons donc utilisé *fmincon*, un outil d'optimisation sur MATLAB, pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales et les données ajustées et ainsi obtenir le meilleur ajustement. La valeur optimale de R_{th} trouvée est égale à 68,3 K.W⁻¹.

4. MONTAGE EXPERIMENTAL

La cellule choisie dans notre travail est la LG 21700 utilisant la technologie lithium nickel manganèse cobalt (NMC) avec une capacité nominale de 5 Ah. La tension nominale est de 3,63 V et les tensions de coupure en charge et en décharge sont de 4,2 V et 2,5 V respectivement. La masse de la cellule est de 69 g. Afin de se placer dans des conditions semi-adiabatiques, la cellule a été placée au centre d'un isolant en polyuréthane, comme le montre la FIG. 4.a. Nous avons placé un thermocouple de type T et un capteur de température PT100 pour mesurer la température de surface de la cellule. Nous avons utilisé de la pâte thermique pour minimiser la résistance de contact entre la surface de la batterie et les capteurs de température. Du ruban adhésif thermique Kapton a été utilisé pour fixer le capteur à la surface de la cellule (FIG. 4.b). La résistance thermique de notre calorimètre semi-adiabatique conçu a été estimée analytiquement et déterminée expérimentalement dans la section 3.3 pour valider les hypothèses thermiques considérées.

Le calorimètre semi-adiabatique est placé dans une chambre thermique pour réguler et contrôler la température externe (FIG. 5). Un système BioLogic a été utilisé comme appareil de mesure et source de courant ou de tension. Il est composé d'un VSP-120 qui pilote l'amplificateur de courant VMP3B-20 utilisé dans notre travail. Cet amplificateur de 20 A délivre une tension de ± 20 V. Le système BioLogic est également capable d'effectuer des mesures d'impédance. Afin de contrôler et d'avoir une autre source de données, un système d'acquisition de données YOKOGAWA (DL850E) a été utilisé pour enregistrer les données de tension et de courant. Un enregistreur de données Graphtec GL220 a également été utilisé pour enregistrer les données de température mesurées

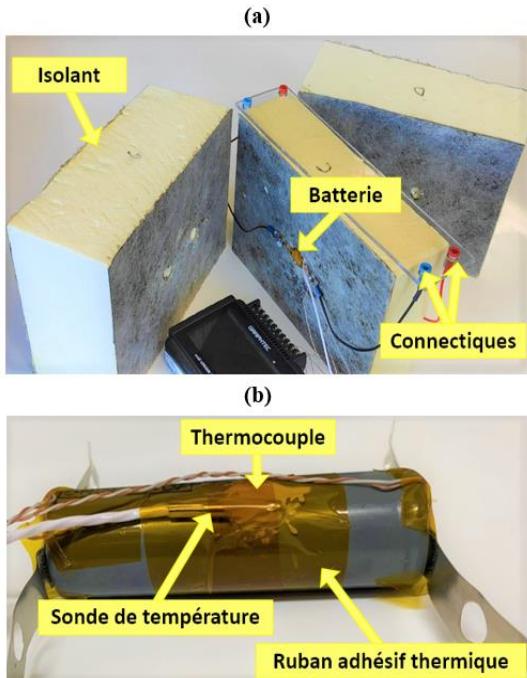


FIG. 4. (a) Emplacement de la batterie à l'intérieur du calorimètre semi-adiabatique conçu. (b) Position des capteurs de température sur la batterie.

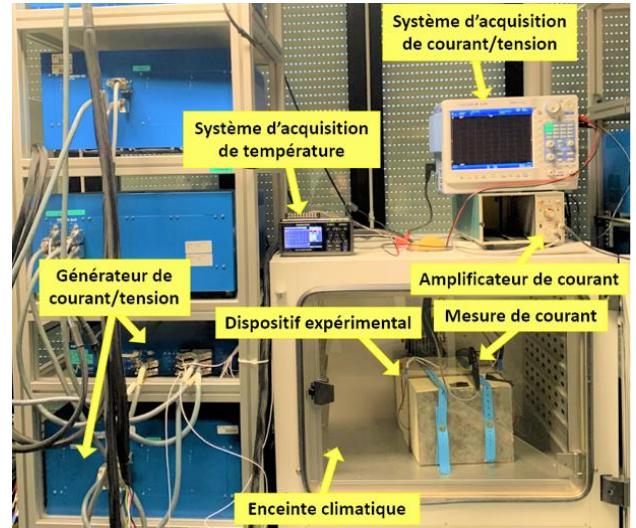


FIG. 5. Ensemble du montage expérimental.

avec les thermocouples. Une sonde de mesure de courant Tektronix A6302 d'une précision de 3% est connectée à un amplificateur de courant. Ce dernier est connecté au système d'acquisition de données utilisé pour enregistrer les données de tension et de courant. Ceci afin d'avoir une autre source de données et de pouvoir effectuer un suivi précis.

5. RÉSULTATS

Tous les tests et résultats qui seront présentés dans la suite du travail ont été faits pour :

- une température initiale de la batterie de 25 °C (température de contrôle de l'enceinte climatique de 25 °C) ;
- un SoC constant de 50% ;
- une batterie pour un état de santé (SoH) neuf (SoH=100%) et vieilli (par cyclage).

Afin de faire vieillir la batterie, 58 cycles ont été appliqués. Ces cycles ont été effectués à une température de référence constante de 0 °C. Ce choix de température a été pris pour accélérer le vieillissement, comme le montre [22]. Chaque cycle comprend une décharge, une phase de repos et une charge. Notons que la valeur du courant appliquée durant la charge et la décharge est de ± 1 C. Les cycles de charge et de décharge ont été limités par deux conditions : les tensions de coupures de 4,2 V à 2,7 V et les durées utilisées pour les phases de charges et de décharge qui sont de 15 min et 20 min respectivement. La batterie atteint un SoH de 92% (état vieilli). Nous remarquons que la basse température a fait vieillir la batterie par rapport à un nombre de cycles appliqués qui est plutôt faible. Selon la fiche technique du fournisseur, la batterie atteint le même SoH pour 400 cycles, à 24 °C, pour un courant de $\pm 0,33$ C et des tensions de coupures de 4,2 V/ 2,85 V durant la charge et la décharge respectivement.

La première étape était d'appliquer la technique EIS. Les résultats obtenus sont présentés à la FIG. 6. Les courbes rouges et bleues représentent les résultats EIS pour la cellule à 100% et 92% de SoH, respectivement. Notons que les résistances séries et de surfaces pour la batterie sont représentées par les points A et B. Les indices N et V dénotent l'état de la batterie : neuf et vieilli. Nous avons pu observer un changement dans les résistances de surface pour les deux différents états de la batterie ce qui est normal puisqu'il s'agit de la tendance habituelle d'évolution de la batterie. Par contre, nous n'avons

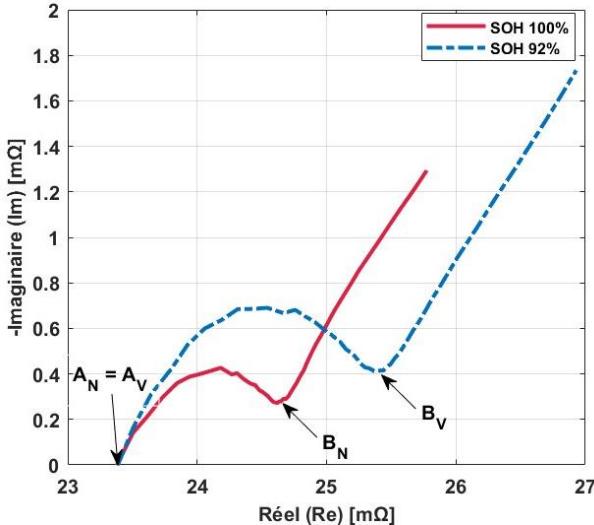


FIG. 6. Diagramme de Nyquist pour la batterie à l'état neuf et vieilli (SOC=50% et une $T_{amb}=25$ °C).

pas pu observer le même changement pour les résistances séries. Ceci est dû au fait que le protocole de vieillissement utilisé n'était pas suffisant pour observer un changement au niveau de ces résistances. Pour la suite du travail, nous considérons que la contribution des résistances séries est la même pour les deux états de la batterie et nous adoptons le même point A. Nous avons obtenu ainsi les fréquences et les résistances correspondantes aux deux points A et B pour la batterie durant ses deux états. Les résultats sont présentés au TABLEAU 1.

La deuxième étape était de solliciter la batterie avec une consigne sinusoïdale correspondante à un courant sinusoïdal de valeur efficace de C/2 pour les fréquences déjà obtenues. Une fois sollicitée, la batterie commence à s'échauffer. Cette augmentation en température avec le temps est montrée à la FIG. 7. La courbe rouge montre l'évolution de la température correspondante aux résistances séries, les courbes grise et bleue correspondent aux résistances de surfaces pour la batterie en état neuf et vieilli respectivement. La partie de la courbe qui nous intéresse est la partie linéaire au début de l'échauffement afin d'approcher les conditions adiabatiques (partie montrée par les pentes jaunes). L'intervalle de temps pris pour le calcul est de 2 min à 4 min. Les résultats de pentes obtenus sont égaux à 9,06 °C/h pour le point B_V, 8,4 °C/h pour le point B_N et 8,17 °C/h pour le point A. Ce résultat qu'on a obtenu est en accord avec les résultats obtenus par impédancemétrie. En effet, la différence de résistance obtenue pour les points B_N et B_V est de 0,77 mΩ qui correspond à une différence de 0,66 °C/h pour les mêmes points. Nous remarquons que les résultats obtenus sont modestes, que ça soit en terme de résistances ou même de température.

Dans le but de savoir avec quelle précision nous avons obtenu les résultats sur lesquels nous avons basé notre diagnostic de vieillissement, il est nécessaire de déterminer et

TABLEAU 1. Fréquences et impédances obtenues pour les points A et B pour la batterie à l'état neuf et vieilli (SOC=50% et $T_{amb}=25$ °C).

Variables	SoH 100%		SoH 92%	
	A	B _N	A	B _V
Re (mΩ)	23,38	24,62	23,38	25,39
Im (mΩ)	0	0,27	0	0,41
f (Hz)	206,39	9,26	206,39	5,81

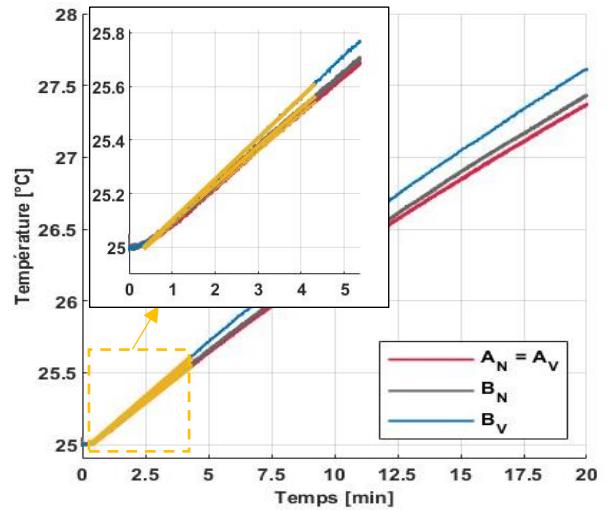


FIG. 7. Réponse en température correspondante aux deux points A et B pour la batterie à l'état neuf et vieilli (SOC=50% et $T_{amb}=25$ °C).

de comparer la chaleur générée pour les deux points A et B par deux méthodes différentes. La première méthode calcule la chaleur générée à partir de mesures calorimétriques basées sur le modèle thermique de la cellule (la capacité thermique étant déjà calculée) et la seconde méthode détermine la chaleur générée à partir du produit de la résistance interne et du carré du courant efficace ($R_s I_{eff}^2$ et $(R_s + R_{ct} + R_{SEI}) I_{eff}^2$ pour les points A et B respectivement) basé sur l'impédancemétrie. Le TABLEAU 2 montre les résultats obtenus pour les deux méthodes. Les valeurs obtenues montrent un bon accord entre les deux méthodes de mesures. Nous avons obtenu une erreur relative qui varie de 3% à 8% qui est inférieure à 10%. Ceci est satisfaisant comme résultat.

TABLEAU 2. Chaleurs générées pour les deux points A et B pour la batterie à l'état neuf et vieilli (SOC=50% et $T_{amb}=25$ °C).

Type de mesures	Chaleur générée (W) pour SoH = 100%		Chaleur générée (W) pour SoH = 92%	
	A	B _N	A	B _V
À partir du courant et de la résistance	0,146	0,154	0,146	0,159
À partir de la calorimétrie	0,138	0,142	0,138	0,154
Erreur quadratique moyenne relative (RRMSE)	5,55%	8,11%	5,55%	3,37%

6. CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude était de proposer une méthode capable de détecter un changement de la résistance électrique de la batterie dû au vieillissement à partir de mesures de la température de surface de la batterie. Cette technique ne prend pas beaucoup de temps car nous ne nous intéressons qu'à la première partie de l'évolution de la courbe de température qui correspond aux premières minutes de l'expérience. Elle peut être considérée aussi comme étant un moyen simple (mesure de température de surface à l'aide de thermocouple) pour diagnostiquer un vieillissement de la batterie sans être obligé de faire appel à des analyses coûteuses ou destructives. Nous avons pu observer une augmentation de la vitesse d'échauffement de la batterie qui correspond à une augmentation des résistances série et de surface de la cellule. Les résultats ont montré une augmentation de 0,77 mΩ pour les résistances de surface qui correspond à une augmentation de

0,66 °C/h de la pente de la température entre un état neuf et vieilli de la batterie. Une comparaison entre la chaleur générée par deux méthodes différentes, calorimétrique et électrique, a été aussi réalisée dans le but de savoir avec quelle précision nous obtenons les résultats sur lesquels nous basons notre diagnostic de vieillissement. L'erreur relative obtenue est inférieure à 10% ce qui montre un bon accord entre ces deux méthodes. Le travail est encore en cours et plusieurs protocoles de vieillissement doivent être appliqués pour pouvoir obtenir des résultats plus significatifs. Plusieurs paramètres doivent être aussi pris en considération tels que le courant appliqué, l'état de charge de la batterie, la température extérieure, pour pouvoir effectuer un diagnostic en ligne de la cellule.

7. REMERCIEMENTS

Nous remercions la Région Hauts-de-France et l'IRP ADONIS pour leur financement de ces travaux de recherche. L'IRP ADONIS est un projet de recherche international entre quatre partenaires français et libanais: l'Université de technologie de Compiègne, l'Université Libanaise (faculté de génie), le CNRS France et le CNRS Liban.

8. REFERENCES

- [1] T. M. Bandhauer, S. Garimella, and T. F. Fuller, « A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries », *J Electrochem Soc*, vol. 158, no. 3, p. R1, 2011, doi: 10.1149/1.3515880.
- [2] M. Armand *et al.*, « Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments », *J Power Sources*, vol. 479, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [3] B. Pan *et al.*, « Aging mechanism diagnosis of lithium ion battery by open circuit voltage analysis », *Electrochim Acta*, vol. 362, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137101.
- [4] R. Xiong, Y. Pan, W. Shen, H. Li, and F. Sun, « Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2020.110048.
- [5] T. Waldmann *et al.*, « Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques », *J Electrochem Soc*, vol. 163, no. 10, pp. A2149–A2164, 2016, doi: 10.1149/2.1211609jes.
- [6] B. Stiasny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt, and E. Ivers-Tiffée, « Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging », *J Power Sources*, vol. 258, pp. 61–75, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.019.
- [7] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, « Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study », *J Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [8] C. Pastor-Fernandez, W. Dhammad Widanage, J. Marco, M. A. Gama-Valdez, and G. H. Chouchelamane, « Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique », in *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, ITEC 2016*, Jul. 2016. doi: 10.1109/ITEC.2016.7520198.
- [9] D. I. Stroe, M. Swierczynski, A. I. Stan, V. Knap, R. Teodorescu, and S. J. Andreasen, « Diagnosis of lithium-ion batteries state-of-health based on electrochemical impedance spectroscopy technique », in *2014 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, ECCE 2014*, Nov. 2014, pp. 4576–4582. doi: 10.1109/ECCE.2014.6954027.
- [10] J. Jiang, Z. Lin, Q. Ju, Z. Ma, C. Zheng, and Z. Wang, « Electrochemical Impedance Spectra for Lithium-ion Battery Ageing Considering the Rate of Discharge Ability », in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017, pp. 844–849. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.399.
- [11] A. Barai *et al.*, « A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 72. Elsevier Ltd, pp. 1–31, May 01, 2019. doi: 10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [12] L. Zheng, J. Zhu, D. D. C. Lu, G. Wang, and T. He, « Incremental capacity analysis and differential voltage analysis based state of charge and capacity estimation for lithium-ion batteries », *Energy*, vol. 150, pp. 759–769, May 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.03.023.
- [13] D. I. Stroe and E. Schaltz, « Lithium-Ion Battery State-of-Health Estimation Using the Incremental Capacity Analysis Technique », in *IEEE Transactions on Industry Applications*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Jan. 2020, pp. 678–685. doi: 10.1109/TIA.2019.2955396.
- [14] J. P. Fath *et al.*, « Quantification of aging mechanisms and inhomogeneity in cycled lithium-ion cells by differential voltage analysis », *J Energy Storage*, vol. 25, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100813.
- [15] B. Wu, V. Yufit, Y. Merla, R. F. Martinez-Botas, N. P. Brandon, and G. J. Offer, « Differential thermal voltammetry for tracking of degradation in lithium-ion batteries », *J Power Sources*, vol. 273, pp. 495–501, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.127.
- [16] Y. Merla, B. Wu, V. Yufit, N. P. Brandon, R. F. Martinez-Botas, and G. J. Offer, « Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries », *J Power Sources*, vol. 307, pp. 308–319, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.122.
- [17] Z. Wang, C. Yuan, and X. Li, « Lithium Battery State-of-Health Estimation via Differential Thermal Voltammetry with Gaussian Process Regression », *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 7, no. 1, pp. 16–25, Mar. 2021, doi: 10.1109/TTE.2020.3028784.
- [18] N. Damay, K. Mergo Mbeya, G. Friedrich, and C. Forgez, « Separation of the charge transfers and solid electrolyte interphase contributions to a battery voltage by modeling their non-linearities regarding current and temperature », *J Power Sources*, vol. 516, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230617.
- [19] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcerette, and C. Delacourt, « Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery », *J Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2961–2968, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.105.
- [20] N. Damay, C. Forgez, M.-P. Bichat, and G. Friedrich, « A method for the fast estimation of a battery entropy-variation high-resolution curve-Application on a commercial LiFePO₄/graphite cell A method for the fast estimation of a battery entropy-variation high-resolution curve-Application on a commercial LiFeP », Elsevier, 2016. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02007386>
- [21] Z. Y. Jiang, H. B. Li, Z. G. Qu, and J. F. Zhang, « Recent progress in lithium-ion battery thermal management for a wide range of temperature and abuse conditions », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 15. Elsevier Ltd, pp. 9428–9459, Feb. 19, 2022. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.008.
- C. Vidal, O. Gross, R. Gu, P. Kollmeyer, and A. Emadi, « XEV Li-Ion Battery Low-Temperature Effects-Review », *IEEE Trans Veh Technol*, vol. 68, no. 5, pp. 4560–4572, May 2019, doi: 10.1109/TVT.2019.2906487.