

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou-Bakr Belkaid Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Physique

Unité de Recherche de Matériaux et des Énergies
Renouvelables - URMER



MÉMOIRE Master EN PHYSIQUE

OPTION

Matériaux, Système et Energie Renouvelable

Présenté par

BELAOUI Meymoun

THÈME

MODÉLISATION ELECTROCHIMIQUE ET THERMIQUE D'UNE
BATTERIE LITHIUM ION

Soutenu le : 21 JUIN 2015

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------|-------------------------------------|---|
| Président | <i>Mr. BENYOUCEF Boumediene</i> | <i>Professeur Université de Tlemcen</i> |
| Encadreur | <i>Mr. CHABANE SARI Nasr-Eddine</i> | <i>Professeur Université de Tlemcen</i> |
| Co-encadreur | <i>Mr. CHIALI Anisse</i> | <i>Maître de Conférences «B» EPST-Tlemcen</i> |
| Examineurs | <i>Mr. BENOUAZ Tayeb</i> | <i>Professeur Université de Tlemcen</i> |

Année Universitaire 2014–2015

Remerciement

Un grand merci à Professeur TABTI Boufeldja, ancien doyen de la faculté des sciences, pour m'avoir donné la chance de continuer mes études universitaires.

Un énorme merci à Professeur CHABANE SARI Nasr-Eddine de m'avoir mis sous ses ailes pour réussir mes deux années de Master et réaliser le mémoire de fin d'étude. « Un grand Homme » à qui j'exprime ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et son œil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

J'exprime ma reconnaissance particulière au Monsieur CHIALI Anisse, qui a suivi l'évolution de mon travail avec un grand intérêt. Je le remercie vivement pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée, pour sa patience et son encouragement soutenu pour que puisse finir ce mémoire dans les meilleures conditions.

J'adresse mes respectueux remerciements au Professeur BENYOUCEF Boumediene d'avoir accepté d'être président de jury de ce mémoire.

Je suis très honoré que Professeur BENOUAZ Tayeb ait accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à mes Professeurs du master « Matériaux, Système et Energies renouvelables » pour m'avoir permis de partager leurs grandes connaissances scientifiques.

Merci à toutes les personnes que j'ai rencontré et qui m'ont aidé à travers cette expérience enrichissante.

Merci à mes collègues de Master énergie renouvelable et matériaux promotion 2013 - 2015 pour leur bonne compagnie durant les études.

Un grand et dernier merci à toute ma famille et mes amis qui m'entourent. Merci pour tous ces bons moments avec vous qui, je l'espère, seront encore nombreux.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 7 |
| Chapitre I : Généralités sur les Batteries Lithium ion..... | 9 |
| 1 Les technologies de stockage électrochimique | 9 |
| 2 Les accumulateurs à base de Lithium | 9 |
| 2.1 L'accumulateur lithium Métal | 9 |
| 2.2 Les accumulateurs lithium ion..... | 11 |
| 2.3 Historique de la batterie lithium ion | 11 |
| 2.4 Critères de sélection pour la batterie lithium ion..... | 12 |
| 2.5 Les fabricants de batteries lithium-ion | 13 |
| 2.6 Les fabricants de matières et composants..... | 14 |
| 2.7 Les minerais de base Lithium | 14 |
| 2.7.1 Le lithium..... | 14 |
| 2.7.2 Graphite naturel | 14 |
| 3 La fabrication d'une batterie lithium-ion..... | 15 |
| 4 La composition d'une batterie lithium-ion..... | 15 |
| 5 Les composants d'une cellule | 16 |
| 5.1 Matériau actif de l'électrode positive | 17 |
| 5.1.1 Les oxydes lamellaires..... | 17 |
| 5.1.2 Les phosphates de structure olivine | 18 |
| 5.1.3 Spinelles..... | 19 |
| 5.2 Matériau actif de l'électrode négative | 21 |
| 5.2.1 Le graphite | 21 |
| 5.2.2 Le Hard carbone..... | 21 |
| 5.2.3 Le Soft carbone | 21 |
| 5.2.4 Les électrodes à base de lithium-titanate (LTO)..... | 22 |
| 5.3 Autre matières dans les électrodes..... | 22 |
| 5.3.1 Les additifs conducteurs | 22 |
| 5.3.2 Le solvant NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone)..... | 23 |

| | | |
|--|---|----|
| 5.3.3 | Le liant | 23 |
| 5.4 | Electrolyte..... | 24 |
| 5.5 | Séparateur | 24 |
| 5.6 | Feuillard collecteur de courant | 24 |
| 5.7 | Les Cellules de la batterie Li-ion..... | 25 |
| 5.7.1 | Cellule en enveloppe souple | 25 |
| 5.7.2 | Cellules prismatiques rigide..... | 25 |
| 5.7.3 | Cellules cylindriques..... | 26 |
| 5.8 | Autres composants d'une batterie lithium-ion..... | 26 |
| 5.8.1 | Modules | 26 |
| 5.8.2 | Système de gestion de la batterie (BMS)..... | 26 |
| 5.9 | Le système de protection des cellules..... | 27 |
| 5.9.1 | Thermique et connectique..... | 27 |
| 5.9.2 | Bac batterie | 28 |
| 6 | Application de la technologie lithium-ion | 28 |
| 6.1 | Secteur de l'électronique | 28 |
| 6.2 | Secteur médical..... | 28 |
| 6.3 | Secteur du transport | 28 |
| 7 | Conclusion | 29 |
| 8 | Bibliographie..... | 29 |
| Chapitre II : Etude Electrochimique-Thermique de la batterie Li-ion..... | | 34 |
| 1 | Réactions chimiques principales..... | 34 |
| 2 | Principaux phénomènes électrochimiques | 35 |
| 2.1 | Phénomènes statiques | 35 |
| 2.1.1 | Potentiel chimique et électrochimique..... | 35 |
| 2.1.2 | Relation de Nernst | 36 |
| 2.1.3 | Potentiel électrique d'électrode | 37 |
| 2.1.4 | Résistance interne | 37 |
| 2.2 | Phénomènes dynamiques..... | 38 |
| 2.2.1 | Le transfert de charge | 38 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.2.2 | La capacité de double couche | 39 |
| 2.2.3 | Le transfert de masse | 41 |
| 3 | Rôle de la température dans les systèmes électrochimiques..... | 44 |
| 4 | Description mathématique des sources de chaleur | 45 |
| 4.1 | Bilan d'énergie | 45 |
| 4.2 | Sources de chaleur du point de vue de la thermodynamique..... | 46 |
| 5 | Paramètres influençant les deux sources de génération de chaleur principales..... | 47 |
| 5.1 | Résistance interne de l'accumulateur Li-ion | 47 |
| 5.2 | Dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température | 48 |
| 5.3 | Influence de différents paramètres sur les deux sources de chaleur..... | 48 |
| 5.3.1 | Effet de la sollicitation | 48 |
| 5.3.2 | Effet de l'état de charge (SOC) / profondeur de décharge (DOD) | 49 |
| 5.3.3 | Effet de la température..... | 49 |
| 5.3.4 | Effet du couple électrochimique | 49 |
| 5.4 | Effets de la température sur l'accumulateur Li-ion | 49 |
| 5.4.1 | Emballement thermique | 50 |
| 6 | Conclusion | 50 |
| 7 | Bibliographie..... | 51 |
| Chapitre III : Modélisation d'accumulateurs Li-ion..... | | 54 |
| 1 | Etats de l'art : Modélisation de la batterie Lithium ion | 54 |
| 1.1 | Modèles de couplage électrochimie-thermique | 55 |
| 1.2 | Modèles thermiques l'accumulateur type Sony US 18650 | 55 |
| 1.3 | Modèles thermiques et aspects géométriques..... | 55 |
| 1.4 | Modules et batteries complètes, modélisation et gestion thermique | 56 |
| 2 | Modélisation d'une batterie lithium ion par COMSOL | 56 |
| 2.1 | Le logiciel COMSOL | 56 |
| 2.2 | Principe d'utilisation | 57 |
| 3 | Modèle 1 Dimension d'une batterie Lithium ion..... | 58 |
| 3.1 | Description du modèle..... | 58 |
| 3.1.1 | Définition du Modèle..... | 59 |
| 3.2 | Conditions aux limites | 60 |

| | | |
|---|---|----|
| 3.3 | Propriétés des matériaux..... | 60 |
| 3.4 | Courbes de décharge..... | 61 |
| 3.5 | Décharge et de charge CYCLE | 62 |
| 4 | Modélisation thermique d'une batterie Li-ion cylindrique en 2D..... | 63 |
| 4.1 | Introduction | 63 |
| 4.2 | Modèle Définition..... | 64 |
| 4.2.1 | Modèle de batterie | 64 |
| 4.2.2 | Le Modèle thermique..... | 64 |
| 5 | Conclusion | 66 |
| 6 | Bibliographie..... | 66 |
| Chapitre IV : Résultats de la modélisation et Discussions | | 68 |
| 1 | Introduction..... | 68 |
| 2 | Les Modèles étudiés..... | 68 |
| 2.1 | Modèles avec changement des dimensions : | 69 |
| 2.1.1 | Modèle 1 | 69 |
| 2.1.2 | Modèle 2 | 70 |
| 2.1.3 | Modèle 3 | 70 |
| 2.1.4 | Modèle 4 | 71 |
| 2.2 | Modèle en changeant le matériau de l'électrode | 73 |
| 3 | Discussions des résultats des modèles | 74 |
| 3.1 | Le potentiel des modèles étudiés | 74 |
| 3.2 | Le comportement thermique..... | 75 |
| 4 | Conclusion | 79 |
| 5 | Bibliographie..... | 79 |
| Conclusion Générale | | 80 |

Introduction générale

Aujourd'hui et pour les années à venir, le stockage de l'énergie électrique par l'utilisation des batteries lithium ion est en plein développement, à cause de la demande croissante pour les appareils électriques mobiles comme les téléphones portables ou les outils de bricolages, ainsi que les voitures soit électrique ou hybride.

Le marché des batteries lithium ion a connu une croissance rapide dès l'apparition du premier produit commercial par Sony Corporation en 1991.

Actuellement, les batteries Li-Ion sont commercialisées par plusieurs sociétés dans le monde et largement utilisées dans des applications électroniques grand public telles que les ordinateurs portables, les appareils photo numériques et téléphones portables.

Les applications pour les batteries Li-Ion ont récemment été élargies pour inclure les véhicules électriques ou hybrides électriques par les constructeurs automobiles ainsi que des missions de l'aérospatiale menées par la NASA.

Comparée à d'autres systèmes de batterie, la batterie Li-Ion offre de nombreux avantages tels que la légèreté, la haute densité d'énergie et la facilité de fabrication, elles ont aussi une excellente densité d'énergie, ne possèdent pas d'effet mémoire et ont une durée de vie importante.

Le comportement électrochimique de l'accumulateur est à l'origine des deux principales sources de chaleur auxquelles il est soumis. L'effet Joule, dit irréversible, est issu du caractère électrique de la batterie, tandis que la chaleur réversible provient des réactions chimiques au niveau des électrodes.

L'optimisation d'un modèle de la batterie Li-Ion pour une application donnée implique nécessairement l'économie d'une grande quantité de temps et d'effort expérimental, donc un gain considérable de temps et d'argent ainsi avoir une bonne batterie.

Introduction générale

Le modèle est basé sur une étude des deux phénomènes liés à la batterie soit électrochimique et thermique pendant un cycle de charge et de décharge.

Ce mémoire comprend quatre chapitres ; le premier chapitre résume les généralités sur la batterie lithium ion selon un examen bibliographique détaillé.

Le deuxième chapitre présente l'étude des phénomènes (électrochimique et thermique).

Le troisième chapitre comprend la modélisation de la batterie Li-Ion sur le logiciel COMSOL multiphasique.

Le quatrième chapitre présente finalement les résultats obtenus par les différents modèles étudiés pendant un cycle (charge / décharge).

Chapitre I : Généralités sur les Batteries Lithium ion

1 Les technologies de stockage électrochimique

Comme le stockage électrochimique ne date pas d'hier, il en existe plusieurs technologies appropriées; ces technologies sont différenciées soit en fonction de l'élément porteur de charge ou par les matériaux constituant les électrodes utilisées. Les différents types de batteries qui sont commercialisées actuellement sont présentés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Les différentes technologies de stockage électrochimique suivant les composés chimiques [1]

| | Porteur de charge | Electrode positive | Electrode négative |
|------------------------------|--|---|----------------------------------|
| Plomb-acide | H ₂ SO ₄ | PbO ₂ | Pb |
| Nickel-métal hydrure | Base (KOH) | Ni(OH) ₂ | M (Composé intermétallique) |
| Nickel-zinc | Base | Ni(OH) ₂ | Zn |
| Lithium-ion | Sel de lithium | Composé d'insertion | Composé d'insertion |
| Lithium-métal | Sel de lithium | Composé d'insertion | Li |
| Batteries à flux au vanadium | H ₂ SO ₄ | (VO ₂) ⁺ /(VO) ²⁺ | V ³⁺ /V ²⁺ |
| Nickel Cadmium | Base (KOH) | Ni(OH) ₂ | Cadmium |
| Supercondensateur | KOH, H ₂ SO ₄ , TEABF ₄ , TEMA, SBP ... | Charbon actif | Charbon actif |

2 Les accumulateurs à base de Lithium

Les premières batteries au lithium prennent leur origine dans les années 1960. L'idée d'utiliser le lithium repose essentiellement sur la faible masse volumique de ce métal, qui en fait un candidat de choix pour augmenter les densités massiques de stockage.

2.1 L'accumulateur lithium Métal

Les premières batteries au lithium sont apparues sous la forme de batterie lithium métal. Cette désignation implique que l'électrode négative (le lithium est un réducteur) est constituée de lithium sous forme métallique, un électrolyte non aqueux, et une électrode positive capable de capter et restituer des ions lithium (Li⁺) (Fig. 1.1). Chacun de ces matériaux est monté sur des collecteurs de courant afin d'acheminer les charges jusqu'aux bornes de l'accumulateur [2].

Les matériaux susceptibles de former l'électrode positive sont nombreux. On peut citer les plus courants parmi lesquels : V₆O₁₃, LiV₃O₈, LiCoO₂, TiS₂.

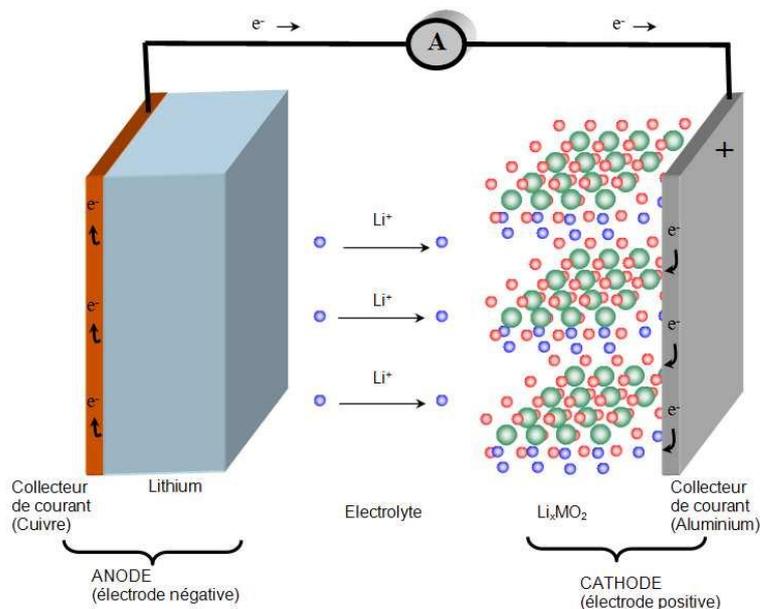


Figure 1.1 STRUCTURE d'accumulateur lithium métal [2]

Ces batteries lithium métal souffrent cependant de deux principaux problèmes :

- La formation d'une couche de passivation

Le lithium réagit avec l'électrolyte, formant une couche de sel de lithium à la surface du métal. Cette couche isolante empêche les échanges ultérieurs de charges. Une des solutions envisagées est l'utilisation d'un électrolyte moins réactif avec le lithium (un électrolyte polymère solide).

- La formation de dendrites

Les électrodes de lithium sont sujettes à l'apparition de dendrites à leur surface. Ces dendrites hérissent la surface de l'électrode de lithium, et leur croissance tend à provoquer des court-circuits entre les électrodes. À l'issue d'un court-circuit local provoqué par une dendrite, celle-ci fait généralement office de fusible et s'autodétruit, ce qui n'a pas de conséquence importante sur l'intégrité et les performances de la cellule. En revanche, la répétition de ces micros court-circuits contribue à une autodécharge de la cellule. Dans des cas extrêmes, l'échauffement local dû à un court-circuit peut engendrer un emballement thermique de la cellule si les conditions défavorables sont réunies (diminution de la stabilité thermique de la cellule en raison du vieillissement, cellule portée à une température élevée liée à l'application).

2.2 Les accumulateurs lithium ion

Pour pallier les problèmes rencontrés dans les accumulateurs lithium métal, la solution radicale d'abandonner le lithium sous forme métallique au niveau de l'anode a été adoptée au profit d'un composé d'insertion dont le potentiel standard s'approche le plus de celui du lithium afin de ne pas réduire les différences de potentiel entre électrodes. Le graphite apparaît donc comme le meilleur candidat pour ce rôle. En effet, les propriétés d'insertion du carbone ont été démontrées, jusqu'à 1 ion lithium pour 6 atomes de carbone (LiC_6). De plus, pour un couple donné, le potentiel standard de LiC_6 diffère de seulement 0.02V par rapport au potentiel standard du lithium. Les premiers essais n'ont cependant pas été convaincants en raison d'une réversibilité médiocre et d'une durée de vie très courte [2].

2.3 Historique de la batterie lithium ion

En 1991, la firme japonaise SONY a commercialisé un accumulateur Li ion capable de tenir 1000 cycles. Le problème de l'exfoliation a été résolu en utilisant des carbones amorphes ou coke, dont l'absence de plans empêche toute intrusion des solvants responsables de la dégradation du graphite. Il est également apparu, que la durée de vie a été améliorée par la formation lors du tout premier cycle, d'une couche de passivation (appelée SEI : Solid Electrolyte Interphase) à la surface du carbone lithié. Cette couche de passivation empêche la dégradation ultérieure de l'électrolyte, mais reste un bon conducteur ionique. C'est cette couche qui assure la viabilité de la technologie lithium ion [2].

La figure 1.2 représente la structure d'une cellule Li ion. Le choix du matériau du composé d'insertion au niveau de l'électrode positive, déterminera le niveau de tension de la cellule.

Bien qu'il n'y ait pas de frontière, on distingue, pour la cathode, les matériaux dits "basse tension" des matériaux "haute tension".

La table 1.2 recense une partie des matériaux les plus couramment utilisés pour constituer l'électrode positive.

Dès lors que la mise en œuvre de l'accumulateur se tourne vers des applications de puissance, le choix du matériau d'insertion "haute tension" pour la cathode est privilégié. Les matériaux les plus utilisés sont des oxydes de cobalt (LiCoO_2) ou de manganèse (LiMn_2O_4).

Chapitre I : Généralité sur les Batterie Lithium ion

Le LiCoO_2 présente les meilleures performances techniques puisqu'il bénéficie d'une tension relativement élevée (entre 3 et 4,5V) et d'une capacité spécifique relativement importante 180 mAh/g. Ce matériau souffre cependant de deux inconvénients majeurs que sont sa toxicité et le coût de cobalt, incompatibles avec des stratégies de production de masse [2].

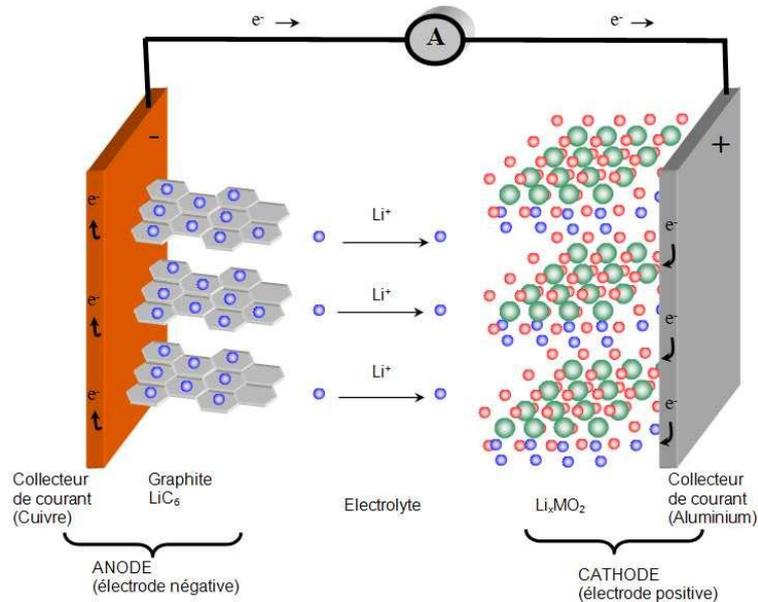


Figure1.2 STRUCTURE d'accumulateur lithium ion [2].

2.4 Critères de sélection pour la batterie lithium ion

Pour choisir la meilleure batterie, elle doit répondre aux besoins de puissance, énergie, durée de vie, coût, sûreté, poids et volume.

Le critère de performance le plus utilisé pour décrire les batteries est l'énergie rapportée à la masse du système. Elle est exprimée en kWh.kg. En plus de cet indicateur, les notions de coût, de durée de vie et d'impact environnemental sont aussi importantes. Le diagramme de Ragone (Figure1.3) permet de faire une sélection des technologies, en utilisant les indicateurs d'énergie et de puissance rapportés à la masse du système [1].

Ainsi une forte énergie doit être assurée pour les machines électriques qui demandent une autonomie suffisante et une légèreté exigée. Ces appareils ne peuvent utiliser que des batteries au lithium-ion plus denses que les autres batteries de stockage électrochimique [1].

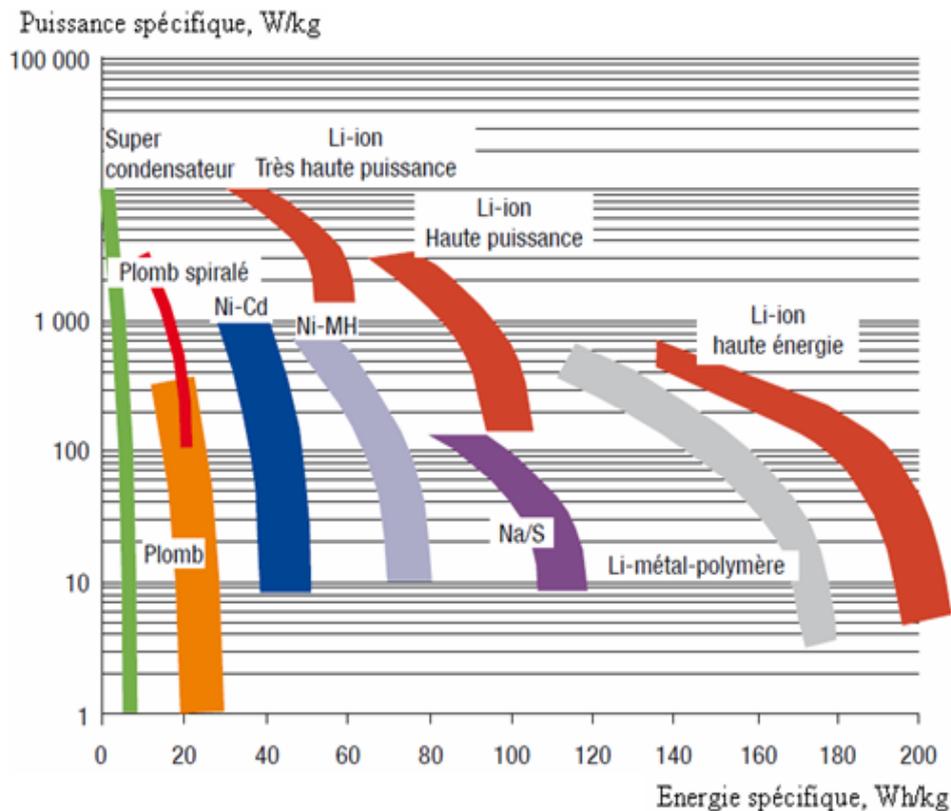


Figure 1.3 : Diagramme de classification des technologies de stockages [3].

La Figure 1.3 présente le classement des batteries selon la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique.

Devant ces avantages en puissance et en énergie, et avec le fort potentiel d'amélioration qu'elles possèdent, les batteries lithium-ion sont maintenant choisies dans de nombreux domaines de l'industrie comme les constructeurs automobiles pour équiper leurs véhicules hybrides et électriques ou les géants de l'électronique pour l'alimentation des mobiles ou des ordinateurs portables .

2.5 Les fabricants de batteries lithium-ion

Les fabricants des batteries lithium-ion évoluent très rapidement. Ainsi en 2013, le cabinet d'analyse Navigant Research a classé LG Chem, JohnsonControls Inc (qui avait une co-entreprise avec Saft jusqu'en 2011) et AESC (co-entreprise Nissan et Nec) comme leaders des ventes de batteries lithium-ion pour les véhicules électriques[4].

En 2014, deux analystes du P3 Group ont suggéré que LG Chem, Samsung et Sanyo/Panasonic étaient les leaders de la course, avec une large avance sur le reste de la concurrence pour les cellules automobiles [5]. Si ce fait peut-être contesté, il est en tout cas

clair que les fabricants Japonais et Coréens dominent le marché. On peut ainsi citer les japonais Hitachi, GS Yuasa, Toshiba et le Coréen SK Innovation, comme autres gros acteurs du marché des batteries lithium-ion pour l'automobile.

2.6 Les fabricants de matières et composants

Sur le marché des fournisseurs de matières et composants pour batteries, la situation évolue là encore très rapidement. Devant le potentiel de ce marché, de nouveaux arrivants essaient de rentrer dans la course, notamment les gros groupes internationaux de chimie [6].

Les matières des batteries lithium-ion sont principalement produites là où se trouvent les fournisseurs de batteries : en Asie. On observe ainsi des chimistes européens choisir de s'installer dans ces pays, afin de réussir sur ce marché [5]. Les matériaux actifs les plus répandus sont : pour la cathode positive, un oxyde de métal de transition lithié (nickel, manganèse, cobalt ou un mélange de ces métaux), et pour la négative, du graphite.

2.7 Les minerais de base Lithium

2.7.1 *Le lithium*

Le lithium est évidemment le minerai qui interpelle lorsque l'on parle de batteries lithium-ion. Pourtant, si des craintes ont été émises au début quant à la disponibilité du Lithium, largement relayées dans les médias [7], celles-ci se sont estompées devant les larges réserves de lithium de la planète [8]. De plus ces réserves sont bien réparties.

Ainsi les trois pays plus gros producteurs en 2013 sont : le Chili (13,5 MT), l'Australie (13 MT) et la Chine (4 MT) [9].

2.7.2 *Graphite naturel*

Le graphite naturel est un élément hautement stratégique des batteries lithium-ion. Il a été classé comme matière première critique par l'union européenne puisque :

- la rareté du minerai, son utilisation dans la fabrication des produits liés aux nouvelles technologies,
- la grande difficulté à mettre en œuvre des substitutions, et la grande concentration des sources de production [10].

- Dans le cas du graphite naturel, l'aspect stratégique de la matière, ainsi que la prédominance chinoise sur ce marché, qui représente 77% de la production en 2014, sont les principaux facteurs d'inquiétudes [11].

3 La fabrication d'une batterie lithium-ion

La fabrication des batteries lithium-ion est complexe, à cause de l'existence de multiples composants comme les cellules, les modules, les éléments de structure, les câblages, l'électronique de contrôle ainsi que le système de refroidissement.

L'exemple suivant présente les composants d'une batterie lithium ion pour automobile. Celle de la Chevrolet Volt, est donnée sur la Figure 1.4 ci-dessous.

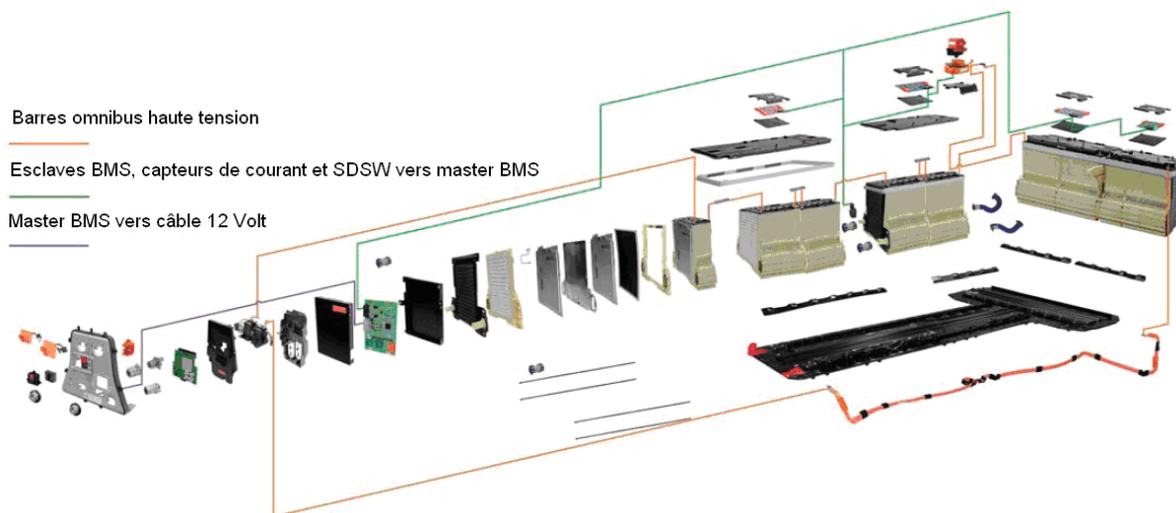


Figure 1.4 : les composantes de la batterie lithium ion de la Chevrolet volt [13].

4 La composition d'une batterie lithium-ion

Les batteries servent à stocker l'énergie et se différencient selon la taille et la masse. Selon le type d'application visé, la conception des batteries sera différente.

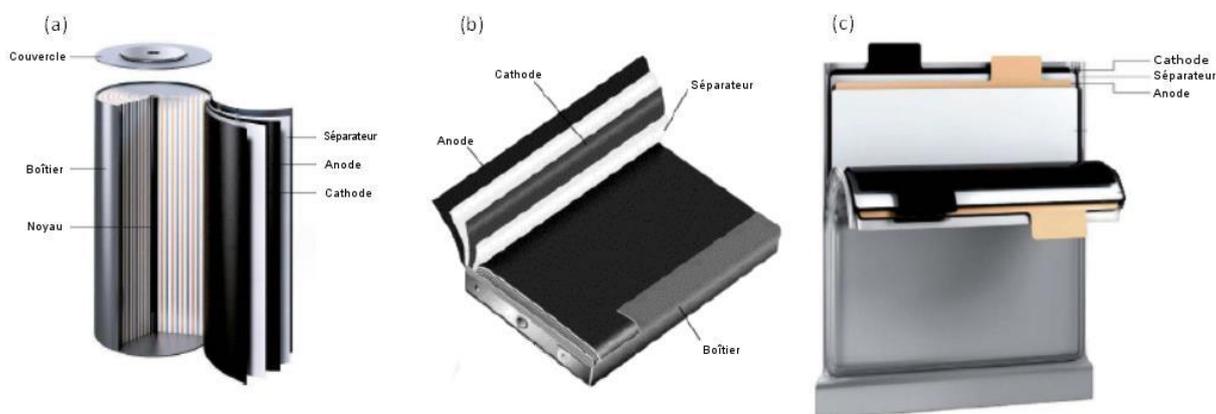
On désigne ainsi une batterie d'énergie lorsque la densité d'énergie est privilégiée comme c'est le cas pour le véhicule électrique, où ce critère est principal. La batterie est donc conçue pour stocker un maximum d'énergie dans un assemblage minimum.

On parle de batterie de puissance pour le véhicule hybride, car c'est la densité de puissance qui est nécessaire. Le dimensionnement de la cellule est fait pour mettre un maximum de puissance dans un encombrement minimum.

Chapitre I : Généralité sur les Batterie Lithium ion

Ce choix des critères de la batterie engendre de fortes disparités de propriétés des batteries lithium-ion, et évidemment de coût. En plus de cette diversité de typage, la taille, la forme et la capacité des cellules varient en fonction des applications et des fabricants. Une des principales différences porte ainsi sur le contenant de la cellule. Il existe ainsi trois familles de contenants pour les cellules actuelles[14], schématisées sur la Figure 1.4:

Les boîtiers cylindriques, format historique des cellules, les boîtiers prismatiques rigides et les enveloppes souples (ou « pouch »). Le format en enveloppe souple (ou « pouch cell ») est utilisé notamment par nombreux constructeurs d'automobile comme Renault, Ford(EV), General Motors [15], ou Nissan [16]. Le format prismatique rigide est utilisé par Volkswagen et BMW [17]. Le format cylindrique est utilisé par Tesla [18].



(a) cylindrique. (b) prismatique en emballage rigide. (c) prismatique en emballage souple

Figure 1.4 : Les trois formats de cellules lithium ion [19]

5 Les composants d'une cellule

Les principaux composants d'une cellule de batterie lithium-ion sont :

- les matériaux actifs et les collecteurs de courant qui servent à fabriquer les électrodes.
- le séparateur qui sert d'isolant électronique et qui entre dans la composition du faisceau d'électrodes.
- les clinquants de sortie du courant.
- l'électrolyte qui sert aux transports de charge.
- et enfin l'enveloppe de la cellule.

La Figure 1.5 représentés les différents composants d'une batterie lithium ion:

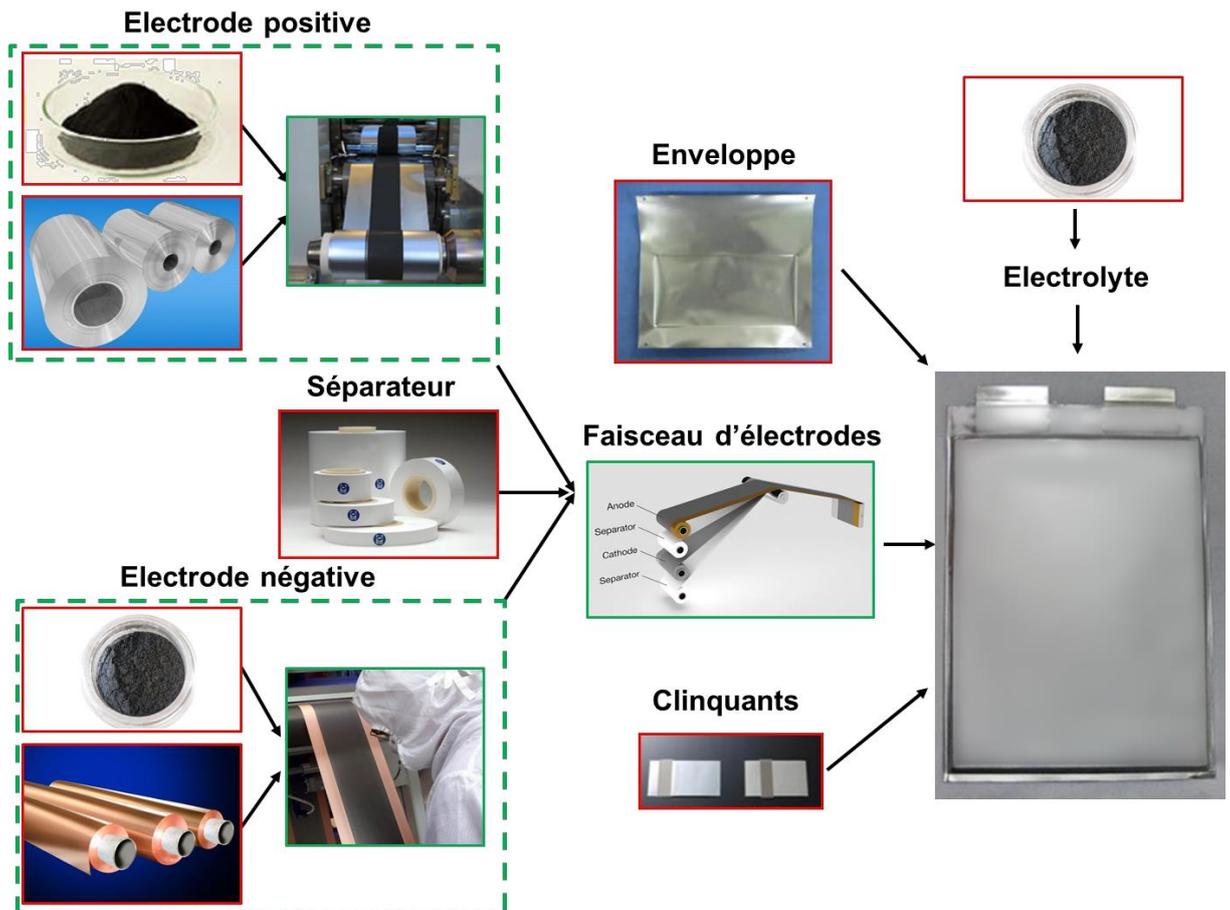


Figure 1.5 : fabrication des composants d'une batterie Lithium ion [1]

Les matériaux actifs se répartissent en deux catégories, les matériaux pour l'électrode positive et ceux pour l'électrode négative.

Dans le cas d'une cellule prismatique « stackée », le motif de base est celui de la Figure 1.4 répété plusieurs fois en fonction des besoins en énergie.

5.1 Matériau actif de l'électrode positive

L'électrode positive de la batterie lithium-ion est fabriquée par l'utilisation des nombreux matériaux.

5.1.1 Les oxydes lamellaires

La structure des oxydes lamellaires c'est l'alternance dans un environnement oxygéné de couches contenant les ions lithium et de couches contenant les ions de métaux de transition (Co, Ni, Mn...).

Les matériaux les plus utilisés actuellement dans cette catégorie sont :

➤ Le NCA ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$)

Qui est un oxyde lamellaire ayant de bonnes densités d'énergie et de puissance et une très bonne capacité spécifique (200 mAh/g) donc de bonnes caractéristiques de vieillissement ; Mais il a une mauvaise sécurité intrinsèque d'où l'ajout d'une proportion d'aluminium inactif électrochimiquement afin d'améliorer le comportement en sécurité.

➤ Le NMC ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$)

Qui est un oxyde lamellaire présentant un bon rapport prix et densité d'énergie (180mAh/g). Les proportions des métaux de transition peuvent varier afin d'optimiser les propriétés du matériau.

- Une proportion faible de cobalt permet de diminuer les coûts, mais rend la structure moins stable.
- Une proportion élevée de nickel augmente la capacité, mais diminue la sûreté.
- une proportion levée de manganèse abaisse le coût et augmente la sûreté.

➤ Le LCO (LiCoO_2)

Il possède de très bonnes performances (160 mAh/g), mais il peut être instable, et son coût reste très élevé à cause de la valeur chère du cobalt. Néanmoins, il reste aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans les batteries lithium-ion pour l'électronique portable grand public

5.1.2 Les phosphates de structure olivine

Les composés de structure olivine possèdent un métal de transition (Ni, Mn, Fe...) dans leur structure. Le seul composé de ce genre à être commercialement utilisé est le phosphate de fer LiFePO_4 (LFP). Il s'agit d'un matériau avec un prix relativement faible au kilogramme, une très bonne sécurité intrinsèque et une bonne tenue en cyclage. Il possède un plateau de tension en décharge sur la quasi-totalité de la gamme d'état de charge, ce qui lui donne une puissance stable au cours d'un cycle (Figure 1.6). Ce matériau a de plus un impact environnemental réduit de par son utilisation de ressources abondantes. Son énergie spécifique est par contre faible à cause d'un potentiel relativement bas face au lithium.

Ce matériau, cristallographiquement très stable, a donc une meilleure tenue au vieillissement et son plateau de tension en décharge lui procure une puissance utile constante.

Il est également très sûr (chimiquement et thermiquement) et s'emballer beaucoup plus difficilement qu'un oxyde lamellaire. La synthèse du matériau reste cependant relativement complexe, d'autant plus que la pureté du matériau est très importante pour les performances délivrées. Son plateau de potentiel étant relativement bas (3,45 V vs Li^+/Li) la densité d'énergie est moindre qu'avec un matériau lamellaire (170 mAh/g et 580 Wh/kg.[20]

5.1.3 Spinelles

Le LMO (LiMn_2O_4) est l'un des matériaux les plus matures. Il est, en effet, étudié depuis de nombreuses années, en particulier au Japon. C'est un composé qui est aussi très stable, avec un coût de fabrication très faible. Sa structure spinelle ne lui confère malheureusement pas une capacité massique (120 mAh/g) et une densité d'énergie (380 Wh/kg) importantes. Sa tension moyenne est élevée (3,8V vs Li^+/Li) ce qui permet de concevoir plus facilement des packs batteries de forte puissance. Le manganèse de sa structure peut, néanmoins, se dissoudre facilement (en particulier à haute température et à l'état déchargé) et ainsi la durée de vie de ce composé est généralement très moyenne.

Malgré ces défauts, ce composé est aujourd'hui utilisé dans des véhicules comme la Peugeot, la Nissan Leaf et la Chevrolet Volt (parfois, en mélange avec du NMC pour profiter des avantages des deux matériaux). [20]

Tous ces composés existent aujourd'hui commercialement, car aucun ne se démarque des autres dans tous les domaines. La Figure 1.6 montre la tension face au lithium de ces matériaux en fonction de la capacité. Le Tableau 1.2 récapitule les caractéristiques de chaque matériau. Les valeurs données sont des ordres de grandeur, le nom correspondant à un nom générique sous lequel de nombreuses variantes existent.

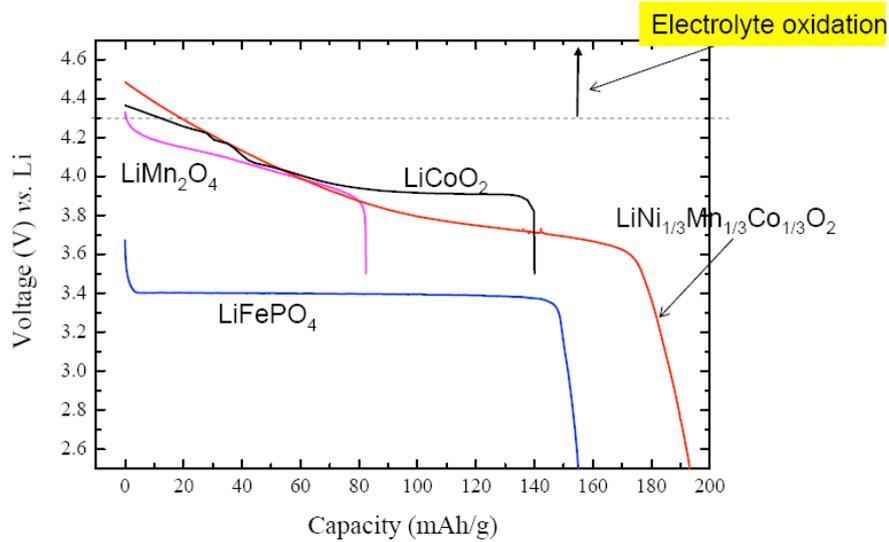


Figure 1.6 : Tension en fonction de la capacité [21]

La figure 1.7 résume la structure des trois familles de la batterie Li-ion.

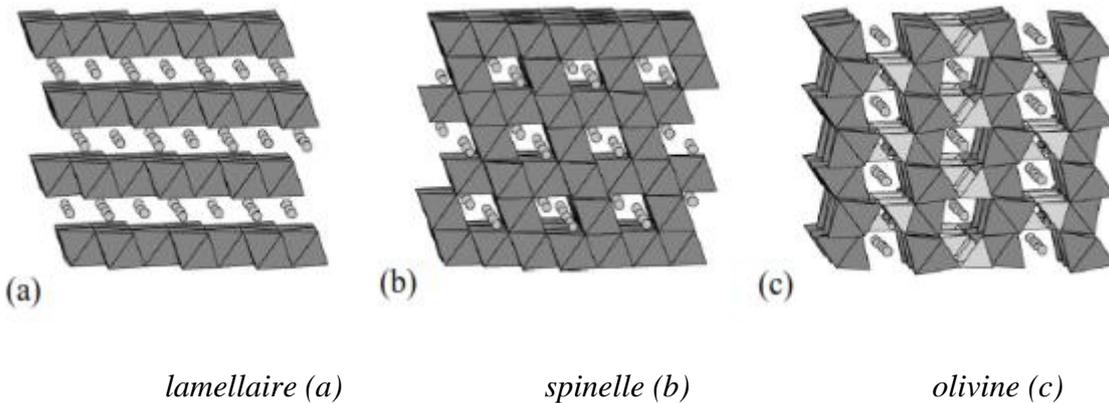


Figure 1.7 : Illustration des 3 types de structure cristallographique

Tableau 1.1 : Récapitulatif des propriétés des principaux matériaux d'électrode positive

| | NMC 333 | NMC 622 | NCA | LFP | LMO |
|--|---------|---------|-----|------|-----|
| Capacité réversible spécifique mAh.g ⁻¹ | 150 | 170 | 160 | 150 | 100 |
| Densité g.cm ⁻³ | 4,7 | 4,5 | 4,8 | 3,5 | 4,2 |
| Tension nom V (approx. vs Gr) | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,3 | 3,9 |
| Sûreté | ++ | + | 0 | +++ | ++ |
| Durabilité | ++ | + | +++ | ++++ | 0 |

D'un point de vue puissance, il est complexe de classer les matériaux les uns par rapport aux autres. En effet, si intrinsèquement le matériau joue un rôle, il y a aussi un ensemble de

paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour améliorer la performance en puissance (taille des particules, enduction, forme). Dès lors, il faut se placer dans les mêmes conditions pour en tirer des conclusions correctes.

5.2 Matériau actif de l'électrode négative

L'électrode négative est fabriquée généralement à partir du carbone comme matériau de base. En fonction du taux de cristallinité du carbone de l'électrode négative, on distingue trois familles :

5.2.1 *Le graphite*

Est l'un des allotropes naturel du carbone. Il est utilisé dans de nombreuses industries, contrairement aux matériaux pour l'électrode positive, dont les applications sont uniquement dans les batteries lithium-ion. La structure cristalline consiste en un empilement de couches de graphènes. Le matériau est anisotrope. Il existe une multitude de grades de graphites (pureté, longueur des cristaux) avec des propriétés qui peuvent être fortement différentes et des prix qui varient tout autant.

Les graphites sont classés en fonction de la méthode de production utilisée :

- Le graphite naturel est un minerai que l'on trouve dans la nature. C'est un carbone « graphénique », quel que soit son taux de cristallinité.
- Le graphite artificiel ou synthétique est un carbone graphénique qui a été obtenu par graphitisation d'une source de carbone non-graphénique [22],[23], [24].

5.2.2 *Le Hard carbone*

Est un carbone très peu structuré (non cristallin). Les couches de graphène ne sont pas proprement empilées (nombreuses distorsions de la structure Tableau 1.4)[25].

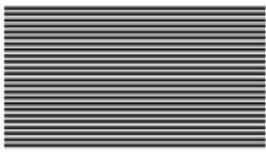
5.2.3 *Le Soft carbone*

Est un matériau dont l'organisation structurale est à mi -chemin entre celle d'un hard carbone et d'un graphite. Les couches de graphène sont proprement empilées, mais sur des distances plus faibles que le graphite (Tableau 1.4). [24], [25].

Le Tableau 1.4 offre un récapitulatif des caractéristiques de ces familles de carbones.

Chapitre I : Généralité sur les Batterie Lithium ion

Tableau 1.4 : Points forts et faibles du graphite, du hard carbone et du soft carbone

| | Hard Carbone | Soft Carbone | Graphite |
|---------------------------------|---|--|---|
| Cristallinité | Faible | Moyenne | Elevée |
| Organisation schématique |  |  |  |
| Avantages | -Stabilité vis-à-vis de l'électrolyte (durabilité) -Puissance | Neutre | -Bon rendement -Forte densité d'énergie |
| Inconvénients | -Faible rendement -Faible densité d'énergie -Coût élevé | Neutre | -Stabilité vis-à-vis de l'électrolyte (durabilité) --Puissance |

5.2.4 Les électrodes à base de lithium-titanate (LTO)

LTO offrent une alternative intéressante au graphite. Le potentiel face au lithium plus élevé de l'électrode (1,55 V vs Li⁺/Li) réduit considérablement la formation de la couche d'interface dite SEI (Solid Electrolyte Interphase). La capacité théorique du matériau est de 175mAh.g⁻¹. L'impédance de ce type de cellule est considérablement réduite et la formation de lithium métallique à l'électrode négative en charge est quasiment inexistante. Toutefois, ce type d'électrode est peu adapté à des applications à fortes énergies, à cause de la réduction à 1,5 V de la tension nominale de l'accumulateur.

5.3 Autre matières dans les électrodes

En plus des matériaux actifs, des matières sont utilisées dans les électrodes ou bien au cours de la fabrication de celles-ci. Il s'agit de produits tels que les liants, qui assurent une bonne tenue mécanique entre les particules de l'électrode, les agents conducteurs, qui assurent une bonne circulation du courant du collecteur de courant vers les particules de du matériau actif et le solvant utilisé pour la formulation des encres enduites sur le collecteur de courant, et qui sont évaporés au cours de la fabrication.

5.3.1 Les additifs conducteurs

Varié selon les fabricants. La matière fréquemment utilisée est le noir de carbone. La taille de ces particules est comprise entre 5 et 100 nm. Ce noir de carbone caractérisé par une structure constituée de gros empilements de particules de 35 à 70 nm de diamètre. Ces

Chapitre I : Généralité sur les Batterie Lithium ion

propriétés donnent à cette matière une conductivité électrique élevée ainsi qu'une bonne capacité à absorber l'électrolyte [25], [26].

5.3.2 Le solvant NMP (*N*-méthyl-2-pyrrolidone)

Est fréquemment utilisé pour la fabrication de l'électrode positive. Ce produit étant classé Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique (CMR), son utilisation est très contraignante. Pour l'électrode négative, les industriels ont généralement réussi à se passer de la NMP et utilisent un solvant aqueux, plus favorable.

5.3.3 Le liant

Est choisi en fonction de ses caractéristiques d'adhésion et aussi de compatibilité électrochimique avec l'électrode concernée. C'est aussi lui qui impose le choix du solvant avec lequel l'électrode est formulée. Il s'agit la plupart du temps de PVDF (Polyfluorure de vinylidène), lorsque le mélange est formé avec un solvant organique (NMP). Lorsqu'un solvant aqueux est utilisé, le liant utilisé est généralement un mélange de SBR (Styrènebutadiène rubber), et de CMC (Carboxymethylcellulose sodique).

Les différents matériaux d'électrodes décrits ci-dessus sont représentés et résumés sur la Figure 1.8 On constate que si différentes technologies cohabitent encore aujourd'hui, c'est parce qu'aucune d'entre elles n'est vraiment meilleure que les autres sur tous les points importants (coût, sureté, capacité, durée de vie...) [20].

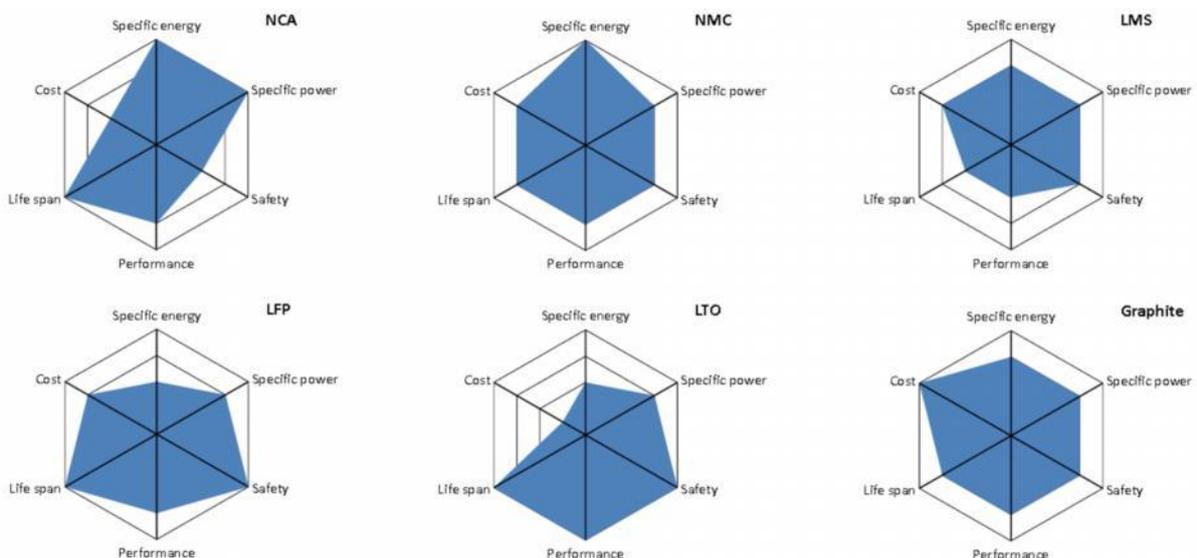


Figure 1.8 : Diagramme radar des qualités relatives des différents matériaux d'électrodes pour une batterie lithium-ion [42].

5.4 Electrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer le transport des ions lithium entre les deux électrodes. Le choix de l'électrolyte est fait de façon à obtenir une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique nulle, une bonne stabilité thermodynamique et cinétique vis-à-vis des électrodes et des composants de la cellule, et un large domaine de stabilité thermique et électrochimique.

L'électrolyte le plus répandu pour les batteries lithium-ion est basé sur un sel d'hexafluorophosphate de Lithium LiPF_6 dissout dans solvant organique. Ce solvant est souvent un mélange de carbonates d'éthylène (EC) et d'un carbonate linéaire comme un éthyle méthyle carbonate (EMC) ou un diméthyle carbonate (DMC). Des additifs chimiques sont la plupart du temps ajoutés pour limiter les pertes de capacité et de puissance de la batterie au cours du temps[28].

5.5 Séparateur

Le séparateur est une membrane poreuse et isolante électronique, située entre l'électrode négative et positive. Elle n'intervient pas dans les réactions électrochimiques de la batterie. Sa porosité permet de contenir l'électrolyte liquide assurant la conduction ionique entre les électrodes le séparateur est typiquement une membrane poreuse basée sur du polypropylène (PP), ou du polyéthylène (PE), généralement utilisés en combinaison en couches superposées.

Son rôle dans la sûreté de la cellule est majeur. Il assure l'isolation des électrodes positive et négative en cas d'emballement thermique de la cellule. Pour renforcer la sûreté, une céramisation du séparateur (ou éventuellement de l'électrode) peut être réalisée. Celle-ci semble devenir une norme sur les applications commerciales récentes. L'épaisseur globale du séparateur est comprise entre 10 (applications portables) et 25 μm [28].

5.6 Feuillard collecteur de courant

Les feuillets collecteurs de courant, sur lesquels les électrodes sont déposées, sont en cuivre pour l'électrode négative (ou en aluminium avec une négative LTO) et en aluminium pour l'électrode positive. Les feuillets ont une épaisseur usuelle de 10 ou 12 μm pour le cuivre et 16 ou 20 μm pour l'aluminium. Des traitements de surfaces peuvent éventuellement être pratiqués pour améliorer l'adhésion des électrodes (attaque chimique).

Une réduction de l'épaisseur de ces feuillets est une piste de gains de masse et de volume étudié par les industriels. Cette réduction d'épaisseur irait dans le sens d'une

augmentation de coût à la surface pour les feuillards d'aluminium, produit par laminage, mais d'une baisse pour les feuillards de cuivre, produit par électrodéposition. Ceci est lié au type de procédé de fabrication, et à la valeur des métaux de base[28].

5.7 Les Cellules de la batterie Li-ion

5.7.1 Cellule en enveloppe souple

Les clinquants (parfois nommés « tabs » ou « leads ») sont des pièces métalliques en cuivre ou en aluminium, qui sont soudées sur les collecteurs de courant, et qui ont pour but de faire sortir le courant de la cellule. Elles comportent une partie adhésive assurant une bonne étanchéité entre l'enveloppe et le clinquant.

Le boîtier est un film composite multicouches, dont une couche d'aluminium, qui sert à assurer l'étanchéité de la cellule vis-à-vis de l'air et de l'humidité extérieur. Le boîtier est fabriqué par emboutissage du film pour former deux coques entre lesquels le faisceau d'électrodes est inséré et qui sont ensuite scellées thermiquement. Ce type d'emballage offre une grande souplesse dans le choix des dimensions de la cellule[28].

5.7.2 Cellules prismatiques rigide

Le boîtier est un parallélépipède en aluminium dans lequel le faisceau d'électrodes est inséré, avec la partie supérieure du boîtier qui a été préalablement soudée à ce faisceau sur les parties prévues à cet effet. La partie supérieure est soudée au reste du boîtier. Sur cette partie se trouve donc la sortie des électrodes (Figure 1.9).



Figure 1.9 : Exemple de cellule prismatique commerciale Hitachi [29]

5.7.3 Cellules cylindriques

Le boîtier des cellules cylindriques est un cylindre en aluminium, qui joue le rôle de pôle négatif, alors que le couvercle de ce cylindre est isolé électriquement du reste du cylindre, et est relié à l'électrode positive (Figure 1.10). Le couvercle du cylindre contient généralement un système d'évacuation des gaz en cas de surpression.

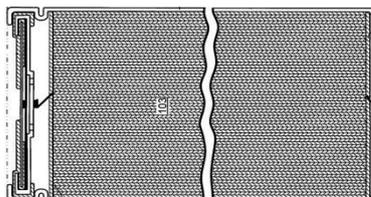


Figure 1.10 : Vue en coupe de l'intérieur d'une cellule cylindrique [30]

5.8 Autres composants d'une batterie lithium-ion

Une batterie lithium-ion est un système contenant de multiples composants et nombreux éléments supplémentaires sont indispensables à son fonctionnement.

5.8.1 Modules

Les modules sont des regroupements d'une partie des cellules. Ils servent à assurer un bon maintien entre celles-ci ainsi qu'à les connecter. Le nombre de cellules dans un module est très variable, et dépend de la conception adoptée par le fabricant. Les modules contiennent aussi des sondes pour surveiller le courant et la température.

En fonction du type de cellule, le rôle des modules sera différent. Pour des cellules en boîtier rigide, le module sert à regrouper des cellules et à les connecter, alors que pour des cellules en enveloppe souple, il doit aussi assurer une rigidité de l'ensemble. Le module sert aussi à comprimer les cellules. Il est en effet bénéfique d'exercer une pression sur les cellules pour en augmenter la durée de vie[28].

5.8.2 Système de gestion de la batterie (BMS)

Le système de gestion de la batterie, ou « Battery Management Système » (BMS), est un système électronique qui gère le niveau de charge de chacune des cellules pour optimiser la répartition du courant, et l'empêcher de fonctionner dans les zones de tension ou de courant non acceptées. Il permet d'améliorer le rendement de la batterie et sa durabilité. Il sert aussi à la surveillance de la température des cellules.

Donc ce système assure :

- L'acquisition et la communication de mesures au travers d'un bus de communication.
- La protection des cellules.
- Le contrôle de la charge.
- L'équilibrage des cellules.
- La détermination de l'état de santé et l'état de charge.
- La gestion optimale de l'énergie.
- La gestion thermique du pack.

Ces fonctions ont pour principaux objectifs, de protéger les batteries de tous les dommages éventuels, de prolonger la durée de vie de ces éléments, et de veiller à maintenir la batterie à un niveau de fonctionnement optimal.

Parmi ces fonctions, on peut distinguer des fonctions électroniques, qui sont plus au contact direct avec les cellules, et les fonctions logicielles dont le rôle est principalement la gestion de l'énergie au sens large.

Parmi les fonctions électroniques, on compte les systèmes d'instrumentation : capteurs de tension, de courant et de température, ainsi que les systèmes de communication des données vers le centre décisionnel du BMS[28].

5.9 Le système de protection des cellules

Le système de protection des cellules consiste en une surveillance des tensions de chacune d'elles. Ce système intervient à un niveau hiérarchique supérieur de celui du système d'équilibrage. Il agit donc en tant que superviseur. Il contrôle les tensions de seuil (supérieur et inférieur) de chaque élément. Dès lors qu'une cellule atteint l'un des seuils, le système de protection peut ordonner l'arrêt de la charge ou la décharge en cours.

5.9.1 *Thermique et connectique*

La présence d'un système de refroidissement est facultative. Le but de ces systèmes est de prolonger la durée de vie de la batterie en lui évitant d'être exposée à des températures élevées, et en maintenant une température homogène dans l'ensemble du pack afin d'assurer un vieillissement homogène des éléments. Il est aussi possible d'ajouter un système de

chauffage de la batterie. Il s'agit dans ce cas de chauffer la batterie au démarrage dans des conditions de grand froid, afin de ne pas en altérer les performances[28].

5.9.2 Bac batterie

Le bac batterie sert de contenant et de protection à tous les éléments vus précédemment. Il doit répondre aux exigences mécaniques (vibration, tenue aux chocs, résistance à la pénétration,...), de compatibilité électromagnétique (CEM), de thermique et de sécurité[28].

6 Application de la technologie lithium-ion

La batterie lithium ion est utilisée dans de nombreux domaines où la légèreté, la grande capacité, la bonne fiabilité ainsi qu'une grande durée de vie sont fortement exigées.

6.1 Secteur de l'électronique

Pour le moment, la majorité du marché porte essentiellement sur l'électronique portable, c'est-à-dire sur des systèmes de faible puissance (téléphonie mobile, machine électrique mobile, ordinateurs portables.), mais dont la durée d'autonomie doit être la plus longue possible [20].

6.2 Secteur médical

Dans le domaine médical, les piles au lithium sont prépondérantes. Le premier pacemaker a d'ailleurs été équipé d'une pile lithium en 1972. Les accumulateurs commencent cependant à investir le segment, et ils semblent promus à un bel avenir (implants auditifs, capteurs rétinien, stimulateurs musculaires.).

A ce jour, la technologie lithium-ion est la seule à offrir de réelles perspectives en matière d'énergie volumique et de durée de vie, et la seule capable de délivrer un niveau d'énergie satisfaisant à 37°C[31].

6.3 Secteur du transport

Le secteur du transport constitue actuellement le grand terrain de jeu favori des constructeurs des batteries Li-ion, car ce secteur est en grande explosion. Face à la pression réglementaire, la demande des clients, et la prise de conscience écologique des citoyens, les fabricants automobiles ont lancé un mouvement général de diminution des émissions de polluants et de CO des véhicules. Le développement de véhicules hybrides et électriques s'inscrit dans cette tendance de fond ; où tous les constructeurs d'automobiles se bousculent

pour affiner la meilleure voiture (soit électrique soit hybride) pour le grand public et réaliser ainsi un énorme bénéfice commercial.

La tendance a commencé par la commercialisation des voitures hybrides mondiales Prius par Toyota depuis 1997, véhicule équipé d'une batterie 6,5 Ah – 21 kW, ou la mise sur le marché aux Etats-Unis de Ford Escape SUV hybride depuis 2005. Dans la catégorie voiture électrique, de nombreux constructeurs ont sorti des modèles comme BMW (I3), Renault (ZOE), NISSAN (LIFT) et autres... Dans la catégorie voiture sport, la société Tesla Motor a construit un véhicule électrique très performant depuis peu, Mai 2013.

7 Conclusion

Les batteries lithium-ion représentent une opportunité à saisir pour les fabricants des machines électriques mobiles qui ont besoin d'une batterie puissante et légère.

L'Asie apparaît clairement comme le pionner du marché des batteries lithium-ion.

Dans l'industrie d'automobile par exemple, le choix des batteries Li-ion devient la meilleure alternative actuelle au carburant automobile. Elles ont le potentiel pour être la réponse aux challenges qui se posent aux constructeurs automobiles : diminuer toujours plus l'impact environnemental des véhicules, et proposer des solutions face à la raréfaction du pétrole. Si la technologie existe depuis plus de vingt ans, elle n'a eu de cesse de s'améliorer, et les pistes de progrès sont encore nombreuses et prometteuses. Malgré des contraintes encore importantes (temps de recharge, densité d'énergie, coût), la compétitivité de ces batteries a déjà relancé l'intérêt pour les véhicules électriques.

8 Bibliographie

[1] Gaëtan PATRY Clés de progrès technico-économiques des batteries lithium-ion pour la traction automobile, THÈSE Doctorat, Université 'Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris ', décembre 2014.

[2] Dinh Vinh DO ; Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées ; THÈSE Doctorat ; Université de Technologie de Compiègne ; juillet 2010.

[3] Beeker E, Bryden A, Buba J, Le Moign C, von Pechmann F, Hossie G. La voiture de demain : carburants et électricité. Paris : Centre d'analyse stratégique ; 2011. Report No.: 978-2-11-008738-6.

Chapitre I : Généralité sur les Batterie Lithium ion

[4] Navigant Research ranks LG Chem as top automotive Li-ion battery manufacturer. Green Car Congress [Internet]. 25 juin 2013 [cité 15 juin 2014] ; Disponible sur : <http://www.greencarcongress.com/2013/06/navigant-20130625.html>

[5] Theis C, Hackmann M. Die Zelle zu unterschätzen, könnte fatale Folgen haben [Internet]. 2014 [cité 18 juin 2014]. Disponible sur: <http://www.springerprofessional.de/5139874>

[6] Pillot C. The worldwide battery market 2012-2025 Avicenne energy. Batteries 2013; 2013; Nice, France.

[7] Leblanc B. Voiture électrique : vers une pénurie de lithium ? L'usine nouvelle [Internet]. 14 nov 2008 [cité 27 juin 2014] ; Disponible sur : [:http://www.usinenouvelle.com/article/voiture-electrique-vers-une-penurie-delithium.N27012](http://www.usinenouvelle.com/article/voiture-electrique-vers-une-penurie-delithium.N27012)

[8] Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Kesler SE, Everson MP, Wallington TJ. Global Lithium Availability. JindEcol. 2011;15(5):760-75.

[9] Lithium Investing News. 2013 Top 8 Lithium-producing Countries. 24 juin 2014 [cité 27 juin 2014] ; Disponible sur : <http://lithiuminvestingnews.com/9115/2013-top-8-lithiumproducing-countries/>

[10] Krajka D, Hocquard C, Lifton J. L'importance des métaux critiques. L'usine nouvelle [Internet]. 9 déc 2010 [cité 2 juill 2014] ; Disponible sur : <http://indices.usinenouvelle.com/metaux-non-ferreux/metaux-mineurs/l-importancedes-metaux-critiques.3397>

[11] Cowie T. Why graphite stocks are on the rise. The Sydney Morning Herald [Internet]. 14 juin 2014 [cité 27 juin 2014] ; Disponible sur : <http://www.smh.com.au/business/whygraphite-stocks-are-on-the-rise-20140624-3apyt.html>

17. European Commission. Report on critical raw materials [Internet]. 2014 mai [cité 1 juin 2014]. Disponible sur : http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf

[12] Moragues M. Qui montera dans l'Airbus de l'énergie ? L'usine nouvelle [Internet]. 19 févr 2014 [cité 27 juin 2014] ; Disponible sur : <http://www.usinenouvelle.com/article/quimontera-dans-l-airbus-de-l-energie.N241324>

[13] Büchler AB. Benchmarking Chevrolet Volt/Opel Ampera. Polymotive: polymers and emobility In the automotive industry. 2012; 10(Journal Article):10-3.

[14] Wagner R, Preschitschek N, Passerini S, Leker J, Winter M. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries. J Appl Electrochem. 1 mai 2013;43(5):481-96.

[15] Chikkannanavar SB, Bernardi DM, Liu L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. Jpower Sources. 2014;248(0):91-100.

[16] Frank R. Li-ion suppliers try to find the right chemistry with car buyers. Electronic Design. 2009;57(23):34-9.

[17] Davis M. Brave new world. Electric & Hybrid Vehicle Technology International – January 2014 [Internet]. Janv 2014 [cité 20 juin 2014] ; Disponible sur : <http://viewer.zmags.com/publication/70ad7366#/70ad7366/8>

[18] Anderman M. Battery guru: Future of 18650 cells unclear beyond Tesla S [Internet]. SAE International. 2014 [cité 20 juin 2014]. Disponible sur : <http://articles.sae.org/12833/>

[19] M+W Group, Eberhardt K. Large scale factories for li-ion batteries. Paris: M+W group;2013.

[20] Bensaha R, Modélisation Thermique en 3D d'une batterie Lithium ion ; Thèse Ingénieur ; Université Abou Bakr Belkaid TLEMEN ; Février 2013.

[21] Amirault J, Chien J, Garg S, Gibbons D, Ross B, Tang M, et al. The Electric Vehicle Battery Landscape: Opportunities and Challenges [Internet]. Berkeley: University of California; 2009. Disponible sur : http://cet.berkeley.edu/dl/BatteryBrief_final.pdf

[22] Fitzer E, Kochling KH, Boehm HP, Marsh H. Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid – (Iupac Recommendations 1995). Pure and Applied Chemistry. 1995;67(3):473-506.

[24] Liu J-L, Wang J, Xia Y-Y. A new rechargeable lithium-ion battery with a $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_0.4\text{Ni}_0.4\text{Co}_0.2\text{O}_2$ cathode and a hard carbon anode. *Electrochimica Acta*. 30 août 2011;56(21):7392-6.

[25] Patterson ML. *Enerdel : Anode materials for Lithium Ion Batteries*. 2009.

[26] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Jpower Sources*. 2006; 156(2): 142-50.

[27] Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. *Electrochimica Acta*. 1999; 45(1):87-97.

[28] Patry G. Clés de progrès technico-économiques des batteries lithium-ion pour la traction automobile; Thèse Doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers; décembre 2014.

[29] Hitachi Vehicle Energy, Ltd. Product Specification [Internet]. Hitachi Vehicle Energy, Ltd; 2014 [cité 23 juin 2014].

[30] Kohn SI, Hermann WA. Cell cap assembly with recessed terminal and enlarged insulating gasket. US8057928 B2, 2011.

[31] L.C. Schmidt, P.M. Skarstad, The future of lithium ion and lithium ion battery in implantable medical device.

[32] Richard, M. and Dahn, J. (1999). Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte part i experimental. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :2068-2077.

[33] Beaulieu, L., Eberman, K., Turner, R., Krause, L., and Dahn, J. (2001). Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 :A137.

[34] Yang, J., Takeda, Y., Li, Q., Imanishi, N., and Yamamoto, O. (2000). Lithium insertion into sn and snsbx based composite electrodes in solid polymer electrolytes. *Journal of power sources*, 90 :64

[35] Sikha, G., Popov, B., and White, R. (2004). Effects of porosity on the capacity of a lithium ion battery : Theory. *J. Electrochem. Soc.*, 151 :A1104-A1114.

[36] Winter, M., Moeller, K., and Besenhard, J. (2003). in *Lithium Batteries Science and Technology*. Kluwer Academic, Dordrecht,.

[37] Wang, Y., Guo, X., Greenbaum, S., Liu, J., and Amine, K. (2001). Solid electrolyte interphase formation on lithium ion electrodes a ^7Li nuclear magnetic resonance study. *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 :A68-A70.

[38] Arora, P., White, R., and Doyle, M. (1998). Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 145.

[39] Amatucci, G., du Pasquier, A., Blyr, A., Zheng, T., and Tarascon, J. (1999). The elevated temperature performance of the LiMn_2O_4 system failure and solutions. *Electrochim. Acta*, 45 :255-271.

[40] Ramadass, P., Haran, White, and Popov (2002a). Capacity fade of sony 18650 cells cycled at elevated temperatures part i cycling performance. *Journal of power sources*, 112 :606-613.

[41] Ramadass, P., Haran, B., White, R., and Popov, B. (2002b). Capacity fade of sony 18650 cells cycled at elevated temperatures part ii capacity fade analysis. *Journal of power sources*, 112 :614-620.

[42] The Boston Consulting Group (2010) Batteries for electric cars. Challenges, opportunities, and the outlook to 2020. Vu le 10/08/2011 à : <http://www.bcg.com/documents/file36615.pdf>

Chapitre II : Etude Electrochimique-Thermique de la batterie Li-ion

1 Réactions chimiques principales

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium ion repose sur le principe d'échange d'ions lithium d'une électrode à une autre. Pour des raisons de disponibilité commerciale et de technologie prometteuse, l'étude de l'accumulateur s'est portée sur une batterie LiMn_2O_4 . Les principales réactions en charge et en décharge d'un accumulateur LiMn_2O_4 sont présentées.

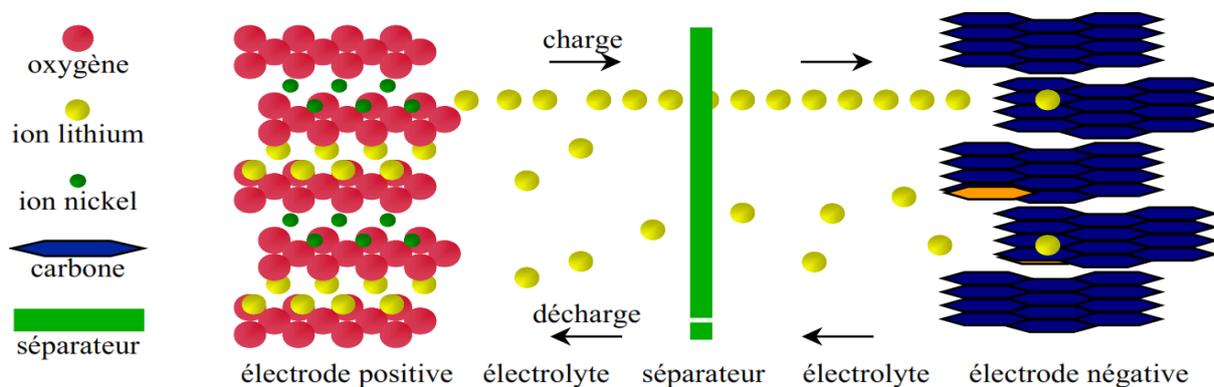
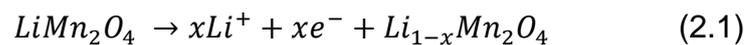
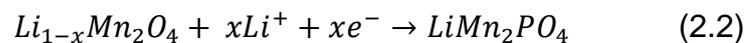


Figure 2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

- Réaction en charge à la cathode



- Réaction en décharge à la cathode



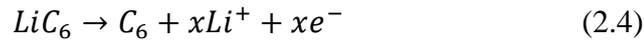
Lors de la charge, des ions lithium Li^+ sont extraits du LiMn_2O_4 . Les ions lithium sont alors transportés à l'anode par l'électrolyte où ils sont réduits pour reprendre un aspect métallique (Lithium métal), tandis que les électrons sont insérés dans le graphite[1].

Au niveau de l'électrode négative, les phénomènes d'insertion et de désinsertion des ions lithium dans le graphite s'expriment par les réactions suivantes :

Réaction en charge à l'anode



Réaction en décharge à l'anode



La formation de Li_xC_6 résulte de l'insertion d'atomes de lithium entre les plans carbonés de l'anode. A température ambiante, le graphite peut accueillir un atome de lithium pour six atomes de carbone. Lors d'une charge d'une cellule Lithium ion, la proportion d'atomes de lithium par rapport au nombre d'atomes de carbone évolue. Ainsi, lors d'une charge, la formation de LiC_{32} est préalable à celle de LiC_{12} puis à LiC_6 . Ces changements se traduisent par des plateaux de potentiel visibles sur la courbe du potentiel d'équilibre[1].

2 Principaux phénomènes électrochimiques

A partir des réactions chimiques établies, il est possible d'établir un bilan des potentiels chimiques et électrochimiques mis en jeu au sein d'une cellule. A partir de ces potentiels chimiques, le potentiel électrique de chaque électrode peut être déterminé. Les principales relations permettant d'aboutir à cette évaluation sont rappelées dans cette section[1].

2.1 Phénomènes statiques

On définit à partir de l'état thermodynamique de la matière, les potentiels chimique et électrochimique que nous associons ensuite au potentiel électrique.

2.1.1 Potentiel chimique et électrochimique

Le potentiel chimique d'une espèce i est défini par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTa_i \quad (2.5)$$

avec :

μ_i^0 : le potentiel chimique propre du constituant i dans l'état standard secondaire et a_i l'activité de l'espèce i .

R : la constante de Boltzmann $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T : la température.

Afin de tenir compte de l'effet du gradient de champ électrique sur les espèces chargées présentes en solution, Butler et Guggenheim ont introduit la notion de potentiel électrochimique[2].

Celui-ci est défini par :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (2.6)$$

avec :

le potentiel électrochimique de l'espèce chargée i .

$\bar{\mu}_i$: le nombre de charge de l'espèce i .

F : la constante de Faraday $F = 96500\text{C}$.

z_i : le potentiel électrostatique.

Le potentiel chimique défini par la relation (2.5).

2.1.2 Relation de Nernst

La relation de Nernst est l'équation permettant de relier le potentiel réversible d'une électrode à la variation d'enthalpie libre de la réaction d'oxydo-réduction considérée. Dans le cas de la réaction 2.9 cette équation est donnée par 2.7.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.7)$$

La variation d'enthalpie libre ΔG est également fonction des potentiels chimiques et électrochimiques des espèces présentes dans la réaction considérée. L'expression correspondante est donnée par 2.8.

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \quad (2.8)$$

v_i : représente les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits. Par convention les coefficients des produits sont positifs et ceux des réactifs sont négatifs.

μ_i : représente le potentiel chimique de l'espèce i .

Compte tenu des relations 2.7 et 2.8, nous constatons que le potentiel d'électrode E est directement lié aux potentiels chimiques ou électrochimiques. De ce fait, nous le considérerons également en tant que phénomène statique[1].

2.1.3 Potentiel électrique d'électrode

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction (équation 2.9), son potentiel est défini par l'équation 2.10.



$$\Delta G = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_R} \quad (2.10)$$

Avec :

E^0 : le potentiel standard de l'électrode.

a_{Ox} : l'activité de l'espèce oxydante.

a_R : l'activité de l'espèce réductrice.

2.1.4 Résistance interne

La résistance interne R_Ω d'un accumulateur résulte de la somme de deux termes distincts. D'une part les diverses résistances de connectique R_c , d'autre part la résistance R_e de l'électrolyte que nous détaillons ci-après[1].

La circulation du courant au cœur de la solution est essentiellement due à la migration des ions. Afin de caractériser le déplacement de ces espèces, nous définissons la conductivité K d'un électrolyte,

$$K = F^2 \sum |z_i^2| \mu_i C_i \quad (2.11)$$

Avec :

C_i : la concentration de l'espèce considérée i .

μ_i : la mobilité d'une espèce ionique i .

z_i^2 : la charge de l'espèce i .

A partir de la conductivité nous introduisons la résistance R_e de l'électrolyte, contenu entre 2 électrodes de surface A et distantes d'une épaisseur l .

$$R_e = \frac{l}{KA} \quad (2.12)$$

Au final, on considère la résistance interne de l'accumulateur R_{Ω} telle que :

$$R_{\Omega} = R_c + R_e \quad (2.13)$$

2.2 Phénomènes dynamiques

2.2.1 Le transfert de charge

Dans le cas très général de la réaction d'oxydoréduction 2.9, la théorie de la cinétique chimique nous permet de relier le courant circulant à travers l'électrode considérée à l'ensemble des phénomènes dynamiques présents (transfert de charge et transfert de masse). L'expression correspondante est celle de l'équation 2.14 [3].

$$I = \underbrace{I^0 \frac{C_{R,s}}{C_R} \exp \frac{\alpha_a n F (E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Ox}} - \underbrace{I^0 \frac{C_{Ox,s}}{C_{Ox}} \exp \frac{-(1-\alpha_a) n F (E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Red}} \quad (2.14)$$

L'équation 2.14 traduit l'interaction existante entre les réactions d'oxydation et de réduction de la réaction réversible (2.9). Ainsi, le courant circulant à travers l'électrode résulte de la compétition de deux courants différents :

- ✓ un courant anodique I_{Ox} résultant de la réaction d'oxydation.
- ✓ un courant cathodique I_{Red} provenant de la réaction de réduction.

Avec :

α_a : le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction anodique

$C_{R,s}$: la concentration des réducteurs à la surface de l'électrode.

C_R : la concentration des réducteurs au cœur de la solution.

$C_{Ox,s}$: la concentration des oxydants à la surface de l'électrode considérée.

C_{Ox} : la concentration des oxydants au cœur de la solution.

Lorsque la réaction 2.9 n'est soumise qu'aux phénomènes de transfert de charge, (les phénomènes de transfert de masse sont négligeables), les concentrations des réactifs et des produits sont uniformes dans l'électrolyte[1].

En conséquence :

$$\frac{C_{R,S}}{C_R} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{C_{Ox,S}}{C_{Ox}} = 1$$

En reportant ces relations dans l'équation 2.14, en posant :

$$f = \frac{F}{RT}$$

Et

$$\eta_{tc} = E - E_{eq}$$

Nous obtenons l'équation de Butler-Volmer régissant le transfert de charge.

$$I = I^{\circ} [\exp \alpha_a n f \eta_{tc} - \exp^{-(1-\alpha_a) n f \eta_{tc}}] \quad (2.15)$$

Le courant d'échange I° de la réaction 2.9 est donné par :

$$I^{\circ} = nFAk^{\circ} C_{Ox}^{\alpha_a} C_R^{(1-\alpha_a)} \quad (2.16)$$

Avec :

α_a : le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction anodique.

η_{tc} : le surpotentiel de l'électrode dû au transfert de charge.

A : la surface de l'électrode où se déroule la réaction d'oxydoréduction 2.9.

F : la constante de Faraday.

k° : la constante de vitesse standard de la réaction 2.9.

Remarque :

k° caractérise le temps mis par une réaction d'oxydo-réduction pour atteindre l'équilibre.

- Une constante k° élevée correspond à un équilibre rapidement atteint.
- une constante k° faible correspond à un équilibre lentement atteint.

2.2.2 La capacité de double couche

On appelle double couche électrique, la zone correspondant à l'interface électrode électrolyte où on peut observer une séparation des charges électriques. Cette séparation dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés électrochimiques du solide, ou l'adsorption des ions.

Différents modèles ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche. L'un des plus simples est le modèle de Helmholtz qui associe la capacité de double couche à un condensateur plan [2]. Ce modèle suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance L_H . Pour ce modèle particulier, la valeur de la capacité surfacique est donnée par l'expression 2.17.

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_H} \quad (2.17)$$

avec :

ϵ : la constante diélectrique du milieu.

ϵ_0 : la permittivité du vide.

L_H : la distance séparant les charges positives des charges négatives.

$Q = q_m$: la densité de charge.

$\Delta\Phi$: la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte.

La représentation de Helmholtz n'est pas unique, des modèles plus complexes existent tels que ceux de Gouy-Chapman ou de Stern [2], [3]. Cependant, quel que soit le modèle utilisé, la double couche est assimilée à un condensateur. La difficulté de cette représentation réside principalement dans l'identification de la capacité équivalente et de son placement dans le cadre d'un modèle à constante localisée.

2.2.3 Le transfert de masse

C'est le transfert de la matière du cœur de l'électrolyte à la surface de l'électrode et vice-versa. Trois processus distincts sont à l'origine de ce phénomène :

- Le transport par diffusion.

Il concerne le déplacement d'une espèce i sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. En d'autres termes une variation spatiale de concentration d'une espèce i se traduit par un flux dont l'expression est donnée par la 1^{ère} loi de Fick 2.18 :

$$j_d^i(x, t) = -D^i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \quad (2.18)$$

D_i : est le coefficient de diffusion de l'espèce i à l'électrode considéré en m^2s^{-1} .

$C_i(x ; t)$: est la concentration de l'espèce en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

- Le transport par migration

Le déplacement d'une espèce chargée n'est pas uniquement dû aux variations de concentrations ou à l'activité de cette espèce.

Le champ électrique contribue également au déplacement des espèces chargées (ie : les ions). Le flux résultant est donné par l'expression 2.19.

$$j_M^i(x, t) = -\frac{z_i}{RT} D^i C_i(x, t) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} \quad (2.19)$$

Avec :

z_i : la charge de l'espèce i .

$\Phi(x, t)$: le potentiel électrostatique au point x à l'instant t .

- Le transport par convection

Pour être complet au niveau du recensement des phénomènes dynamiques, nous devons également tenir compte des phénomènes de transport par convection. Ce type de phénomène concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de température de pression ou

d'agitation mécanique. L'expression du flux pour ce mouvement est donnée par l'équation 2.20 :

$$j_c^i(x, t) = C_i(x, t)v(x, t) \quad (2.20)$$

Avec :

$v(x, t)$: la vitesse du fluide en mouvement en ms^{-1} .

Lorsque les trois modes de transport contribuent au déplacement d'une même espèce i , nous obtenons l'équation de Nernst-Planck 2.21 :

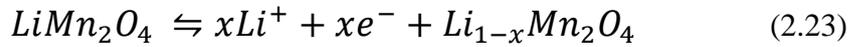
$$j^i(x, t) = j_d^i(x, t) + j_M^i(x, t) + j_c^i(x, t) \quad (2.21)$$

$$j^i(x, t) = -D^i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D^i C_i(x, t) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} + C_i(x, t)v(x, t) \quad (2.22)$$

Justification du schéma à constante localisée

Calcul de la variation d'enthalpie libre à l'électrode positive

La réaction d'oxydoréduction complète à l'électrode positive est :



En appliquant la relation de Nernst Eq 2.10 sur l'équation d'oxydoréduction complète à l'électrode positive, nous déterminons le potentiel de l'électrode positive telle que :

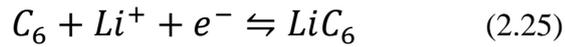
$$E_{LiMn_2O_4} = E_{LiMn_2O_4}^{eq} + \eta_{LiMn_2O_4}^{diff} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Li^+}^S}{a_{Li^+}^{ref}} \quad (2.24)$$

Où :

$E_{LiMn_2O_4}^{eq}$: représente le potentiel d'équilibre de l'électrode positive.

$\eta_{LiMn_2O_4}^{diff}$: le surpotentiel dû au transport de masse des ions Li^+ dans l'électrode, le dernier terme traduit le surpotentiel dû à la limitation du transport des ions Li^+ dans l'électrolyte.

On procède de même pour déterminer le potentiel à l'électrode négative en partant de la réaction d'oxydoréduction complète sur cette électrode :



En utilisant à nouveau la relation de Nernst Equ 2.10 nous déterminons le potentiel de l'électrode négative telle que :

$$E_{LiC_6} = E_{LiC_6}^{eq} + \eta_{LiC_6}^{diff} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Li^+}^S}{a_{Li^+}^{ref}} \quad (2.26)$$

Où :

$E_{LiC_6}^{eq}$: représente le potentiel d'équilibre de l'électrode positive.

$\eta_{LiC_6}^{diff}$: le surpotentiel dû au transport de masse des ions Li^+ dans l'électrode, le dernier terme traduit le surpotentiel dû à la limitation du transport des ions Li^+ dans l'électrolyte. Les développements complets de la variation d'enthalpie pour aboutir à l'équation de Nernst (notamment Eq 2.26) sont présentés dans le livre de PHL Notten[4].

Le schéma électrique équivalent d'une cellule Lithium ion est obtenu par mise en série des schémas électriques équivalents de chacune des électrodes. Le lien entre ces deux électrodes est assuré par l'électrolyte que nous représenterons ici par une résistance R_e . Nous obtenons ainsi la structure de la figure 2.2.

Les résistances $R_{LiMn_2O_4}$ et R_{LiC_6} rendent compte des résistances de connectique respectivement aux électrodes positives et négatives.

Les capacités $C_{LiMn_2O_4}^{dl}$ et $C_{LiC_6}^{dl}$ représentent les capacités de double couche à l'interface électrodes/électrolyte. Comme nous pouvons le constater, le nombre de paramètres à identifier est conséquent. De plus l'identification de ces derniers est complexe et fait appel à des mesures expérimentales dites « à trois électrodes ». Ne disposant pas de ce dispositif, et an de réduire le nombre de paramètres à identifier nous avons fait évoluer la première structure présentée vers une deuxième plus simple que nous justifions dans le paragraphe suivant.

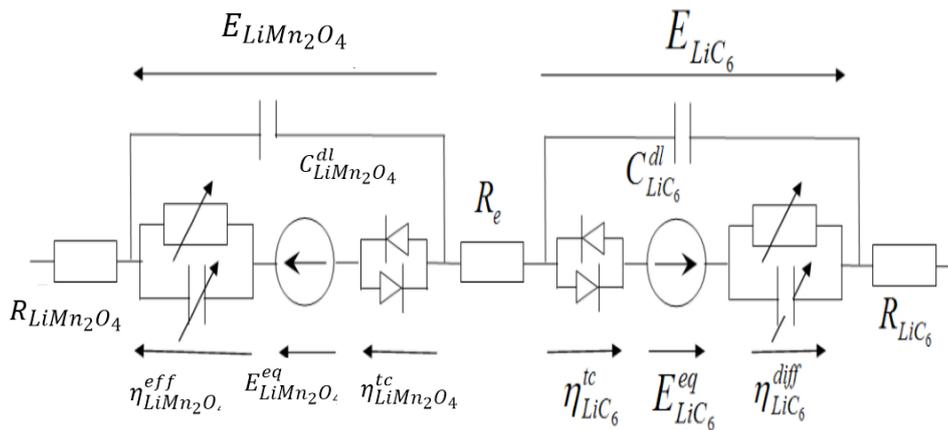


Figure 2.2 Schéma électrique équivalent à deux électrodes d'une cellule Li ion

3 Rôle de la température dans les systèmes électrochimiques

La température intervient fréquemment dans les équations décrivant l'électrochimie du système en particulier la loi de Butler-Volmer. Le potentiel de référence de l'accumulateur, qui correspond à son potentiel à l'équilibre thermodynamique ne dépend que de l'état de charge de la batterie et de la température.

La température influe fortement sur l'électrochimie du système. Il est donc indispensable de prendre en compte ce paramètre. En effet, la température affecte directement les propriétés de transport et les propriétés cinétiques des différentes espèces présentes au sein de l'accumulateur. C'est d'ailleurs pourquoi Gomadam et al. [5] et Smith et al. [6] utilisent des lois de type Arrhenius pour décrire la dépendance à la température des différents paramètres physico-chimiques dans leur modélisation.

Par ailleurs, John Newman [7] explique que l'accumulateur génère lui-même de la chaleur. En effet, il montre l'importance de deux termes de génération de chaleur dans le bilan énergétique d'une cellule électrochimique. Le premier est associé à la chaleur générée par effet Joule, considérée irréversible, et le second correspond à la génération de chaleur produite à l'interface entre l'électrolyte et les électrodes c'est-à-dire d'origine thermodynamique et réversible.

4 Description mathématique des sources de chaleur

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, ces deux termes sources ne sont obtenus qu'après de nombreuses hypothèses effectuées sur le bilan d'énergie issu du premier principe de la thermodynamique.

4.1 Bilan d'énergie

En 1985, Bernardi et al. [8] ont proposé un bilan d'énergie pour les batteries. Il est en général simplifié avec deux termes sources, une chaleur de type Joule, et une chaleur ayant pour origine la réaction électrochimique aux interfaces électrodes-électrolyte. Le bilan complet [8] s'écrit :

$$-h \cdot A_{sep} \cdot (T - T_{amb}) - I \cdot U = \sum_l I_{elec\ l} \cdot T^2 \cdot \frac{d \frac{U_{l,ocv}}{T}}{dt} - q_{chaleur\ de\ mélange} - q_{chaleur\ de\ changemnt\ d'état} + M \cdot \bar{C}_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

Où

$U_{l,ocv}$: est un potentiel en circuit ouvert moyen évalué pour des compositions moyennes.

La forme simplifiée, la plus utilisée dans littérature est donnée par l'équation 2.2 [5].

$$Cp_{surf\ sep} \cdot \frac{dT}{dt} = \left(U_{ocv} - U - T \frac{\partial U_{ocv}}{\partial T} \right) \cdot i + h_{surf\ sep} \cdot (T_{amb} - T) \quad (2.2)$$

Avec

$Cp_{surf\ sep}$: est la capacité thermique de la cellule par unité de surface de séparateur ($J.m^2.K^{-1}$), et le coefficient de transfert thermique est lui aussi basé sur la surface de la membrane ($W.m^{-2}.K^{-1}$).

Le produit de la densité de courant i par la différence entre le potentiel mesuré en circuit ouvert et le potentiel d'utilisation consiste en une chaleur de type Joule. Le produit de la densité de courant, de la température et de la dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température est directement relié à la variation d'entropie due à la réaction électrochimique. Ces deux sources de chaleurs suffisent à décrire le comportement thermique de l'accumulateur en sollicitation.

Les deux termes sources supplémentaires apparaissant dans le bilan d'énergie général (équation 2.1) sont souvent négligés, car ils interviennent dans des situations très particulières.

- Le premier ($q_{\text{chaleur de mélange}}$) est communément appelé « enthalpie de mélange » ou encore chaleur de mélange. Il intervient lors de la génération ou de la relaxation des gradients de concentrations, ce qui est par exemple le cas lors de la coupure du courant dans l'accumulateur.
- Le second terme ($q_{\text{chaleur de changement d'état}}$) additionnel concerne le changement de phase d'une espèce chimique, au sens du changement d'état de la matière (une solidification par exemple), et non au sens souvent employé dans l'étude des batteries Li-ion, qui concerne les changements dans la structure cristalline des matériaux. En effet, dans le second cas, c'est la chaleur réversible d'origine thermodynamique qui intervient comme cela a été vu précédemment[8].

4.2 Sources de chaleur du point de vue de la thermodynamique

La source de chaleur réversible peut être retrouvée plus simplement. Cette seconde méthode permet de mettre en évidence l'importance du potentiel en circuit ouvert de la cellule, et en particulier de sa dérivée avec la température [9], [10], [11],[12]. L'énergie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.3)$$

Et,

$$\Delta H = \Delta U + V \cdot \Delta P + P \cdot \Delta V \quad (2.4)$$

Les hypothèses de pression constante et volume constant sont courantes pour les accumulateurs. En raison du premier principe de la thermodynamique il vient :

$$\Delta H = Q_{\text{chaleur}} + W \quad (2.5)$$

Le travail des forces de pression est nul, puisque la pression et le volume sont constants. Le travail est donc purement électrique :

$$W_{\text{électrique}} = n \cdot F \cdot U \quad (2.6)$$

Par ailleurs :

$$\Delta G = -n.F.U_{ocv} \quad (2.7)$$

Et,

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = n.F. \frac{\partial U_{ocv}}{\partial T} \quad (2.8)$$

En termes de puissance, l'équation 2.5 s'écrit :

$$Q = I. \left[(U_{ocv} - U) + T \frac{\partial U_{ocv}}{\partial T} \right] \quad (2.9)$$

La chaleur proposée par l'équation 2.9 suffit à décrire le comportement thermique d'un accumulateur. Cependant la dérivée du potentiel en circuit ouvert a pour origine la variation d'entropie aux électrodes. A l'heure actuelle, aucun modèle de la littérature ne calcule ce terme. Tous les modèles font intervenir des interpolations de courbes issues d'articles de la littérature.

5 Paramètres influençant les deux sources de génération de chaleur principales

Plusieurs paramètres dominent le comportement des deux principales sources de chaleur mises en jeu lors de l'utilisation d'un accumulateur.

5.1 Résistance interne de l'accumulateur Li-ion

La résistance interne globale de l'accumulateur Li-ion a pour origine trois phénomènes résistifs.

- Le premier est la résistivité électrique intrinsèque de ses composants : cette résistance ohmique correspond donc à la résistance électronique des électrodes et à la résistance ionique de l'électrolyte [5].
- La seconde résistance est liée au phénomène de diffusion du cation Li^+ dans les différents composants de la cellule électrochimique. Le transfert de charge est lui aussi limitant, principalement à l'interface entre la solution et le matériau solide d'insertion [13].

Ces deux résistances d'origine électrochimiques sont souvent indissociables et réunies en une source de chaleur liée à la surtension d'activation de la réaction électrochimique.

5.2 Dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température

L'insertion de l'ion Li^+ dans le matériau d'électrode peut provoquer l'étirement, la courbure, la rupture des liaisons chimiques [14].

Ces phénomènes liés à l'entropie font intervenir la dérivée du potentiel en circuit ouvert avec la température [8].

La dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température intervient dans la chaleur de réaction. La variation de ce coefficient avec l'état de charge a pour origine la variation d'entropie aux électrodes, induite par les contraintes mécaniques engendrées par l'insertion du lithium sur les liaisons chimiques du matériau [15] ont comparé la variation d'entropie de différentes électrodes prises individuellement.

La variation d'entropie avec l'état de charge se comporte de façon complètement différente. Ceci permet de mieux comprendre l'importance de la dérivée du potentiel en circuit ouvert en fonction de la température sur le comportement thermique de l'accumulateur : c'est la variation de ce terme avec l'état de charge qui va déterminer si la transformation du matériau est endothermique ou encore exothermique. Ce terme thermodynamique va donc favoriser l'échauffement en s'ajoutant à la génération de chaleur par effet Joule, ou au contraire s'y soustraire dans le cas d'une transition de phase endothermique.

5.3 Influence de différents paramètres sur les deux sources de chaleur

La génération de chaleur par effet Joule correspond au produit de la tension électrique aux bornes d'un dipôle et du courant qui le traverse. Or, ce n'est pas uniquement le potentiel de charge ou de décharge de l'accumulateur qui génère cette chaleur, mais la différence entre ce potentiel et le potentiel d'équilibre. Il n'est donc pas possible de calculer simplement la puissance générée par effet Joule pour un accumulateur. L'écart entre l'état d'équilibre et l'état thermodynamique dépend directement de la sollicitation. Les paramètres qui ont tendance à influencer le potentiel, et le potentiel en circuit ouvert de la cellule, vont également agir sur la résistance interne de l'accumulateur. Il est donc indispensable de les connaître.

5.3.1 Effet de la sollicitation

Le régime de décharge, qui correspond au courant d'utilisation de l'accumulateur intervient explicitement dans les expressions des deux sources de chaleur. Le courant intervient au carré dans l'expression de l'effet Joule, et uniquement à la puissance un dans le terme

thermodynamique. Ainsi pour des sollicitations élevées, l'effet Joule sera prédominant, contrairement à des sollicitations plus faibles. A fort régime la température sera donc plus élevée que pour les régimes plus faibles[16].

5.3.2 Effet de l'état de charge (SOC) / profondeur de décharge (DOD)

L'état de charge est lié aux phénomènes électrochimiques, et en particulier à la diffusion des cations Li^+ dans les différents domaines de la cellule électrochimique. Ce paramètre influence par exemple la résistance interne de l'accumulateur.

C'est pour cela que La résistance interne est plus élevée à basse température[17].

5.3.3 Effet de la température

La température de l'accumulateur est un facteur très important en ce qui concerne les sources de chaleurs générées par effet Joule ou par la réaction. Elle est d'ailleurs présente explicitement dans le terme de chaleur de réaction[18].

5.3.4 Effet du couple électrochimique

La nature des matériaux utilisés dans les accumulateurs Li-ion influence leur comportement thermique. Les couples électrochimiques utilisés peuvent se comporter différemment pour des raisons chimiques, telles que la structure cristalline des matériaux par exemple. L'électrode négative dans les accumulateurs commercialisés actuellement est le plus communément constituée de carbone sous différentes formes (carbone dur, microbilles, graphite, etc.). En revanche, plusieurs matériaux sont utilisés pour l'électrode positive : les premiers accumulateurs commercialisés par Sony comportaient une électrode d'oxyde de Cobalt ($LiCoO_2$) [19], [20]. En ce qui concerne le véhicule électrique, des matériaux comme le Lithium Fer Phosphate ($LiFePO_4$) dont la structure cristalline est de type olivine, ou l'oxyde de Manganèse de structure type spinelle, sont préférés car ils présentent de meilleures caractéristiques comme une toxicité plus faible, un coût moins élevé et une plus grande stabilité, donc une sécurité améliorée, [14], [21].

5.4 Effets de la température sur l'accumulateur Li-ion

La partie précédente a mis en évidence le rôle de la température sur le comportement de l'accumulateur Li-ion. Elle a donc permis de comprendre les difficultés qui interviennent dans la modélisation du comportement thermique des accumulateurs. Outre les générations de chaleur décrites ci-dessus, la température est un facteur important. En effet, à des températures

excessives, l'accumulateur peut être sujet à un emballement thermique, c'est-à-dire que sa température ne cesse d'augmenter, et peut en particulier créer des conditions assez catastrophiques comme son explosion [17]. Dans une moindre mesure, la température affecte l'état thermodynamique de l'accumulateur (aussi bien en sollicitation qu'au repos), en faisant varier son potentiel en circuit ouvert. Ces variations de potentiels en circuit ouvert peuvent donc également faire varier l'état de charge de l'accumulateur. Ainsi, les variations de température contribuent à l'accélération du vieillissement de l'accumulateur.

5.4.1 *Emballement thermique*

L'emballement thermique de l'accumulateur est un phénomène intervenant lorsque celui-ci est soumis à des conditions de température élevées, généralement hors des limites préconisées par le constructeur (60°C) [22]. Son origine peut aussi être liée à un court-circuit interne de la batterie, ou une surcharge [23].

La température d'initiation de l'emballement thermique (température OTR, onset of thermal runaway temperature [24]) a longtemps été supposée comme étant la valeur de la température de fusion du lithium, soit 180°C [25], [26]. Cependant, l'expérimentation a permis de mesurer cette température OTR, et montre que le problème de l'emballement thermique est plus critique qu'il n'était supposé. S. Al Hallaj et al. [16] ont mesuré cette valeur à l'aide d'un ARC (accelerated rate calorimeter). Dans l'ARC, la température est augmentée par pas de 5°C toutes les 15 min. Pendant cette durée, la température de l'élément est mesurée, et si l'accumulateur s'échauffe tout seul (« autoéchauffement ») de 0,2°C/min, alors il est considéré qu'une réaction exothermique a débuté. A cet instant, le programme d'échauffement de l'ARC est volontairement arrêté mais la température est toujours mesurée.

6 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement électrochimique et thermique de la batterie Li-ion utilisée pour la fabrication des systèmes de stockage électrochimiques Li-ion.

Chacun des deux phénomènes liés à la batterie Li-ion (soit le phénomène électrochimique ou le phénomène thermique) ont une importance capitale pour le bon fonctionnement de l'accumulateur Li-ion dédié à une application spécifique (systèmes électroniques portatifs, traction de véhicule, etc.).

Deux sources de chaleur principales sont généralement retenues pour modéliser le comportement thermique d'un accumulateur Li-ion. Le caractère chimique des éléments Li-ion est fortement impacté par la sollicitation électrique qui leur est appliquée d'une part, mais aussi par la température qui fait varier leurs propriétés physico-chimiques d'autre part. Leur comportement thermique peut être ainsi modifié.

La prédiction du comportement thermique d'un accumulateur Li-ion ne peut être réalisée qu'à partir du couplage entre un modèle électrochimique assez complexe et un modèle thermique.

7 Bibliographie

[1] Dinh Vinh DO; Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées; Thèse doctorat; Université de Technologie de Compiègne en Technologie de l'Information et des Systèmes ; juillet 2010.

[2] Bard, A. (2000). Electrochemical methods, Fundamental and applications. J.Wiley and Sons, 2nd edition.

[3] Landolt, D. (1993). Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Traité des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

[4] Notten, P., Bergveld, H., and Kruijt, W. (2002). Battery Management Systems : Design by modeling. Kluwer Academic Publisher.

[5] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, R. A. Dougal, R. E. White. Mathematical modeling of lithiumion and nickel battery systems. Journal of Power Sources 110,267-284,(2002).

[6] K. Smith, C.-Y. Wang. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. Journal of Power Sources, 160, 662-673, (2006).

[7] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, Electrochemical Systems, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2004).

[8] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman. A General Energy Balance for Battery Systems. Journal of the Electrochemical Society, 132, 5-12, (1985).

[9] S. Al Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 83, 1-8, (1999)

[10] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles. *Journal of Power Sources*, 158, 535-542, (2006)

[11] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto, K. Ito. Experimental Study on Heat Generation Behavior of Small Lithium-Ion Secondary Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A285-A291, (2003)

[12] Y. F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz. Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A422-A426, (2004)

[13] L. Ménard, G. Fontès, S. Astier. Dynamic energy model of a lithium-ion battery. *Mathematics and Computer in Simulation*, 81, 327-339, (2010)

[14] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, Y.-M. Chiang. Strain Accommodation during Phase Transformation in Olivine-Based Cathodes as a Material Selection Criterion for High Power Rechargeable Batteries, *Advance Functional Materials*, 7, 1115-1123,(2007)

[15] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. W., J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang. Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management. *Journal of Power Sources*, 195, 3720-3729, (2010)

[16] S. Al Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 83, 1-8, (1999)

[17] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles. *Journal of Power Sources*, 158, 535-542, (2006)

[18] J. Remmlinger, M. Buchholz, M. Meiler, P. Bernreuter, K. Dietmayer. State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation. *Journal of Power Sources*, 196, 5357-5363, (2011)

[19] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman. Relaxation Phenomena in Lithium Ion Insertion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 982-990, (1994)

[20] 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, 7904-7929, (2010)

[21] J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz. Phase Diagram of Li_xFePO_4 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, A151-A155, (2006)

[22] T. M. Brandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, R1-R25, (2011)

[23] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 170, 476-489, (2007)

[24] W. Cai, H. Wang, H. Maleki, J. Howerd, E. Lara-Curzio. Experimental simulation of internal short circuit in Li-ion and Li-ion-polymer cells. *Journal of Power Sources*, 196, 7779-7783, (2011)

[25] Y. Chen, L. Song, J. W. Evans. Modelling studies on battery thermal behaviour, thermal runaway, thermal management, and energy efficiency. *Energy Conversion Engineering Conference, IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety*, (1996)

[26] Y. Chen, J. W. Evans. Thermal Analysis of Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 2708-2712, (1996).

Chapitre III : Modélisation d'accumulateurs Li-ion

La modélisation de l'accumulateur Li-ion permet de mieux comprendre les phénomènes électrochimique et thermique liés à la batterie.

Cette modélisation a comme but d'avoir la batterie la mieux adaptée à une application donnée, soit par l'obtention d'un voltage adéquat au besoin, soit par la maîtrise de la bonne température de fonctionnement de l'appareil électrique qui lui est destiné.

1 Etats de l'art : Modélisation de la batterie Lithium ion

Plusieurs modèles électrochimiques ont été présentés, dont la plupart proviennent de Newman et de ses co-auteurs. Newman [1] à [2] et ses co-auteurs ont très largement travaillé sur la modélisation thermique des accumulateurs Li-ion par de nombreux auteurs de divers horizons dans le monde.

Les premiers modèles, dans les années 90, étaient principalement des modèles couplant l'électrochimie à la thermique. Ces modèles sont très souvent complexes en raison de la modélisation de l'électrochimie et vont parfois manquer de précision, principalement en ce qui concerne les faibles régimes, où la chaleur de réaction ne peut plus être négligée. Comme il a été vu précédemment, les phénomènes électrochimiques et thermiques sont très liés. Par ailleurs, en raison de la déformation des matériaux mettant en jeu ses propriétés élastiques et mécaniques à l'échelle nanoscopique, Meethong et al.[3] ont expliqué qu'il n'est pas encore possible actuellement de modéliser le comportement électrochimique d'un accumulateur d'une manière totalement rigoureuse. Il va donc de soi, que modéliser le comportement thermique qui est tout aussi compliqué.

Les modèles développés au début des années 2000 présentent une démarche différente. Ces modèles sont de manière générale un pur bilan thermique dans lequel seules les générations de chaleur principales (effet Joule et chaleur thermodynamique) sont prises en compte dans la plupart des cas. Etant donné la difficulté que représente la modélisation de ces deux sources de chaleur, les auteurs utilisent généralement des données expérimentales qu'ils ont soit mesurées soit extraites de la littérature. Ces modèles permettent de simuler relativement bien le comportement thermique des cellules. En revanche, en raison de la complexité des transformations au sein des matériaux, il semble encore compliqué à l'heure actuelle de créer un modèle prédictif présentant un couplage raisonnable entre l'électrochimie et la thermique. Les modèles couplant les équations de l'électrochimie à une équation de chaleur sont réutilisés

ces dernières années, en particulier en ce qui concerne les accumulateurs $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$, qui présentent un certain nombre de qualités permettant de les intégrer au véhicule électrique.

D'autres modèles mettent en évidence l'effet de la géométrie de l'accumulateur sur son comportement thermique. Il s'agit entre autres de la modélisation de la conduction thermique dans les géométries spirales de Gomadam et al [4].

1.1 Modèles de couplage électrochimie-thermique

Parmi les premiers modèles thermiques concernant les accumulateurs au Lithium, il est possible de distinguer celui de Pals et Newman [5], qui concerne la chaleur générée par un accumulateur de type lithium-polymère. Ce modèle est en fait un couplage du modèle électrochimique de Doyle et al. [6], et du bilan d'énergie proposé par Bernardi et al. [7] sous une forme simplifiée. Ce modèle prend en compte la variation des propriétés physiques avec la température, qui est considérée uniforme dans l'accumulateur d'électrode d'insertion TiS/Li . Il est important de préciser que les accumulateurs de types lithium polymère fonctionnent entre 80 et 100 °C. La génération de chaleur provient uniquement de l'effet Joule, le terme thermodynamique étant négligé.

Un modèle plus récent est réalisé par Cai & White [8] à l'aide du logiciel de simulations multiphysiques COMSOL, basé sur Le potentiel en circuit ouvert est corrigé par un développement de Taylor au premier ordre.

1.2 Modèles thermiques l'accumulateur type Sony US 18650

Les modèles thermiques sont généralement très simplifiés comparativement aux modèles précédents (modèles couplant l'électrochimie et les transferts thermiques). Ils permettent ainsi de gagner un temps de calcul assez important. Al Hallaj et al. [3.9], ont réalisé un tel modèle. Celui-ci est basé sur l'équation de chaleur, en coordonnées cylindriques (1D selon la coordonnée radiale) dans le but de modéliser le comportement de l'accumulateur type Sony US 18650.

1.3 Modèles thermiques et aspects géométriques

En 2003, Gomadam et al. [10] proposent une méthode pour la modélisation de la conduction thermique dans les géométries en spirale. Pour cela ils considèrent deux matériaux collés l'un à l'autre puis enroulés de manière concentrique :

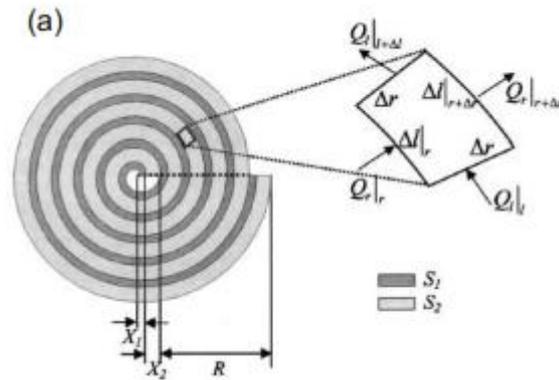


Figure 3.1 : Une coupe de la spirale solide est obtenue en enroulant deux feuilles S1 et S2, d'épaisseurs X1 et X2.

1.4 Modules et batteries complètes, modélisation et gestion thermique

La compréhension des phénomènes électrochimiques et thermiques à l'échelle de l'accumulateur sont des étapes indispensables dans le but de saisir les contraintes imposées par la batterie complète (pack batterie). Ce pack consiste en réalité en un ensemble de modules (sous ensemble) dans lesquels les accumulateurs sont reliés par un circuit électrique les connectant aussi bien en série qu'en parallèle. La morphologie de ces modules est très variable, étant donné qu'ils peuvent être constitués d'accumulateurs prismatiques ou cylindriques.

2 Modélisation d'une batterie lithium ion par COMSOL.

2.1 Le logiciel COMSOL

Comsol Multiphysics est un logiciel d'analyse par éléments finis, permettant d'effectuer différentes analyses : structure, thermique, écoulement fluide, acoustique, et plus ..

L'interface graphique de COMSOL Multiphysics permet à l'utilisateur de définir avec aisance le problème 1D, 2D ou 3D à résoudre. Une des particularités de ce logiciel est l'utilisation directe des équations aux dérivées partielles décrivant le phénomène physique pour la définition du modèle à résoudre. Le couplage entre les divers phénomènes est possible, facilitant ainsi, le processus de modélisation à tous les niveaux - définition de la géométrie, maillage, spécification de la physique, optimisation, et visualisation des résultats. [11]

Le logiciel COMSOL et la société correspondante a été créé en 1986 par des étudiants de Germund Dahlquist, dans la suite de son cours consacré à la simulation numérique à l'Institut

royal de technologie (KTH)¹ à Stockholm en Suède. La première version de COMSOL Multiphysics est sortie en 1998.

2.2 Principe d'utilisation

L'utilisateur définit ses couplages ou sélectionne les interfaces prédéfinies. Les différentes étapes du processus de modélisation :

- définir la géométrie.
- les propriétés matériaux.
- le maillage.
- choisir la ou les physiques.
- résoudre et afficher les résultats.

Toutes ces fonctions sont intégrées dans une seule interface.

Des modules d'applications optionnels offrent des interfaces spécialisées comme : mécanique linéaire et non linéaire.

- Acoustique.
- Ecoulement.
- Transfert de chaleur.
- Génie chimique.
- Géophysique.
- Electromagnétisme bas et haut fréquence.
- Corrosion.
- Plasma.
- Suivi de particules.

Autre particularité du logiciel COMSOL c'est la possibilité d'accoupler d'autres logiciels comme Matlab, EXCEL AutoCAD et autres.

Ce logiciel est multiplateforme (Windows, Mac, Linux). En plus des physiques précitées, COMSOL Multiphysics autorise l'utilisateur à définir ses propres systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP), soit sous forme différentielle, soit sous formulation faible. Les couplages avec des équations aux dérivées ordinaires (EDO) et des équations algèbro-différentiels (EAD) sont également possibles.

3 Modèle 1 Dimension d'une batterie Lithium ion

3.1 Description du modèle

Cet exemple démontre l'interface d'une batterie Lithium-Ion pour étudier sa charge et sa décharge d'une batterie lithium-ion pour un ensemble donné des propriétés des matériaux. La géométrie est à une dimension et le modèle est isotherme.

Les développeurs de batterie peuvent utiliser le modèle pour étudier l'influence de divers paramètres de conception tels que le choix des matériaux, les dimensions et la distribution de taille des particules de matières actives, dans ce matériau de carbone de cas dans l'électrode et de l'oxyde de lithium manganèse (LiMn₂O₄) spinelle négative dans l'électrode positive.

Ainsi, le modèle offre également la possibilité de simuler les performances de la batterie dans des conditions de fonctionnement et dans des dispositifs différents, par exemple, les téléphones cellulaires ou les ordinateurs portables.

L'exemple traite un modèle détaillé d'un cycle de décharge-recharge pour une batterie lithium-ion.

Le modèle est basé sur une étude réalisée par J. Newman et d'autres [13].

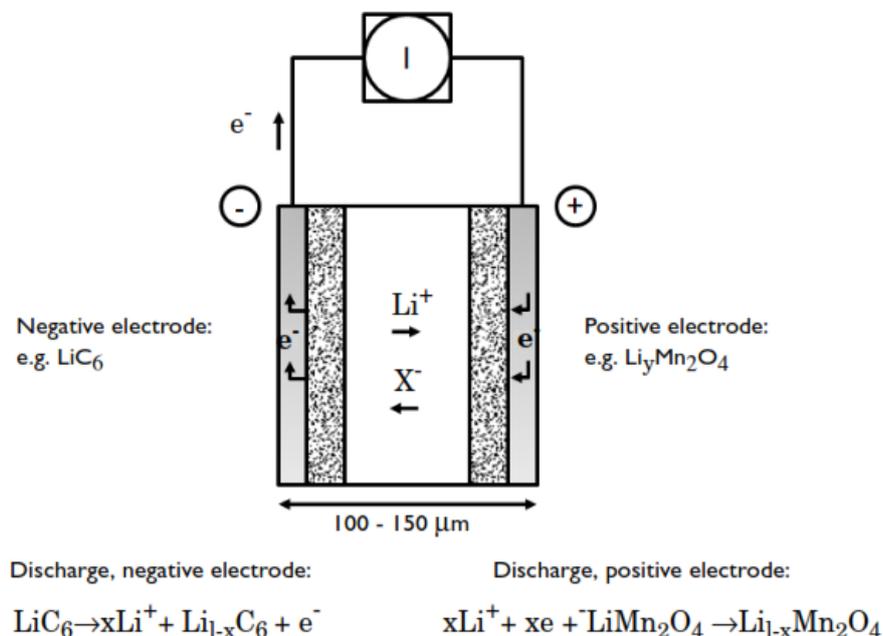


Figure 3.2 : Coupe transversale du modèle de batterie lithium-ion 1D montrant les procédés électrochimiques qui se produisent pendant le fonctionnement.[12].

Le modèle comprend les processus suivants:

- conduction électronique du courant dans les électrodes.
- transport de charge ionique dans les électrodes et l'électrolyte / séparateur.
- Le transport de matériel dans l'électrolyte, permettant l'introduction des effets de concentration sur la conductivité ionique et la concentration de surtension, qui dans ce cas sont obtenues à partir des données expérimentales.
- Le transport de matériel dans les particules sphériques qui forment les électrodes
- cinétique de Butler-Volmer électrodes en utilisant des courbes de décharge mesurées expérimentalement pour le potentiel d'équilibre.

3.1.1 Définition du Modèle

Ce modèle de la section transversale de la batterie en 1D, ce qui implique que les effets de bord dans la longueur et la hauteur de la batterie ont été négligés. L'exemple utilise les domaines suivants:

- électrode négative poreuse: 100 μm
- électrolyte polymère: 52 μm
- électrode poreuse positive: 183 μm

ϕ_s Le potentiel électrique dans la phase de conducteur d'électrons, est calculée en utilisant une balance de charge sur la base de la loi d'Ohm où les réactions de transfert de charge entraînent des sources ou de puits terme. Pour les électrodes poreuses conductivités efficaces, σ_s^{eff} , sont utilisées qui prennent la porosité et la tortuosité en compte comme donné par l'expression suivante:

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \varepsilon^\gamma \quad (3.1)$$

Où :

γ est le coefficient Bruggeman, qui est fixé à 1,5, dans ce modèle, correspondant à un lit tassé de particules sphériques.

Les soldes de charge ionique et bilans matières sont modélisés selon les équations pour binaires 1: 1 électrolyte [13]

La diffusion de Fick décrit le transport dans les particules sphériques. L'équation de diffusion est exprimée en coordonnées sphériques pour le bilan matières de lithium dans les particules.

Butler-Volmer Les cinétiques d'électrodes décrivent le transfert de charge locale densité de courant dans les électrodes. Les expressions Butler-Volmer sont introduites comme source ou puits terme dans les soldes de charge et les bilans matières.

3.2 Conditions aux limites

Pour le solde courant électronique, un potentiel de 0 V est situé sur l'électrode négative actuelle limite collecteur / d'alimentation. Au cours électrode collecteur / fournisseur positif, la densité de courant est spécifiée. Dans ce modèle, la densité de courant est recyclée à travers une sortie, suivi d'un intervalle de courant nul, et une étape de charge finale. Les frontières intérieures face à la séparation sont isolantes pour des courants électriques.

Pour l'équilibre de charge ionique dans l'électrolyte, les limites collecteur / de dessertes actuels sont isolantes. Conditions isolantes sont également applicables aux bilans matières.

A la surface de la particule dans le modèle de particule locale, le flux de matière est déterminée par la vitesse de réaction électrochimique local.

3.3 Propriétés des matériaux

Les propriétés du matériau sont celles d'une batterie lithium-ion typique.

L'électrolyte est constitué de 1M LiPF₆ en sel 1: 2 EC: DMC (en volume) de solvant et p (VDF-HFP).

Les matériaux d'électrode sont des matériaux à base de carbone pour l'électrode négative et Li_{1-y}Mn₂O₄ pour l'électrode positive.

La conductivité de l'électrolyte et du potentiel des électrodes négative et positive à travers équilibre dépendent données mesurées expérimentalement composition.

Ces données sont compilées en fonction ou la bibliothèque matériau d'interpolation dans le modèle. Les propriétés varient de façon significative pendant la charge et la décharge en raison des changements dans la composition.

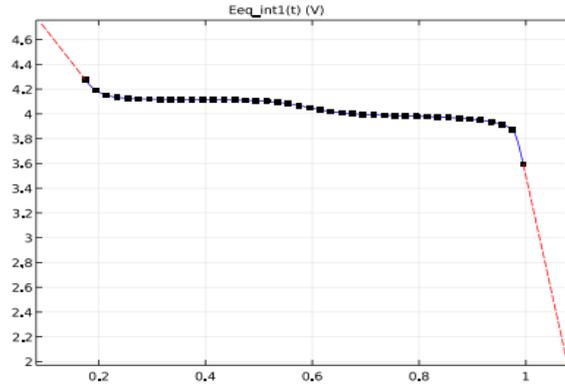


Figure 3.3: La tension des matériaux d'électrode à l'équilibre[12].

3.4 Courbes de décharge

La batterie est initialement à un état complètement chargé. Une première approche de modélisation est de simuler la décharge à diverses densités de courant, puis afficher les courbes de décharge. Les résultats montrent la capacité de la batterie à différentes vitesses de décharge. Ce modèle définit en fin de décharge comme le moment où la tension de cellule en dessous de 3 V. La décharge de densité de courant nominal, correspondant au cas 1C ci-dessous (une densité de courant correspondant à une décharge complète théorique en une heure), est de 17,5 A / m²[12].

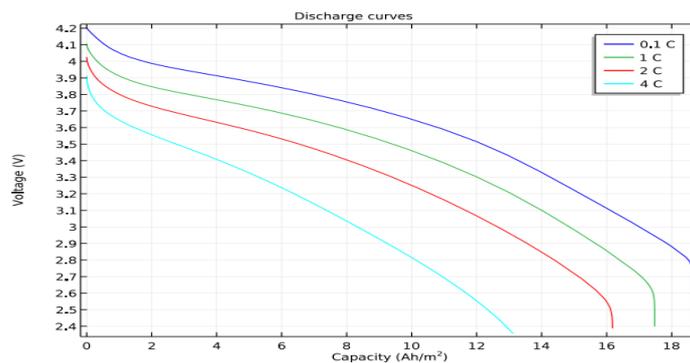


Figure 3.4: courbes de décharge pour différents débits.

La capacité de décharge maximum de 17,5 Ah / m² est obtenu pour une densité de courant de 1,75 A / m² (0,1C). On peut également voir que la décharge de 3 V la capacité diminue légèrement lorsqu'on applique un courant de décharge 1C et de façon spectaculaire

lors du passage au-dessus. À 4°C, la batterie fournit environ 50% de la capacité théorique avant d'atteindre une tension de cellule de 3 V. [12]

3.5 Décharge et de charge CYCLE

La figure 5 représente le cycle de décharge-charge appliquée dans l'étape suivante de la simulation.

Le cycle applique 2,000 s des rejets en densité de courant nominal (cas 1C ci-dessus), 300 s à circuit ouvert, puis 2,000 s de la charge à densité de courant nominal, et enfin les conditions de circuit ouvert.

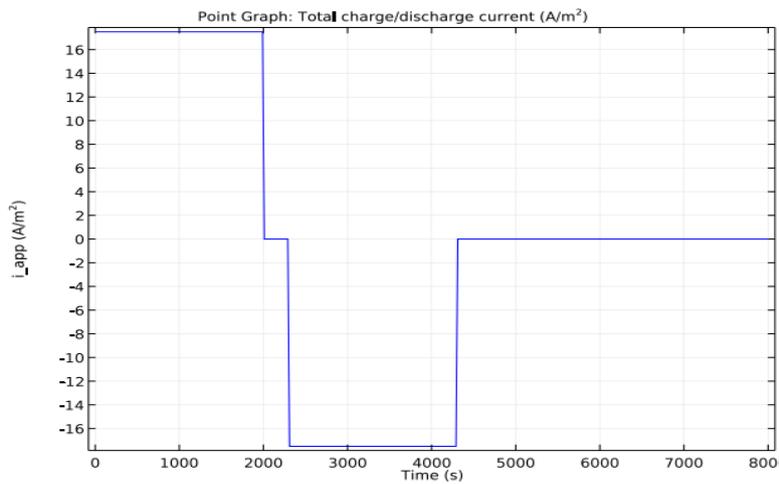


Figure 3.5: La densité de courant appliquée en fonction du temps[12].

La tension de cellule en fonction du temps prédite par le modèle est représenté sur la Figure 3.6.

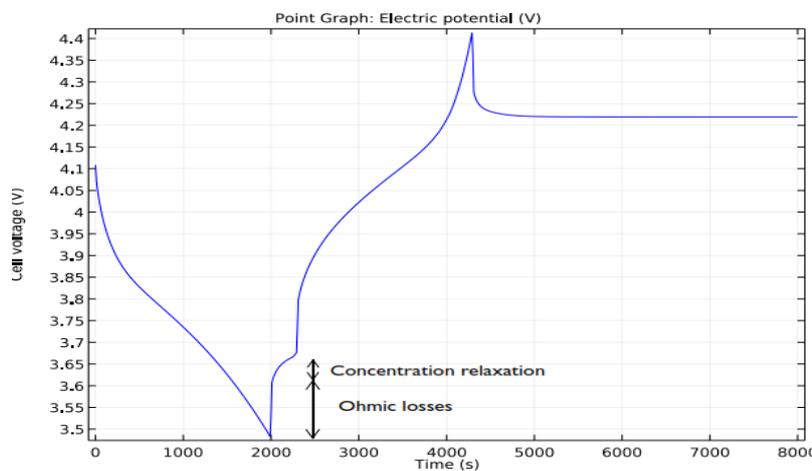


Figure 3.6: tension de cellule appliquée pendant le cycle[12].

Pendant deux décharge et charge, la tension de cellule subit des pertes ohmiques d'environ 100 mV et une surtension de concentration d'environ 50 mV.

Ces pertes sont clairement visibles dans le comptot lorsque le courant est réglé sur 0, où nous pouvons voir une détente immédiate de la tension due à l'assouplissement des pertes ohmiques suivie d'une relaxation plus lente de la concentration surtension [13].

La figure 3.7 représente le profil à plusieurs étapes pendant le cycle de décharge et de charge[13].

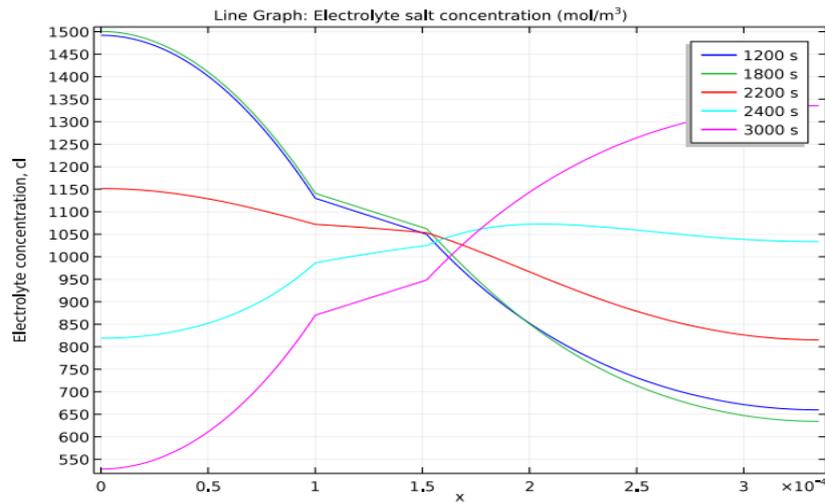


Figure 3.7 : profils de concentration d'électrolytes à différents moments[12].

La cellule subit polarisation de concentration significative en raison du faible coefficient de diffusion effective dans l'électrolyte, ce qui à son tour conduit à des variations de la conductivité ionique et la concentration de surtension[12].

4 Modélisation thermique d'une batterie Li-ion cylindrique en 2D

4.1 Introduction

Étant donné que la conductivité thermique des composants d'une batterie lithium-ion est très élevé par rapport à la chaleur générée, on peut dans de nombreux cas, assumer la batterie d'avoir un profil de température relativement uniforme. En outre, si la composition chimique de la batterie ne soit pas fortement affectée par de petites variations de température, les petits détails sont perdus en décrivant la composition chimique de la batterie en utilisant un modèle à constantes localisées, basé sur la température moyenne de la batterie[14].

Cet exemple simule une batterie cylindrique 18650 lithium-ion à refroidissement par air pendant un cycle de charge-décharge, suivie d'une période de détente. Un modèle de cellule à une dimension est utilisé pour modéliser la chimie de cellule de batterie, et un modèle de révolution en deux dimensions est utilisé pour modéliser la température de la batterie. Les deux modèles sont couplés par la source de chaleur produite et la température moyenne [14].

4.2 Modèle Définition

4.2.1 *Modèle de batterie*

Le modèle de la cellule est créé en utilisant l'interface de l'exemple d'une batterie Lithium-Ion à 1 Dimension cité auparavant.

Le modèle de cellule comprend les cinq domaines suivants :

- collecteur de courant négatif (Aluminium, 7 μm)
- électrode poreuse négative (LiC_6 , 55 μm)
- Séparateur (30 μm)
- électrode poreuse positive (LiMn_2O_4 , 55 μm)
- collecteur de courant positif (Cuivre, 10 μm)

La température est réglée à la température moyenne dans le matériau de batterie active du modèle thermique au moyen d'un couplage de composants d'intégration[14].

Une fonction d'onde carrée est utilisée pour régler le courant une charge alternative / décharge à un taux de 7.5c avec un temps de cycle de 600 s suivit d'une période de détente après 1500 s, voir Figure 3.8 (A taux 1C correspond à la charge / déchargee courant nécessaire pour charger complètement ou de décharger en une heure, 7.5c correspond à cinq fois plus de courant). La cellule est réglée à un état initial de charge de 10% [14].

4.2.2 *Le Modèle thermique*

Le modèle thermique est en 2D à symétrie axiale, en utilisant le transfert de chaleur à l'interface des solides. La raison de l'utilisation symétrie axiale est que, pour une batterie enroulée en spirale de ce type, la conduction de la chaleur dans la direction de spirale peut être négligée [15].

Le (rayon de 9 mm, 65 mm de haut, voir la figure 3.11) géométrie consiste en trois domaines :

- cartouche de batterie (acier, 0,25 mm d'épaisseur)
- le domaine des matériaux de batterie active (feuilles enroulées de matériau cellulaire)
- Mandrin (isolateur de nylon autour de laquelle les feuilles de cellules de batterie sont enroulées, 2 mm de rayon)

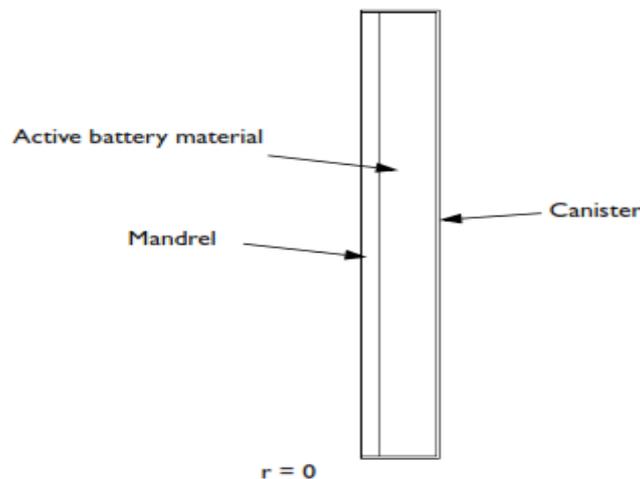


Figure 3.8 : Géométrie du modèle thermique.

La cartouche de batterie (0,25 mm d'épaisseur) n'est pas considérée comme un domaine dans la géométrie, puisque l'effet de la boîte d'acier sur le profil de température est faible, comme on le voit sur la modélisation thermique d'une batterie Li-ion cylindrique en modèle 2D.

La conductivité thermique dans le matériau de batterie active est anisotrope du fait de l'enroulement en spirale des couches de cellules de la batterie.

La conductivité thermique, la densité, la capacité thermique et la source de chaleur dans la pile sont mis en place de la même façon que dans la modélisation thermique d'une batterie Li-ion cylindrique en modèle 2D.

Le matériau de batterie active est supposé être constitué d'un ou plusieurs éléments de batterie enroulés en spirale dans un cylindre. Sous l'effet de ce fait, les conductivités thermiques sont anisotropes dans le modèle thermique, ayant une conductivité thermique plus élevée le

long des feuilles de la batterie, le sens de la longueur du cylindre, que dans la direction perpendiculaire aux feuilles, la direction radiale [16].

La température initiale de la batterie est réglée à 298,15 K.

5 Conclusion

La modélisation permet d'avoir une vue globale sur les phénomènes électrochimique et thermique de la batterie lithium ion

Cette modélisation a comme but d'avoir la batterie la mieux adaptée à une application voulue, soit par l'obtention d'un voltage adéquat au besoin, soit par la maîtrise de la bonne température de fonctionnement de l'appareil électrique lui destinait.

L'interface graphique de COMSOL Multiphysics permet à l'utilisateur de définir avec aisance le problème 1D, 2D ou 3D à résoudre. Une des particularités de ce logiciel est l'utilisation directe des équations aux dérivées partielles décrivant le phénomène physique pour la définition du modèle à résoudre. Le couplage entre les divers phénomènes est possible, facilitant

La modélisation d'une cellule Lithium ion est effectuée grâce à l'utilisation du logiciel COMSOL multiphysique. Les phénomènes électrochimique et thermique de l'accumulateur Li-ion ont été pris en compte, ainsi les intégrant dans la modélisation de la batterie.

Il existe d'autres modèles de la batterie conçus par des chercheurs qui répondent à des critères imposés auparavant et spécifiques à une application donnée.

6 Bibliographie

- [1] M. Doyle, Ph.D. Thesis, University of California-Berkeley, (1995)
- [2] K. E. Thomas, J. Newman. Thermal Modeling of Porous Insertion Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A176-A192, (2003)
- [3] N. Meethong, H.-Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, Y.-M. Chiang. Strain Accommodation during Phase Transformation in Olivine-Based Cathodes as a Material Selection Criterion for High Power Rechargeable Batteries, *Advance Functional Materials*, 7, 1115-1123, (2007)

[4] P. M. Gomadam, R. E. white, J. W. Weidner. Modeling Heat Conduction in Spiral Geometries. Journal of the Electrochemical Society, 150, A1339-A1345, (2003)

[5] C. R. Pals, J. Newman. Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: I . Discharge Behavior of a Single Cell. Journal of the Electrochemical Society, 142, 3274-3281, (1995)

[6] M. Doyle, T. Fuller, J. Newman. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. Journal of the Electrochemical Society, 140, 1526-1533, (1993)

[7] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman. A General Energy Balance for Battery Systems. Journal of the Electrochemical Society, 132, 5-12, (1985).

[8] L. Cai, R. E. White. Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. Journal of Power Sources, 196, 5985-5989, (2011)

[9] S. Al Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 83, 1-8, (1999)

[10] P. M. Gomadam, R. E. white, J. W. Weidner. Modeling Heat Conduction in Spiral Geometries. Journal of the Electrochemical Society, 150, A1339-A1345, (2003)

[11] site web http://fr.wikipedia.org/wiki/COMSOL_Multiphysics

[12] 1D Isothermal Lithium-ion Battery, COMSOL Models Library, PDF

[13]. M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, and J.M. Tarascon, "Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells," J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 6, pp. 1890–1903, 1996.

[14] Thermal Modeling of a Cylindrical Lithium-ion Battery in 2D, COMSOL Models Library, PDF.

[15] P.M. Gomadam, R.E. White, and J.W. Weidner, "Modeling Heat Conduction in Spiral Geometries," J. Electrochem. Soc., vol. 150, no. 10, pp. A1339–A1345, 2003.

[16]. S.-C. Chen, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan, "Thermal Analysis of Spirally Wound Lithium Batteries," J. Electrochem. Soc., vol. 153, no. 4, pp. A637–A648, 2006.

Chapitre IV : Résultats de la modélisation et Discussions

1 Introduction

L'étude électrochimique et thermique de la batterie Lithium ion permet d'avoir une vue globale sur les nombreux paramètres différents qui peuvent influencer sur son bon fonctionnement, notamment, les dimensions de l'accumulateur, l'épaisseur des couches des composants ou même le type des matériaux utilisés (comme l'électrode positive, le séparateur ou l'électrolyte).

La modélisation facilite cette étude, permet de simuler les différents paramètres de l'étude et de gagner énormément de temps, afin de définir la meilleure composition pour avoir la meilleure batterie possible pour une application adaptée.

De nombreux constructeurs ont choisi de modéliser la batterie et de l'adapter aux besoins énergétiques pour obtenir le maximum de puissance au détriment de l'argent et du temps, tandis que d'autres ont choisi d'adapter leur application aux modèles des batteries existants pour gagner du temps et de l'argent au détriment d'une meilleure puissance énergétique pour leur application.

2 Les Modèles étudiés

Dans cette étude, les modèles de la batterie Lithium ion utilisés sont de forme cylindrique avec un enroulement spiral de ses composants internes en trois tours complets, plongé dans un liquide d'électrolyte, le tout enveloppé dans un cylindre où le collecteur de courant négatif à l'extrémité extérieure de la spirale est à la masse, et une condition de densité de courant est appliquée à l'extrémité du collecteur de courant positif à l'extrémité intérieure de la spirale.

L'étude comprend des modèles qui diffèrent dans de nombreux paramètres de l'accumulateur, soit les dimensions de la batterie (comme la hauteur, le diamètre intérieur et extérieur, l'épaisseur des couches de la batterie), ou le matériau de l'électrode positif utilisé (soit Lithium et oxyde de manganèse (LMO), ou Lithium Cobalt Oxide (LCO)).

Les résultats relevés concernent le potentiel pour 3 temps, et les températures maximale, minimale et moyenne de la batterie.

2.1 Modèles avec changement des dimensions :

Les modèles étudiés sont en 2 Dimension avec une électrode positive de type LMO

2.1.1 Modèle 1

Le premier modèle est un modèle proposé par le logiciel COMSOL, les dimensions de la batterie étudiée sont dressées sur le tableau 4.1 :

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Hauteur batterie | 65 mm |
| Rayon batterie extérieur | 9 mm |
| Rayon batterie intérieur | 2 mm |
| Epaisseur Anode (LiC_6) | 55 μ m |
| Epaisseur cathode ($LiMn_2O_4$) | 55 μ m |
| Epaisseur électrolyte | 30 μ m |

Résultats

Les résultats obtenus concernent le potentiel et la différence des températures de la batterie lithium ion étudiée.

| Potentiel (V) | |
|---------------|-------|
| t (s) | V (V) |
| 0 | 3.675 |
| 300 | 4.425 |
| 600 | 3.215 |

| Température (K) à t = 1500s | |
|-----------------------------|-------|
| ΔT | (K) |
| max | 31.18 |
| moy | 29.3 |
| Min | 28 |

2.1.2 *Modèle 2*

Le modèle 2 est une optimisation des dimensions « tableau 4.2 » du premier modèle avec - 10 % de la batterie d'origine du logiciel

| | |
|-----------------------------------|--------------|
| Hauteur batterie | 58.5 mm |
| Rayon batterie extérieur | 8.1 mm |
| Rayon batterie intérieur | 1.8 mm |
| Epaisseur Anode (LiC_6) | 49.5 μ m |
| Epaisseur cathode ($LiMn_2O_4$) | 49.5 μ m |
| Epaisseur électrolyte | 27 μ m |

Résultats

| Potentiel (V) | |
|---------------|-------|
| t (s) | V (V) |
| 0 | 3.675 |
| 300 | 4.425 |
| 600 | 3.215 |

| Température (K) à t = 1500s | |
|-----------------------------|------|
| ΔT | (K) |
| max | 29 |
| moy | 28.2 |
| Min | 27.2 |

2.1.3 *Modèle 3*

Le modèle 3 est un agrandissement des dimensions « tableau 4.3 » du premier modèle avec + 10 % de la batterie d'origine du logiciel

Tableau 4.3

| | |
|-----------------------------------|--------------------|
| Hauteur batterie | 71.5 mm |
| Rayon batterie extérieur | 9.9 mm |
| Rayon batterie intérieur | 2.2 mm |
| Epaisseur Anode (LiC_6) | 60.5 μm |
| Epaisseur cathode ($LiMn_2O_4$) | 60.5 μm |
| Epaisseur électrolyte | 30.3 μm |

Résultats

| Potentiel (V) | |
|---------------|-------|
| t (s) | V (V) |
| 0 | 3.678 |
| 300 | 4.408 |
| 600 | 3.16 |

| Température (K) à t = 1500s | |
|-----------------------------|-------|
| ΔT | (K) |
| max | 30.72 |
| moy | 29.7 |
| Min | 28.3 |

2.1.4 Modèle 4

Le modèle 3 est un modèle créé par SONY appelé 18650 couramment utilisé dans de nombreux domaines notamment le secteur automobile (voiture électrique Tesla à titre d'exemple).

Les dimensions de ce modèle sont dressées sur le tableau 4.4 :

| | |
|-----------------------------------|---------------------|
| Hauteur batterie | 65 mm |
| Rayon batterie extérieur | 9 mm |
| Rayon batterie intérieur | 1.8 mm |
| Epaisseur Anode (LiC_6) | 66.55 μm |
| Epaisseur cathode ($LiMn_2O_4$) | 66.55 μm |
| Epaisseur électrolyte | 30 μm |

Résultats

| Potentiel (V) | |
|---------------|-------|
| t (s) | V (V) |
| 0 | 3.68 |
| 300 | 4.23 |
| 600 | 3.65 |

| Température (K) à t = 1500s | |
|-----------------------------|-------|
| ΔT | (K) |
| Max | 25.3 |
| Moy | 24.7 |
| Min | 23.85 |

2.2 Modèle en changeant le matériau de l'électrode

Ce modèle 5 a les mêmes dimensions « le tableau 4.5 » que le premier modèle (de COMSOL), mais il se différencie au niveau du type d'électrode positive utilisée (type LCO).

| | |
|---------------------------------|------------|
| Hauteur batterie | 65 mm |
| Rayon batterie extérieur | 9 mm |
| Rayon batterie intérieur | 2 mm |
| Epaisseur Anode (LiC_6) | 55 μ m |
| Epaisseur cathode ($LiCoO_2$) | 55 μ m |
| Epaisseur électrolyte | 30 μ m |

Résultats

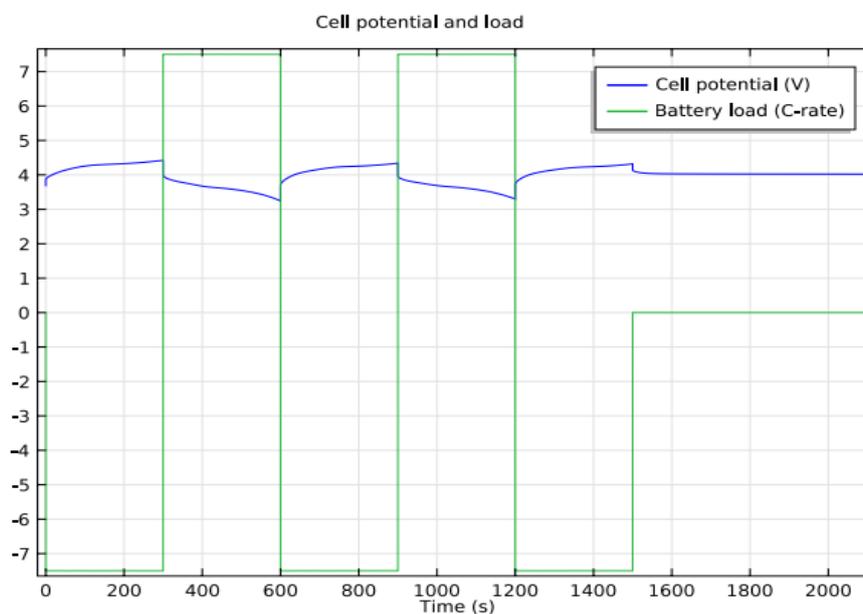
| Potentiel (V) | |
|---------------|-------|
| t (s) | V (V) |
| 0 | 3.68 |
| 300 | 4.48 |
| 600 | 3.65 |

| Température (K) à t = 1500s | |
|-----------------------------|------|
| ΔT | (K) |
| Max | 30.7 |
| Moy | 29.5 |
| Min | 28.2 |

3 Discussions des résultats des modèles

Tous les modèles étudiés donnent des graphes assez proches les uns des autres avec des variations assez minimes pour le phénomène électrochimique avec les graphes qui présente le potentiel électrique et le cycle de charge très similaire pour les 5 modèles. Par contre, les différences sont bien visibles pour le phénomène thermique avec le graphe d'écart des températures (ΔT_{\max} , ΔT_{moy} et ΔT_{\min}).

3.1 Le potentiel des modèles étudiés



La figure 4.1 montre le potentiel de cellule et le courant du cycle de charge.

Il apparaît clairement qu'il existe deux cycles complets de fonctionnement de la batterie lithium. (Charge-Décharge) où l'évolution est régulière, expliquée par une activité électronique intense durant les deux processus de charge et de décharge.

Les différences minimales de potentiel entre les 4 premiers modèles sont dues au changement des dimensions de la batterie utilisée dans la simulation du modèle qui influe sur la concentration des ions qui ont responsable du phénomène électrochimique.

Dans le 5^{ème} modèle le changement du matériau de l'électrode positive du type LMO au type LCO, entraîne une modification importante, c'a et dû au fait que le matériau LCO est un peu plus grand car la batterie LMO a une capacité nominale de 2200 m Ah par contre la batterie du type LCO a une capacité nominale de 2250 m Ah [1].

A partir de 1200s de fonctionnement, la batterie n'est rechargée qu'à moitié, suivi d'un temps de relaxation afin d'allonger sa durée de vie et d'optimiser son rendement. Cette démarche explique la baisse de température avec un pic à 1500s correspondant au retour à l'état de repos.

3.2 Le comportement thermique

Pour les 4 premiers modèles, il est clair que l'effet thermique est lié aux dimensions de la batterie Li-ion étudié, ou une diminution de la taille de la batterie entraîne une baisse de l'écart de température, tandis qu'une augmentation de la taille de la batterie entraîne une augmentation de l'écart de la température de l'accumulateur Li-ion.

La figure 4.2 montre les températures minimales, maximales et moyennes de la batterie au cours de la simulation. La différence de vitesse de chauffage entre la charge et la décharge est due à la différence dans le changement d'entropie pour la charge et de décharge des réactions (fixées par le paramètre $d E_{eq}/dT$)[2].

Le graphe permet de distinguer deux cycles :

Le premier cycle concernant la charge ou la température augmente d'une façon instance mais régulière, ceci est dû à la mobilité des ions Li^+ qui est assez forte avant les 600s.

L'évolution de la température durant la moitié des 2ème cycle, devient moins prononcée, ceci est dû à la variation d'entropie du système durant le second cycle où les molécules du système sont plus ordonnées que le premier cycle.

Le pique d'écart de température maximale de la batterie de lithium est atteint aux alentours de 1500s.

L'augmentation de la taille de la batterie a provoqué une augmentation de la température ; alors que le rétrécissement de la batterie a permis de baisser la température maximale de fonctionnement.

Ceci montre que de la taille de la batterie influe sur le comportement thermique de la batterie Li-ion.

Sur la surface de boîte métallique batterie, une condition limite de flux de chaleur est spécifié en utilisant un coefficient de transfert de chaleur de $h = 20 \text{ W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K})$ et une

température externe de 298,15 K. Cela correspondrait généralement au refroidissement de l'air par convection forcée à faible vitesse.

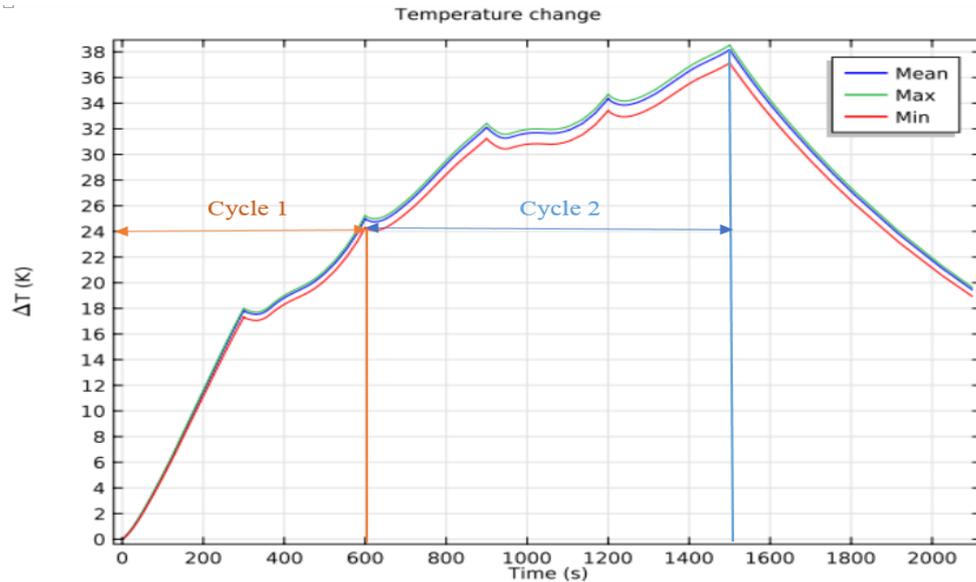


Figure 4.2 : les graphes de la température maximale, minimum, et moyenne du cycle charge / décharge (modèle1).

La figure 4.3 représente la température dans le cylindre de pile à 1500 s. Le maximum de température est situé dans le matériau de batterie active dans le centre de la pile.

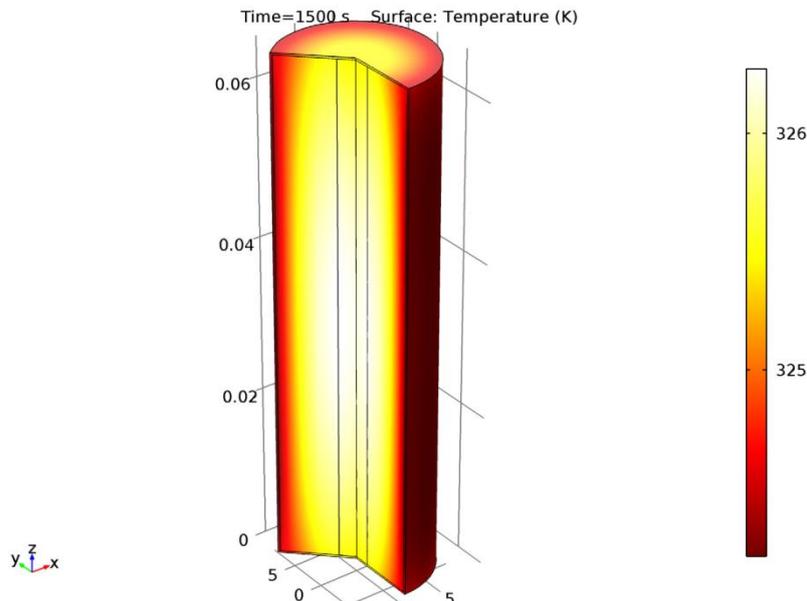


Figure 4.3 : La distribution de la température dans la batterie à $t = 1500$ s (modèle 1).

L'écart de température entre le 1 modèle et le 4 modèle est de 3 k pour une seule batterie, mais en sait que pour une application donnée les fabricants de batteries assemblent plusieurs accumulateurs pour avoir un module adapté aux besoins techniques requis. Cet assemblage fait monter la température d'une façon significative au risque de détruire le module d'où l'importance de réduire la température de la batterie[2].

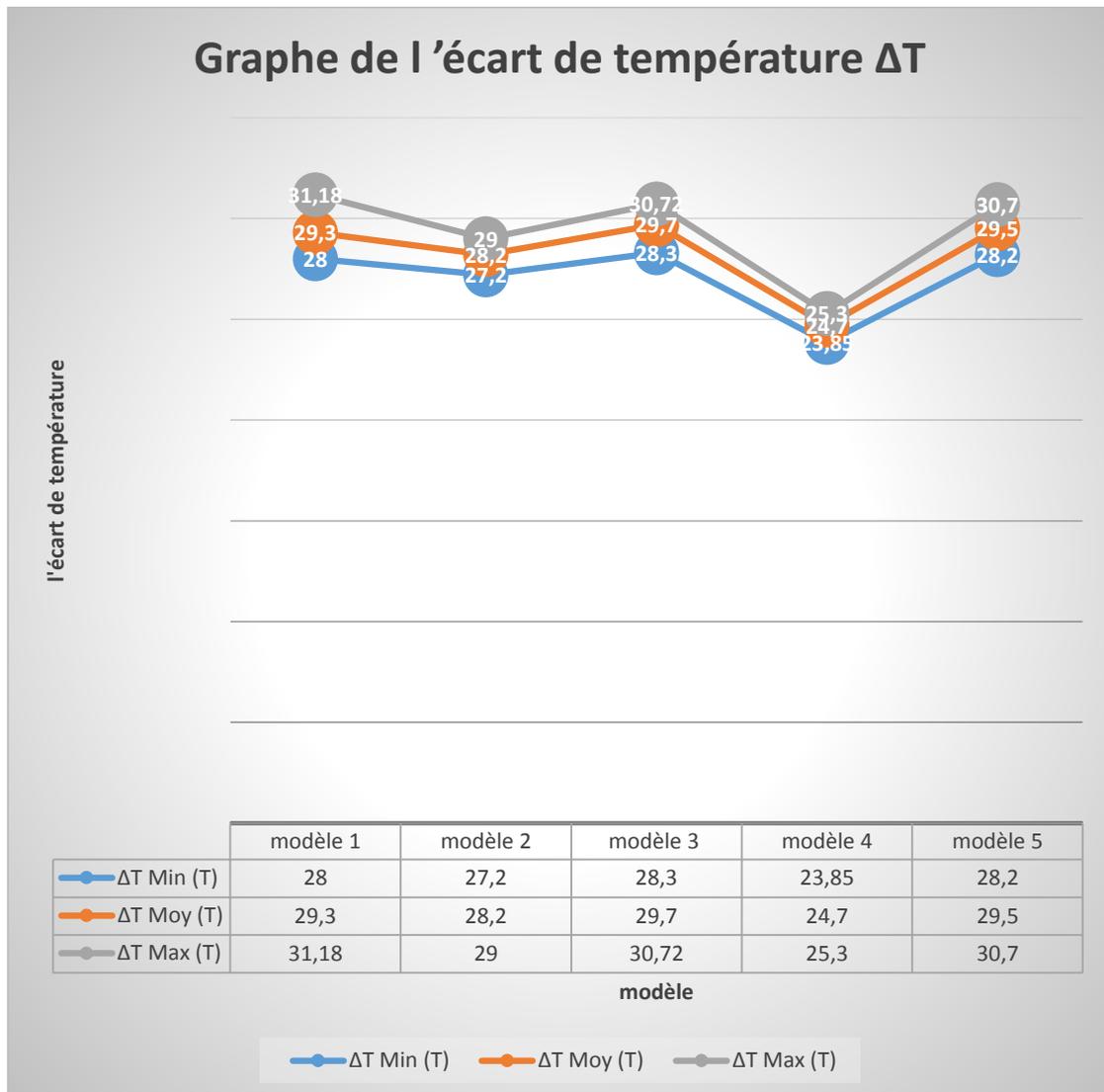


Figure 4.4: l'écart de température ΔT des modèles étudiés.

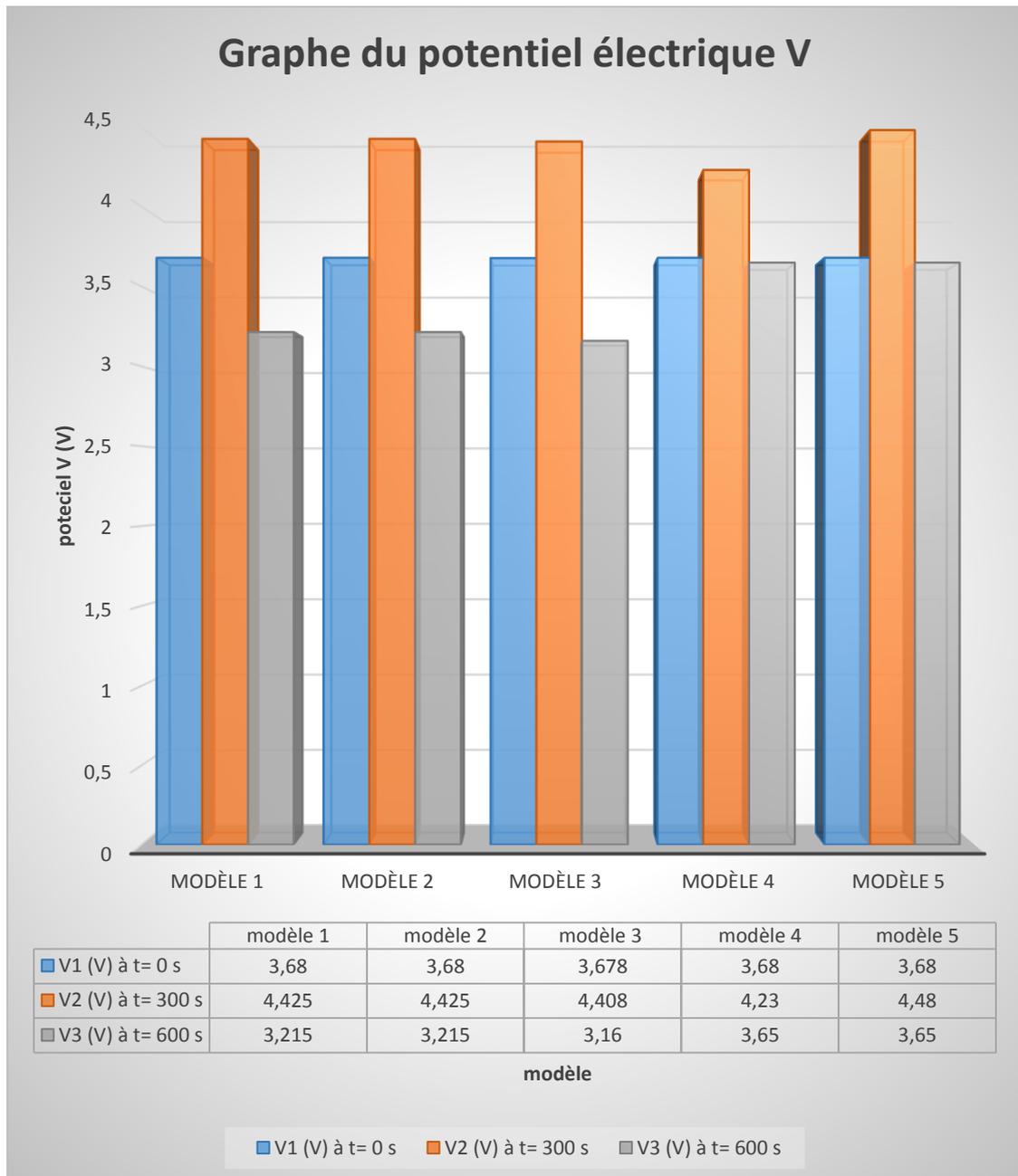


Figure 4.5: le potentiel électrique V des modèles étudiés.

On remarque que l'augmentation ou la diminution de la taille de la batterie n'affecte pas le potentiel électrique. Le 4ème, et le 5ème modèles donnent le même potentiel, malgré la différence des dimensions entre eux ; Ça est dû au bon potentiel électrochimique du Cobalt utilisé dans le 5ème. Les 3 premiers modèles montrent que, l'augmentation de la taille de la batterie fait augmenter la température ; alors que la diminution de la taille de la batterie a permis de baisser la température. Donc la taille de la batterie influe sur son comportement thermique.

Le 4ème model de Sony présente l'écart de température le plus bas, et ça confirme la performance de ce modèle qui est le plus utilisé dans l'industrie. Le 5ème modèle a le plus grand écart, et ça dû l'intensité de l'échange ionique dans la batterie.

4 Conclusion

La technologie Li-ion, malgré ses nombreux atouts, est très sensible d'un point de vue thermique. Les résultats montrent que nombreux paramètres peuvent influencer le comportement soit thermique soit électrochimique d'une batterie lithium ion, comme les dimensions de la batterie, les matériaux utilisés pour la fabrication de l'accumulateur ou même les conditions d'étatisation.

L'optimisation de l'effet thermique par la bille de la modélisation assure un bon fonctionnement de la batterie, une durée de vie importante et une sécurité maximale.

5 Bibliographie

[1] S.Thanagasundram, Raghavendra Arunachala, K.Makinejad, T. Teutsch, A.Jossen; A Cell Level Model for Battery Simulation; European Electric Vehicle Congress Brussels, Belgium, 20th – 22nd November 2012, pdf.

[2] 1D Isothermal Lithium-ion Battery, COMSOL Models Library, pdf

Conclusion Générale

Le stockage de l'énergie joue un rôle important dans l'industrie des appareils électriques mobiles et chez les constructeurs des voitures électriques ou hybrides d'où l'intérêt de la batterie lithium ion à cause de sa légèreté et sa capacité électrique.

Parmi les nombreuses batteries qui sont utilisées dans l'industrie, la batterie lithium ion est largement privilégiée à cause de ses qualités recherchées comme la légèreté, l'excellente densité énergétique ainsi que sa bonne durée de vie.

Les comportements électrochimique et thermique d'une batterie au lithium-ion peuvent être prédits par une modélisation en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics.

Le bon fonctionnement de la batterie lithium ion est fortement affecté par la température, où les basses températures font que la résistance interne de la batterie augmente, tandis que les fortes températures détruisent la batterie ; d'où l'importance de l'étude thermique par simulation.

Dans ce mémoire, le principal objectif a été de se familiariser avec le logiciel COMSOL dans le cadre d'une simulation des phénomènes électrochimique et thermique d'une batterie lithium-ion. Différents modèles ont été considérés afin d'avoir une idée assez précise du comportement thermique de la batterie, en changeant les dimensions et le matériau de l'électrode des modèles utilisés.

Le lithium-ion s'est imposé en quelques années seulement comme la technologie de référence dans le domaine du stockage électrochimique, Celui-ci fait désormais partie de notre vie quotidienne.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance capitale du comportement électrochimique et thermique pour le bon fonctionnement de la batterie Li-ion dédiée à une application spécifique.

Les futures avancées de la recherche devraient permettre au Li-ion de s'ouvrir à des marchés sur lesquels il est encore peu présent, telle l'automobile, où une modélisation de la batterie d'une voiture électrique permet d'avoir la puissance nécessaire pour la faire avancer et une autonomie satisfaisante, et contrôler la température de la batterie pour avoir la fiabilité souhaitée et la sécurité nécessaire.

Résumé

Le stockage de l'énergie électrique par l'utilisation des batteries lithium ion est en plein développement, à cause de la demande croissante pour les appareils électriques Mobiles ainsi que les voitures électriques et hybrides. Celles-ci ont une excellente densité d'énergie, ne possèdent pas d'effet mémoire et ont une durée de vie importante. Comparée à d'autres systèmes de batterie, la batterie Li-Ion offre de nombreux avantages tels que la légèreté, la haute densité d'énergie et la facilité de fabrication.

Les comportements électrochimique et thermique d'une batterie au lithium-ion peuvent être prédits par une modélisation. Le modèle est basé sur une étude des deux phénomènes liés à la batterie soit électrochimique et thermique pendant un cycle de charge et de décharge, on comparant des différent modèles par une étude basé sur le changement des dimensions de la batterie ou le changement du matériau de l'électrode.

Abstract

The storage of electrical energy with lithium ion batteries is in full development because of the growing demand for appliances Mobile and electric or hybrid cars. The battery Li-ion have an excellent energy density, lack of memory effect and have a long life.

Compared to other battery systems, the Li-Ion battery offers numerous advantages such as light weight, high energy density and ease of manufacture. The model is based on a study of two phenomena related to thermal and electrochemical battery is laying a cycle of charge and discharge, one comparing different models in a study based on the dimensions of changing the battery or changing the material the electrode

ملخص

تخزين الطاقة الكهربائية من خلال استخدام بطاريات أيون الليثيوم المزدهر بسبب الطلب المتزايد على الأجهزة النقالة والسيارات الكهربائية والهجينة. لديهم كثافة الطاقة ممتازة، وعدم وجود تأثير الذاكرة ولها حياة طويلة مقارنة بأنظمة بطارية أخرى، وبطارية ليثيوم ايون تقدم العديد من المزايا مثل خفة الوزن، وارتفاع كثافة الطاقة وسهولة التصنيع.

يمكن توقع سلوك الكهروكيميائية والحرارية من بطارية ليثيوم أيون التي كتبها النمذجة يستند هذا النموذج على دراسة ظاهرتين ذات الصلة البطارية الحرارية