Etude du comportement thermique d'une batterie électrochimique thermorégulée par matériaux à changement de phase pour le véhicule électrique

Lucia Ianniciello

▶ **To cite this version:**

Lucia Ianniciello. Etude du comportement thermique d'une batterie électrochimique thermorégulée par matériaux à changement de phase pour le véhicule électrique. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM020 . tel-02386433

HAL Id: tel-02386433
https://pastel.hal.science/tel-02386433

Submitted on 29 Nov 2019

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Etude du comportement thermique d'une batterie électrochimique thermorégulée par matériaux à changement de phase pour le véhicule électrique

Ecole doctorale n°432

SMI – SCIENCES DES METIERS DE L'INGENIEUR

Spécialité ENERGETIQUE ET PROCEDES

COMPOSITION DU JURY :

M. Laurent ZALEWSKI
Professeur des Universités
Université d'Artois, Président

M. Dominic GROULX
Professor
Dalhousie University, Rapporteur

M. Laurent ROYON
Professeur des Universités
Université Paris Diderot, Rapporteur

Mme. Souad HARMAND
Professeur des Universités
Université de Valenciennes, Examinateur

M. Kamel AZZOUZ
Docteur - Ingénieur
VALEO THERMAL SYSTEMS, Examinateur

M. Frédéric JAY
Docteur - Ingénieur
CRISTOPIA *Energy Systems*, Examinateur

M. Patrick ACHARD
Directeur de recherche
PERSEE – MINES ParisTech, Examinateur

M. Pascal Henry BIWOLE
Professeur des Universités
Université Clermont Auvergne, Examinateur

Soutenue par Lucia IANNICIELLO
le 22 juin 2018

Dirigée par **Patrick ACHARD**
et **Pascal Henry BIWOLE**

MINES ParisTech | PSL

Remerciements

La thèse est un exercice compliqué, long, et laborieux. Je n'aurais pas réussi à en arriver à bout sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes.

J'aimerais donc remercier mes encadrants, Patrick Achard et Pascal Henry Biwolé, pour m'avoir suivie de près pendant ces trois longues années, pour avoir su m'aiguiller lorsque j'en ai eu le besoin, pour toutes les précieuses relectures et leur soutien moral.

Je tiens à remercier Arnaud Rigacci, le directeur du centre PERSEE, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire PERSEE et permis de finir mon manuscrit dans les meilleures conditions. Un grand merci à Cédric Sernissi et Patrick Leroux de m'avoir accueillie au labo pile, et de m'avoir aidée pour les différentes manipes que j'ai eu à effectuer. Je remercie aussi Pierre Ilbizan pour sa bienveillance et ses précieux conseils lors de mes manipes au labo chimie. Je remercie aussi Gabriel Monge et Suzanne Jacomet pour leur aide lors des caractérisations DSC et MEB.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ces travaux de thèse. Je remercie donc Dominic Groulx et Laurent Royon d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse et Souad Harmand, Laurent Zalewski, Kamel Azzouz et Frédéric Jay qui ont accepté d'être examinateurs.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet VEGETO. Je remercie donc tous les partenaires du projet.

Bien sûr, je tiens à remercier tous mes collègues de galère, en particulier mes collègues de bureau. Un grand merci à Etta et Gigi pour nos longues discussions, pour avoir refait le monde plusieurs fois ! Mais aussi pour leur soutien moral, leurs encouragements et pour avoir été de très bons amis pendant ces trois années ! Je remercie Thibaut pour sa gentillesse et pour avoir été toujours à l'écoute. Je remercie Fiona, la doyenne de l'ancien bureau, pour son amitié et ses conseils ! Un grand merci aussi aux nouveaux membres du bureau, que j'ai peut-être eu un peu de mal à accepter au début… A Adrian (Carlos ?) qui a apporté un peu d'exotisme dans ce bureau, pour ses nombreux conseils avisés (riche d'une grande expérience) et Antoine pour sa bonne humeur et son optimisme résistant à toute épreuve ! Je les remercie de m'avoir supportée pendant la fin de ma thèse, pour leur soutien et aussi leur relecture ! Je remercie tous les autres doctorants que j'ai pu côtoyer pendant mes trois années ici, Guillaume, Maxime, Papa, Kevin, Alexis, Amaury, Pedro, Thomas, Simon, Pacco, Lluis, Charlotte, etc. pour nos randonnées, nos entraînements de course à pieds, nos repas, nos sorties culturelles…

Plus personnellement, je tiens à remercier mes amis proches de Nice et de mon école à Toulouse et ma belle-famille Bretonne pour nos soirées ou week-end ensemble ! Je remercie en particulier mon amie d'enfance, Fanny, qui est toujours là au premier rang à m'encourager !

Un énorme merci à ma famille, à ma mère et à mon père, pour m'avoir toujours soutenue et encouragée et de m'avoir permis de faire tout ce chemin. Je remercie aussi grandement ma sœur pour avoir toujours cru en moi, pour m'avoir toujours montré le chemin lorsque je me sentais perdue et qui a toujours eu les mots qu'il faut quand tout va mal ! Enfin, je remercie tout particulièrement Fabien, pour m'avoir soutenue et supportée pendant ces trois longues années mais surtout qui m'a aidée à voir les bons côtés pendant les moments les plus difficiles.

Merci à vous tous !

Table des matières[1]

Remerciements 1

Table des matières 3

INTRODUCTION GENERALE 9

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART 13

I.1 Résumé 14

I.2 Article : Systèmes de gestion thermique des batteries pour les véhicules électriques en utilisant des matériaux à changement de phase 18

Electric vehicles batteries thermal management systems employing phase change materials 18

1. Introduction 19

2. Li-ion batteries thermal behavior 22

2.1 Battery heat generation 23

2.2 Thermal issues 24

2.2.1 Capacity or power fade 26

2.2.2 Thermal runaway 26

2.2.3 Electrical imbalance 27

2.2.4 Low temperatures performances 28

3. Phase change materials 28

3.1 Generalities about PCMs 28

3.1.1 The organic PCMs 28

3.1.2 The inorganic PCMs 28

3.1.3 Eutectics 29

3.2 PCM properties 29

3.2.1 Thermal properties 29

3.2.2 Physical properties 29

3.2.3 Kinetic properties 29

3.2.4 Chemical properties 29

3.2.5 Economical properties 29

3.2.6 Packaging 30

3.3 PCM thermal conductivity enhancement 30

[1] les articles sont détaillés en anglais

3.4 Applications *30*
4. Thermal management *35*
4.1 Thermal management with air *35*
4.2 Thermal management with a coolant *38*
4.2.1 Active cooling *38*
4.2.2 Passive cooling *39*
4.3 Thermal management with heat pipe *40*
4.4 Thermal management with PCMs *40*
5. Discussion *49*
6. Conclusion *55*
I.3 Conclusion du Chapitre I 59

CHAPITRE II : ETUDE A L'ECHELLE DE LA CELLULE 61
II.1 Résumé 62
II.2 Résultats préliminaires 66
1. Modélisation d'une cellule sans gestion thermique 66
1.1 Charge 67
1.2 Décharge 67
2. Modélisation d'une cellule avec gestion thermique 69
2.1 Gestion thermique par flux d'air 69
2.1.1 Convection naturelle 69
2.1.2 Convection forcée 70
2.2 Gestion thermique par l'utilisation d'un MCP 72
2.3 Comparaison des deux systèmes 75
2.4 Combinaison des deux solutions. 76
2.4.1 Variation des paramètres imposés à l'air. 79
(i) Température de l'air entrant et de l'air ambiant 79
(ii) Température de l'air entrant dans le système 80
(iii) Vitesse de l'air. 81
(iv) Largeur du canal d'air. 82
2.4.2 Variation des paramètres sur le MCP. 84
(i) Température de fusion du MCP 84
(ii) Chaleur latente du MCP 85
(iii) Epaisseur du MCP 87
(iv) Conductivité thermique du MCP 89

(v) Ajout d'ailettes dans le système 92

(vi) Conductivité thermique équivalente avec un contenant 93

(vii) Récapitulatif des résultats 97

II.3 Article : Gestion thermique d'une cellule de batterie Li-ion avec un matériau à changement de phase et de l'air en convection forcée 98

Thermal management of a Li-ion battery cell with phase change material and forced air convection 98

1. Introduction 101

2. Objectives and methodology 103

2.1 Physical model 103

2.2 Symmetry consideration 104

2.3 Configurations 105

3. Mathematical model 106

3.1 Numerical method 106

3.2 Heat transfer 107

3.3 Modeling phase change 109

3.4 Model validation 110

4. Results and discussion 113

4.1 Configuration comparison 113

4.2 Parametric study 116

4.3 Optimized configuration tested on several cycles 118

5. Conclusion and outlook 119

II.4 Résultats complémentaires 121

1. Etude sur les configurations de l'article avec la même masse de MCP 121

2. Autres configurations 123

2.1 Gaufrettes 123

2.2 Plots : influence du nombre et/ou de la disposition des plots 123

3. Test sur un système combinant le MCP avec de l'eau 124

II.5 Conclusion du Chapitre II 126

CHAPITRE III : ETUDE SUR LES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE CHOISIS 131

III.1 Résumé 132

III.2 Article : Augmentation de la conductivité thermique de matériaux à changement de phase organiques à base d'acides et d'alcools gras pour la gestion thermique des batteries Li-ion 137

Increasing the thermal conductivity of organic phase change materials based on fatty acids and alcohols for Li-ion battery thermal management 137

1. Introduction ... *138*
2. PCMs thermophysical characteristics and measurement methods ... *141*
2.1 PCM thermophysical properties ... *141*
2.2 Measurement of melting temperature and latent heat of fusion. ... *141*
2.3 Measurement of specific heat ... *142*
2.4 Measurement of thermal conductivity. ... *143*
3. Thermal conductivity enhancement ... *145*
3.1 Carbon nanostructures ... *145*
3.1.1 Carbon nanotubes (NC7000 and NC7100) ... *145*
3.1.2 Carbon black (YS) ... *145*
3.2 C – PCMs manufacturing ... *146*
3.3 Theoretical effective thermal conductivity of the composites ... *147*
4. Results and discussion ... *151*
4.1 Measurement of melting temperature and latent heat of fusion ... *151*
4.2 Measurement of specific heat ... *151*
4.3 Measurement of thermal conductivity ... *152*
5. Conclusion and outlook ... *154*
III.3 Conclusion du Chapitre III ... 156

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE SUR UNE CELLULE ... 159
IV.1. Résumé ... 160
IV.2 Article : Evaluation expérimentale d'un système de gestion thermique pour une batterie Li-ion en utilisant un matériau à changement de phase à base d'acides gras ... 163
Experimental assessment of a Li-ion battery thermal management system using a fatty acids based phase change material ... *163*
1. Introduction ... *165*
2. Experimental setup and material characterization ... *167*
2.1. Experimental setup ... *167*
2.2. Reference PCM ... *169*
2.3. PCM embedded in metal foam ... *171*
2.4. PCM based composite ... *172*
2.5. Dissipating devices ... *174*
3. Results and discussion ... *175*
3.1 Experimental results with the heater ... *175*
3.1.1. Heating ... *176*
3.1.2. Cooling ... *179*

3.2. Experimental results with a battery cell ... *179*

3.2.1. Discharge ... *179*

3.2.2. Charge ... *181*

4. Conclusions and outlook ... *182*

IV.3 Résultats complémentaires ... 184

1. Résultats expérimentaux complémentaires ... 184

2. Conductivité thermique équivalente du composite formé à partir du MCP et de la mousse d'aluminium. ... 186

3. Validation du modèle ... 188

IV.4 Conclusion du Chapitre IV ... 190

CHAPITRE V : ETUDE A L'ECHELLE DU STACK ... 193

V.1 Résumé ... 194

V.2 Article : Modèle numérique d'un système de gestion thermique d'une batterie de véhicule électrique combinant un matériau à changement de phase et de l'air en convection forcée ... 197

Numerical model of an electric vehicle battery stack thermal management system combining phase change material and forced air convection ... *197*

1. Introduction ... *198*

2. Physical model ... *200*

3. Mathematical model ... *203*

4. Model validation ... *207*

5. Results ... *209*

5.1 Comparison with a system with forced air convection only ... *211*

5.2 Effect of the PCM properties ... *212*

5.3 Effect of the air flow conditions ... *215*

5.4 Comparison with a system combining PCM and water cooling ... *215*

6. Conclusion and outlook ... *216*

V.3 Conclusion du Chapitre V ... 217

CONCLUSION GENERALE ... 219

PERSPECTIVES ... 221

Index des figures ... 223

Index des tables ... 227

Références ... 229

INTRODUCTION GENERALE

Depuis 20 ans, la pollution causée par les transports a augmenté de plus de 30%, principalement à cause de l'accroissement du trafic automobile [1]. En 2016, 333 Mt de CO_2 ont été émises en France [2]. Plus d'un tiers (122 Mt) correspond au transport routier, dont environ 56% est dû aux véhicules particuliers [3]. De plus, ces véhicules génèrent l'émission d'autres polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote, des composés organiques volatiles (COV), du méthane (CH_4), des particules en suspension (PS), de l'oxyde de soufre (SO_2) et de l'ozone (O_3) [1]. Dans le but de réduire cette pollution, le véhicule électrique est en train de se développer. Cependant, les émissions produites par l'utilisation d'un véhicule électrique dépendent de la source de l'énergie électrique utilisée pour recharger la batterie. En effet, si l'électricité est produite par des éoliennes ou des panneaux photovoltaïques, les émissions de CO_2 émises par les véhicules électriques ne concernent que sa production. Mais si l'électricité provient, par exemple, de centrales à charbon, les émissions de CO_2 sont alors supérieures à celles d'un véhicule à essence [4]. Dans le cas de la France, le véhicule électrique est une bonne alternative au véhicule à combustion interne compte tenu de son mix énergétique. En effet, en 2016 l'énergie électrique produite en France provenait à 72,3% du nucléaire, 12,0% de l'hydraulique, 6,6% du gaz naturel, 3,9% de l'éolien, 1,6% du solaire, 1,6% des bioénergies, 1,4% du charbon et 0,6% du fioul [5].

En 1900, la proportion des véhicules en circulation était de 1/3 pour les voitures à essence, 1/3 pour les véhicules à vapeur et 1/3 pour les véhicules électriques. D'ailleurs, en 1899, la première voiture à dépasser les 100 km/h était un véhicule électrique. Par la suite, les moteurs à combustion interne ont connu un essor très important, cependant ils sont très polluants. De plus, le véhicule électrique, ne permet pas d'avoir les mêmes fonctionnalités qu'un véhicule à combustion interne (charge longue et autonomie plus faible). Pour contourner ces problèmes, le véhicule hybride a été développé permettant de faire un compromis entre le véhicule à moteur à combustion interne et le véhicule tout électrique. Il existe différents degrés d'électrification [6] : les véhicules hybrides électriques (HEV) , leur degré d'électrification peut être plus ou moins important, cela peut aller de la simple aide au démarrage au mode tout électrique, les véhicules hybrides électriques rechargeables (PHEV), le moteur à combustion interne est utilisé juste comme complément à la batterie et pour rallonger son autonomie, et enfin les véhicules électriques.
Parmi les voitures hybrides, il y a trois grands groupes d'hybridation [6] :

- « Micro hybrid »: il comporte le système START&STOP qui permet une économie d'énergie en coupant le moteur thermique à l'arrêt et assure le démarrage.
- « Mild hybrid » : cette hybridation comporte le système START&STOP mais aussi une assistance de la motorisation thermique par le moteur électrique.
- « Full hybrid » : ce type d'hybridation est le plus complet, il comporte le système START&STOP, il permet au véhicule de rouler avec la batterie électrique seule sur 2 à 3 km et récupère de l'énergie au freinage.

Les rendements énergétiques des moteurs des véhicules thermiques sont de 15% environ [7]. Ainsi, pour 40 litres d'essence, seulement 6 litres vont transmettre de l'énergie aux roues et les 34 litres restant seront dissipés en chaleur. Cependant, la densité d'énergie de ce combustible est d'environ 10 000 Wh/kg, permettant aux voitures thermiques de disposer d'autonomies considérables. A l'inverse, les batteries des véhicules électriques permettent des rendements nettement supérieurs (environ 80%) mais leur densité énergétique atteint péniblement 200 Wh/kg. Le talon d'Achille du véhicule électrique est de ce fait la batterie électrochimique.

Une batterie électrochimique est un ensemble d'accumulateurs électriques reliés de façon à obtenir une tension et/ou capacité souhaitées. La batterie électrochimique est une cellule électrochimique dans laquelle un potentiel électrique est généré par une différence de potentiels entre les deux électrodes composées de métaux d'affinités différentes. Un accumulateur stocke de l'énergie électrique sous forme électrochimique de façon réversible. Il est composée de deux électrodes (anode et cathode) qui sont le siègent de réactions chimiques réversibles, d'un électrolyte permettant notamment le transport des ions, et d'un séparateur pour éviter les courts circuits.

L'histoire des batteries remonte aux années 1800, lorsqu'Alessandro Volta découvre que plus les affinités de deux métaux sont éloignées plus le potentiel électrique devient important, lorsqu'ils sont mis en présence d'acide. La première batterie développée est composée d'une électrode en zinc et d'une autre en cuivre avec un électrolyte acide (Zn / Acide / Cu). Le cuivre peut être remplacé par un autre métal. Du dihydrogène, H_2, est produit à la surface du cuivre ce qui entraîne une certaine surtension. De ce fait, la résistance croît, le potentiel chute, et cela forme une importante polarisation. La batterie est très peu puissante à cause de cette polarisation. Le zinc est consommé même au repos ce qui entraîne l'autodécharge de la pile. Le développement des batteries commença avec cette découverte. En 1859, la première batterie rechargeable est conçue par le physicien français Gaston Planté. Elle se compose de deux électrodes au plomb dans de l'acide sulfurique. Une batterie est rechargeable lorsque les réactions chimiques qui se produisent au sein de celle-ci sont réversibles. Leur production est plutôt simple, le plomb étant bon marché, et elles permettent d'obtenir des capacités importantes. Cependant, la durée de vie et l'autonomie de ces batteries sont plutôt faibles ainsi que la cyclabilité et il y a une forte dépendance à la température. En 1899, le suédois Waldemar Junger invente la batterie rechargeable NiCd. Elle comporte une électrode en nickel, une en cadmium et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. Cette batterie, comparée à celle au plomb, permet un gain en compacité mais comporte un effet mémoire. Cela signifie qu'il faut effectuer des cycles de charge et de décharge complets car la batterie garde en « mémoire » son état de décharge lors de la recharge. De plus le cadmium est toxique.

Les différentes familles de batteries sont : les batteries au plomb, les batteries alcalines, les batteries au lithium et les batteries au sodium. En ce qui concerne les batteries au plomb, il existe les batteries plomb-acide, les batteries plomb-gel et les batteries plomb-silicium. Les batteries Pb-acide sont utilisées dans les voitures mais seulement pour assurer le démarrage. Parmi les batteries au sodium, la plus répandue est la batterie sodium soufre, elle est très utilisée en application stationnaire, mais son application reste limitée car les éléments Na et S sont très réactifs. Les batteries au lithium commencent à voir le jour en 1912. Cependant, lors des cycles de la batterie, des dendrites se forment sur l'anode, passent à travers le séparateur, atteignent la cathode et créent un court-circuit faisant augmenter la température, fondre le lithium et entraînant l'emballement thermique de la batterie [8]. Les batteries Li-ion apparaissent en 1991. Puis en 1994, c'est une batterie Li-ion polymère qui est développée. Le séparateur est un polymère poreux dans lequel s'insère l'électrolyte.

Il y a trois différentes géométries de batterie : cylindrique, prismatique ou poche. Les cellules cylindriques permettent d'obtenir de meilleures performances, une meilleure stabilité mécanique et une bonne répétabilité des cycles. Les cellules sont de petites tailles, le système est fait de bandes d'anode/séparateur/cathode embobinées autour d'un pivot appelé le mandrin. Les diamètres varient de quelques dizaines à quelques centaines de tours. Il y a ensuite une enveloppe en acier et une valve de sécurité en cas de surpression. Les cellules prismatiques sont plus difficiles à réguler thermiquement et ont une durée de vie plus faible. L'enveloppe est rigide et cette géométrie présente une meilleure densité énergétique volumique. Les cellules poches ou « pouch cells » sont légères, et leur coût de

fabrication est plus faible que celui des autres. Ce sont des cellules encapsulées dans une enveloppe souple scellée dont la souplesse autorise une déformation due à la pression interne. Il est facile d'ajuster la taille selon l'application.

La technologie de batterie électrochimique Li-ion est très prometteuse. De nombreuses études portent sur le développement de cette technologie et de son amélioration ([9], [10], [11], [12], [13] *etc.*). Ces études peuvent porter sur de nouveaux matériaux comme la batterie lithium / soufre avec une énergie spécifique de 600 Wh/kg [14]. Il est aussi possible de changer l'anode en graphite par du silicium, du titane, de l'étain, du germanium, *etc.* pour améliorer les performances de la batterie Li-ion. Il y a même des structures de batteries air-métal étudiées : Li-air et Zn-air sont les plus avancées. Cependant, il peut y avoir des problèmes de réactions secondaires entre le lithium et les particules d'eau présentes dans l'air. Les batteries Li-ion peuvent présenter un problème d'échauffement, lors des cycles de charge/décharge à courant ou température ambiante élevés. L'élévation de température au sein de la batterie est dangereuse, peut conduire à un emballement thermique mais aussi à une diminution de sa durée de vie et de son autonomie. Il peut apparaître au sein d'un pack de cellules électrochimiques une distribution de température non uniforme entraînant une détérioration localisée de la batterie et pouvant aller jusqu'à une détérioration générale. Au sein des batteries Li-ion, il est important de garder les températures maximales en dessous d'un certain seuil et d'avoir des températures uniformes [15]. C'est pourquoi, il est nécessaire d'avoir un système de gestion thermique permettant de maintenir la batterie dans une certaine gamme de température.

Ce manuscrit propose l'étude du comportement thermique d'une batterie électrochimique thermorégulée par matériaux à changement de phase (MCP) pour le véhicule électrique.

Le premier chapitre propose un état de l'art présentant les différents types de batteries Li-ion. Le comportement thermique d'une batterie Li-ion est alors détaillé et les problèmes thermiques mis en évidence. Ensuite, différents systèmes de gestion thermique proposés dans la littérature sont présentés et les performances de ces systèmes sont alors comparées.

Le deuxième chapitre, présente la modélisation d'une cellule de batterie. Cette modélisation a pour but de définir précisément le problème d'échauffement de la batterie. Ainsi deux systèmes de gestion thermique sont évalués et comparés : l'utilisation d'air en convection forcée et l'utilisation d'un MCP. Puis la combinaison de ces deux systèmes est proposée. L'influence de différents paramètres de ce système est alors évaluée.

Le troisième chapitre s'intéresse aux deux MCP retenus pour cette étude. Dans un premier temps, différentes caractérisations expérimentales sont effectuées sur ces deux MCP, et comparées. La conductivité thermique de ces MCP étant assez faible, des moyens d'accroître celle-ci sont étudiés. La réalisation de matériaux composites, en ajoutant aux MCP des matériaux avec une plus haute conductivité thermique, s'avère être un bon moyen pour cela. Différents composites sont alors élaborés et l'augmentation de la conductivité thermique obtenue est évaluée par rapport à la valeur initiale des MCP.

Le quatrième chapitre propose une étude expérimentale sur une cellule de batterie. Un banc d'essai représentant une cellule de batterie et le système de gestion thermique combinant l'air et le MCP est développé. Ainsi, le MCP choisi est testé et comparé à la fois au composite développé dans le chapitre précédant et aussi à un système utilisant une mousse d'aluminium saturée par le MCP.

Le cinquième et dernier chapitre s'intéresse à la modélisation d'un stack entier de cellule avec gestion thermique (combinant MCP et air en convection forcée). En effet, le travail présenté jusque-là s'intéressait à l'étude d'une cellule de batterie alors que la batterie considérée est composée de 192 cellules. Ainsi, la modélisation du stack entier avec gestion thermique est présentée et l'influence de différents paramètres sur le fonctionnement du système est discutée.

Ce manuscrit est rédigé sous la forme d'une thèse par articles. Ainsi, conformément aux consignes, les cinq chapitres se composent d'un résumé détaillé en français, de l'article présenté tel que soumis aux journaux à comités de relecture international, de parties complémentaires en français qui viennent compléter les articles présentés lorsque cela est nécessaire, et d'une conclusion détaillée rédigée en français.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1 Résumé

Le développement des voitures électriques est considéré comme un atout majeur pour faire face au réchauffement climatique et réduire la pollution automobile mondiale. Au fil des ans, une sensibilisation accrue à cette problématique et la promesse d'une voiture à énergie moins chère ont créé une hausse constante du marché de la voiture électrique. Les prévisions de 5 à 15 ans prévoient une croissance de la part de marché du véhicule électrique de 15 à 30% du nombre total de voitures vendues. Cependant, les véhicules électriques (VE) ne permettent pas encore d'obtenir les mêmes performances que les voitures à combustion interne. Ainsi, il est nécessaire que les performances de la voiture et surtout des batteries électriques soient améliorées. Les batteries électrochimiques sont coûteuses et leur autonomie et leur durée de vie sont trop faibles. De plus, le temps nécessaire pour recharger une batterie est plus long que celui pour faire le plein d'essence. Il existe différentes familles de batteries : les batteries au plomb, les batteries alcalines, les batteries lithium et les batteries sodium. Ces travaux se concentrent sur les batteries lithium et en particulier les batteries Li-ion, étant donné que ce sont les plus utilisées dans les véhicules électriques. Les batteries Li-ion ont une énergie spécifique élevée, pas d'effet mémoire, un faible taux d'auto - décharge et nécessitent peu de maintenance. Cependant, les batteries Li-ion sont chères et nécessitent un système de gestion thermique.

En effet, les batteries Li-ion peuvent présenter un problème d'échauffement, lors des cycles de charge/décharge à courant ou température ambiante élevés. L'élévation de la température au sein de la batterie est néfaste voire dangereuse car elle peut diminuer sa durée de vie et son autonomie, mais aussi conduire à un emballement thermique. Il peut apparaître au sein d'un pack de cellules électrochimiques une distribution de température non uniforme entraînant une détérioration localisée de la batterie et allant jusqu'à une détérioration générale. Au sein des batteries Li-ion, il est important de garder les températures maximales en dessous d'un certain seuil et d'avoir des températures uniformes.

Dans les batteries Li-ion, il existe deux sources de chaleur principales : la chaleur dégagée par effet Joule qui provient principalement de la résistance au transfert de charge dans l'accumulateur et la chaleur dégagée par les réactions électrochimiques. Différents paramètres influencent ces générations de chaleur :

- la sollicitation (courant de charge ou de décharge). Pour des sollicitations élevées l'effet Joule est important et la température est élevée ;
- l'état de charge (SOC pour State Of Charge), qui correspond à la quantité d'énergie qui reste dans la batterie et la profondeur de décharge (DOD pour Depth of Discharge) correspondant à la quantité d'énergie qui a été déchargée de la batterie, donnés en pourcentage de sa capacité. Ils sont liés aux phénomènes électrochimiques et surtout à la diffusion des ions Li ;
- la température au sein de la batterie ; lorsque celle-ci est élevée les réactions électrochimiques sont favorisées et ainsi la résistance interne diminue ;
- la chimie de l'accumulateur car la nature des matériaux peut avoir une grande influence sur les sources de chaleur.

Le comportement thermique et le fonctionnement des batteries électrochimiques vont aussi dépendre des phénomènes résistifs. Il y a trois types de phénomènes résistifs :

- Résistivité électrique intrinsèque aux composants.
- Résistance liée au phénomène de diffusion de Li^+ dans les différents composants de la cellule électrochimique.

- Résistance due au transfert de charge à l'interface entre la solution et le matériau solide d'insertion.

Le premier phénomène résistif est une résistance ohmique tandis que les deux derniers sont des résistances électrochimiques. Ces phénomènes résistifs doivent être pris en compte dans l'évaluation du comportement thermique des batteries. Il semblerait que la cinétique d'insertion des ions Li^+ dans la cathode contrôle la tension de la batterie et que le transfert de charge a un effet sur les performances de la batterie. De plus, l'augmentation de température serait localisée à la surface de la batterie.

Le vieillissement de la batterie influence aussi les propriétés thermiques. Il existe deux types de vieillissement pour les batteries : le vieillissement calendaire et celui du à l'utilisation de la batterie. Ces deux types de vieillissement affectent la batterie de façon différente mais vont tout de même modifier la réponse des batteries aux mêmes sollicitations à différents degrés du vieillissement. La batterie chauffe particulièrement pendant les cycles rapides de charge et de décharge. L'électrode positive est l'élément qui génère la plus grande quantité de chaleur dans la batterie. En général, la température affecte le système électrochimique, l'acceptation de la charge, la puissance et la capacité énergétique, la fiabilité, le cycle de vie et le coût. En effet, l'augmentation de température peut générer un film dans l'interface électrolyte solide. Elle peut aussi être la cause de la décomposition de l'anode. Elle peut même déclencher une réaction entre la cathode et l'électrolyte ou une réaction entre la cathode et l'adhésif. Les principaux problèmes thermiques sont : la perte de capacité ou de puissance, l'emballement thermique, le déséquilibre électrique entre plusieurs cellules de batterie et les performances à basse température.

La gestion thermique des batteries Li-ion est donc nécessaire. Pour assurer celle-ci il existe différentes méthodes permettant d'extraire la chaleur générée au sein de ces batteries. Un circuit d'air, un liquide de refroidissement, une boucle de refroidissement diphasique, ou un matériau à changement de phase (MCP) peuvent être utilisés.

Un MCP est un matériau pouvant absorber de l'énergie thermique, la stocker et la restituer, en utilisant sa chaleur latente de changement de phase. En effet, lorsqu'un MCP est soumis à une élévation de température, il va changer de phase lorsque sa température de changement de phase est atteinte et par la même occasion absorber et stocker de l'énergie. Lorsque la température va diminuer et aller en deçà de sa température de fusion, il va se cristalliser et restituer l'énergie stockée précédemment [16](Berthou et al., 2011)[16]. Il existe deux grandes catégories de MCP : les corps organiques et les corps inorganiques. Il est aussi possible d'obtenir des MCP par mélange de plusieurs matériaux avec fusion/solidification isothermes : ce sont les MCP eutectiques. Cela permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés qui diffèrent de celles d'un matériau déjà existant. Leur grande particularité est le changement de phase isotherme, comme celui d'un corps pur.
Il est indispensable de bien choisir le MCP en fonction du système étudié. Il faut prendre en compte les différentes propriétés du MCP. La température de fusion du matériau doit correspondre à la température de fonctionnement du système dont l'élévation de température doit être controlée; la chaleur latente du matériau doit être suffisamment importante pour stocker l'énergie thermique à absorber et une conductivité thermique élevée aide à ce que le transfert de chaleur se déroule rapidement, en fonction des sollicitations imposées par l'application visée. Il est aussi préférable que la variation de volume soit minime, pour que le MCP ne détériore pas son environnement par son expansion, et que la densité énergétique du matériau soit élevée. Dans le cas général, un phénomène de contraction intervient lors de la cristallisation, contrairement à ce qu'il se passe pour le changement de phase du matériau eau / glace. A noter que les MCP peuvent être sujets à des surfusions. La surfusion

est un phénomène dans lequel le matériau reste à l'état liquide alors que la température est inférieure à sa température de solidification. C'est un état à éviter car il est métastable.

Il existe deux grands champs applicatifs pour les MCP : la protection thermique ou le stockage d'énergie. Dans le premier cas, le but est d'amortir et déphaser une sollicitation thermique et dans l'autre cas de stocker / déstocker de l'énergie de manière cyclique réversible. Il est possible de retrouver des MCP dans la thermique du bâtiment : les MCP sont intégrés aux parois des bâtiments pour participer à l'inertie thermique et contribuer à la stabilisation de la température dans les pièces. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie textile pour la création de textiles « intelligents ». Dans l'industrie agro-alimentaire, les MCP sont intégrés dans le transport des aliments ou leur conservation, ainsi que dans le domaine médical pour le transport du sang, *etc.* Ils peuvent être retrouvés aussi dans l'industrie électronique pour la protection thermique de composants.

L'utilisation de l'air pour la gestion thermique des batteries est la technique la plus simple à mettre en œuvre. Actuellement, le système batterie couplé à un système de refroidissement avec circulation d'air est le plus utilisé dans les véhicules électriques. La température maximale et la différence maximale de température au sein de la batterie diminuent logiquement lorsque le débit d'air est augmenté. Néanmoins, ce système nécessite un apport de puissance pour faire circuler l'air, ce qui soustrait de l'énergie à la batterie. De plus, ce système ne permet pas de garantir une température uniforme au sein de la batterie. De nombreuses études portent sur le couplage batterie / air. Différentes configurations sont proposées pour améliorer les performances d'un tel système, telles que l'ajout d'ailettes ou de mousses métalliques. Cependant, les performances n'atteignent en général pas les spécifications requises.
Un système avec un liquide de refroidissement peut aussi être employé. Il existe des systèmes actifs et des systèmes passifs. Pour ceux actifs, les liquides utilisés sont l'eau, des glycols, des huiles ou de l'acétone. Ces systèmes sont plus efficaces que ceux utilisant l'air, mais sont complexes et chers à cause de l'utilisation de pompes, de tuyaux… De plus, ils ont besoin d'un contenant étanche afin d'éviter tout risque de fuites. Les systèmes passifs consistent en un refroidissement utilisant des liquides à bas point d'ébullition, qui absorbent la chaleur lors de leur évaporation (systèmes diphasiques, caloducs).
Les caloducs sont très utilisés dans les appareils électroniques, les ordinateurs portables, *etc.* Il existe différents types de caloducs: les caloducs plats, les caloducs tubulaires, les caloducs pulsés. Ils fonctionnent avec un transfert de chaleur par changement de phase. Le système se présente sous la forme d'une enceinte hermétique qui renferme un fluide en équilibre avec sa phase gazeuse. Dans certaines conditions, les systèmes de gestion de l'air ou du liquide thermique ne sont pas assez performants. Les caloducs et surtout les caloducs pulsés sont alors des alternatives intéressantes.
L'utilisation de MCP au sein de batteries a été beaucoup étudiée et brevetée. Cela semble être une solution intéressante car le système serait passif et donc ne nécessiterait pas d'apport d'énergie extérieur. En général, les MCP permettent d'obtenir de bonnes performances. Il est possible d'ajouter du graphite, une mousse métallique, des ailettes métalliques ou un autre système pour améliorer la conductivité thermique. Ce système est alors passif. Cependant, il peut y avoir des problèmes de régénération du MCP si la température ne redescend pas assez au sein de la batterie entre deux cycles de sollicitation. Pour contrer ce problème, une solution envisagée serait de coupler les MCP avec un circuit de refroidissement à air ou avec un liquide. Le système deviendrait alors semi-actif. De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des MCP pour la gestion thermique des batteries.

Pour résumer, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que le refroidissement à l'air est simple à utiliser mais n'est pas suffisant pour faire face à l'élévation de la température dans une batterie. Le

refroidissement liquide est performant mais complexe et présente la durée de vie la plus courte. La méthode combinant la facilité de fonctionnement, le faible coût et une performance élevée est le refroidissement par MCP mais la régénération peut être un problème conséquent. Les MCP peuvent donc être utilisés comme systèmes de gestion thermique semi-passifs. Un système hybride combinant MCP et refroidissement par air peut être une solution. Le refroidissement par air peut n'être activé que lorsque le MCP est complètement fondu. De cette façon, il est possible de bénéficier à la fois des avantages des systèmes de refroidissement actifs et passifs.

De plus, la plupart des auteurs travaillent sur le maintien de la température des batteries autour de 40 °C – 50 °C. Cependant, d'après les constructeurs de batterie la température optimale d'utilisation des batteries se situe entre 15 °C et 25 °C. De ce fait, l'objectif de cette étude est d'élaborer un système de gestion thermique pour les batteries Li-ion, à base de MCP, permettant de maintenir la température des batteries en deçà de 25 °C.

Ce chapitre est présenté sous forme d'un article qui a été publié dans un journal à comité de lecture. Celui-ci est donné ci-dessous [17].

I.2 Article : Systèmes de gestion thermique des batteries pour les véhicules électriques en utilisant des matériaux à changement de phase

Electric vehicles batteries thermal management systems employing phase change materials

Lucia Ianniciello[1*], Pascal Henry Biwolé[1,2], Patrick Achard[1]

[1] MINES ParisTech, PSL Research University PERSEE – Center for Processes, Renewable Energies and Energy Systems, CS 10207, F-06904 Sophia Antipolis, France

[2] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Abstract

Battery thermal management is necessary for electric vehicles (EVs), especially for Li-ion batteries, due to the heat dissipation effects on those batteries. Usually, air or coolant circuits are employed as thermal management systems in Li-ion batteries. However, those systems are expensive in terms of investment and operating costs. Phase change materials (PCMs) may represent an alternative which could be cheaper and easier to operate. In fact, PCMs can be used as passive or semi-passive systems, enabling the global system to sustain near-autonomous operations. This article presents the previous developments introducing PCMs for EVs battery cooling. Different systems are reviewed and solutions are proposed to enhance PCMs efficiency in those systems.

Keywords: Phase change material, battery thermal management system, passive system, semi-passive system.

Nomenclature

C-rate	Charge or discharge rate
DOD	Depth of discharge
EV	Electric vehicle
HEV	Hybrid electric vehicle
PCM	Phase change material
PVDF-HFP	Poly(vinylidenefluoride-hexafluoropropylene)
SOC	State of charge
Tf	Temperature of fusion (°C or K)

1. Introduction

The development of electric cars is viewed as a key asset to deal with global warming and to decrease global car pollution [18]. In 1900, the circulation vehicles proportions were: 1/3 of internal combustion engine cars, 1/3 of steam-run cars and 1/3 of electric vehicles. In fact a few years before in 1899 the first car to exceed 100 km/h of speed was an electric car, the "*Jamais contente*". Then, the number of internal combustion engines increased exponentially. In the aim to reduce the pollution caused by internal combustion vehicles, the number of electric vehicles is now expanding. Over the years, people awareness to this issue and the promise of a cheaper energy car have created a steady rise of the electric car market. Forecasts from 5 to 15 years from now predict a growth of market share of electric vehicle of 15 to 30% of the total number of cars sold as shown on Figure 1 [15].

Electric vehicles (EVs) do not permit to achieve the same performances as internal combustion cars. In order to meet the expectation of people buying electric vehicles, the performances of the car and especially of the batteries have to be enhanced. Electrochemical batteries are expensive and do not have enough autonomy nor a long enough lifespan. Plus, the time needed to recharge a battery is longer than to fill up at the gas pump. In order to avoid those problems, the hybrid vehicle was developed [6]. The hybrid car is a tradeoff between the internal combustion engine car and the electric car.

Battery characteristics are: specific energy, specific tension, operating conditions, auto discharge rate, charge time, toxicity and C-rate (which is the charge / discharge rate). The C-rate is defined as follows: when the capacity of a battery is rated at 1C it means that a fully charged battery with a capacity of 1 Ah can provide 1 A for 1 h. If the rate is 0.5C the battery described before could provide 0.5 A for 2 h and at 2C it would be 2 A for half an hour. Life cycle, recycling and materials used are also of great concern for battery development.

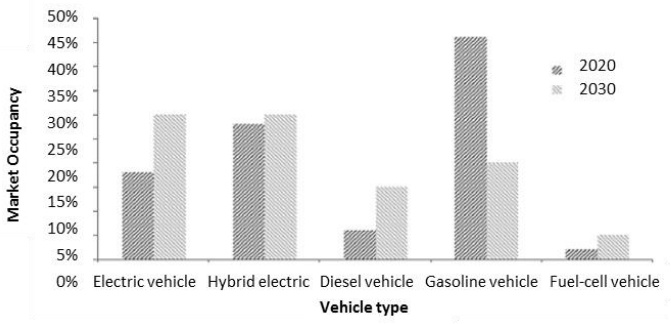


Figure 1: Global composition of vehicles market occupancy in the future [15]

The capacity of the battery is one of the main characteristics because it is the maximal quantity of electricity that the accumulator can store and supply. It is limited by the conditions of reversibility of the electrochemical phenomenon and diminished by the consumption of the electrodes or of the electrolyte.

Several types of batteries have been employed in electric vehicles. There are four different battery categories: lead batteries, alkaline batteries, lithium batteries and sodium batteries.

Among sodium batteries, the most known is the sodium sulfur battery. This battery found its application in the stationary field, but its utilization is limited because the sodium and the sulfur are highly reactive. It is difficult to employ this battery for portable devices because the sodium and the sulfur have to melt to ensure the functioning of the battery and therefore energy has to be brought from

the beginning and so the operating temperature is rather high. Their power and capacity are high and they are cheap but not portable.

The first lithium batteries appeared in 1912 with the works of G. N. Lewis, and started being commercialized in the 70s. First products were a failure because of thermal runaways of the battery. In fact dendrites were forming on the lithium electrode and went through the separator to the other electrode and created a short circuit. At this point, the temperature rises, the lithium melts and there is a thermal runaway of the battery [19].

Later in 1991, lithium-ion batteries were successfully commercialized by Sony, with a lithium-cobalt-oxide cathode. It was called rocking chair due to the alternate move of the Li-ion. Lithium-ion batteries are the great challengers of lead batteries as they show greater lifespan and autonomy. The standard format for those batteries is "18650", which is a cylindrical cell of 18 mm of diameter and 65 mm of length.

The Li-ion battery has a high specific energy, no memory effect, low auto-discharge and a low maintenance requirement. However it can present security risks in the case of leakage, overheating, or formation of a crystalline structure between the electrodes. Plus, Li-ion batteries are expensive and require a thermal management [14,20].

Lithium polymer batteries are composed of a polymer gel electrolyte. Those batteries were developed to avoid leakage issues. They are more resistant to overcharge and have a longer lifespan than Li-ion batteries. However, at equal temperature, the ionic conductivity of the gel is lower than the one of a liquid electrolyte. Among the lithium polymer batteries there are the lithium metal polymer batteries (LMP), used in Bolloré Blue Car, which have to be maintained at temperature between 60 and 80 °C to work, and therefore they need to be always on charge when parked.

In 1994, the plastic lithium ion batteries appeared. The electrolyte was poly(vinylidenefluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) and the separator was a porous plastic in which the electrolyte was inserted. This system was very flexible and ensured a good ionic conductivity.

In Li-ion batteries, the most popular electrolyte is $LiPF_6$ dissoluted in a solvent with ethylene carbonate, propylene carbonate and ethyl methyl carbonate [14].

Different types of Li-ion batteries exist, depending on the material used at the cathode. There are three types of cathodes: one based on metal dioxide, the cathode "spinel" and the cathode with transition metal phosphates. The different types of Li-ion batteries are presented in Table 1. Among them, there are:

- Lithium cobalt oxide (LCO): $LiCoO_2$ composes the cathode with approximately 60% of Co. This type of battery exists since 1991; it has an important specific energy but a limited specific power and the cobalt price is high. LCO are largely employed for portable phones because of their high energy density. However the cobalt is still expensive and quite unstable.

- Lithium manganese oxide (LMO): The cathode is made of $LiMn_2O_4$. This battery appeared in 1996, its specific power is high but its capacity is low. It is safer than the LCO battery.

- Lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC): $LiMnCoO_2$ composes the cathode. This battery exists since 2008; its capacity and power are high.

- Lithium iron phosphate (LFP): $LiFePO_4$ composes the cathode. It has a flat discharge curve but its capacity is low and its auto discharge is high. However this battery is one of the less dangerous Li-ion batteries. LFP batteries do not contain toxic compounds, are not expensive and are thermally stable, but they have a low energy density.

- Lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA): $LiNiCoAlO_2$ composes the cathode with approximately 9% of cobalt. This battery appeared in 1999 and is similar to the LCO battery. NCA and NMC are the less expensive Li-ion batteries and the most thermally stable. However their energy density is low. The manganese is chosen for its large availability which is important for a large commercialization.

- Lithium titanate (LTO): $Li_4Ti_5O_{12}$ composes the cathode. This battery exists since 2008, its lifespan is high and the charge is fast, but its specific energy is low and this battery is expensive.

For all above-listed batteries, the anode is composed of graphite and the electrolyte is a lithium salt, lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$).

Li-ion battery is a very promising technology. Many studies focus on the development of new types of Li-ion batteries [9,11–13,21–27]. Among them some work is done on new cathode materials, as it is the case for the lithium/sulfur battery which has for now a specific energy of 600 Wh/kg [14]. Other works concern new materials for the anode like titanium, tin, germanium, *etc.* [27]. There is also the possibility of employing an air-metal battery: researches on Li-air and Zn-air are the most advanced for now. The Li-air battery can present issues of secondary reactions of lithium with water particles that are in the air.

This paper deals with the different thermal management systems for Li-ion batteries and especially the one using phase change materials (PCMs). Section 2 introduces the phase change material (PCM). Section 3 presents the battery thermal system and the thermal issues in batteries. The third section details the different thermal management methods. The fourth section discusses the performances of the different methods. The last section concludes on the utilization of the PCM for Li-ion battery thermal management.

Table 1: List of the different types of Li-ion batteries [19,28,29].

	Lithium cobalt oxide (LCO)	Lithium manganese oxide (LMO)	Lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)	Lithium iron phosphate (LFP)	Lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA)	Lithium titanate (LTO)
	(since 1991)	(since 1996)	(since 2008)	(since 1993)	(since 1999)	(since 2008)
Cathode	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiNiMnCoO_2$	$LiFePO_4$	$LiNiCoAlO_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$
Anode	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
Nominal tension	3.60 V	3.70 V	3.60 V, 3.70 V	3.20 V, 3.30 V	3.60 V	2.40 V
Specific energy (capacity)	150–200 Wh/kg	100–150 Wh/kg	150–220 Wh/kg	90–120 Wh/kg	200-260 Wh/kg	70–80 Wh/kg
Charge (C-rate)	0.7 - 1C	0.7 - 1C	0.7–1C	1C	0.7C	1C
Discharge (C-rate)	1C	1C	1C	1C	1C	10C
Lifespan	500-1000 cycles	300-700 cycles	1000–2000 cycles	1000–2000 cycles	500 cycles	3000–7000 cycles
Thermal runaway	150 °C	250 °C	210 °C	270 °C	150 °C	-
Applications	Portable phones and computers, cameras	Medical device, electric drive unit	Electric bikes, medical device, electric vehicles	Portable or stationary applications with high charge rate	Medical device, electric drive unit	Electric drive unit
Characteristics	High specific energy, limited specific power, Co expensive	High power and higher security than LCO but low capacity	High capacity and high power	Flat discharge curve, secure but low capacity and high auto discharge	Similar to Li-cobalt	Long lifespan, fast charge, secure but low specific energy and expensive

2. Li-ion batteries thermal behavior

The battery system needs a thermal management to avoid thermal runaways but also to preserve its performances. In fact, keeping the battery in a short temperature range prevents from capacity loss and lifespan shortening. When the battery is exposed to low temperatures it has difficulties to operate and loses both capacity and autonomy. When it is exposed to high temperatures, its power, its stability, its

safety and its lifecycle are impacted [15]. An appropriate thermal management allows the battery to last longer and permits the car to have a better autonomy, which is the Achilles' hill of the electric vehicle.

Several phenomena can happen to the electrodes that can lower the capacity. For example, the diminution of active material or the increase of the impedance leads to a loss of power in the battery. As seen before, there are several types of Li-ion batteries employing different materials. Indeed several types of reactions can affect the performances of the battery.

2.1 Battery heat generation

In Li-ion batteries, there are two principal heat sources [4]: the heat released by the Joule effect (coming from the resistance to the charge transfer in the accumulator) and the heat released by electrochemical reactions.

Several parameters influence the heat generations [4]:

- The solicitation (charge and discharge current). For high solicitations the Joule effect is predominant and the temperature is high;
- The state of charge (SOC), which corresponds to the energy quantity which remains in the battery, and the depth of discharge (DOD) corresponding to the energy quantity discharged from the battery, given in percentage of capacity. They are linked to the electrochemical phenomenon and diffusion of lithium ions;
- The temperature in the battery; when the temperature of the battery is high the electrochemical reactions are stimulated and the internal resistance decreases;
- The accumulator chemistry because the materials nature has a great influence on the heat sources.

The thermal behavior and the electrochemical batteries operation also rely on resistive phenomena. There are three resistive phenomena [4]:

- The electric resistance inherent to the components;
- The resistance related to the diffusion phenomena of Li^+ through the different components of the cell;
- The resistance to the charge transfer at the interface between the solution and the insertion material.

The first resistance is an ohmic resistance and the last two are electrochemical resistances. Those resistive phenomena have to be taken into account in the evaluation of the temperature of electrochemical batteries.

According to a study on the parameters governing the temperature in the batteries [30], it seems that the insertion kinetic of Li^+ ions in the cathode controls the tension of the battery and the charge transfer which in turn affects the performances of the battery. The aging of the battery also impacts the thermal properties and can lead to the loss of capacity and power in the battery. There are two types of battery aging: the calendar aging and the active aging. The first one occurs even when the battery is not utilized, especially when the battery is stored at high temperatures. The second corresponds to the aging effect due to the utilization of the battery. Those two phenomena affect the battery in different ways but will both modify the battery response to the same solicitations at different aging states.

Lithium ion batteries can overheat during charge or discharge when the intensity or the ambient temperatures are too high. Inside a battery pack, there can be a non-uniform temperature distribution. This can result in a localized deterioration and eventually leads to a general deterioration of the entire pack. Therefore, in the case of Li-ion batteries it is important to keep the temperature under a given value and to have a uniform temperature field [15]. The optimal temperature range is between 15 and 35 °C as shown on Figure 2. If the temperature goes under 15 °C, there is a diminution of the battery capacity and of its performances. If the temperature goes over 35 °C, there will be irreversible reactions which will lead to a diminution of the battery lifespan.

The electrolyte holds an important role in Li-ion batteries. In fact, the electrolyte solutions can undergo self-heating processes [31]. Different additives can be used to improve the performances of the electrolyte [32]. One of the difficulties is to measure the performance increase and to evluate the system safety when using the additives. To stabilize $LiPF_6$ salt, weak or mild Lewis bases such as tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite, amide-based compounds like 1-methyl-2-pyrrolidinone, fluorinated carbamate and hexamethyl-phosphoramide can be used [32]. Another solution is to find suitable electrolytes to avoid thermal runaway. Organo sulfur compounds or organo phosphorous compounds can be used as new solvents [31]. Li bis (oxalato)borate (LiBOB) and $LiPF_3(C_2F_5)_3$ (LiFAP) can be employed as substitute salts [31]. Several polymers are developed for this application, such as composite gel polymers, solid semi-interpenetrating polymer networks, or polyethylene oxide based polymers to obtain a safe and durable electrolyte separator for LFP batteries [33–35].

2.2 Thermal issues

The battery heats especially during rapid charge and discharge cycles [36]. The positive electrode is the element which generates the greatest amount of thermal heat in the battery. In fact, the heat produced at the positive electrode is higher than the heat produced by the rest of the battery [37].

In general, the temperature affects the electrochemical system, the round trip efficiency, the charge acceptance, the power and the energy capability, the reliability, the life cycle and the cost [38]. In fact, the temperature increase may generate a film in the solid electrolyte interface [39,40] . It can also be the cause of the electrolyte and the anode decomposition [40]. It can even trigger a reaction between the cathode and the electrolyte [41] or a reaction between the cathode and the adhesive [42].

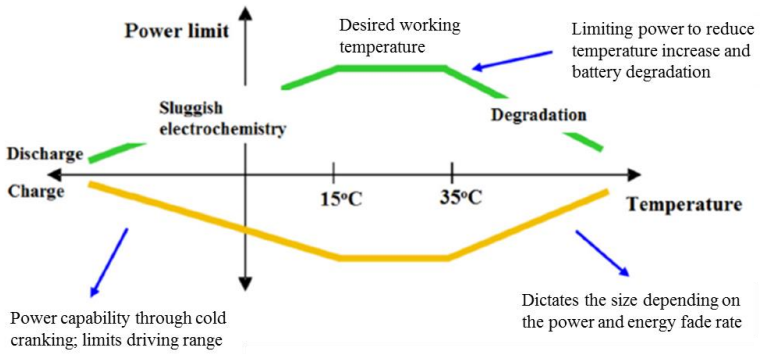


Figure 2: Battery power curves in charge and discharge depending on the temperature [43].

Heat generation has three fundamental sources: the activation (interfacial kinetics), the concentration (species transport) and ohmic loss (Joule heating from the movement of charge particles). The major thermal issues are: the capacity or power fade, the thermal runaway, the electrical imbalance between several battery cells and the low temperature performances [23].

Table 2: Summary of reviewed capacity fade in high temperature **cycling studies** [23].

Author	Materials	DOD range	Cycle rate	Number of cycles	Test temperature	Capacity fade	Power fade	Key conclusions
Ramadass *et al.* [44] [45]	C/$LiCoO_2$	4.2 - 2.0 V	C/1.8	500	25 °C	22.5%		Degradation of negative electrode dominated capacity loss
					50 °C	70.6%		
Ehrlich [46]	C/$LiCoO_2$	4.2 - 2.5 V	C/1	500	21 °C	9.0%		Capacity fade in spinel cells is prominent when the cells are stored, modified spinels with an excess of lithium, or an admetal, offer improved storage stability in the discharged state
					45 °C	13.0%		
	C/$LiMn_2O_4$	4.2 - 2.5 V	C/1	500	21 °C	28.0%		
					45 °C	51.0%		
Amine *et al.* [47]	MCMB/$LiFePO_4$ ($LiPF_6$ electrolyte)	3.8 - 2.7 V	C/3	100	37 °C	40.0%		Dissolution of Fe^{2+} ions high for both coated and uncoated positive electrodes; high temperature capacity fade can be reduced by selecting appropriate electrolyte
					55 °C	70.0%		
	MCMB/$LiFePO_4$ (carbon-coated positive electrode)			50	37 °C	40.0%		
	MCMB/$LiFePO_4$ (LiBOB electrolyte)			100	37 °C	20.0%		
Liu *et al.* [48]	C/$LiFePO_4$	90% DOD	C/2	2628	15 °C	7.5%		Capacity fade was primarily due to loss of lithium from repair of SEI on negative electrode; saw no evidence of Fe dissolution in the electrolyte
				757	60 °C	20.1%		
		50% DOD	6C	1376	45 °C	22.1%		
Takei *et al.* [49]	C/$LiCoO_2$	3.1 - 2.5 V	Unknown	1500	Unknown	0.0%		Capacity fade is a strong function of maximum voltage, especially about 3.92 V
		4.2 - 3.6 V		1300		40.0%		
Choi and Lim [50]	C/$LiCoO_2$	4.2 - 2.75 V	C/1	500	25 °C	13.4%		No appreciable difference in capacity fade due to increasing DOD
		4.2 - 3.2 V				15.5%		
		4.2 - 3.3 V				17.0%		
		4.2 - 3.4 V				15.1%		
		4.2 - 3.5 V				16.1%		
		4.2 - 3.55 V				15.8%		
Belt *et al.* [51]	Unknown	75 - 75%	Modified 100 Wh profile	120000	25 °C	7.0%	15.0%	Capacity fade is not a strong function of DOD, but power fade is a function of DOD - due to positive electrode breakage
		75 - 55%				6.2%	27.0%	
		75 - 35%				7.1%	43.0%	
Belt *et al.* [52]	Proprietary	25 Wh	PNGV cycle life test protocol	300000	30 °C	15.3%	15.0%	Capacity / power fade appears to be independent of temperature for small DOD changes for 75% average SOC
					40 °C	13.7%	14.5%	
					50 °C	11.7%	16.1%	

2.2.1 Capacity or power fade

Capacity and power fade can induce autonomy loss, shorter lifespan and self-discharge. It is difficult to predict and to understand the capacity and power loss in a Li-ion battery because of all the different types of electrode materials and cell chemistries existing. If a Li-ion battery is discharged with a large current at high temperature without proper thermal management, heat may not be dissipated at a sufficient rate and may create an overheating of the battery. A summary of the capacity fade of batteries cycled at high temperatures reviewed by Bandhauer *et al.* [23] is given in Table 2.

The solid electrolyte interface development or dissolution on carbonaceous anode along with the crystal structure instability, side reactions, the active material dissolution and the solid electrolyte interface formation on the cathode [48,53,54] can decrease the availability of free lithium ions and active material and increase the internal resistance. As a consequence the capacity fades, the power decreases and the temperature increases accelerating the loss of available energy [55].

The power and capacity loss occurs also when the battery is stored [23]. This phenomenon is increased when the battery is stored at high state of charge and high temperatures [56]. A summary of the capacity fade of batteries stored at high temperatures reviewed by Bandhauer *et al.* [23] can be found in Table 3. In the first 4 weeks of storage, the power fade depends dramatically upon the temperature. It is the cause of self-discharge which can be reversible. Moreover, graphite electrodes are reducing agents especially when they are fully charged. The solid electrolyte interface which is formed on their surfaces does not passivate them completely [57]. Therefore, when the temperature increases it leads the surface species to dissolve. This increases the electronic conductivity and the rate of self-discharge.

Capacity fading and power loss are explained in detail by Vetter et al [58] and Barre *et al.* [59].

2.2.2 Thermal runaway

Thermal runaway is often due to exothermic reactions during improper charge and discharge [60] or short circuit [61]. There can be a series of chemical reactions which produce a great amount of heat and gases. It can make the separator shrink and more heat is released. This can lead to temperatures around 500 °C [62].

Table 3: Summary of reviewed capacity and power fade in high temperature **storage studies** [23].

Author	Materials	Electrolyte	Soak time	Soak temperature	Soak SOC	Capacity fade	Power fade	Key conclusions
Thomas *et al.* [56]	C/$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2$		35 weeks	25 °C	60%		20%	Power fade is primarily temperature dependent in the first 4 weeks, and both time and temperature dependent thereafter
			20 weeks	55 °C	100%		55%	
			4 weeks	25 °C	60%		3%	
				35 °C			3%	
				45 °C			7%	
				55 °C			12%	
Smart *et al.* [63]	C/$Li_{1-x}Ni_yCo_{1-y}O_2$	Medium EC electrolyte	10 days	55 °C	100%	14%		Capacity fade at high temperatures is strongly dependent on the EC content - more EC results in less capacity fade; capacity fade is more rapid at higher temperatures
		Low EC electrolyte				35%		
		High EC electrolyte	40 days	55 °C for 10 days 60 °C for 10 days 65 °C for 10 days 70 °C for 10 days	100%	11%		

The solid electrolyte interface contains metastable components which decompose exothermically when the temperature is around 90 °C.

When the graphite electrode is exposed with an incomplete solid electrolyte interface, the material can react with the solvent at a temperature of 100 °C and may reach 200 °C. This reaction is exothermic but does not always occur because of the presence of salt, $LiPF_6$, which inhibits the reaction.

The positive electrode can react with the electrolyte or can release oxygen which can react with the electrolyte. This reaction is highly exothermic but happens only when the temperature of the battery reaches 180 °C [64]. Moreover some electrode materials as $LiFePO_4$ have a high thermal stability [65].

When the temperature of the battery is 85 °C the solid electrolyte interface on the graphite electrodes decomposes by an exothermic reaction. If the temperature increases to 110 °C the secondary film which would have been created will decompose also. Then the electrolyte can evaporate (140 °C) and the vapor can cause combustion. Plus, the separator can melt (at 130 °C to 190 °C) which can create a short circuit. Then the aluminum collector melts at 660 °C [23].

The temperature of the thermal runaway can vary with the state of charge.

2.2.3 Electrical imbalance

The electrical imbalance is a difference of capacity between the cells of a battery pack. When it is the case, the pack will produce less energy, equivalent to the cells with the lowest capacity. Then, when charged, the weakest cell will be overcharged. The capacity strongly depends on the temperature. Therefore, a temperature difference in the pack can create electrical imbalance.

2.2.4 Low temperatures performances

The heat generation and the electrochemical performances of a Li-ion battery will be different according to the temperature. If the battery is operated under low temperature, the transportation of ions and the charge transfer at the solid electrolyte interface is more difficult [66]. Plus, the heat generation rate at low temperature can be raised by the increase of internal resistance.

3. Phase change materials

3.1 Generalities about PCMs

PCMs are an interesting alternative as they could permit to have a passive thermal management. Several studies have been conducted on the integration of PCMs to ensure the thermal management of Li-ion batteries. A PCM is a material able to reversibly store thermal energy both in sensible and latent form and then release it by the reverse process. In fact, when the temperature rises, the PCM absorbs and stores the energy first in sensible form, and then in latent form when it reaches its phase change temperature. When the temperature decreases below the phase change temperature, the PCM will return to the initial phase and will release the energy stored in the process [16]. There are three categories of PCMs: the organic PCMs, the inorganic PCMs, and the eutectics [67].

3.1.1 The organic PCMs

An organic compound is a compound containing carbon. Among the organic PCMs there are the paraffins. The paraffins are alkanes C_nH_{2n+2}. Their fusion temperature and latent heat of fusion increase with the length of the carbon chain. The fusion temperature range is between 5.5 °C and 76 °C and generally their phase change is not isothermal. The paraffins are produced by the petrochemical industry, therefore its price varies with the oil price. There are stable (there is no degradation with time) on a range of hundreds of degrees, inert and non-corrosive. However they are flammable and have a poor thermal conductivity which causes high thermal gradients during charge and discharge.

The other types of organic PCMs are the esters, fatty acids, alcohols, glycols, *etc.* The fatty acids present a limited risk of supercooling. They are therefore interesting as they have a good repeatability of the cycles of fusion/crystallization.

Generally, organic PCMs present a phase change from solid to liquid phase, but there are also PCMs with a phase change from solid to solid phase. This phase change is characterized by a modification in the material crystal lattice. Those PCMs have the advantage of not needing a container as they are not exposed to leakage and their volume variation is low. However the phase change temperature is between 80 °C and 180 °C, which limits the application domains [68].

3.1.2 The inorganic PCMs

An inorganic compound has one or more metallic atoms. The hydrated salts are inorganic PCMs, they are salts in water solution. In general, at the phase change temperature, the solution is saturated and begins to crystallize. The defined compound melts and crystallizes isothermally like a pure material, which corresponds to the ideal behavior. They have a good thermal conductivity and latent heat, their thermal expansion is low, they are nonflammable and nontoxic. However they are corrosives and the reversibility of the phase change is difficult to maintain in the long term.

Metals are also inorganic PCMs with a good thermal conductivity but with high density. They are not popular as they are heavy and their phase change temperature is high.

3.1.3 Eutectics

The eutectics are specific mixtures of the previous categories exhibiting isothermal fusion and crystallization [14]. This technique permits to obtain PCMs with properties which are different from those of pure materials.

3.2 PCM properties

In order to choose a PCM corresponding to the system studied it is important to take into account the different properties of the PCMs: thermal, physical, kinetic, chemical and economical properties [10].

3.2.1 Thermal properties

The phase change temperature of the PCM has to correspond to the functioning temperature of the system. For Li-ion battery systems it is between 20 and 25 °C, Table 4 and

Table 5 show PCMs employed in this range of temperatures. Its latent heat must be large enough to store all the heat produced by the system. Its thermal conductivity has to be high enough to enable a quick heat transfer and storage. Usually the thermal conductivity of PCMs is quite low, but it can be increased by adding a high conductivity material such as graphene [69], expanded graphite [70], filling metal foam with PCM [71], metal fins [72], carbon nanotubes [73], nanomaterials [74], *etc.* The different methods studied are presented in Table 6. In order to determine the thermo-physical properties of the PCMs, different techniques can be employed. The most employed are differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) which are based on the comparison of the heat exchanged or the temperature evolution to a reference sample during a test with a preprogrammed temperature evolution.

3.2.2 Physical properties

It is better to have a small variation of the volume between the liquid and the solid phases so that the PCM will not deteriorate its environment when expanding. Usually there is a contraction of the volume during the crystallization contrary to what happens for the phase change of water to ice. It is preferable for the PCM to have a high phase change enthalpy to be able to store a lot of energy in a small volume in order to get a high energy density storage.

3.2.3 Kinetic properties

Supercooling is a phenomenon during which the material stays in the liquid phase while the temperature is lower than its crystallization temperature. PCMs can exhibit supercooling, which should be avoided as it is a metastable state and it may drastically reduce available storage capacity.

3.2.4 Chemical properties

It is preferable for the PCM to be chemically stable, nontoxic and noncorrosive in order to avoid deterioration of its casing.

3.2.5 Economical properties

The material needs to be affordable and accessible in a large quantity to ensure the economic viability of the project.

3.2.6 Packaging

PCMs can be filled in containers of different sizes and volumes, with the surface of the container in contact with the hot source, or encapsulated in smaller volumes using different methods. There is the macro-encapsulation where the capsule size is over 1 mm, the micro-encapsulation where the capsule size is in the range 1000 nm – 1000 µm and the nano-encapsulation with a capsule size in the range 0 – 1000 nm. The capsules can be spherical, tubular, cylindrical or rectangular. The thermal, physical and chemical properties of the final capsules can be quite different from those of the original PCM.

The encapsulation permits avoiding leakage when the PCM is in the liquid phase, and separating it from its environment even when it is in solid phase to avoid pollution or alteration. The encapsulation can also facilitate the utilization of dangerous or toxic PCMs. For example for the hydrated salts, which are corrosive and soluble, the encapsulation avoids corrosion problems or the solubilisation of the PCM. The compatibility between the PCM and the material of the capsule is important as the capsule can deteriorate after a number of cycles.

Microencapsulation is more complex but it permits enhancing the heat transfer as it leads to an increase in the contact surface. With macroencapsulation, high temperature gradients appear between the heart of the capsule and its surface. Therefore microcapsules are preferred as they are more thermally and chemically stable but they present more risks of supercooling. Nanocapsules are less employed as it is a more recent technology, but they appear to be more stable as there is less stress deformation. Nanocapsules are not enough industrialized yet to have a good vision of this technology in the industry [75].

3.3 PCM thermal conductivity enhancement

PCM thermal conductivity can be enhanced in two different ways: embedding the PCM in a conducting structure or embedding a highly conductive material in the PCM. Usually for both the highly conductive material employed are either metals or carbon based materials. The first method can be inserting metal fins in the PCM casing, or a metal foam, or even graphite foam. The implementation is easy and the thermal conductivity can be greatly enhanced, with an increase up to 4500% of the initial PCM thermal conductivity [76]. The second solution is to insert powder, nanoparticules or nanotubes in the PCM. The powder can be either metal powder or graphite powder. These methods are quite new, a lot of different nanostructures can be employed and the results can be quite different, from 7% to 1000% increase of the initial PCM thermal conductivity [77]. However the realization of the composites is not easy, one of the key issues is to ensure a homogeneous dispersion of the carbon nanostructures in the PCM.

3.4 Applications

The applications of the PCMs can be divided into two categories: the thermal protection and the energy storage. In the case of thermal protection, the aim is to decrease or shift the heating or cooling load of a system. In the case of energy storage the aim is to store the thermal energy released by a system.

PCMs found a purpose in the building sector [78,79]. In fact PCMs can be used in buildings walls to ensure a thermal comfort inside. They are also employed in domestic hot water tanks and solar collectors for thermal energy storage [80]. They can also be integrated in textiles to make the so called

"smart textiles" [81]. In the food industry, PCMs can be utilized for the transport or conservation of food [82,83]. Based on the same principle they can be used in the medical industry for the transportation of blood samples or organic tissues. In the electronic industry they are used for the thermal protection of electric components [68].

Table 4: Examples of PCMs employed in the temperature range [10 °C; 30 °C] [79,84–90] (first part).

Name (proportions)	**Formula**	**Melting temperature (°C)**	**Latent heat of fusion (kJ/kg)**
Zinc chloride	$ZnCl_2$, $3H_2O$	10	
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	10	205
Sulfuric acid	H_2SO_4	10.4	100
Triethyl orthoacetate + water + urea (38.5 : 31.5 : 30)	$C_8H_{18}O_3 + H_2O + N_2H_4CO$	13.4	160
Dipotassium phosphate	K_2HPO_4, $6H_2O$	14	109
Calcium chloride + calcium bromide (45 : 55)	$CaCl_2$, $6H_2O + CaBr_2$, $6H_2O$	14.7	140
Sodium hydroxide	NaOH, 3/2 H_2O	15	
Propyl polmite		16 – 19	186
Octanoic acid (or caprylic acid)	$C_8H_{16}O_2$	16.3	149
Dimethyl sulfoxide	C_2H_6OS	16.5	85.7
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	16.7	237.1
Sulphur trioxide	SO_3	16.9	108
Emerest 2325 (butyl stearate + butyl palmitate) (49 : 48)	$C_{22}H_{44}O_2 + C_{20}H_{40}O_2$	17 – 21	138 – 140
Glycerol	$C_3H_8O_3$	17.9	198.7
Emerest 2325 (butyl stearate + butyl palmitate) (50 : 48)	$C_{22}H_{44}O_2 + C_{20}H_{40}O_2$	18 – 22	140
Potassium fluoride	KF, $4H_2O$	18.5	231
Butyl stearate	$C_{22}H_{44}O_2$	19	140
Propyl palmitate	$C_{19}H_{38}O_2$	19	186
Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	19	240
Capric + Lauric (61.5 : 38.5)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$	19.1	132
Capric + Lauric (82 : 18)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$	19.1 – 20.4	147
Polyethylene glycol	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	20 – 25	146
Iron bromide	$FeBr_3$, $6H_2O$	21	105
Dimethyl sebacate	$C_{12}H_{22}O_4$	21	120 – 135
Octadecyl 3-mencaptopropylate		21	143

Table 5: Examples of PCMs employed in the temperature range [10 °C; 30 °C] [79,84–90] (second part).

Name (proportions)	Formula	Melting temperature (°C)	Latent heat of fusion (kJ/kg)
Capric + Lauric (45 : 55)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$	21	143
Capric + Myristic (73.5 : 26.5)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{14}H_{28}O_2$	21.4	152
Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	21.7	213
Capric + Palmitate (75.2 : 24.8)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$	22.1	153
Tetradecanoic acid + decanoic acid (34 : 66)	$C_{14}H_{28}O_2 + C_{10}H_{20}O_2$	24	147.7
Calcium chloride + Magnesium chloride (50 : 50)	$CaCl_2 + MgCl_2, 6H_2O$	25	95
Calcium chloride + Magnesium chloride (66.6 : 33.3)	$CaCl_2, 6H_2O + MgCl_2, 6H_2O$	25	127
Calcium nitrate + Zinc nitrate (45 : 55)	$Ca(NO_3), 6H_2O + Zn(NO_3)_2, 6H_2O$	25	130
Calcium chloride	$CaCl_2, 6H_2O$	25.8	125.9
Phosphoric acid	H_3PO_4	26	147
Lactic acid	$C_3H_8O_3$	26	184
Capric + Stearate (86.6 : 13.4)	$C_{10}H_{20}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$	26.8	160
Calcium chloride + Sodium chloride + Potassium chloride + Water (48 : 4.3 : 0.4 : 47.3)	$CaCl_2 + NaCl + KCl + H_2O$	26.8	188
Acetamide + urea (50 : 50)	$C_2H_5ON + N_2H_4CO$	27	163
Octadecane	$C_{18}H_{38}$	28	244
Methyl stearate	$C_{19}H_{38}O_2$	29	169
Methyl palmitate	$C_{17}H_{34}O_2$	29	205
Gallium	Ga	29.8	80
Calcium chloride	$CaCl_2, 12H_2O$	29.8	174
Triethyl orthoacetate + urea (62.5 : 37.5)	$C_8H_{18}O_3 + N_2H_4CO$	29.8	218
Calcium nitrate + Magnesium nitrate (47 : 53)	$Ca(NO_3), 4H_2O + Mg(NO_3)_2, 6H_2O$	30	136
Lithium nitrate	$LiNO_3, 3H_2O$	30	189
Sodium acetate + urea (40 : 60)	$C_2H_3O_2Na, 3H_2O + N_2H_4CO$	30	200.5
Lithium nitrate	$LiNO_3, 2H_2O$	30	296.8

Table 6: Methods to enhance the PCM thermal conductivity [91].

Authors	PCM / thermal conductivity (W/(m.K))	Additives / thermal conductivity (W/(m.K))	Composites thermal conductivity (W/(m.K))	Ratio of composite (%wt)	Latent heat of PCM without / with additives (kJ/kg)
Mills *et al.* [70]	RT-42 paraffin / 0.2	Expanded graphite / 4-100	16.6	26.6	250 / 185
Alva *et al.* [92]	Paraffin / 0.2	Graphite	70	35	179 / 136
Cheng *et al.* [93]	Paraffin / 0.31	Graphite powder / 2-90	0.46	12	133.1 / 90
Darkwa and Zhou [94]	Hexadecane / 0.15	Aluminum particles	1.25		236 / 167
Frusteri *et al.* [95]	Inorganic eutectic / 0.47	Carbon fiber / 175-200	1.8	8%	195 / 180
Hasse *et al.* [96]	Paraffin / 0.193	Aluminum honeycomb panel / 160			170 /
Karaipekli *et al.* [97]	Stearic acid / 0.3	Carbon fiber / 190 Expanded graphite / 4-100	0.62 0.8	10 10	198.8 / 184.6 198.8 / 183.1
Li *et al.* [98]	N-octadecane / 0.27	Expanded graphite / 4-100	1.07	16.7	232 / 189
Sari and Karaipekli [99]	N-docosane / 0.22	Graphite powder / 2-90	0.82	10	94.6 / 178.3
Siahpush *et al.* [100]	Eicosane / 0.423	Copper porous foam / 4-100	3.06	95%	
Wang *et al.* [101]	Polyethylene glycol / 0.299	Expanded graphite / 4-100	1.324	10	187.3 / 161.2
Yin *et al.* [102]	Paraffin / 0.2697	Expanded graphite / 4-100	4.676	6.25	
Zeng *et al.* [103]	1-Tetradecanol / 0.32	Ag nanowire	1.46	62.73	210 / 76.5
Zhang *et al.* [90]	N-octadecane / 0.1505	Inorganic silica shell / 1.3	0.6213	50	214.6 / 123

PCMs can also be employed in mobile devices [104]. When employing a PCM it is possible to combine it with other PCMs to ensure a better storage of the energy produced. Combining PCMs can lead to an increase of efficiency from 20 to 30% [105].

Regarding the application of PCMs to electrochemical batteries the aim is to protect and thermally stabilize the batteries during their charge and discharge cycles.

4. Thermal management

As seen before, there are many thermal issues in a Li-ion battery. Therefore, battery thermal management is a safety key issue. Chemical and electrochemical reactions in the battery can be dangerous [106].

To avoid excessive elevation of the temperature in the battery, there are some technologies that can be operated. There are two types of solutions to decrease the heat released by Li-ion batteries: interior modification to reduce the heat generation or exterior thermal management system to enhance the heat dissipation from the cells [27]. The external one are air circuits, coolant circuits, two phases cooling loops or the use of a PCM [20]. However, some developments can be observed on the internal thermal management [27]. There can be a modification of the electrode thickness, of the material, of the anode or the cathode. The electrolyte can be employed as a coolant through microchannels embedded inside the electrodes [107].

Currently, external thermal management systems are the most employed. The main issues with those systems are their complex implementation, their cost, their lack of reliability and most of all, the fact that they constantly consume energy to ensure the thermal management of the battery even when the car is parked. Latent heat thermal storage (LHTES) through the use of PCMs, represents an attractive way to achieve passive thermal management and to ensure that the battery temperature stays in the desired range. In fact, when the PCM is in solid phase and the temperature rises to the fusion temperature, it will become liquid and store energy. In the same way when it is in liquid phase and the temperature drops below its fusion temperature, it will become liquid again and release the energy stored.

In the following section, a review of different cooling methods for Li-ion batteries is made. Thermoelectric cooling was considered for batteries but is not adapted because of the low coefficient of performance [20].

4.1 Thermal management with air

In this case, there is natural or forced air convection with or without a heat exchanger as shown on Figure 3. The forced convection is the most used for its high convective heat transfer coefficients.

The advantages of these systems are their direct access, low viscosity, light weight, simple configuration, low cost and easy maintenance. However, air specific heat capacity is low which limits its application for high rate operation (> 5C) [108] and a uniform air distribution is hard to achieve.

Wu *et al.* [109] compared natural and forced air convection. They proceeded to experimental and numerical studies. They employed a 12 Ah cylindrical battery cell. For the numerical simulation the temperature distribution inside the cell was simulated by a two-dimensional transient heat-transfer model. They found that with natural air convection, the battery temperature increases to undesirable temperatures for a discharge rate of 0.5C.

Thermal management by forced air circuit is the easiest method to implement as it needs only a fan to make the air circulate. When the air-flow increases, the maximal temperature becomes lower and the

temperature is more uniform. However, the results obtained in the systems using this method of thermal management do not permit to achieve the desired results in terms of cooling power.

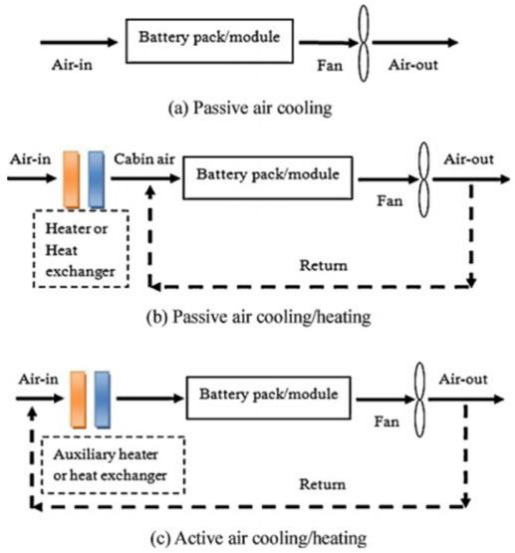


Figure 3: Air thermal management systems [20].

In 2013, Fan *et al.* [110] investigated the use of air cooling for battery thermal management by 3D transient numerical analyses. Air flow was operated on both sides of prismatic battery cells. The battery is composed of eight 15 Ah prismatic pouch cells with manganese oxide cathode and graphite anode. They compared the results for different values of cells spacing and air flow. They found that when the gap spacing is lower or the air flow higher the battery maximum temperature decreases. However, the temperature uniformity decreases also. The optimal cell spacing and air flow rate are: 3 mm and 40.8 m^3/h. One side cooling is less effective. Uneven cell spacing leads to a decrease of temperature uniformity.

Xu and He [111] tested different configurations of forced air cooling of a battery pack. The battery pack is composed of eight prismatic cells discharged at different discharge rates. Their simulations show that cooling the battery making the air path shorter is more efficient. Therefore, it is better to have the air cooling between each cell instead than on one cell side. Moreover for battery pack with bottom duct mode having the air ducts in an U form is more efficient than in an I form.

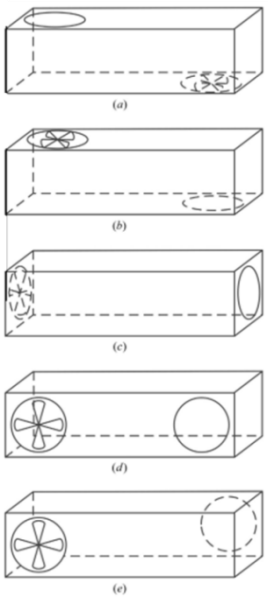


Figure 4: Different positions of the fan [113].

Xun *et al.* [112] studied the thermal management of flat plate battery cells and cylindrical battery cells with air cooling by numerical simulations. They investigated the influence of cell spacing. When they increased the cooling channel size, the maximal temperature decreased but it lead to a more uneven temperature distribution. They found that the cylindrical battery is less compact but more energy efficient than the flat plate battery. In order to obtain better performances they suggested adding a counter flow or changing periodically the flow direction.

In 2014 Wang *et al.* [113], studied the thermal management of a Li-ion battery by air circulation using numerical simulation. The battery considered is composed of cylindrical cells; its heat generation rate was obtained through experiments. The battery cells are simulated by a lumped model, considering

the cell as a homogenous cylinder. The governing equations employed are the momentum and the energy conservation equations. Different systems with different cell or fan arrangements were compared. The cells were placed in a rectangular form (1x24 and 3x8), in a cubic form (5x5), in a hexagonal form (with 19 cells) and in a circular form (with 28 cells). The different positions of the fan are detailed on Figure 4. This study proved that the utilization of an air circuit can reduce the temperature of the battery depending on the air section, the air flow, the air temperature and the space between cells. For 1 m/s air speed the minimal distance between cells should be 1 mm.

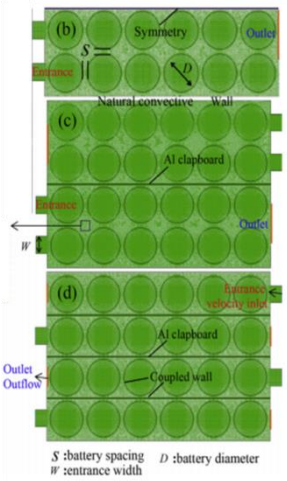


Figure 5: Picture of the different configurations tested [115].

The same year, Yu *et al.* [114] studied a different approach of the thermal management by air, using simulation and an experimental system. In the conventional systems there is only one inlet resulting in different heat transfer rates from the inlet to the outlet as the air temperature changes. Therefore, in their system there are two air inlets; one is conventional where air passes through all the cells and the second one where part of the air goes directly to the cells far from the inlet. They employed a prismatic battery; the ambient temperature was fixed at 24 °C. With this system they obtained a better temperature uniformity, and a lower maximal temperature.

In 2015 also Zhao *et al.* [115] tested different configurations of battery thermal management with an air flow. They employed cylindrical cells in three different arrangements as shown on Figure 5. The battery was discharged at a 5C rate. The numerical simulations were done at different ambient temperatures (from 300.15 K to 320.15 K). They found that when the air speed increases the temperature increases first and then decreases. The cell spacing should not be too small or too large. It was shown that there is an optimal ratio S/D which is the ratio between the cell spacing and the cell diameter.

Wang *et al.* [116] reviewed some forced air cooling studies and developed an air cooling strategy for Li-ion batteries. The battery pack is composed of 25 cylindrical cells disposed in a 5x5 arrangement. The discharge rates tested are 1C, 2C and 3C. They concluded that an air speed of 1 m/s is enough to cool the battery at ambient temperature. If the ambient temperature is higher than 35 °C the air speed needs to be increased. When the ambient temperature is lower than 20 °C there is no need for cooling if the discharge rate is not more than 3C.

In 2015, Mohammadian and Zhang [117] studied the thermal management of a battery, composed of eight 15 Ah prismatic cells. The system consists of an air circuit with pin fin heat sink. They did a numerical simulation of their system, using a thermodynamic energy balance to estimate the battery heat generation. The presence of pin fin heat sinks helped the system to evacuate the heat. The temperature was more uniform with the fins and the maximal temperature was lower.

The same year, the same authors proposed another development of this arrangement [118]. They inserted a metallic foam in aluminum in the air circuit, in addition to the fins. Adding the foam permitted to further reduce the maximal temperature and to have a more uniform temperature.

The year after, they examined the introduction of ceramic and ceramic foam as insulators to their system [119]. The use of aluminum foam and ceramic in the heat sink decreases the temperature uniformity. However, the introduction of the ceramic foam in the first part of the heat sink from the inlet side improves the temperature uniformity. Partially inserting the aluminum foam in the air flow

channel increased the temperature uniformity also. Adding the ceramic foam and the aluminum foam could increase the performances of their system in terms of maximal temperature and temperature uniformity in the battery.

In 2016, Yang *et al.* [120] investigated the thermal performance of an axial flow cooling for a battery pack. The battery pack is composed of 24 cylindrical cells. The numerical study is done on eight cells connected axially. They concentrated their interest on the radial interval and the air flow. The battery cells are discharged at 1C, 2C and 4C rates. The results show that an increase of the radial interval increases the average temperature in the battery pack but improves temperature uniformity. When the air flow is increased the maximal temperature decreases and the temperature is more uniform.

The utilization of an air circuit is simple and can be improved by systems like fins or metallic foams. The results are improved by the different configurations proposed, but the performances do not correspond to the specifications required. Studies are continuing on this subject to find an even better air cooled system.

4.2 Thermal management with a coolant

4.2.1 Active cooling

The coolants usually employed are water, glycols, oils or acetone. Coolant circuits systems are more efficient than the one with air because of higher specific heat capacity of coolants [38]. However, they are also more complex and expensive because of the pumps, the pipes and the necessity to have a container for the coolant to avoid leakage [121]. For parallel hybrid electric vehicles (HEVs) air is adequate but for EVs and series HEVs liquid is required.

There are three different strategies for the liquid thermal management [122]: to remove the heat at the boundaries of the cell stack [123], to remove the heat between adjacent cells using thin coolant passages [124] or to remove the heat at a thermal ground plane [125]. Usually, with liquid cooling there is not a direct contact with the cells, as an intermediate material is used.

Most studies operate liquid cooling for a battery at maximum 5C rate. However, Smith *et al.* [123] considered a 10C rate with liquid cooled plates surrounding the battery and concluded that the design of the plate has a great importance. Zhao *et al.* [121] tested a mini channel jacket cooling for cylindrical cells. Jarrett and Kim [126] studied a serpentine channel cold plate. They found that the temperature variation optimization is the most sensitive parameter. Lan *et al.* [127] investigated aluminum minichannel tubes on a single prismatic Li-ion cell under different discharge rates (1C, 1.5C and 2C) using different flow rates and configurations. They noticed that at 1C the maximal temperature is 27.8 °C and the temperature difference is 0.8 °C for a flow rate of 0.2 L/min. At 1.5C and 2C the same results require higher flow rates: 0.8 L/min and 2.0 L/min.

The cold plate system is a thermal management system with active liquid/air cooling. It is a system which is compact and separates the fluid from the battery. A fluid circulates into mini channels closely arranged in the plate. As the fluid is cooled by a condenser the cold plate can continuously absorb heat [128]. The number of channels, the flow rate, the flow directions and geometry of the channels are important parameters in optimizing the performance of the system [27].

Nieto *et al.* [125] investigated a thermal management with a cooling liquid circulating between two cold plates disposed symmetrically. The battery pack was composed of pouch cells with aluminum

sheets between the cells. The discharge rates were 1C, 2C and 3C. They could keep the battery temperature below 35 °C with a liquid flow of 2.4 L/min and an inlet temperature of 25 °C.

Huo *et al.* [129] investigated the utilization of mini channel cold plates. They studied the effects of the number of channels, the flow direction, the inlet mass flow rate and the ambient temperature on the maximal temperature and temperature distribution in the battery during discharge. They noticed that the increase of the number of cooling channels improves the performances of the system. There is an optimal flow rate which permits to have a lower temperature inside the battery. However if the ambient temperature exceeds 25 °C there is a risk of system failure. They recommended the use of two phase thermal management in extreme environments.

Qian *et al.* [130] made a similar study on mini channel cold plates. They investigated the effect of the number of channels, the inlet mass flow rate, the flow direction and the width of channels. They also concluded that increasing the number of channels increases the performances of the system. However it is not necessary having more than five channels as the improvements are not significant. The increase of the width of the channels decreases the power consumption.

Panchal *et al.* [131] investigated the heat generation of a water cooled battery. A prismatic $LiFePO_4$ battery was discharged at 1C, 2C, 3C and 4C. The ambient temperature tested were 5 °C, 15 °C, 25 °C and 35 °C using the dual cold plate approach with the indirect liquid cooling method. The highest heat generation rate was for 4C discharge rate and 5 °C. The minimum value of the rate of heat generation was at 1C discharge rate and 35 °C.

According to Rao and Wang [20] the cold plate is not recommended if it is in direct contact with the battery wall because it generates high thermal resistance.

In 2016, Yang *et al.* [132] investigated the utilization of liquid metal for battery thermal management. They compared liquid metal cooling to water cooling. The liquids studied are Gallium, $Ga^{80}In^{20}$ and $Ga^{68}In^{20}Sn^{12}$. Under the same flow conditions they obtained lower and more uniform temperature in the battery and lower pump power consumption. Liquid metal also shows better performances under stressful conditions, cell failure and high ambient temperature.

4.2.2 Passive cooling

There is a passive thermal management system using two phases cooling: boiling liquid battery cooling. The liquid with low boiling temperature absorbs heat when it evaporates. It is used for small temperature differences. The formation of bubbles during boiling disrupts the thermal boundary layer which permits to obtain higher heat transfer coefficients [122]. Usually the liquid used are the hydrofluoroether which is environmentally friendly and inflammable ($T_{boiling}$ = 34 °C) - with this liquid the maximal temperature in the battery can be 35 °C even at 20C discharge rate - or the sodium polyacrylate hydrogel which is low cost and has a high sensitive heat [133].

Hirano *et al.* [134] studied direct two phases cooling by submerging prismatic cells in hydrofluroroether. The cells were surrounded by a porous material. They could operate to high heat transfer rates with this system.

Zhang *et al.* [135] also performed passive cooling with a water based sodium polyacrylate hydrogel. They obtained satisfactory performances on simulation and experimental studies. They tested their system for prismatic battery cells for different discharge rates and many cycles. The battery was

maintained between 30 °C and 50 °C. They noticed that hydrogel based thermal management system permits to decrease the maximal temperature in the cells and to have a more uniform temperature.

One can add a piston to change the pressure of the boiling liquid [136].

4.3 Thermal management with heat pipe

Heat pipes permit to have high effective conductivity, they are widely used in electronical devices, laptop, *etc.*

There are different types of heat pipes: flat heat pipes, tube heat pipes, pulsating heat pipes. Heat pipes work with phase change heat transfer. The system consists in a sealed container with a capillary wicking material on the surface to return the condensate into vapor [20]. Under stressful conditions air or liquid thermal management systems are not enough performing. Heat pipes and especially pulsating heat pipes are interesting alternatives [20].

Wu *et al.* [109] compared different thermal management systems, among which the heat pipes. The temperature was significantly reduced with this system. They concluded that to get a full utilization of the heat pipe there has to be a good thermal contact between the heat pipe and the cells.

Jang and Rhi [137] worked on a system combining heat pipe and air cooling. They obtained a temperature of the battery of 50 °C with water and 45 °C with acetone.

Swanepoel [138] designed a pulsating heat pipe (Figure 12) for hybrid electrical vehicles. The working fluid was ammonia.

Belyav *et al.* [139] investigated the utilization of a flat multisectionnal heat pipe as a Li-ion battery thermal management system. They used an air flow to discharge the heat accumulated by the heat pipe. They could keep the battery between 20 °C and 47 °C, and reduce the temperature gradient to 3 °C.

Putra *et al.* [140] explored the use of a flat loop heat pipe (Figure 11). They tested three working fluids: distillated water, acetone and alcohol. The acetone showed the best performances with a maximal temperature for the battery of 50 °C.

Wang *et al.* [141] studied a heat pipe cooling and heating for Li-ion battery. They tested an L-shaped heat pipe. The battery maximal temperature was 40 °C for common thermal conditions and up to 70 °C in abuse thermal conditions. Those studies show that heat pipes are able to perform a thermal management of the battery as they lower the maximal temperature inside the battery. However, it is not enough as the temperature is still too high compared to the aim of 25 °C as the maximal temperature the battery should experience.

Table 7 shows some previous studies done on thermal management systems using heat pipes.

4.4 Thermal management with PCMs

In 2000, Al-Hallaj and Selman [142] introduced the integration of PCMs for battery thermal management, filling air gaps with PCM. They made a numerical simulation with a finite-element software to simulate the temperature profile for a 100 Ah cell. Their battery pack was composed of 8

cylindrical cells and the discharge was made for 1C discharge rate at different depth of discharge (DOD = 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0). The paraffin chosen was a paraffin wax with a phase change occurring at 56 °C. They compared strategies using a PCM, natural convection and forced convection. They concluded the presence of PCM permits having more uniform temperature distributions in the battery.

In 2002, the same authors [143] presented a study on PCM as a battery thermal management system for lithium-ion batteries. They did a thermal model for their system using a one dimensional mathematical model with lumped parameters and made an experimental prototype. The battery employed is made of cylindrical lithium ion cells with a capacity varying from 10 to 100 Ah. The solicitation was at 1C discharge rate at different depths of discharge (DOD = 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0). They showed that the PCM can be used as a battery thermal management system as it lowers its temperature.

Table 7: Battery thermal management systems with heat pipes [27].

Heat pipe type	Method	Heat source	Cooling source	Battery pack	Variables	Authors
Ultra-thin flat heat pipe	Experiment	Battery pack	Natural convection	4S1P 3Ah	Angle of heat pipe	Zhao *et al.* [133]
			Forced convection	4S1P 8Ah	Cooling source	
			Water bath	Pouch batteries	Spray frequently	
			Wet cooling	-	-	
Flat heat pipe	Experiment	Electric heater	Natural convection	-	Wind speed	Tran *et al.* [144]
			Forced convection		Heat sink vs. heat pipe + heat sink	
-	Experiment	One cell	Natural convection	12 Ah cylindrical battery	Natural convection vs. Heat pipe TMS	Wu *et al.* [109]
	Simulation		Forced convection			
Tube heat pipe with flat cooling end	Experiment	Electric heater	Thermostat bath	-	Heating power	Rao *et al.* [145]
					Angle of heat pipe	
Oscillating heat pipe	Experiment	Electric heater	Thermostat bath	-	Heating power	Rao *et al.* [146]
					Angle of heat pipe	
Tube heat pipe	Experiment	Electric heater	Adiabatic	-	Fan inlet area	Tran *et al.* [147]
			Forced convection	-	Air flow direction	
					Angle of heat pipe	
					Heating power	
Tube heat pipe with flat cooling end	Experiment	Simulated battery container	Liquid box	-	Heating power	Wang *et al.* [141]
					Heat pipe cold exposure temperature	
Pulsating heat pipe	Experiment	Heating cartridge	Forced convection	-	Heating power	Burban *et al.* [148]
					Working fluid	
					Air velocity and temperature	
					Angle of heat pipe	
Tube heat pipe	Analytical and numerical simulation	Constant heat source q = 240 kW/m^3	-	Equivalent 20 Ah battery at 100 A discharge rate	Simulation model	Greco *et al.* [149]
					Cooling solution	

In 2004, Khateeb *et al.* [150] published a study on the coupling of battery and PCM. They replaced a lead battery by a Li-ion battery coupled with a PCM in an electric scooter. The battery was composed of two modules of 18 cells at 11.1 V and 12 Ah. The solicitations were cycles of charge and discharge (at 2.4C for 300 ms) at ambient temperature of 0 °C, 30 °C and 40 °C. Three different configurations were studied and for each one, two different PCMs were tested, one with a phase change temperature of 12 °C and a second one with a phase change temperature of 42 °C. The first configuration included a PCM alone without any additive. The second configuration included a PCM with a metallic foam in aluminum to boost the thermal conductivity of the PCM. The third configuration included the PCM with the metallic foam and aluminum fins. The numerical simulation of the systems demonstrated that the three configurations can maintain the battery temperature in the desired range. However the foam and the fins are necessary to achieve a good repeatability of the cycles for three cycles. Plus, when the ambient temperature is higher than the phase change temperature of the PCM, its performances are reduced. The results were confirmed by an experimental study [151].

In 2005, a study by Al-Hallaj *et al.* [28] concerned the use of a PCM as a passive thermal management system for Li-ion batteries. The system is composed of a PCM and a graphite matrix between the cells. The graphite matrix is filled with a commercial PCM. They made an experiment at room temperature (30 °C) and at 45 °C with a battery pack made of cylindrical cells. The solicitations were discharges at 4.8 A during 56 min, 8 A during 20 min and 10 A during 12.7 min. They showed that the use of PCM can significantly improve the battery lifespan.

The same year, Mills and Al-Hallaj [152] also worked on the thermal management for a Li-ion laptop battery pack. An expanded graphite matrix was impregnated with PCM to enhance its thermal conductivity and specific heat. This material surrounds the six battery cells of 2.2 Ah. The PCM is a paraffin wax (Rubitherm RT-42). The solicitations are discharge rates of P/1.25, P/2 and P/3 (P/1 rate for 8.25 Wh is 8.25 W) at different DOD and 30 °C. As a result, during discharge solicitations, the passive thermal management system minimized temperature swings during high power discharges with only a 10% increase in battery pack volume.

In 2008, Sabbah *et al.* [153] published a study comparing an air thermal management system and a PCM thermal management system for a Li-ion battery. The thermal management system employing an air circuit is an "active system" since it requires an external energy source to run the pumps that circulates the air into the pipes, whereas the PCM system is a passive system since it requires no electricity consumption. For the air circuit, several air velocities and Reynolds numbers were tested. The PCM was a "PCM composite" with a phase change temperature of 52-55 °C. The PCM was located in the interstitial gaps between the cells. The battery was composed of 68 modules (4S5P) with 20 cells each at 3.7 V and 1.5 Ah. The solicitations were discharges at constant current (2 and 6.67C). The study was conducted with ambient temperatures of 25 °C and 45 °C, and at two different intensities, 3 and 10 A. Experimental results show that the PCM is more efficient in the most "extreme" conditions of higher discharge rates and higher operating temperatures. In fact when comparing the air circuit and the utilization of a PCM, the last one is more useful in situations more stressful for the battery. For all other conditions, the results are close.

In 2009, Kizilel *et al.* [154] published a study on a cooling system employing PCMs. They compared the cooling performances of an air flow compared to a passive system with a PCM. The batteries used were cylindrical, placed in 4S5P. They were employed in stressful or abusive conditions to evaluate the performances of the thermal management. The cells were surrounded by PCM in one configuration

and there was air-flow between the cells in the second configuration. The PCM was a paraffin wax encapsulated in a graphite matrix to produce a composite with high thermal conductivity and high latent heat storage and a phase change at 42 – 45 °C. The ambient temperature was 40 °C and the discharge rate was of 6.67C. The results indicate that the PCM enable faster heat dissipation which results in lower temperature and a more uniform temperature distribution. PCM also helps preventing thermal runaway.

In 2010, Duan and Naterer [155] published an experimental study on the employment of a PCM for a Li-ion battery thermal management. They utilized a heater to represent a cylindrical battery cell. They made a comparison between a PCM cylinder surrounding the heater and a PCM jacket wrapping the heater. The PCM had a phase change temperature of 50 °C. Three experiments were conducted. The first was at constant tension (14 V) and at ambient temperature of 25 °C. The second was conducted with the voltage supply to the heater maintained at 1.5 V, 4.5 V, 7.5 V, 12 V, 7.5 V, 4.5 V, and 1.5 V, each step lasting 5 min. The third was conducted with temperature cycles between 5 and 25 °C. In the three studies, it was shown that the presence of PCM allows decreasing the temperature peak and having a more uniform temperature distribution in the battery.

In 2011, Ramandi, Dincer and Naterer [156] worked on the combination of two PCMs for electric vehicle battery cooling. They considered 6 cells of 20 Ah. They compared the utilization of one PCM to the utilization of two different PCMs, with a simple or a double layer. They worked on 4 PCMs with phase change temperature ranging from 30 to 40 °C: capric acid (T_f = 31.5 °C), eicosane (T_f = 36.8 °C), $Na_2(SO_4)10H_2O$ (T_f = 32.4 °C) and $Zn(NO_3)_26H_2O$ (T_f = 36.4 °C). The solicitations applied to the battery were constant rate discharges at ambient temperature (30 °C). The vehicle was stopped after 2.5 h. The results showed that the double layer layout is slightly more efficient than the single layer one.

In 2012, Somasundaram, Birgersson and Mujumdar [157] worked on a thermal-electrochemical model for passive thermal management of a spiral wound battery. The PCM was a paraffin wax (T_f = 52 – 55 °C) impregnated in a graphite matrix. They wrapped the battery in a PCM layer and the battery was discharged at 1C, 2C and 5C. When they compared the temperature of the battery with and without PCM, they found that it is quite lower with the PCM.

In 2014, Javani *et al.* [158] studied the impact of PCM thickness on the thermal management of a Li-ion battery. The PCM employed in the study was the n-octadecane which has a phase change temperature of 28-30 °C. It surrounded the battery with different thicknesses: 3, 6, 9 and 12 mm. The solicitations applied to the battery were charge and discharge cycles at different power densities and at ambient temperature of 21 °C. The resulting battery temperature drop is presented on Table 8. Their study showed that the temperature is more uniform with PCM compared to the system without PCM, and, as expected, that the maximal temperature decreases with the increase of PCM mass.

Table 8: Results in temperature drop [158].

Thickness (mm)	3	6	9	12
Temperature drop (°C)	2.77	2.89	2.98	3.04

The same year they also published a study on the combination of PCM and active liquid cooling for Li-ion batteries [159]. The PCM, n-octadecane wax, was infused in foam layers. Five samples of foam were tested. There system was composed of 4 Li-ion battery pouch cells with alternatively cooling plates and foam between the cells. The solicitations of the battery were 1C, 3C and 5C discharge rates

at 21 °C. They made a numerical simulation of their system with a finite volume method. They compared a system with only the foam and the cooling plates without the PCM and the complete system with the PCM. The cooling plates were composed of aluminum microchannels with ethylene glycol water as working fluid. The coolant was not taken into account for the thermal calculations to evaluate the effect of the PCM only. They found that the system with PCM decreases by 8 °C the maximal temperature in the battery cells.

The same year Li *et al.* [71] published an experimental study on metal foam saturated with PCM. They made a sandwich cooling structure using copper metal foam saturated with PCM. The PCM was a commercial paraffin (RT 44HC) with a phase change between 42.76 °C and 49.24 °C. They compared a system using natural air convection only to a system with PCM and a third system with metal foam and PCM. The battery was composed of 9 cells at 10 Ah and was discharged at 0.5C, 1C and 3C at 25 °C. The best system was the one with the foam and the PCM, the obtained temperature being lower and more uniform. Five different foams were studied with different porosities and different pore densities. The results showed that the battery surface temperature decreases with the decrease of the porosity at a fixed pore density and the battery surface temperature increases when the pore density increases.

In 2014, Ling *et al.* [160] worked on battery thermal management with paraffin / expanded graphite composite materials surrounding battery cells. Different phase change temperatures, different packing densities and different mass percentages were experimentally and numerically tested. They prepared several materials submerging a certain amount of expanded graphite into melted paraffin with different paraffin mass fraction to compare the effect of densities. Three different phase change temperatures were tested: 36 °C, 44 °C and 52 °C. The experiments were conducted using four cylindrical heaters to replace the battery cells. The power of the heater was 5 W, 10 W and 15 W at 27 °C. They simulated the phase change with the enthalpy based method. Their composite PCMs significantly reduced the temperature of the surface of the heaters compared to a system without PCM. The temperature difference inside the battery was also reduced. They found that in order to keep the battery temperature below 50 °C it is better to have a PCM with a phase change temperature between 40 and 45 °C. Both the density of the PCM and the paraffin mass fraction also have an impact on the thermal management. In fact, when the density increases, the thermal conductivity and the latent heat increase too. When the paraffin mass fraction is low the energy storage capacity is low, but the thermal conductivity is high. They concluded that the paraffin with a phase change temperature at 44 °C was more performant. The ideal configuration was with a paraffin/expanded graphite composite with a density of 890 kg/m^3 and a paraffin mass fraction of 75%.

Hémery *et al.* [161] experimentally compared air cooling to a system with PCM combined with a liquid circulation to regenerate the PCM. The PCM was a commercial paraffin wax (Rubitherm RT28 HC) with a phase change at 28 °C. They tested their systems on 27 electrical heaters replacing the battery cells. The air cooling was tested with different air velocities: 0 m/s, 1 m/s, 2 m/s and 3 m/s. The semi-passive system was composed of two cooling plates in contact with aluminum cans with fins. Those fins permit to use only a small quantity of PCM which facilitate the solidification. They calculated the amount of PCM necessary to keep the cell temperature around 30 °C for a 3C discharge rate. The liquid cooling was performed with water regulated at 22 °C during the charge of the battery. They tested 5 cycles of charge / discharge of the battery (0.5C, 1C, 2C, 3C and failure condition). The results showed that the PCM greatly improves the temperature uniformity inside the battery. However, the PCM does not give better results than air cooling in terms of maximal temperature inside the battery.

A study of Hassan Fathabadi [162] proposed an active-passive thermal management system combining PCM and air cooling. He employed a composite PCM made of paraffin wax and expanded graphite. The composite had a thermal conductivity of 16.6 W/(m.K) and a phase change temperature of 58.9 °C. The air velocity was 0.01 m/s, it was considered as natural convection. The battery pack was composed of 20 cells and its discharge rate was 40 Ah: the battery was fully discharged after 30 min. Therefore the simulations lasted 24 min. The ambient temperature varied from 20 °C to 57 °C. He compared his results with natural convection and forced convection systems. He concluded that the system is able to keep the battery below 60 °C if the ambient temperature is below 55 °C. The comparisons with the other systems show that this hybrid system permits reducing the battery maximal temperature and the temperature difference inside the battery.

In 2015, Babapoor, Azizi and Karimi [163] worked on the thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber PCM composite. They used a battery like simulator surrounded by PCM with a phase change from 42 to 49 °C. The cylindrical heater had a power of 2 W. The study was conducted at ambient temperature (around 25 °C). When the carbon fibers were added to the PCM, the thermal management was significantly improved. In fact the carbon fibers enhanced the conductivity of the PCM. Plus, they noticed that the carbon fibers length and their mass fraction influence the effectiveness of the heat removal. The carbon fibers have to be long enough to enable a good thermal management, but not too long otherwise there is no optimal dispersion in the PCM. They proved that the maximum temperature difference in the system is a function of the carbon fibers length and the mass fraction. As a result the optimal properties of the carbon fibers were 2 mm length for a mass percentage of 0.46%. This system could reduce the maximum temperature rise up to 45% of its value compared to the PCM without fibers. Samimi *et al.* [164] also evaluated the performance of carbon fibers - PCM composite for battery thermal management. Similar results as Babapoor *et al.* were found.

The same year, a study by Ling *et al.* [165] introduced the combination of air and PCM for the battery cooling. They utilized a battery system composed of 20 cells 18650 placed in the configuration 5S4P. Two systems of thermal management were tested. The first one operated an air circuit only while the second one operated a combination of air and PCM. The PCM surrounded the cells and the air was circulated around the PCM. The PCM was the RT44HC/EG (Rubitherm 44 high capacity and expanded graphite) composite. The solicitations were generated by a battery cycler. It was found that at 1C rate discharge, both systems were efficient to keep the temperature uniform and lower than 45 °C during five cycles. However, the temperature was lower with the hybrid system at the end of the 5 cycles. For the system with the PCM only, at 1.5C and 2C discharge rate, the temperature was lower than 45 °C only during the first two cycles. Between two discharges the temperature did not get low enough to endure another discharge. With the hybrid system the results were as the one expected for a minimum air speed of 3 m/s. They concluded that a hybrid system combining an air circuit and PCMs is a good compromise between active and passive systems.

Rao *et al.* [166] tested experimentally the use of paraffin/copper foam for thermal management of 24 $LiFePO_4$ battery cells with a normal capacity of 10 Ah. The PCM was surrounding the battery cells. The composite material phase change temperature was 37 °C. The tests were executed on the battery discharged at constant discharge rate (3C and 5C) and on the battery integrated in an electric vehicle under road operating state. At constant discharge, when the ambient temperature was 29 °C the maximum temperature of the battery was 41 °C and the temperature difference between cells was 3 °C. When the ambient temperature was 33 °C the maximum temperature of the battery was 42 °C and the temperature difference was 4 °C. When the system was integrated in an EV the maximal

temperature was 39 °C and the temperature difference 3 °C. The battery management system could decrease the maximal temperature by 15 °C.

In 2016, Rao *et al.* [167] studied a system composed of a PCM and mini channels of fluid. They did a 3D numerical simulation of the system. They tested different phase change temperatures (T_f = 35 °C, 40 °C, 45 °C and 50 °C) and thermal conductivities of the PCM, several mass flow rates for the liquid. The battery was composed of several modules of 10 cells and is discharged at 5C at 25 °C. They compared a system with the PCM only to a system with the PCM and different numbers of mini channels. They noticed that the latter layout is more performant as it permits obtaining a lower temperature inside the battery. The optimal mass flow rate is 8.10^{-4} kg/s and the optimal phase change temperature is 35 °C. The optimal conductivity of the PCM is 0.6 W/(m.K) when there are 8 channels.

The same year, Moraga *et al.* [168] investigated a thermal management system employing different PCMs in one or three layers around the battery with different thicknesses: 0, 3 and 12 mm. The PCMs considered are capric acid (PCM 1), eicosane (PCM 2), decahydrated sodium carbonate (PCM 3) and octadecane (PCM 4). The thermal management system is designed for cooling Li-ion batteries for racing solar cars. Their battery is composed of six cells connected in parallel discharged at 2C rate. The numerical model takes into account an apparent specific heat to incorporate the enthalpy change in the solid-liquid phase change. Two ambient temperatures are tested: 21 °C and 30 °C. In comparison with battery without PCM, the decahydrated sodium carbonate and a three layer configuration could reduce the maximum temperature of the battery by approximately 20 K. The most optimal three layer configuration is the one where the PCM with the highest thermal conductivity is placed closer to the battery and the PCM with the lowest thermal conductivity is placed in the outer wall.

Lv *et al.* [169] investigated a composite PCM coupled with low fins as battery thermal management system. The PCM is composed of low density polyethylene, expanded graphite and paraffin with a phase change between 44.5 °C and 50.2 °C. 24 commercial 18650 Li-ion power battery cells with capacities of 2 Ah were arranged in 6S4P configuration. The PCM was placed between the cells and the aluminum fins on the top and the bottom of the system. The discharge rates were from 1C to 3.5C. The system could keep the battery temperature below 50 °C and the temperature difference inside the battery below 5 °C.

Alipanah *et al.* [170] evaluated the utilization of PCM and metal foams for Li-ion thermal management. They compared the performances of octadecane, gallium and octadecane with aluminum foam by numerical simulations. Porosity of the Al foam varied from 0.97 to 0.925 and 0.88. They employed a semi implicit method for pressure linked equations algorithm, a staggered grid and the temperature transforming model. The thickness of the PCM system was increased from 7.5 to 15 mm. They found that with this increase there is a 87% increase of the time to solidify the octadecane. Gallium permits having a more uniform battery surface temperature but the solidification time is 4.7 times longer than with octadecane. With the metal foam the solidification time of octadecane is higher but the temperature is more uniform and the maximal temperature of the battery is lower.

Coleman *et al.* [122] compared two heat sink materials combined with indirect liquid cooling for Li-ion battery thermal management. The materials are: a solid aluminum block and a metal/wax composite PCM. The metal used is copper and the composite PCMs tested have different quantities of wax: from 5% to 30%. The phase change of the PCM occurs at 57 °C. The battery module is composed of four cylindrical cells. They tested the configuration for three different loads and for three different cell spacing (1 mm, 5 mm and 10 mm). The load profiles were one at 11C and two

representing cell failure (one similar to thermal runaway and the other represented the heat released from an exothermic reaction inside a cell). The results show that the PCM heat sink is performant for normal operation and can provide protection for single cell failure if the cell spacing is not too short. In fact in compact design the quantity of PCM is reduced and is not enough for single cell failure. The aluminum block showed good performances for all loads and during a failure the heat is quickly dissipated into the coolant.

Jiang *et al.* [171] worked on the thermal optimization of a PCM composite for Li-ion thermal management. The material was composed of PCM and expanded graphite. The paraffin RT44HC was absorbed into porous expanded graphite. Different values of expanded graphite mass fraction (from 3% to 30%) were investigated in this study. The melting point of the composite ranged from 41.6 °C to 44.7 °C. The battery was a $LiFePO_4$ cylinder, discharged at 5C. It was found that the PCM composite can lower the battery maximal temperature of 10 °C compared to the PCM without expanded graphite. Moreover, the material leakage is reduced when adding expanded graphite.

Wang *et al.* [172] combined PCM and oscillating heat pipe for Li-ion thermal management. The PCM employed is paraffin with a phase change at 41 °C. The working fluid of the heat pipe is acetone. A battery surrogate is employed for the experiment, with power supplied from 20 W to 45 W. The initial temperature is 25 °C. They compared the performances of the oscillating pipe with and without PCM. The results show that the system with PCM is more efficient as it permits having a lower average temperature and a more uniform temperature inside the battery surrogate.

Nasehi *et al.* [173] investigated the use of a three layers PCM surrounding the battery to improve thermal management. The battery was composed of 100 cylindrical cells. The PCMs employed were Capric Acid, Eicosane and $Na_2(SO_4)10H_2O$. Different arrangements and layers thicknesses were investigated. Numerical simulations were conducted calculating liquid fractions with the enthalpy equation. The melting process was described by the enthalpy porosity scheme. The initial temperature was 30 °C. They compared the single-layer arrangement to the three-layer arrangement. They noticed that the single-layer PCM allows a better cooling than the three-layer layout when the walls are insulated. When there is free convection at the boundaries, the three-layer PCM gives better results. For the three-layer layout the one with better results is when the PCM with the highest thermal conductivity is placed closest to the battery. The time to regenerate the PCM is also higher with the three-layer arrangement.

Yan *et al.* [174] worked on the utilization of composite boards for battery thermal management. The composite board was composed of a heat conducting shell, an insulation panel and a PCM. The battery pack was composed of three prismatic $LiFePO_4$ batteries. The solicitations were discharge rates of 1C, 3C, 5C and 10C at a room temperature of 20 °C. They compared four configurations one with no space between adjacent batteries, one with air gap between two batteries, one with a simple heat sink board between two batteries, and the one with the composite board placed between two batteries. The first two configurations give similar results. The third one gives good results in terms of heat dissipation but is one of the worst in terms of heat insulation. The configuration with the composite board improves heat dissipation, temperature uniformity and heat insulation to prevent the pack from thermal runaway propagation. A PCM with a latent heat of 1125 kJ/kg and the phase change between 303.15 K and 323.15 K is recommended.

The utilization of PCM is promising as battery thermal management. Some systems are already commercialized, for example AllCell® [175] can be cited. AllCell® developed a technology employing a PCM called PCC™ (phase change composite) coupled with a battery for its thermal regulation.

Several patents also exist on such systems [176–179] as well as several other studies [154,160,161,163].

Table 9, Table 10 and Table 11 show the PCMs employed in Li-ion battery thermal management systems. It seems that the most promising configuration is not to employ a PCM alone as a passive system because of the issue of its regeneration, but to employ it coupled with another cooling solution as a semi-passive system.

5. Discussion

Several authors compared different thermal management methods. Table 12 presents a comparison between the different thermal management systems considered in this paper.

Chen *et al.* [124] compared different cooling methods for Li-ion batteries. They compared: air cooling, fin cooling (with cold plate), indirect liquid cooling and direct liquid cooling (see Figure 6). In direct liquid cooling, the coolant circulates between two cells and contacts cell side surfaces directly. In indirect liquid cooling a "jacket" is used to contain the coolant, conduct the heat from the cell to the coolant and restrict the coolant in specific cooling channels. The system with fins presents a high extra weight compared to the other methods for the same volume. The method with air needs a great amount of power. Indirect cooling creates the highest temperature difference in the battery.

Table 9 : PCMs for Li-ion batteries (first part).

Compound	Phase change temperature (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Thermal conductivity (W/(m.K))	Density (kg/m^3)	Specific heat (kJ/(kg.K))	Reference
R-PCM	18	195	0.55	840	2.1	Duan and Naterer [155]
GR 25	23.2 – 24.1	45.3	-	-	-	Rao and Wang [20]
RT25 - RT30	26.6	232	0.18 - 0.19	-	-	Rao and Wang [20]
N-octadecane	27.8 - 29.8	225	0.358	724 - 814	2150	Javani *et al.* [158]
RT28 HC	28	245	-	-	-	Héméry *et al.* [161]
Octadecane	28 - 30	244	-	777	-	Zhao *et al.* [27]
Gallium	29.8	80.16	33.5 – 32	6093	0.340 – 0.3815	Alipanah *et al.* [170]
Capric acid	31.35	153	2	884	2.09	Ramandi *et al.* [156]
Paraffin wax	32	251	0.514 - 0.224	-	-	Rao and Wang [20]
Capric acid	32	152.7	0.153	-	-	Rao and Wang [20]
Nonadecane	32 - 34	222	-	786	-	Zhao *et al.* [121]
$Na_2(SO_4)10H_2O$	32.25	254	0.544	1.485	1.93	Ramandi *et al.* [156]
$CaCl_210H_2O$	32.39	180	0.15 - 0.3	-	-	Rao and Wang [20]
$Na_2SO_410H_2O$	32.39	180	0.53 - 1.09	-	-	Rao and Wang [20]
PEG900	34	150.5	0.188	-	-	Rao and Wang [20]
Lauric - palmitic	35.2	166.3	-	-	-	Rao and Wang [20]
Paraffin EG composite (85% paraffin)	36	103.2	6.2	700	2.9	Ling *et al.* [160]
$Zn(NO_3)_26H_2O$	36.25	147	0.31	2.065	1.34	Ramandi *et al.* [156]
Eicosane	36.65	241	0.27	778	1.9	Ramandi *et al.* [156]
Eicosane	36.7	246	-	788.6	-	Zhao *et al.* [121]
Paraffin / copper foam PCM	37	180	0.2	-	-	Rao *et al.* [166]
Paraffin wax	40 – 44	195	0.21 – 0.29	822 – 910	1.77	Khateeb *et al.* [150]
Medicinal paraffin	40 – 44	146	0.5 – 2.1	-	-	Rao and Wang [20]
Paraffin wax	40 – 53	-	-	-	-	Rao and Wang [20]
Heneicosane	40.5	200	-	792	-	Zhao *et al.* [121]

Table 10: PCMs for Li-ion batteries (second part).

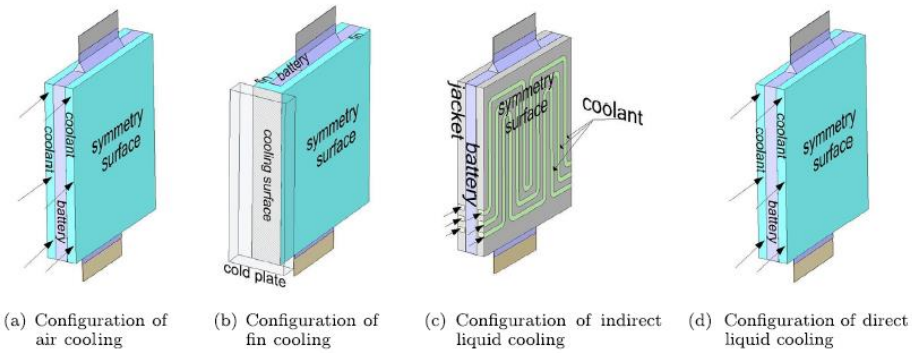
Compound	Phase change temperature (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Thermal conductivity (W/(m.K))	Density (kg/m^3)	Specific heat (kJ/(kg.K))	Reference
Lauric acid	41 – 43	211.6	1.6	-	-	Rao and Wang [20]
Stearic acid	41 – 43	211.6	1.6	-	-	Rao and Wang [20]
PCM composite (3% expanded graphite)	41 - 44	266.8	0.58	-	1.963	Jiang *et al.* [171]
PCM composite (6% expanded graphite)	41 - 44	258.5	1.23	-	1.926	Jiang *et al.* [171]
PCM composite (9% expanded graphite)	41 - 44	250.3	3.15	-	1.889	Jiang *et al.* [171]
PCM composite (12% expanded graphite)	41 - 44	242	5.74	-	1.852	Jiang *et al.* [171]
PCM composite (20% expanded graphite)	41 - 44	220	10.6	-	1.754	Jiang *et al.* [171]
PCM composite (30% expanded graphite)	41 - 44	192.5	13.85	-	1.631	Jiang *et al.* [171]
Paraffin mixture	42 - 49	242	0.21	768 - 912	-	Samimi *et al.* [164]
RT44 – HC composite	42	181	7.85	714	2.5	Ling *et al.* [165]
Docosane	42	249	-	778	-	Zhao *et al.* [121]
PCM/graphite composite	42-45	123	16.6	789 (composite) – 210 (graphite)	1.98	Kizilel *et al.* [154]
RT44 – HC composite	42.76 – 49.24	270.7	0.2	810	2.25	Li *et al.* [71]
Low density polyethylene paraffin and expanded graphite	44.5 – 50.2	87.4	1.38	0.856	2.30	Lv *et al.* [169]
Paraffin EG composite (85% paraffin)	44	98.6	6.8	700	2.9	Ling *et al.* [160]
Paraffin EG composite (85% paraffin)	44	98.6	7.5	847	2.9	Ling *et al.* [160]
Paraffin EG composite (85% paraffin)	44	98.6	7.75	919	2.9	Ling *et al.* [160]

Table 11: PCMs for Li-ion batteries (third part).

Compound	Phase change temperature (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Thermal conductivity (W/(m.K))	Density (kg/m^3)	Specific heat (kJ/(kg.K))	Reference
Paraffin EG composite (75% paraffin)	44	87.9	10.1	796	2.5	Ling *et al.* [160]
Paraffin EG composite (75% paraffin)	44	87.9	10.8	890	2.5	Ling *et al.* [160]
Paraffin EG composite (75% paraffin)	44	87.9	11.2	1040	2.5	Ling *et al.* [160]
P116 – wax	46.7 – 50	209	0.14 – 0.277	-	-	Rao and Wang [20]
Tricosane	48-50	232	-	797	-	Zhao *et al.* [121]
T-PCM	50	-	2.23	1390	-	Duan and Naterer [155]
Graphite / PCM composite	52 – 55	181	16.6	866	2	Sabbah *et al.* [153]
Paraffin EG composite (85% paraffin)	52	119.5	5.3	700	2.9	Ling *et al.* [160]
Tetracosane	52	255	-	797	-	Zhao *et al.* [121]
Pentacosane	54	238	-	801	-	Zhao *et al.* [121]
Paraffin wax	56	195	0.21 – 0.29	822 – 910	1.77	Al-Hallaj and Selman [137]
Composite PCM: metal + wax (5% metal)	57	96.2	13.2	1147.5	0.922	Coleman *et al.* [122]
Composite PCM: metal + wax (10% metal)	57	67.7	26.2	1545	0.763	Coleman *et al.* [72]
Composite PCM: metal + wax (20% metal)	57	39.7	52.2	2340	0.607	Coleman *et al.* [122]
Composite PCM: metal + wax (30% metal)	57	26.0	78.2	3135	0.530	Coleman *et al.* [122]
PCM composite (expanded graphite and paraffin)	58.9	127	16.6	789	1.980	Fathabadi [162]
D-mannitol ($C_6H_{14}O_6$)	155 - 162	260.8	-	-	-	Peiro *et al.* [105]
Hydroquinone ($C_6H_6O_2$)	165-172	235.2	-	-	-	Peiro *et al.* [105]

Table 12: Comparison of different thermal management systems.

	Advantages	**Drawbacks**
Natural convection	- Low initial cost - No operative cost - Easy to integrate - Passive cooling	- Low heat transfer coefficient - Depends on ambient air temperature - Limited temperature reduction - Uneven temperature distribution - Low efficiency - Insufficient for high rates
Air forced convection	- Simple operation - Low initial cost - Low maintenance	- Low heat transfer coefficient - Depends on ambient air temperature - Electricity consumption for fans - Uneven temperature distribution - Low efficiency - Insufficient for extreme conditions
Liquid passive cooling	- Low initial cost - Low operative cost - Passive cooling - Low maintenance	- Risks of leakage - Risk of loss of the gas - Insufficient for extreme conditions - Regeneration of the gas
Liquid active cooling	- Higher heat transfer - More uniform temperature distribution - Higher efficiency	- Highest initial cost - Highest operative cost - Complex - Risks of leakage - Short lifespan - Electricity consumption for pumps - Insufficient for extreme conditions
Heat pipe	- Higher conductivity - Higher heat transfer - Higher efficiency	- Highest initial cost - High operative cost - Complex - Risks of leakage - Electricity consumption
PCM	- Low cost - Low maintenance - Passive cooling - Higher efficiency - More uniform temperature distribution - Performant in extreme conditions	- Low conductivity - Risk of leakage - Regeneration of the PCM - Risk of supercooling - Volume difference with phase change



(a) Configuration of air cooling (b) Configuration of fin cooling (c) Configuration of indirect liquid cooling (d) Configuration of direct liquid cooling

Figure 6: Different cooling configurations.

Sabbah *et al.* [153], Kizilel *et al.* [154], Li *et al.* [71] and Héméry *et al.* [161] compared air cooling to PCM thermal management. Sabbah *et al.* [153] found that PCM is more performant in extreme conditions but has similar performances as air cooling in normal conditions. Kizilel *et al.* [154] showed that a PCM permits having a faster heat dissipation which leads to a lower temperature and a more uniform temperature distribution in the battery. Li *et al.* [71] compared natural convection to PCM and to a system with PCM and metal foam. The more performant was the one with PCM and the metal foam. Hémery *et al.* [161] demonstrated that using a PCM results in more uniform temperature distribution in the battery, as shown on Figure 7.

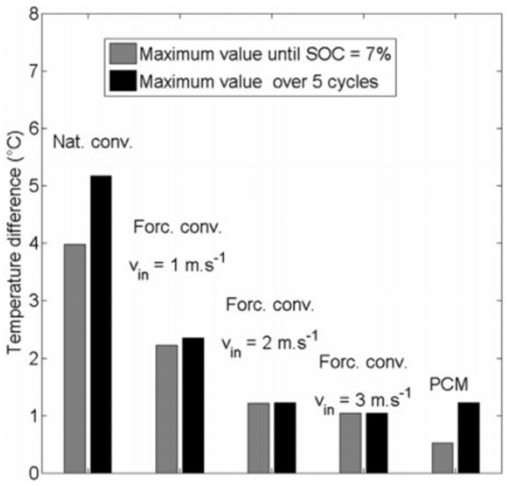


Figure 7 : Maximum temperature difference according to the thermal management system employed [161].

Cosley and Garcia [180] made a tradeoff analysis of thermal management methods in 2004 which has been updated by Rao and Wang [20] in 2011. They compared different thermal management methods among which air forced circulation, liquid circulation, heat pipe, PCM, thermoelectric and cold plate. The parameters considered are: ease of use, integration, efficiency, temperature drop, temperature distribution, maintenance, lifespan, initial cost and annual cost. From their study liquid cooling is the most complex, while air cooling and PCM are the simplest methods. Liquid cooling and PCM are the most performant while air cooling is the less performant. Liquid cooling shows the highest costs and shortest lifespan while air cooling and PCM have the lowest costs.

Zhao *et al.* [27] compared natural and forced air cooling, passive and active liquid cooling, heat pipe cooling combined with a fan at end or wet cooling and PCM cooling (PCM alone and PCM adding a

matrix). Wet cooling permits waste heat dissipation to air via evaporation of cooling water. The criteria they chose are the ease of use, the efficiency, the temperature reduction and uniformity, the complexity, the lifespan and the cost. They concluded that air and the PCM cooling systems are the less complex and less expensive. However, air cooling is the less performant. Liquid cooling shows good performances but presents a short lifespan and high cost.

Rao and Wang [20] and Zhao *et al.* [27] presented similar conclusions.

Most authors agree on the fact that air cooling is simple to operate but is not enough to cope with the temperature elevation in a battery. Liquid cooling is performant but complex and presents the shortest lifespan. The method combining the ease of operation, the low cost and the performance is PCM cooling but the regeneration may be a recurrent problem.

6. Conclusion

Many studies have been made on the use of PCMs for battery thermal management. Table 13, Table 14 and Table 15 give a summary of those studies. Each time, PCMs have proved to be a better thermal management strategy than the traditional ones using forced convection with air or coolant. With the use of PCMs, the maximal temperatures are lower and the temperature distribution in the battery is more uniform.

Furthermore, the performances of the PCMs can be enhanced in several ways:

- by numerically or experimentally finding the most suitable PCM for the system: the optimal phase change temperature, latent heat of phase change and thermal expansion;

- by improving the thermal conductivity of the PCM by adding high conductivity materials such as metal fins, or absorbing the PCM in metal foam, expanded graphite matrices, *etc*;

- by working on the properties of the foam (density) or the expanded graphite (mass fraction, density);

- by utilizing two PCMs with different melting temperature and latent heat of phase change, in a double or multi-layer PCMs configuration;

- by optimizing the geometry of the system;

- by increasing the PCM mass or surface;

PCMs can be employed as semi-passive thermal management systems. Compared to active cooling systems PCMs are simpler to operate, more compact, more efficient. However, in order to regenerate the PCM, an extra active cooling system can be necessary. A hybrid system combining PCM and air cooling can be a solution. The air cooling can be turned on only when the PCM is fully melted. This way, one can benefit from the advantages of both active and passive cooling systems.

Table 13: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (first part).

Author	Configuration	PCM	Battery layout	Solicitation	Ambient temperature
Al-Hallaj and Selman [142] (2000)	PCM between the cells	Paraffin wax Tf = 56 °C	8 cylindrical cells of 100 Ah	1C discharge rate DOD = 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0	-
Al-Hallaj and Selman [143] (2002)	PCM between the cells	-	8 cylindrical cells of 10, 30, 50, and 100 Ah	1C discharge rate DOD = 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0	-
Khateeb *et al.* [150] (2004)	PCM + Al foam + Al fins surrounding the cells	Tf = 12 °C and 42 °C	18 cylindrical cells	2.4 C for 300 ms	0 °C, 30 °C and 40 °C
Al-Hallaj *et al.* [28] (2005)	PCM + graphite matrix between the cells	Graphite matrix filled with commercial PCM	Cylindrical cells	Discharges at 4.8A during 56 min, 8A during 20 min and 10A during 12.7 min	30 °C and 45 °C
Mills and Al-Hallaj [152] (2005)	Expanded graphite impregnated with PCM surrounding the cells	Paraffin wax (Rubitherm RT-42)	6 cylindrical cells of 2.2Ah	P/1.25, P/2 and P/3 discharge rates (P/1 rate for 8.25Wh is 8.25 W) at different DOD	30 °C
Sabbah *et al.* [153] (2008)	PCM in the interstitial gaps between the cells	PCM composite Tf = 52 – 55 °C	68 modules with 20 cylindrical cells each (4S5P)	Discharges at 2C and 6.67C	25 °C and 45 °C
Kizilel *et al.* [154] (2009)	PCM /graphite composite surrounding cells	Paraffin wax encapsulated in a graphite matrix Tf = 42 – 45 °C	Cylindrical cells in 4S5P	6.67C	40 °C
Duan and Naterer [155] (2010)	PCM surrounding a cylindrical cell and PCM jacket wrapping the cell	Paraffin wax Tf = 50 °C	A cylindrical cell (replaced by a cylindrical heater)	Cycle : 1.5V - 4.5V - 7.5V - 12V - 7.5V - 4.5V 5 min each step	25 °C
Ramandi *et al.* [156] (2011)	Simple or double layer around the cell	Capric acid Tf = 31.5 °C Eicosane Tf = 36.8 °C $Na_2(SO_4)10H_2O$ Tf = 32.4 °C $Zn(NO_3)_26H_2O$ Tf = 36.4 °C	6 cells of 20 Ah	Constant discharge rate, consider the vehicle stops after 2.5 h	45 °C
Somasundaram *et al.* [157] (2012)	PCM layer around the cell	Paraffin wax impregnated in a graphite matrix Tf = 52 – 55 °C	Spiral wound battery	Discharge rates of 1C, 2C and 5C	25 °C
Javani *et al.* [158] (2014)	Different thicknesses (3, 6, 9, 12 mm) of PCM around the cell	n-octadecane Tf = 28 – 30 °C	Prismatic cell	2C discharge rate	21 °C

Table 14: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (second part).

Author	Configuration	PCM	Battery layout	Solicitation	Ambient temperature
Javani *et al.* [159] (2014)	PCM infused in foam and cooling plates between the cells	n-octadecane wax Tf = 28 – 30 °C	4 pouch cells	1C, 3C and 5C discharge rates	21 °C
Li *et al.* [71] (2014)	Copper metal foam saturated with PCM between cells	Commercial paraffin (RT 44HC) Tf = 42.76 °C 49.24 °C	9 cells of 10 Ah	Discharge rates of 0.5C, 1C and 3C	25 °C
Ling *et al.* [160] (2014)	PCM surrounding the cells	Paraffin expanded graphite composite Tf = 36 °C, 44 °C and 52 °C	4 cylindrical heaters	5, 10 and 15 W	27 °C
Hémery *et al.* [161] (2014)	PCM combined with liquid circulation for regeneration	Commercial paraffinwax (Rubitherm RT28 HC) Tf = 28 °C	27 electrical heaters	0.5C, 1C, 2C, 3C and failure condition	20 °C
Fathabadi [162] (2014)	PCM composite around the cells	Expanded graphite and paraffin Tf = 58.9 °C	20 cells	40 Ah during 24 min	From 20 °C to 57 °C
Babapoor *et al.* [163] (2015)	PCM surrounding cells	Carbon fiber PCM composite Tf = 42 – 49 °C	Cylindrical battery simulator	2 W	Around 25 °C
Ling *et al.* [165] (2015)	PCM around the cells and air in between	RT44HC/EG composite	20 cylindrical cells of 10.4 Ah in 5S4P	1C, 1.5C and 2C	25 °C
Rao *et al.* [166] (2015)	PCM surrounding the battery cells	Paraffin / copper foam PCM Tf = 37 °C	24 $LiFePO_4$ cells of 10 Ah	3C and 5C discharge rates	29 °C, 33 °C
Rao *et al.* [167] (2016)	PCM and mini channels of fluid	Tf = 35 °C, 40 °C, 45 °C and 50 °C	Several modules of 10 cells	5C discharge rate	25 °C
Moraga *et al.* [168] (2016)	One or three PCM layers around the cells with different thicknesses (3 and 12 mm)	Capric acid Eicosane Decahydrated sodium carbonate Octadecane	6 cells connected in parallel	2C rate	21 °C and 30 °C
Lv *et al.* [169] (2016)	PCM and low fins	Low density polyethylene, expanded graphite and paraffin Tf = 44.5 °C to 50.2 °C	24 cylindrical cells of 2Ah in 6S4P	1C to 3.5C	Around 28 °C

Table 15: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (third part).

Author	Configuration	PCM	Battery layout	Solicitation	Ambient temperature
Alipanah *et al.* [170] (2016)	PCM and metal foam wit hdifferent thicknesses of PCM (7.5 to 15 mm)	Octadecane Gallium Octadecane + Al foam	-	600 W/m²	28 °C
Coleman *et al.* [122] (2016)	PCM heat sink combined with indirect liquid cooling	Composite PCM: metal + wax Tf = 57 °C	4 cylindrical cells	11C and two tests of cell failures	40 °C
Samimi *et al.* [164] (2016)	Carbon fiber – PCM composite layer around the cell	Paraffin mixture Tf = 42 to 49 °C	One cylindrical battery simulator	2 W	22 °C
Jiang *et al.* [171] (2016)	PCM layer around a battery cell	Paraffin RT44HC absorbed into porous expanded graphite Tf = 41.6 to 44.7 °C	$LiFePO_4$ cylindrical cells	5C	Around 25 °C
Wang *et al.* [172] (2016)	Combination of PCM and oscillating heat pipe	Paraffin Tf = 41 °C	Battery surrogate, prismatic cells	Power from 20 W to 45 W	25 °C
Nasehi *et al.* [173] (2016)	Three layers of PCM surrounding the battery with different arrangements and layers thicknesses	Capric acid Eicosane Decahydrated sodium carbonate	100 cylindrical cells	Intense and constant discharge rate	30 °C
Yan *et al.* [174] (2016)	Composite boards (heat conducting shell + insulation panel + PCM) between the cells	Tf = 30 to 50 °C	Three prismatic $LiFePO_4$ batteries of 20 Ah	Discharge rates of 1C, 3C, 5C and 10C	Around 20 °C

I.3 Conclusion du Chapitre I

Dans ce chapitre, un état de l'art sur le sujet de la thèse a été proposé. Un rappel sur les différents types de batteries existantes et les différentes chimies des batteries Li-ion est présenté. Les batteries Li-ion étant les batteries les plus utilisées dans les véhicules électriques sont au cœur de cette étude. Ainsi, le comportement thermique des batteries Li-ion est détaillé. Les causes de production de la chaleur au sein de la batterie sont décrites, ainsi que les principaux problèmes thermiques des batteries Li-ion : la perte de capacité, l'emballement thermique, un déséquilibre des cellules, une augmentation de la résistance interne à basse température. De ce fait, la gestion thermique des batteries Li-ion est nécessaire et obligatoire. D'autre part, les MCP sont présentés. Les différents types de MCP, ainsi que leurs caractéristiques et leurs propriétés sont décrits et détaillés. Enfin, les différents modes de gestion thermiques sont présentés. Il y a notamment, l'utilisation de systèmes à air, facile à mettre en œuvre mais présentant des performances trop faibles pour atteindre les spécifications données avec les batteries Li-ion. L'emploi d'un système de refroidissement avec un liquide est une alternative efficace. Néanmoins, la mise en œuvre est plus compliquée, surtout à cause des risques de fuites, et plus coûteuse. Les caloducs sont alors des solutions intéressantes, en particulier dans les cas où les systèmes à air ou avec un liquide ne sont pas assez performants. Enfin, il y a l'utilisation des MCP. De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des MCP pour la gestion thermique des batteries. Cependant, la plupart des études se concentrent sur le maintien de la température des batteries autour de 40 °C ou 50 °C. Hors, d'après les données des constructeurs des batteries, les températures d'utilisation des batteries optimales se situent entre 15 °C et 25 °C. Ainsi cette étude vise à maintenir la température des batteries en deçà de 25 °C par l'utilisation de MCP. En effet, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que le refroidissement à l'air est simple à utiliser mais n'est pas suffisant pour faire face à l'élévation de la température dans une batterie. Le refroidissement liquide est performant mais complexe et présente la durée de vie la plus courte. La méthode combinant la facilité de fonctionnement, le faible coût et la performance est donc le refroidissement par MCP mais la régénération peut être un problème conséquent. De plus, les performances des MCP peuvent être améliorées de plusieurs façons:

- en recherchant numériquement et/ou expérimentalement le MCP avec les propriétés les plus appropriées pour le système: la température de changement de phase optimale, la chaleur latente de changement de phase, la dilatation thermique et l'aptitude au cyclage;

- en améliorant la conductivité thermique du MCP en ajoutant des matériaux à haute conductivité tels que des ailettes métalliques, ou en absorbant le MCP dans des mousses métalliques, des matrices de graphite expansé, *etc.* ;
- en travaillant sur les propriétés de la mousse (densité) ou du graphite expansé (fraction massique, densité);

- en utilisant deux MCP avec une température de fusion et une chaleur latente de changement de phase différentes, dans une configuration MCP double ou multicouche;

- en optimisant la géométrie du système;

- en augmentant la masse ou la surface du MCP;

Les MCP peuvent être utilisés comme systèmes de gestion thermique semi-passifs. Comparés aux systèmes de refroidissement actifs, les MCP sont plus simples à utiliser, plus compacts et plus efficaces. Cependant, pour régénérer le MCP, un système de refroidissement supplémentaire peut être

nécessaire. Un système hybride combinant MCP et refroidissement par air peut être une solution. Le refroidissement par air peut n'être activé que lorsque le MCP est complètement fondu. De cette façon, il est possible de bénéficier des avantages des systèmes de refroidissement actifs et passifs. Cependant, la plupart des études se concentrent sur le maintien de la température des batteries autour de 40 °C ou 50 °C. Hors, d'après les données des constructeurs des batteries, les températures d'utilisation des batteries optimales se situent entre 15 °C et 25 °C. Ainsi cette étude vise à maintenir la température des batteries en deçà de 25 °C par l'utilisation de MCP.

Dans la suite de ce travail, une modélisation d'une cellule de batterie est proposée. En effet pour mieux cibler la nécessité d'une gestion thermique et l'échauffement d'une batterie, l'étude commence par s'intéresser à une seule cellule de batterie pour avoir une modélisation plus fine des phénomènes mis en jeux. Le but de cette étude étant de maintenir la température de la cellule de batterie en deçà de 25 °C. Ensuite, deux types de gestion thermique sont appliqués sur cette cellule : un refroidissement à air en convection forcée et un système utilisant un MCP. Enfin, un système hybride combinant le MCP et l'air en convection forcée est proposé.

CHAPITRE II : ETUDE A L'ECHELLE DE LA CELLULE

II.1 Résumé

Le chapitre qui suit se concentre sur un travail de modélisation d'une seule cellule de batterie. Cette étude préliminaire permet de quantifier l'échauffement d'une cellule batterie, d'évaluer la nécessité d'une gestion thermique et de modéliser sur un cas « simple » les phénomènes thermiques mis en jeux lors de l'ajout d'air et de MCP. Ce chapitre se compose de trois sous parties distinctes. Une partie composée d'un article, rédigé en anglais, et deux parties complémentaires, rédigées en français, qui s'articulent autour de cet article.

La première partie présente des premiers travaux de modélisation, déjà étudiés dans la littérature, mais nécessaires dans la logique de ce travail qui serviront de base à la suite de l'étude. Tout d'abord, la modélisation de la cellule seule est effectuée pour pouvoir cibler le besoin d'un système de gestion thermique. Ensuite, une gestion thermique est ajoutée. Tout d'abord un flux d'air, puis un MCP. Ces deux méthodes de gestion thermique sont comparées et ensuite combinées pour pouvoir profiter des avantages de ces deux systèmes et pour palier au mieux leurs inconvénients respectifs.

La deuxième partie est présentée sous la forme d'un article de revue, soumis à un journal à comité de lecture. Cet article présente le système de gestion thermique développé dans la partie préliminaire, composé d'un MCP et d'un flux d'air en convection forcée. Plusieurs géométries de combinaison du MCP et de l'air sont étudiées. Il s'agit ici de trouver la géométrie permettant d'optimiser ce système de gestion thermique. Tout d'abord, une introduction permet de situer cette étude dans l'état de l'art actuel. En effet, comme il a été vu dans le Chapitre I, de nombreuses études portent sur la gestion thermique des batteries Li-ion avec l'utilisation de MCP. Certaines d'entre elles proposent aussi de combiner l'utilisation de MCP avec un autre mode de gestion thermique, en particulier un flux d'air en convection forcée. Cependant, pour l'instant, les études présentant ce système de gestion thermique hybride considèrent une géométrie figée. Le modèle physique et les différentes configurations sont détaillés (la Figure 8 détaille les différentes configurations).

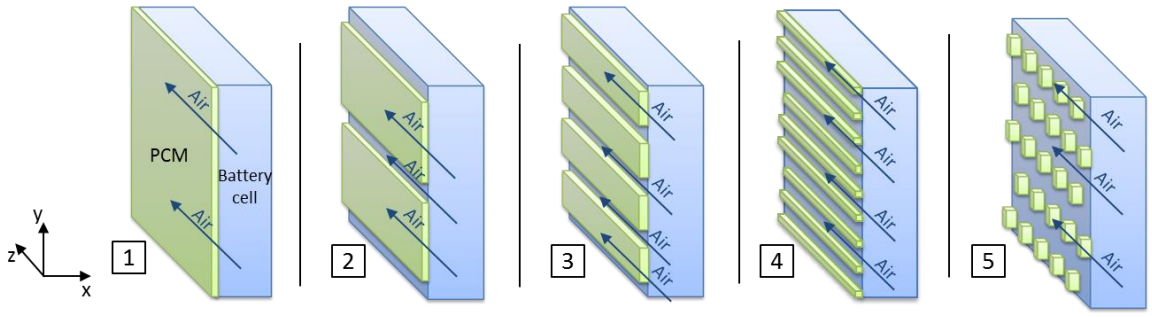


Figure 8: Configurations étudiées.

Le modèle mathématique est ensuite décrit. Il résout d'une part le transfert thermique et d'autre part le changement de phase au sein du MCP. Une validation du modèle est proposée par comparaison avec des résultats observés dans des études de référence de la littérature. Par la suite, les résultats obtenus pour les différentes configurations sont présentés. Les conditions de simulation sont : une température ambiante, initiale et de l'air en entrée de 20 °C et une vitesse d'air en entrée de 5 m/s. Des limites de ces comparaisons sont alors soulevées. En effet, les résultats dépendent fortement de la masse de MCP utilisée. Cependant, si toutes les configurations sont élaborées avec la même masse de MCP, son épaisseur va varier considérablement. La conductivité thermique du MCP utilisé étant très faible, les géométries avec les épaisseurs de MCP les plus importantes en pâtissent car au-delà d'une certaine

épaisseur le MCP ajouté n'est plus « utile » (ces résultats ne sont pas présentés dans l'article mais dans la troisième partie de ce chapitre, dans les résultats complémentaires). Ainsi, cette étude a été effectuée avec la même épaisseur de MCP pour chaque configuration et pondérer les résultats par la masse de MCP. Les résultats sont présentés sous forme de comparaison de la température moyenne de la cellule et de la fraction liquide du MCP obtenues pour chaque configuration. Les résultats sont tracés en Figure 9.

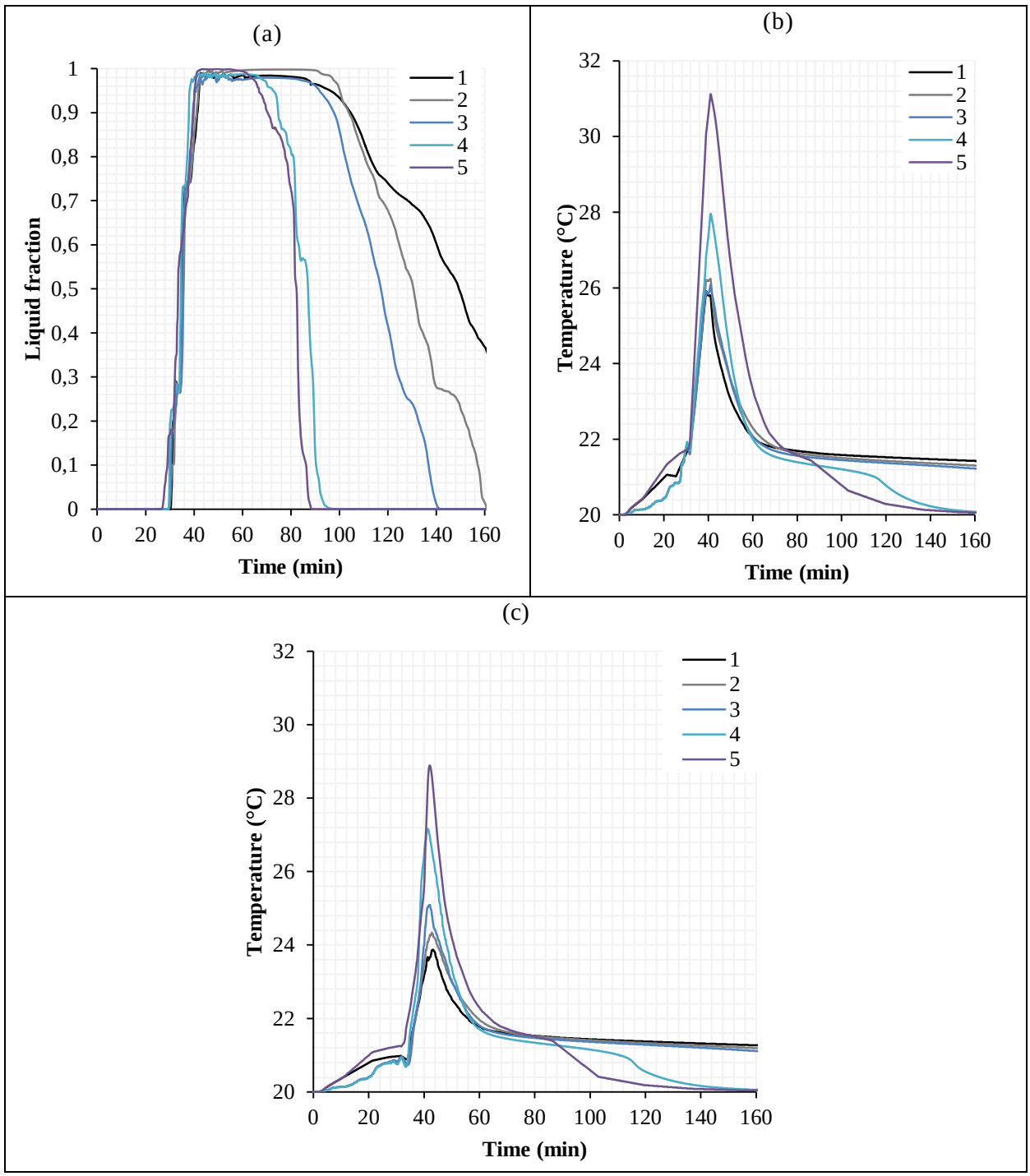


Figure 9 : Fraction liquide du MCP et température moyenne de la cellule en fonction du temps.

A l'issue de la comparaison des résultats, deux configurations sont retenues, car elles permettent de minimiser l'augmentation de la température au sein de la cellule et le temps de régénération du MCP.

Ces deux configurations sont constituées de tubes de MCP à base carrée, alternés avec des surfaces où l'air est en contact direct avec la cellule. Une des configurations comporte 4 tubes et l'autre en comporte 9, de dimensions différentes. Une étude paramétrique est donc effectuée sur ces tubes, en faisant varier leurs dimensions et leur nombre. Les critères déterminant restent la température maximale de la cellule et le temps de régénération du MCP. Un compromis doit être fait entre ces deux critères car la température maximale décroît avec l'ajout de MCP, ce qui a pour effet d'augmenter le temps de régénération. Une configuration optimale est retenue, comportant 7 tubes. Celle-ci est testée sur plusieurs cycles de dissipation thermique alternée avec des périodes de refroidissement du MCP. D'après les résultats obtenus, un temps de refroidissement de 70 min devrait suffire pour le refroidissement du MCP. Cependant, cela ne permet pas de redescendre à la température initiale qui est de 20°C (voir Figure 10, *Solicitation 1*). Ainsi, lorsque le système est testé sur plusieurs cycles, la température maximale augmente à chaque cycle. Ensuite le temps de refroidissement est fixé à 75 min (voir Figure 10, *Solicitation 2*), des résultats similaires sont observés. Pour finir, le temps de refroidissement est fixé à 80 min (voir Figure 10, *Solicitation 3*). Le système de gestion thermique fonctionne alors sur plusieurs cycles mais avec un temps de refroidissement plus élevé (80 min). La température maximale de la cellule atteint ainsi 29 °C. Pour diminuer le temps de régénération du MCP, il serait possible d'augmenter la vitesse de l'air, de diminuer la température d'entrée d'air ou encore d'ajouter des ailettes métalliques dans les conduits d'air. La conductivité thermique du MCP pourrait également être améliorée pour accélérer sa cristallisation. Cette étude montre que lors de l'utilisation de MCP pour les systèmes de gestion thermique des batteries, les résultats peuvent être très différents selon les géométries utilisées, combinant le MCP et l'air. D'autres configurations, qui n'ont pas été considérées dans cette étude, pourraient être envisagées. Des études complémentaires seront menées sur l'amélioration des performances des configurations vues ici. En effet, les propriétés thermiques du MCP peuvent être améliorées et le flux d'air peut également être optimisé. Enfin, une validation expérimentale sera effectuée par la suite pour confirmer les résultats obtenus.

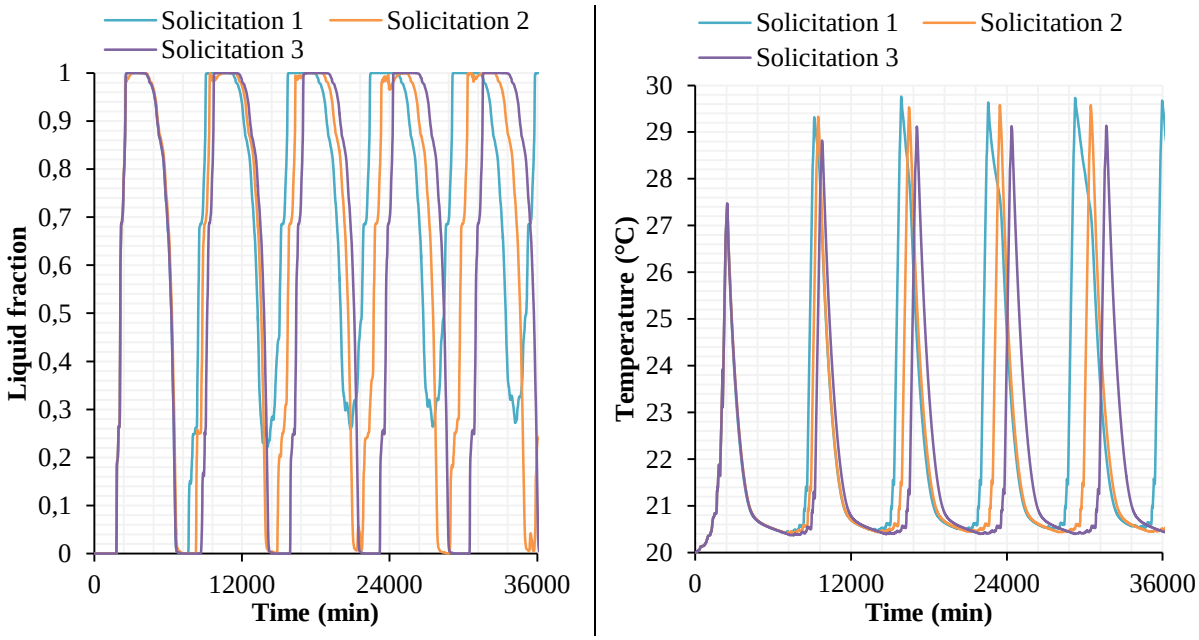


Figure 10 : Simulation sur 5 cycles.

La troisième partie vient compléter l'article et présente tout d'abord une étude sur les mêmes configurations mais avec la même masse de MCP. Ensuite des configurations complémentaires sont

présentées, avec des géométries différentes. Enfin, une partie sur un système de gestion thermique combinant le MCP et de l'eau sera étudiée.

II.2 Résultats préliminaires

1. Modélisation d'une cellule sans gestion thermique

Le stack batterie étudié est composé de 192 cellules placées en configuration 96S2P (2 branches parallèles composées de 96 cellules en série). La chimie Li-ion considérée est celle NMC ($LiNiMnCoO_2$). Pour débuter l'étude, une seule cellule de batterie est modélisée. Cela permettra de mettre en avant la nécessité de la gestion thermique d'une batterie et de calculer la quantité de chaleur à absorber. Elle est représentée par un élément chauffant aux dimensions de la cellule (0,027 m de largeur x 0,091 m de hauteur x 0,148 m de longueur), représenté en Figure 11. Les propriétés thermiques de la cellule sont données en Table 16. Les simulations sont effectuées sur Comsol Multiphysics en 2D puis en 3D. C'est un environnement logiciel facilitant la modélisation et la simulation de problèmes physiques couplés. Le logiciel permet notamment de choisir ou de modifier les équations caractéristiques du problème étudié et les résout numériquement par une méthode d'éléments finis.

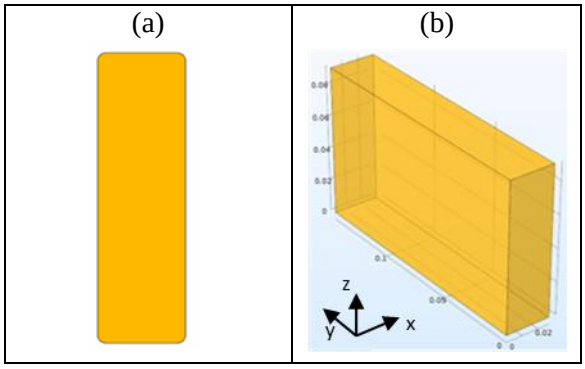


Figure 11 : a) Schéma cellule 2D et b) Schéma cellule 3D

Table 16 : Propriétés thermique d'une cellule de batterie.

Masse volumique (kg/m^3)	2142.4	
Conductivité thermique (W/(m.K))	k_x	3.2
	k_y	25.8
	k_z	16.8
Chaleur spécifique (J/(kg.K))	1246.8	

La cellule est modélisée comme une source de chaleur produite par effet Joule. L'équation de conservation de l'énergie est ainsi appliquée (équation (1) où ρ est la masse volumique de la cellule (kg/m^3), *Cp* est la chaleur spécifique (J/(kg.K)), *T* est la température (K), *t* est le temps (s), $\vec{u}$ est la vitesse de l'élément (ici la vitesse est nulle) (m/s), *k* est la conductivité thermique (W/(m.K)) et *Q* est la chaleur dégagée par effet Joule de la cellule (W/m^3). Les conditions aux frontières sont fixées comme étant adiabatiques. D'autres études imposent un flux de chaleur convectif. Ces conditions seront précisées systématiquement.

$$\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}.\nabla T\right) = \nabla.(k\nabla T) + Q \qquad (1)$$

1.1 Charge

Il existe différents modes de charge. Les charges classiques prennent de 1 à 8 h à 3,7 kW / 16 A ou 22 kW / 32 A. Un autre type de charge, plus lent, peut prendre de 8 à 12h et les charges sont effectuées à 1,8 kW / 8 A ou 3,2 kW / 16 A, mais celle-ci est déconseillée. Les charges rapides prennent de 20 à 30 min à 50 kW / 120 A.

Les données constructeur pour la batterie Li-ion considérée sont une charge rapide à 54 A pendant 1 h et une charge lente à 14 A pendant 3,5 h. La chaleur émise par une cellule est calculée avec les données de tension en circuit ouvert (OCV, noté *U*), de l'intensité (*I*), de la tension (*V*) et de la température de la batterie (*T*) (équation (2)). La Figure 12 représente la tension en circuit ouvert en fonction de l'état de charge de la batterie.

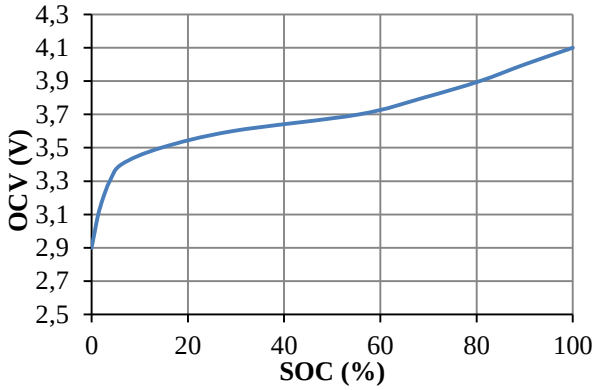


Figure 12 : Tension à circuit ouvert en fonction de l'état de charge de la batterie.

$$Q = I\left[(U - V) + T\frac{dU}{dT}\right] \qquad (2)$$

L'équation (**2**) suffit à décrire le comportement thermique d'un accumulateur. Cependant, la dérivée de la tension en circuit ouvert a pour origine la variation d'entropie aux électrodes. Actuellement, les modèles de la littérature ne calculent pas ce terme mais utilisent des interpolations de courbes issues d'articles de la littérature [4]. La puissance thermique dissipée par la batterie en charge rapide et en charge lente n'est donc en général pas calculée directement. Les données du constructeur indiquent une élévation de température négligeable en charge par rapport à la décharge. La suite de l'étude se concentre sur l'élévation de température au cours de la décharge de la batterie.

1.2 Décharge

Une courbe de sollicitation, représentant la puissance dissipée par effet Joule, est appliquée sur une cellule (voir Figure 13). Ce cycle servira de référence dans ce chapitre et sera donc appliqué pour chaque cas de modélisation traité.

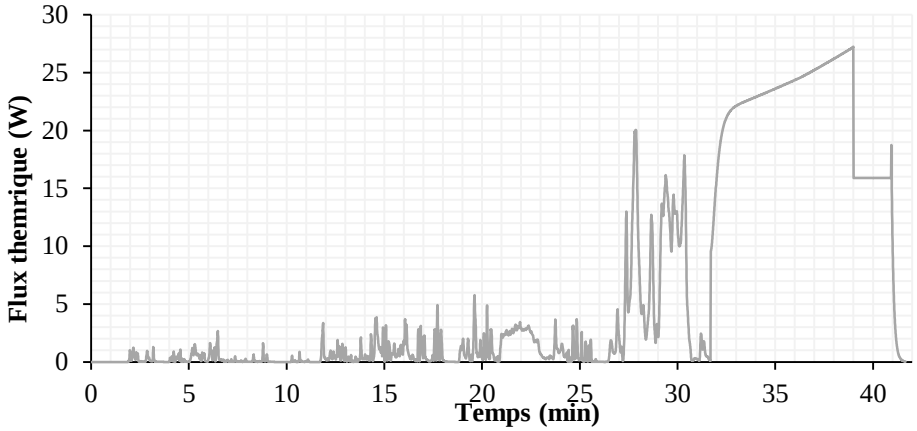


Figure 13 : Courbe de la puissance dissipée par effet Joule pour une cellule.

Un cycle de sollicitation dure 2500 s (41 min et 40 s). La première période représente les appels de puissance dus au cycle WLTP (**W**orldwide harmonized **L**ight vehicles **T**est **P**rocedures). Le WLTP est la procédure d'essai mondiale harmonisée pour les voitures particulières et véhicules utilitaires légers. Le cycle de WLTP dure 30 min et reflète des courbes de puissance en milieu urbain. C'est un cycle de référence des constructeurs. Ensuite une seconde période de 10 min, correspond à la puissance dissipée par une batterie de voiture sur autoroute. La quantité de chaleur par effet Joule devant être extraite de la batterie pendant un cycle est de 15 kJ au total. Avec un tel cycle de sollicitation la température de la cellule finale serait 36 °C, pour une température initiale de 20 °C, en suivant l'équation (3) où Q_{cellule} est la chaleur dissipée par la cellule de batterie (J), m_{cellule} est sa masse (kg), Cp_{cellule} sa chaleur spécifique (J/(kg.K)) et T_f et T_i sont respectivement les températures finales et initiales (K). Cette équation sert de pré-dimensionnement mais n'est pas utilisée dans les modèles développés par la suite.

$$Q_{cellule} = m_{cellule} Cp_{cellule} (T_f - T_i) \tag{3}$$

Le graphique ci-dessous (Figure 14) représente la température moyenne d'une cellule modélisée en 2D et en 3D, soumise à la sollicitation de référence. La cellule est simulée seule avec des conditions adiabatiques appliquées aux bords. Sa température initiale est fixée à 20 °C. Lorsque les modèles 2D et 3D sont comparés, une différence de résultats pouvant aller jusqu'à 2 °C est obtenue. Cette différence peut être expliquée par le fait que la cellule présente une conductivité thermique anisotropique qui est mieux représentée en 3D. En absence de système récupérant la chaleur en excès dégagée par la cellule, la température s'élève respectivement jusqu'à 38 °C et 36 °C pour les modélisations 2D et 3D. Le modèle 3D est donc plus proche de la réalité mais la différence n'est pas très importante par rapport à celui 2D. De ce fait, les modèles développés par la suite seront en 2D pour la plupart, et en 3D lorsque cela s'est avéré nécessaire.

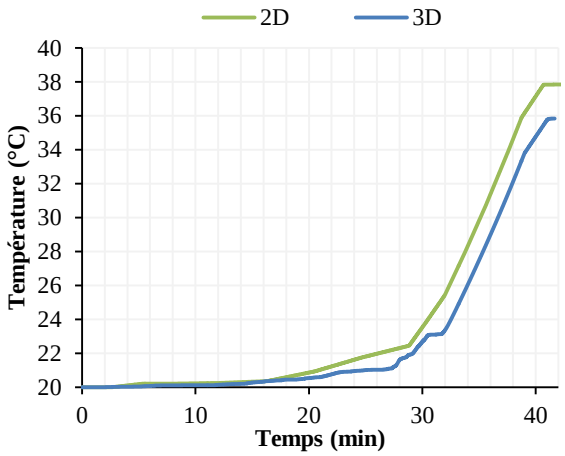


Figure 14 : Température moyenne de la cellule seule.

Par la suite, deux modes de gestion thermique pour la cellule de batterie vont être étudiés. Dans ce cas d'étude, la température maximale espérée pour la cellule de batterie est de 25 °C. En appliquant encore une fois l'équation 2, la quantité de chaleur dissipée en excès qui entraîne une température de cellule supérieure à 25 °C est de 10,5 kJ. Il est donc nécessaire d'avoir un système de gestion thermique capable d'absorber ces 10,5 kJ en excès.

2. Modélisation d'une cellule avec gestion thermique

2.1 Gestion thermique par flux d'air

2.1.1 Convection naturelle

En convection naturelle, un flux de chaleur avec un coefficient de convection égal à 5 W/(m^2.K) est appliqué aux bornes de la cellule. Cette valeur de coefficient de convection naturelle est celle utilisée communément par les constructeurs de batterie. Le modèle utilisé est un modèle 2D. La température ambiante est fixée à 20 °C. Le modèle est complété, dans le domaine de l'air, par l'équation de conservation de l'énergie qui est aussi résolue dans l'air ainsi que les équations de continuité (équation (4)) et de diffusion de la chaleur par convection (équation (5)) où h est le coefficient de convection (W/(m².K)) sa valeur est fixée à 5 W/(m².K) en convection naturelle, T_s est la température de surface (K).

$$\vec{\nabla}.\vec{u} = 0 \tag{4}$$

$$\varphi_{cv} = h(T_s - T) \tag{5}$$

L'évolution de la température moyenne de la cellule à laquelle la sollicitation de référence est appliquée, avec aux frontières de la convection naturelle est représentée en Figure 15.

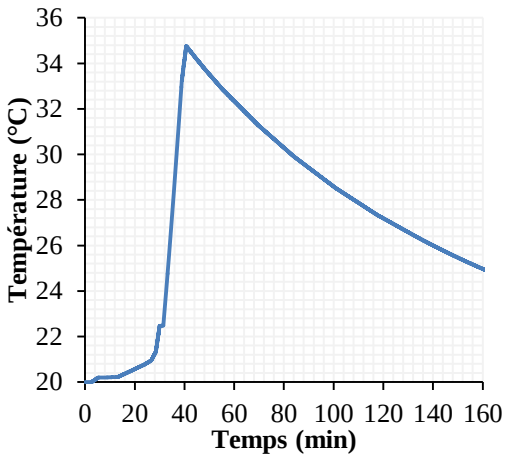


Figure 15 : Température moyenne d'une cellule soumise à la convection naturelle uniquement.

Avec la convection naturelle, la température de la cellule augmente considérablement, jusqu'à 35 °C. Puis, la température diminue mais après presque 3 h elle n'atteint que 25 °C. La convection naturelle ne permet pas d'obtenir de résultats satisfaisant en termes de température de la cellule. En effet, il y a une diminution du pic de température de 38 °C à 35 °C. Cependant, les 10,5 kJ en excès ne sont pas dissipés assez rapidement et de ce fait la température limite de 25 °C est ainsi dépassée. La suite concerne la convection forcée aux bornes de la cellule.

2.1.2 Convection forcée

Dans cette configuration avec refroidissement à air la cellule de batterie est dans un écoulement d'air forcé (*cf.* Figure 16). Le coefficient de convection forcée est calculé par l'intermédiaire des nombres adimensionnels de Reynolds, de Prandtl et de Nusselt (équations (6), (7) et (8)). Le nombre de Nusselt est calculé pour le cas d'un flux d'air en convection forcée entre deux plaques planes parallèles entre elles car le flux d'air s'écoule entre deux cellules. Le coefficient *h* est calculé selon l'équation (9) qui prend en compte une dimension caractéristique à l'écoulement, *d*. Cette dimension caractéristique se calcule en fonction de l'épaisseur de la conduite d'air, *e*, et de sa hauteur, *H* (équation (10)).

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{6}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu Cp}{\lambda} \tag{7}$$

$$\mathrm{Nu} = 0,023\,\mathrm{Re}^{0,8}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \tag{8}$$

$$h = \frac{\lambda Nu}{d} \tag{9}$$

$$d = 2\frac{e \times H}{e + H} \tag{10}$$

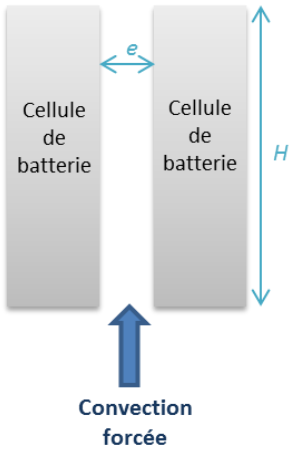


Figure 16: Schéma de la cellule dans un écoulement d'air

Pour le modèle 2D, différents débits d'air sont testés. L'aptitude de l'air en convection forcée à refroidir la batterie est évaluée pour les vitesses d'air suivantes :1, 2,5, 5 et 7,5 m/s. Le temps de simulation est de 80 min. Les courbes représentant l'évolution de la température moyenne de la cellule en fonction du temps pour les différentes vitesses d'air testées se trouvent en Figure 17. Pendant les 42 premières minutes, la sollicitation définie précédemment est appliquée. Ensuite entre 42 min et 80 min, il n'y a plus de dissipation de chaleur imposée à la cellule. Le débit d'air commence dès le début de la simulation. Ainsi, plus la vitesse de l'air est importante, plus le refroidissement est efficace. Cependant, les coûts de fonctionnement seront plus importants. Les températures maximales atteintes par la cellule sont de 33 °C pour une vitesse d'air fixée à 1 m/s et de 30 °C pour une vitesse d'air de 7,5 m/s.

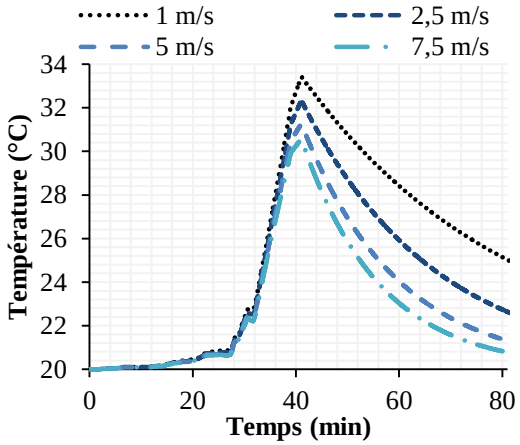


Figure 17 : Température moyenne de la cellule de batterie au cours du temps

Par l'équation (2), appliquée à l'air, la quantité d'air nécessaire pour extraire la chaleur excédentaire et garder la température maximale de la cellule à 25 °C est calculée. Il faudrait 7,6 kg d'air pendant les premières 2500 s. Si un écartement entre les cellules de 2 mm et donc une largeur du canal de l'air de 2 mm est considéré, il faudrait une vitesse d'air de 13,9 m/s. Cependant, avec une telle vitesse, les pertes de charges seraient très importantes et les coût opératoires aussi. Un deuxième système de gestion thermique va être étudié, par l'utilisation d'un MCP.

2.2 Gestion thermique par l'utilisation d'un MCP

Le MCP considéré est composé d'acides gras végétaux. Sa température de fusion est de 21,5°C et son enthalpie de changement de phase est de 152 kJ/kg. Certaines propriétés intrinsèques du matériau sont regroupées dans la Table 17.

Table 17: Propriétés du MCP

Température de changement de phase (°C)	21,5
Chaleur latente de changement de phase (kJ/kg)	152
Chaleur spécifique solide (J/(kg.K))	1670
Chaleur spécifique liquide (J/(kg.K))	2090
Masse volumique solide (kg/m^3)	960
Masse volumique liquide (kg/m^3)	884
Conductivité thermique solide (W/(m.K))	0,18
Conductivité thermique liquide (W/(m.K))	0,18

Pour modéliser le MCP, l'équation de conservation de l'énergie est résolue au sein du MCP ainsi que l'équation de continuité complétée de l'équation de conservation de la quantité de mouvement modifiée (équation (11)) où la force de flottabilité est définie par l'approximation de Boussinesq, le terme C est une constante qui dépend de la nature du matériau prise ici égale à 10^5 kg/(m^3.s), et q est une constante dont la valeur est faible pour éviter d'avoir des divisions par 0, fixée à 10^{-3} [181].

$$\rho(T)(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla}.\vec{u}) = -\nabla P + \mu(T).\nabla^2\vec{u} - \rho_l(1-\beta(T-T_m))\vec{g} - \frac{C(1-B_1(T))^2}{(B_1(T)^3+q)}.\vec{u} \quad (11)$$

Le rayonnement est négligé et un contact parfait est supposé entre la cellule et la couche de MCP. Pendant le changement de phase du MCP, ses propriétés thermo-physiques évoluent. La méthode utilisée pour modéliser le changement de phase du MCP est celle des chaleurs spécifiques équivalentes. Une fonction B_0 est définie pour représenter la fraction liquide du MCP (équation (12)) où ΔT = 1 K. La fonction B_0 est approximée par une équation, B_1, qui est deux fois continument dérivable. B_1 est utilisée pour définir la masse volumique et la conductivité thermique du MCP (équations (13) et (14)). Une fonction D est définie pour exprimer la chaleur spécifique du MCP. D est une fonction Delta Dirac lissée qui permet de répartir équitablement la chaleur latente de fusion autour du point de fusion (équation (15)). La chaleur spécifique du MCP est donc définie à l'aide des fonctions B_1 et D (équation (16)). Enfin la viscosité du MCP est obtenue par l'équation (17).

$$B_0(T) = \begin{cases} 0, & T < (T_m - \Delta T) \\ \dfrac{T - T_m + \Delta T/2}{\Delta T}, & (T_m - \Delta T) \le T \le (T_m + \Delta T) \\ 1, & T > (T_m + \Delta T) \end{cases} \quad (12)$$

$$\rho(T) = \rho_{solid}e + (\rho_{liquide} - \rho_{solide}) \times B_1(T) \quad (13)$$

$$k(T) = k_{solide} + (k_{liquide} - k_{solide}) \times B_1(T) \tag{14}$$

$$D(T) = \begin{cases} 0, & T < (T_m - \Delta T), T > (T_m + \Delta T) \\ \exp\left(\frac{-(T - T_m)^2}{(\Delta T / 4)^2}\right) & \\ \frac{}{\sqrt{\pi (\Delta T / 4)^2}}, & (T_m - \Delta T) \le T \le (T_m + \Delta T) \end{cases} \tag{15}$$

$$C_p(T) = C_{p\,solide} + (C_{p\,liquide} - C_{p\,solide}) \times B_1(T) + L_F \times D(T) \tag{16}$$

$$\mu(T) = \mu \times (1 + \frac{C(1 - B_1(T))^2}{(B_1(T))^3 + q}) \tag{17}$$

A noter que l'expansion volumique du MCP n'est pas prise en compte dans le modèle. En effet, lors de la fusion du MCP, la modification de la masse volumique du MCP va entraîner une modification de son volume. Ainsi, le volume du MCP va augmenter. Cette augmentation de volume n'est pas prise en compte dans ce modèle. Cela entraîne une perte de masse lors de la fusion du MCP. Cette perte de masse peut être estimée à environ 8%. Cela va avoir un effet sur la chaleur sensible stockée lorsque le MCP est liquide. Si une configuration avec 100 g de MCP est supposée et une augmentation de température de 10 °C du système (passant de 20 °C à 30 °C), la chaleur sensible stockée en phase liquide ne représente que 12% de la chaleur totale stockée par le système. La perte de masse représente une perte d'énergie totale d'uniquement 1%. Ce module n'est pas utilisé dans ce travail car un compromis doit être trouvé entre précision du modèle et minimisation des temps de calculs.

Le modèle développé dans cette partie est aussi en 2D. Le MCP est placé tout autour de la cellule avec une épaisseur de 2 mm (*cf.* Figure 18). La température initiale du système est fixée à 20 °C.

Figure 18: Schéma de la cellule entourée de MCP

Les modélisations sont effectuées en tenant compte de la convection au sein du MCP puis en la négligeant. En effet, étant données les faibles épaisseurs de MCP considérées (2 mm), l'espace pour permettre au MCP de se déplacer pendant la fusion est assez restreint : la convection n'a donc quasiment pas lieu. La température maximale atteinte par la cellule dans les deux cas est détaillée en Table 18. Il y a une différence de ± 2 °C. La vitesse maximale au sein du MCP lors de la fusion atteint $5{,}5.10^{-4}$ m/s. La Figure 19 représente le champ de vitesse du MCP lorsqu'elle est maximale (à 2320 s).

La vitesse maximale atteinte étant une vitesse assez faible, la convection dans le MCP sera négligée par la suite.

Table 18 : Température maximale de la cellule avec et sans convection dans le MCP.

Avec convection dans le MCP	Sans convection dans le MCP
25 °C	27 °C

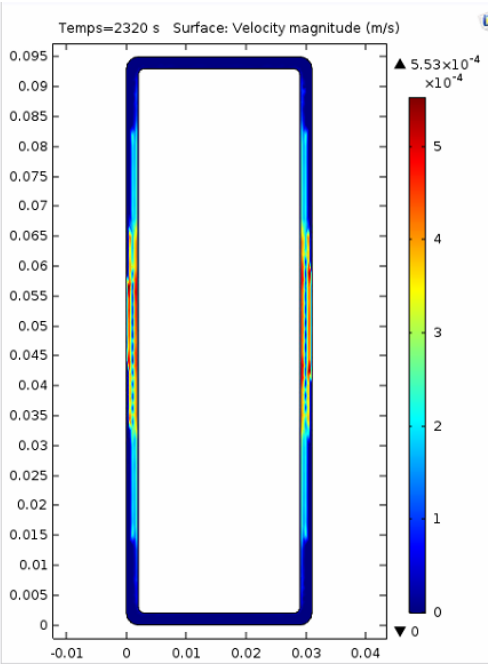


Figure 19 : Vitesse au sein du MCP pendant la fusion.

Plusieurs épaisseurs de MCP sont comparées. Autour du MCP un transfert de chaleur par convection naturelle est appliqué. Les différentes épaisseurs de MCP testées sont regroupées dans la Table 19 avec les masses correspondantes. Une étude est effectuée pour définir l'influence de l'épaisseur du MCP sur la température maximale de la cellule et le temps de régénération du MCP.

Table 19 : Masse de MCP selon l'épaisseur autour d'une cellule.

Epaisseur (mm)	2,0	3,0	4,0	5,0
Masse de MCP par cellule (g)	62	95	128	161

Les performances du MCP sont évaluées pour différentes épaisseurs de MCP (2, 3, 4 et 5 mm). Les résultats des simulations donnant la température moyenne de la cellule de batterie et la fraction liquide du MCP sont représentés en Figure 20. Quelle que soit l'épaisseur de MCP, la température maximale de la cellule reste la même. Plus la quantité de MCP est importante plus la fraction liquide est faible en fin de cycle. Cependant, le pack batterie sera d'autant plus lourd que la quantité de MCP par cellule est importante (*cf.* Table 19). De plus, la convection naturelle autour du MCP ne permet pas de régénérer le MCP. En effet, il faudrait que la température ambiante soit plus faible ou avoir une condition de convection forcée autour du MCP.

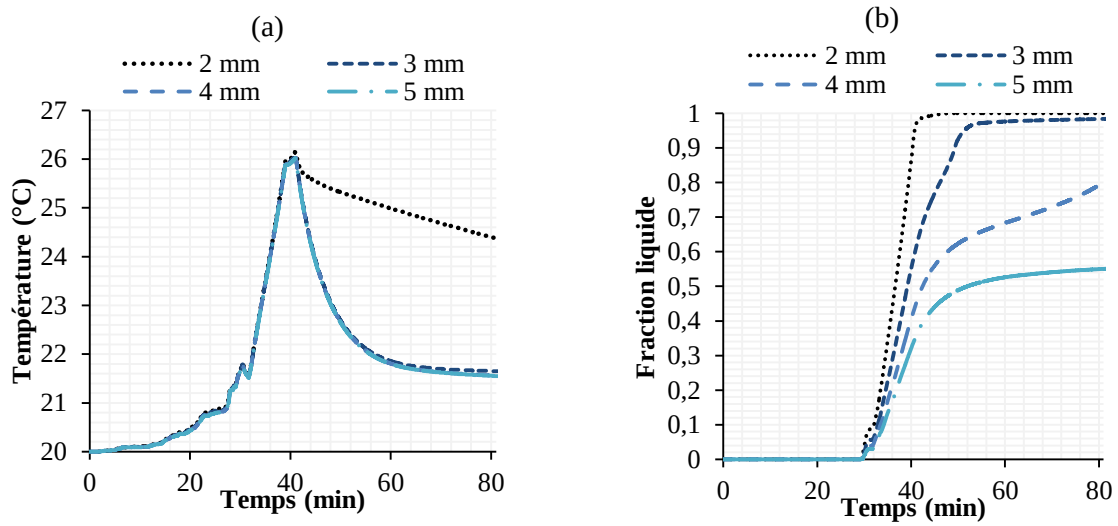


Figure 20 : (a) Température moyenne de la cellule, et (b) fraction liquide pour différentes épaisseurs de MCP.

Par l'équation (18), la quantité de MCP nécessaire pour garder la température maximale de la cellule à 25 °C peut être calculée. Cette équation fait intervenir aussi la chaleur latente du MCP, L_F (J/kg), contrairement à l'équation (3). Dans ce cas d'étude, il faudrait 65 g de MCP.

$$Q_{batterie} = m_{MCP} Cp_{MCP,solide}(T_{fusion} - T_i) + m_{MCP} L_f + m_{MCP} Cp_{MCP,liquide}(T_{\max} - T_{fusion}) \quad (18)$$

D'après les résultats précédents, dès une épaisseur de 2 mm, la quantité minimale de MCP nécessaire est quasiment atteinte (on a 62 g contre les 65 g nécessaires d'après l'équation (18)). Pourtant, la température atteinte est supérieure à la limite imposée de 25 °C. De plus, même avec des épaisseurs plus importantes et donc des quantités de MCP plus grandes, la température ne diminue pas. Cela peut être dû à la conductivité thermique du MCP qui est très faible (0,18 W/(m.K)) et qui limiterait donc les performances du système.

2.3 Comparaison des deux systèmes

La Table 20 regroupe les valeurs de température moyenne de la cellule au cours du temps pour les deux cas d'étude celui avec l'air en convection forcée (cas a) et celui avec le MCP échangeant avec l'air en convection naturelle (cas b). Quel que soit le débit d'air, la température de la cellule reste plus élevée avec cette configuration de refroidissement qu'avec le MCP pour un cycle. Cependant, les résultats en fraction liquide montrent bien qu'avec la plupart des épaisseurs de MCP il serait difficile d'absorber un second pic de puissance étant donné que la convection naturelle avec une température ambiante de 20 °C n'a pas pu régénérer le MCP.

Table 20: Température maximale de la cellule pour les cas a et b.

Cas a				
Vitesse (m/s)	1,0	2,5	5,0	7,0
Température (°C)	33,4	32,3	31,3	30,6
Cas b				
Epaisseur (mm)	2	3	4	5
Température (°C)	26,2	26,1	26,0	26,0

Le MCP présente une meilleure aptitude à absorber les pics de puissance et à modérer l'élévation de température et à éviter ainsi un très grand échauffement des cellules de batterie. Cependant, un des problèmes soulevé par cette étude est la capacité du MCP à pouvoir absorber plusieurs cycles de sollicitation. En effet, le MCP ne peut pas décharger la chaleur absorbée avant le prochain pic de puissance. L'air de son côté, mis en œuvre en système actif, peut fonctionner pour plusieurs cycles à la suite. Cependant le refroidissement étant moins efficace, la température de la cellule reste élevée à la fin du cycle. Une solution serait d'avoir un système semi-actif pour pouvoir proposer une gestion thermique plus fiable et plus performante [165]. En effet, Javani *et al.* [159], Fathabadi [162], Ling *et al.* [165], Rao *et al.* [167] et Wang *et al.* [172] ont travaillé sur des systèmes combinant l'utilisation de MCP avec un système actif (air, liquide de refroidissement, caloduc). Cependant, pour que le système reste le plus simple possible, la meilleure option est d'utiliser les MCP avec de l'air en convection forcée. De plus, pour limiter les coûts opératoires liés à la circulation d'air, il faudrait qu'elle ne soit active que pour régénérer le MCP, *i.e.* à la fin de chaque cycle. En effet, comme il a été vu ci-dessus, le MCP est un meilleur candidat lorsqu'il s'agit d'absorber un pic de puissance.

2.4 Combinaison des deux solutions.

Un modèle 2D représentant une cellule de batterie prismatique entourée d'une couche de MCP et placée dans un écoulement d'air forcé a été développé. Les transferts thermoconvectifs ont été résolus numériquement en régime transitoire avec une discrétisation en éléments finis. Un schéma du système est représenté en Figure 21.

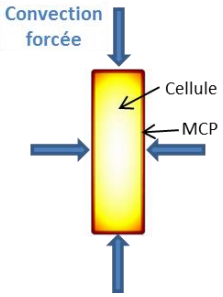


Figure 21 **:** Schéma du système combinant MCP et air.

La convection forcée d'air débute à la fin du cycle de sollicitation (au bout de 41 min et 40 s). Elle a pour but d'assurer la cristallisation du MCP pour qu'il puisse absorber le prochain pic de puissance. La température de l'air est de 20 °C et sa vitesse est fixée à 5 m/s. L'air circule tout autour du MCP. Le modèle développé est un élément rectangulaire représentant la cellule de batterie entourée d'une épaisseur de 2 mm de MCP. L'évolution de la fraction liquide du MCP au cours du temps et celle de la

température moyenne de la cellule sont tracées en Figure 22, en fonction du maillage. Deux périodes bien distinctes sont observées sur les graphiques. D'abord, une première période où uniquement le MCP absorbe la puissance dissipée par la cellule, puis la seconde période où le cycle de sollicitation est terminé et le débit d'air commence pour extraire la chaleur du MCP et le cristalliser. Comme vu précédemment avec une épaisseur de MCP de 2 mm, la température maximale atteinte par la cellule est environ 26 °C. La seconde période dure environ 60 min pour régénérer entièrement le MCP. Cependant, au bout de 80 min, la température de la cellule n'a toujours pas atteint la température initiale. Cela pourrait être problématique dans le cas de plusieurs cycles à suivre car cela pourrait avoir pour effet d'augmenter la température du pic au cours du second cycle, du troisième, *etc.* Une étude sur le maillage et le nombre d'éléments le constituant a été effectuée afin d'observer l'influence de ces paramètres sur les résultats obtenus. Le maillage utilisé est un maillage tétraédrique, et le nombre d'éléments varie de 724 à 5306.

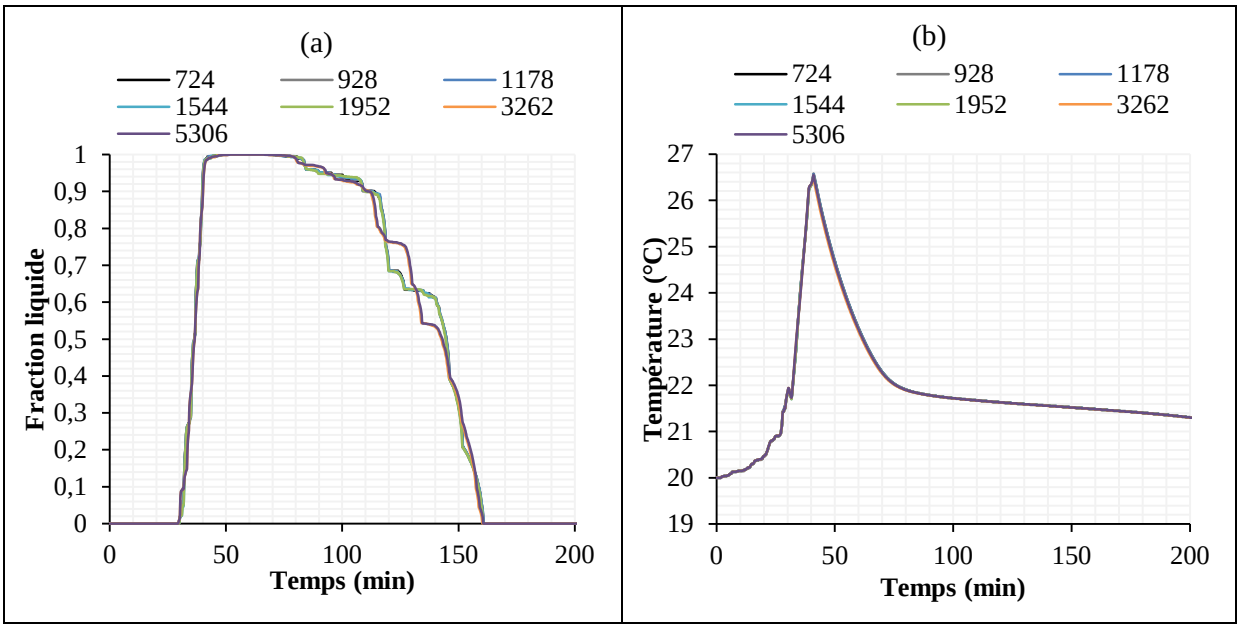


Figure 22 : (a) Fraction liquide du MCP et (b) température moyenne de la cellule en fonction du nombre d'éléments du maillage.

Le maillage n'a pas d'effet notable sur le système. Le temps de régénération du MCP dans ces conditions (v_{air} = 5 m/s et T_{air} = 20 °C) est assez long, environ 120 min. Différents paramètres vont être étudiés par la suite pour estimer leur influence sur ce système, un récapitulatif des différents cas simulés est présenté en Table 21.

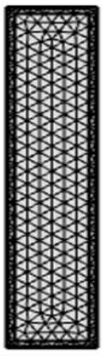


Figure 23: Maillage à 724 éléments.

Table 21 : Résumé des cas simulés.

Cas simulés	T_{amb} (°C)	T_{air} (°C)	v_{air} (m/s)	e_{air} (mm)	T_f (°C)	L_F (kJ/kg)	e_{PMCP} (mm)	k (W/(m.K))
Paramètres de référence	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
Variation de la température de l'air entrant et de l'air ambiant	**10,0**	10,0	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	12,5	12,5	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	15,0	15,0	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	17,5	17,5	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
Variation de la température de l'air entrant dans le système	20,0	**10,0**	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	**12,5**	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	**15,0**	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	**17,5**	5	2,0	21,5	150	2,0	0,18
Variation de la vitesse de l'air	20,0	20,0	**1**	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	**2**	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	**3**	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	**4**	2,0	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	**6**	2,0	21,5	150	2,0	0,18
Largeur du canal d'air	20,0	20,0	5	**1,0**	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	**1,5**	21,5	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	**2,5**	21,5	150	2,0	0,18
Température de fusion du MCP	20,0	20,0	5	2,0	**20,5**	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	**22,5**	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	**23,5**	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	**24,5**	150	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	**25,5**	150	2,0	0,18
Chaleur latente de fusion du MCP	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**100**	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**125**	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**175**	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**200**	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**225**	2,0	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	**230**	2,0	0,18
Epaisseur du MCP	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**1,0**	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**1,5**	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**2,5**	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**3,0**	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**4,0**	0,18
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	**5,0**	0,18
Conductivité thermique du MCP pour 2 mm d'épaisseur de MCP	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	**0,36**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	**0.54**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	**0,72**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	**0,90**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	2,0	**1,80**
Conductivité thermique du MCP pour 3 mm d'épaisseur de MCP	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	3,0	**0,36**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	3,0	**0.54**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	3,0	**0,72**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	3,0	**0,90**
	20,0	20,0	5	2,0	21,5	150	3,0	**1,80**

2.4.1 Variation des paramètres imposés à l'air.

(i) Température de l'air entrant et de l'air ambiant

Dans ce cas, la température de l'air ambiant, celle de l'air entrant dans le système et la température initiale sont égales. Différentes valeurs de température ont été fixées : 10 °C, 12,5 °C, 15 °C, 17,5 °C et 20 °C. La température n'augmente pas au-dessus de 20 °C car la température de fusion du MCP étant 21,5 °C, le MCP se retrouverait trop vite fondu ou même déjà liquide à l'état initial. L'évolution de la fraction liquide du MCP, de la température moyenne de la cellule et du MCP sont représentés en Figure 24.

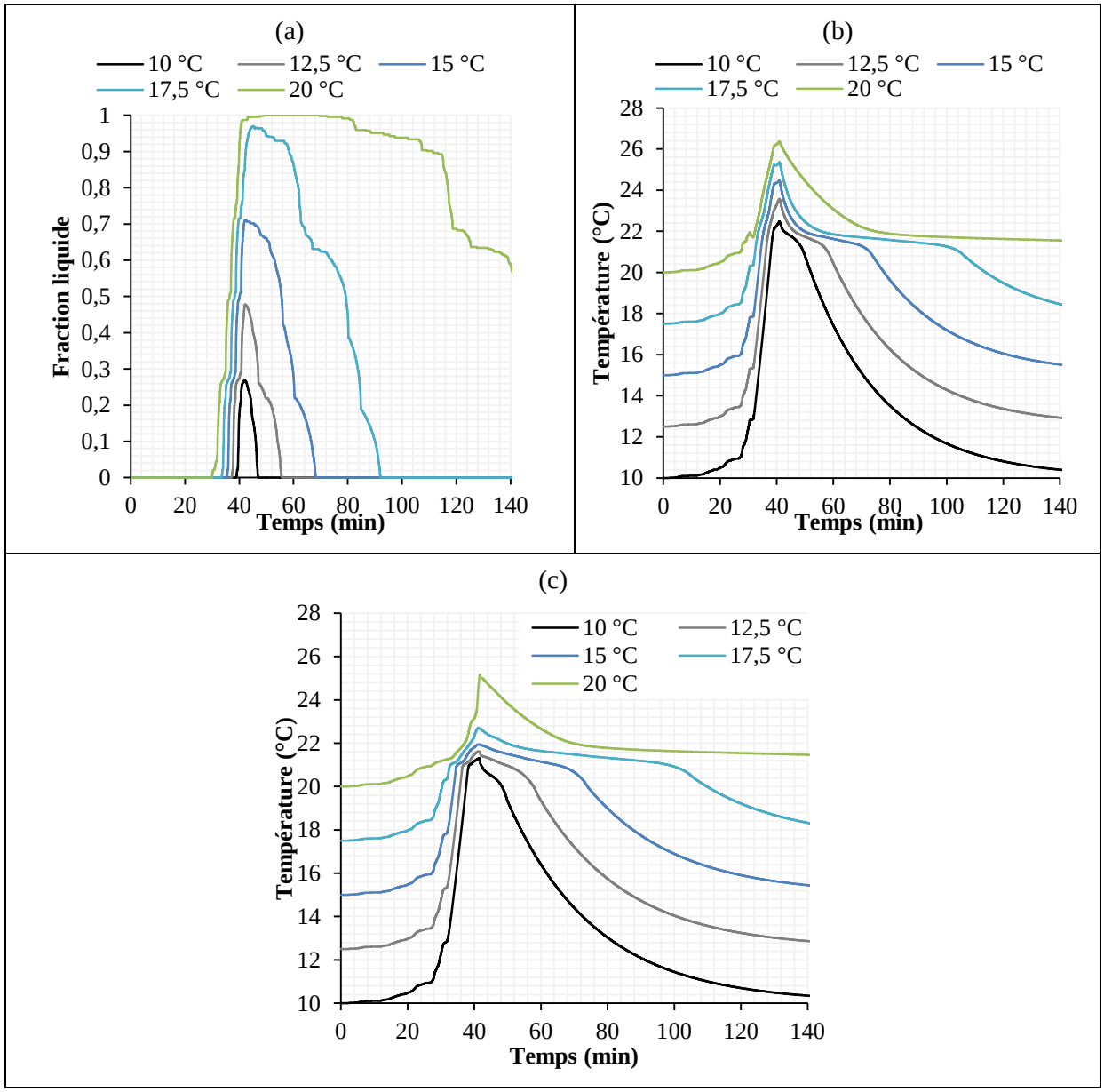


Figure 24 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) Température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de la température ambiante.

Plus la température ambiante est basse et plus les températures maximales atteintes par le MCP et la cellule sont basses. De même, la fraction liquide du MCP est plus faible pour des températures plus basses. Le pic de température du MCP est très proche pour toutes les températures ambiantes sauf

20 °C. En effet, à 20 °C le MCP fond entièrement, de ce fait sa température augmente plus. Ainsi, les contraintes du problème (température en dessous de 25 °C) sont plus faciles à respecter avec des températures ambiantes plus basses.

(ii) Température de l'air entrant dans le système

Dans ce cas d'étude uniquement la température de l'air en convection forcée varie. La température ambiante et initiale du système sont égales et fixées à 20 °C. Les résultats ont été tracés et représentés en Figure 25.

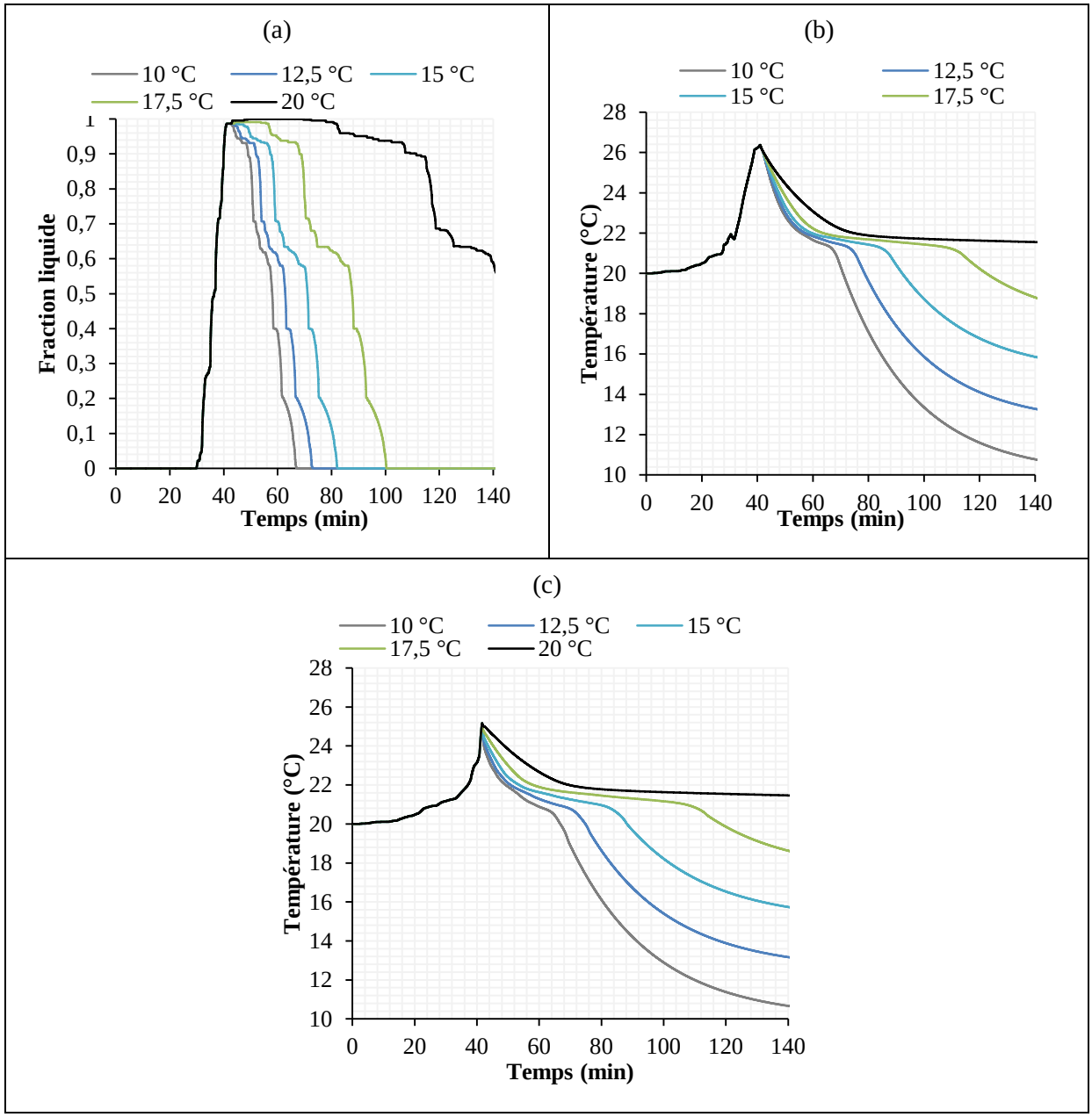


Figure 25 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) Température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de la température de l'air en convection forcée.

Ainsi, durant la sollicitation, les résultats ne varient pas. C'est à partir de 42 min environ que les courbes se différencient. Le refroidissement est d'autant plus efficace que la température de l'air est plus basse.

(iii) Vitesse de l'air.

L'influence de la vitesse de l'air est étudiée dans cette partie. Le système se compose toujours du MCP d'une épaisseur de 2 mm autour de la cellule et d'air en convection forcée aux bords du MCP. La température initiale du système est fixée à 20 °C. Le refroidissement à air débute dès le temps t = 2500 s. Différentes vitesses sont imposées à l'air en entrée de 1 m/s à 8 m/s. La température moyenne de la cellule et du MCP et la fraction liquide du MCP sont représentés en Figure 26.

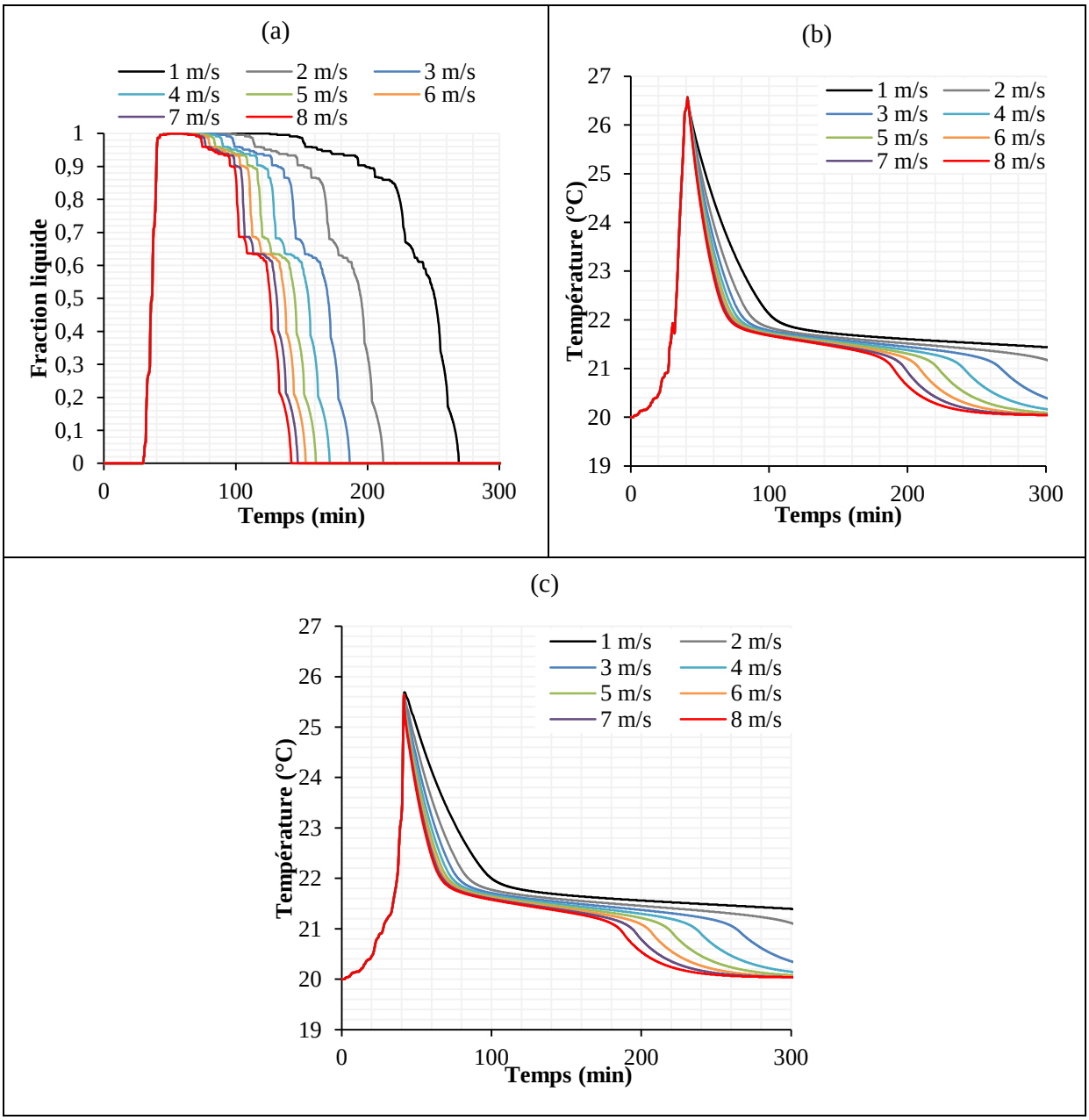


Figure 26 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de différentes vitesses d'air en convection forcée.

Plus la vitesse de l'air est grande plus le refroidissement du système est rapide : le MCP est totalement cristallisé à 140 min avec 8 m/s contre 260 min avec 1 m/s. Il faut donc environ 2 heures de plus.

(iv) Largeur du canal d'air.

Le refroidissement avec l'air en convection forcée va aussi dépendre de la largeur du canal d'air entre les cellules. Trois cellules sont donc modélisées avec du MCP tout autour et un passage d'air entre les cellules. Le système modélisé est représenté en Figure 27. Les valeurs de la largeur du canal sont fixées à : 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm et 2,5 mm. L'épaisseur du MCP est de 1 mm, ce qui diffère des exemples vus jusqu'à présent. La température d'entrée de l'air est de 20 °C et sa vitesse est fixée à 5 m/s. Le cycle de sollicitation est appliqué aux trois cellules puis le débit d'air débute. Les

températures moyennes du MCP et de l'air et la fraction liquide du MCP sont représentées en Figure 28.

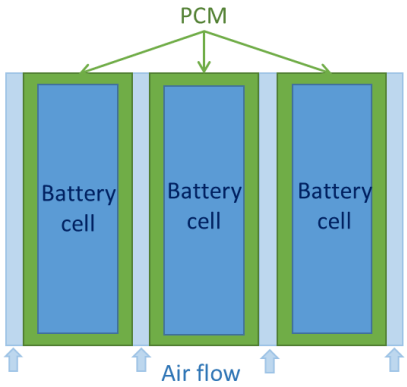


Figure 27 : Système modélisé pour faire varier la largeur du canal de l'air.

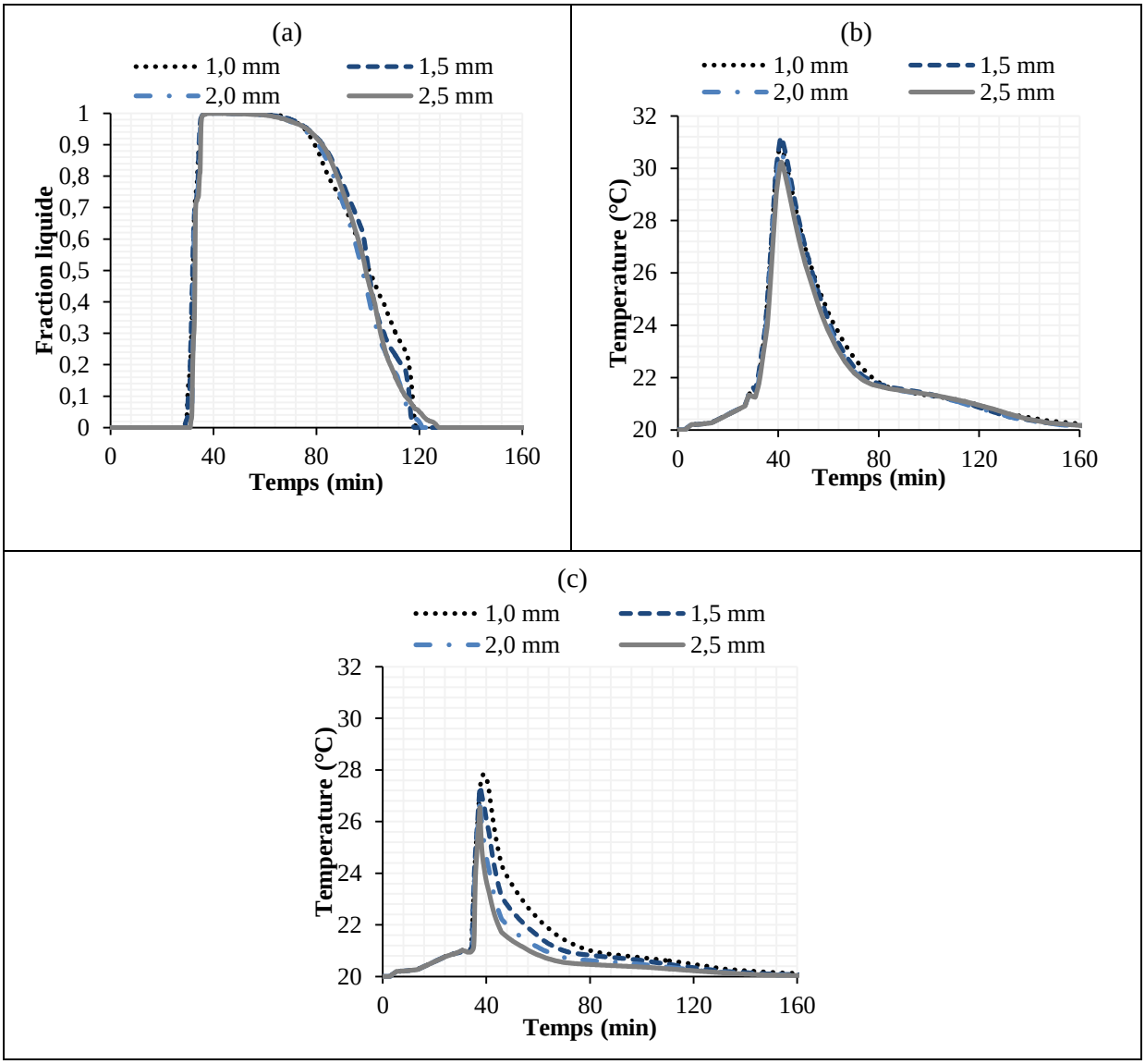


Figure 28 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour une épaisseur de MCP de 1 mm.

La variation de la largeur du canal n'a pas d'effet notable sur la température de la cellule ou la fraction liquide du MCP. Cependant, la température du MCP varie légèrement, elle est plus faible pour des largeurs du canal plus grande. En effet, la différence de température débute au niveau du pic de température vers 42 min et est d'environ 1 °C entre 1,0 mm et 2,5 mm. Cela peut s'expliquer par une augmentation de débit volumique et une meilleure absorption de la chaleur au-delà de la couche limite thermique dans la veine d'air lorsque le canal grandit. Cet impact de la largeur du canal sur les performances du système reste toutefois négligeable au vu de l'impact des autres paramètres simulés..

2.4.2 Variation des paramètres sur le MCP.

Dans cette partie, l'influence des paramètres intrinsèques au MCP (température de fusion, chaleur latente de fusion, *etc.*) et des paramètres de configuration du système (épaisseur du MCP) est étudiée. En ce qui concerne les paramètres intrinsèques, ils vont représenter des MCP qui n'existent probablement pas mais ils peuvent constituer en une piste de réflexion d'amélioration du MCP.

(i) Température de fusion du MCP

Le système est toujours composé du MCP et de l'air en convection forcée tout autour. L'épaisseur du MCP est de 2 mm et la température ambiante, et initiale du système, est de 20 °C. Le cycle de sollicitation de référence est appliqué au système, ensuite à 42 min environ, le débit d'air débute. Les températures de fusion testées sont comprises entre 20,5 °C et 25,5 °C. Etant donné que la température ambiante est fixée à 20 °C, la température de fusion du MCP ne peut être fixée en dessous de 20 °C, car cela voudrait dire que le MCP serait déjà liquide au temps t = 0 s. La température au cours du temps du MCP et de la cellule et la fraction liquide du MCP sont représentés en Figure 29. Des températures de fusion plus élevées résultent en des temps de cristallisation plus courts. En effet, le MCP ne fond pas entièrement pour des températures de fusion plus élevées et donc il cristallise plus rapidement. Au niveau de la température de la cellule une différence de presque 3 °C entre T_F = 20,5 °C et 25,5 °C est remarquée.

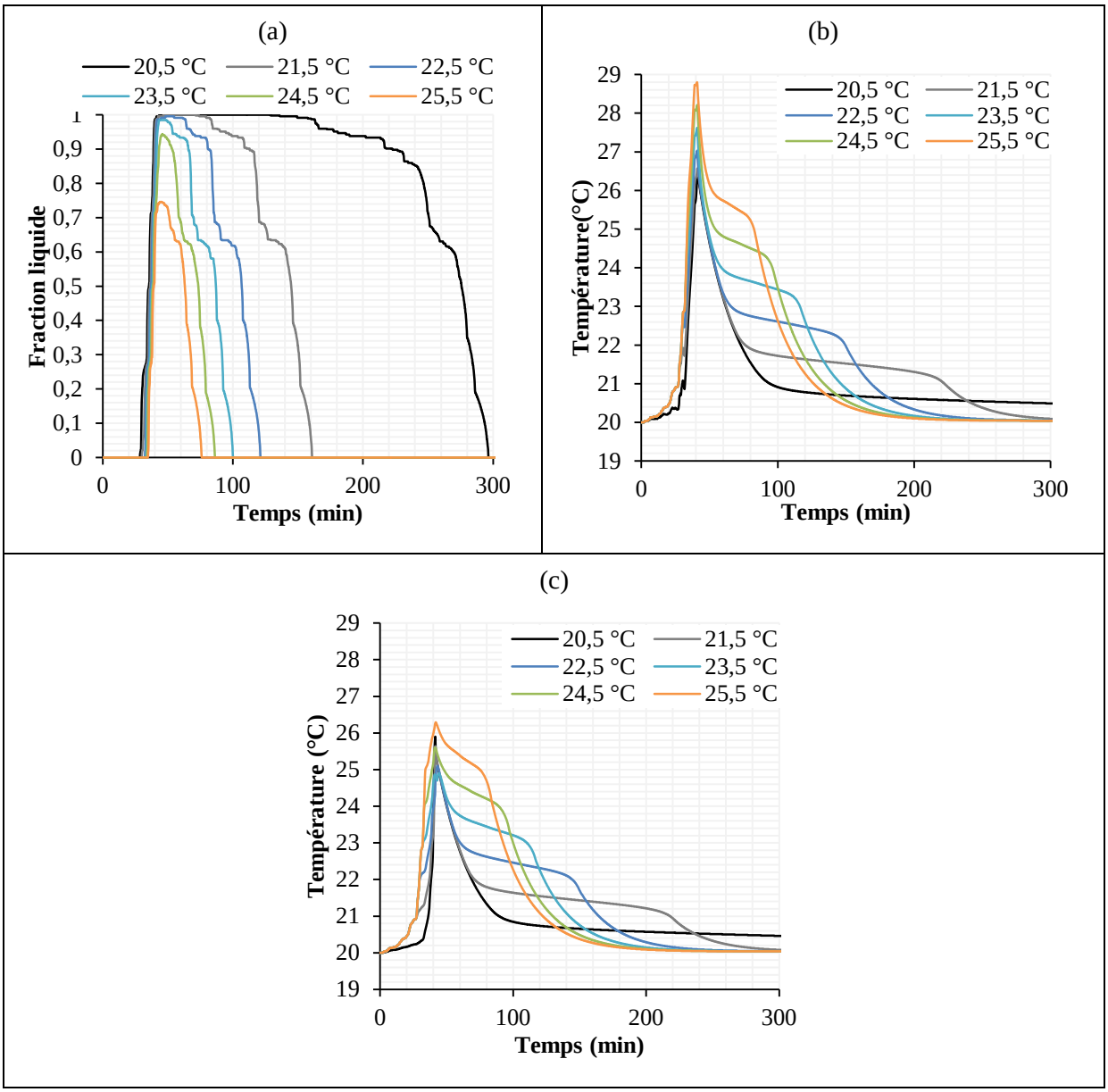


Figure 29 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour différentes températures de fusion du MCP.

Une température de fusion du MCP plus élevée permet alors d'avoir un temps de cristallisation plus faible car le MCP ne fond pas entièrement pour certaine valeurs de température de fusion mais aussi car la différence de température avec l'air, à 20 °C, est plus élevée, cependant cela se traduit aussi en une température de cellule plus élevée. Lors du refroidissement apparaissent des paliers sur les courbes de fraction liquide qui n'ont pas pu être expliqués. Ces paliers sont probablement dus à des approximations lors de la résolution numérique des équations du modèle.

(ii) Chaleur latente du MCP

Dans les mêmes conditions que précédemment la chaleur latente de fusion du MCP varie de 100 kJ/kg à 250 kJ/kg. Ce paramètre est l'un des paramètres clé lorsqu'on parle de la performance d'un MCP, car plus la chaleur latente du MCP sera élevée plus sa capacité à stocker de la chaleur sera importante.

Les résultats sont présentés en Figure 30. Ici, il y a à nouveau des paliers dans les courbes de fraction liquide ainsi qu'un léger ressaut pouvant faire penser à de la surfusion dans la courbe de température moyenne du MCP. La surfusion n'ayant pas été simulée, ces anomalies sont à nouveau dues à des effets numériques liés aux approximations du solver.

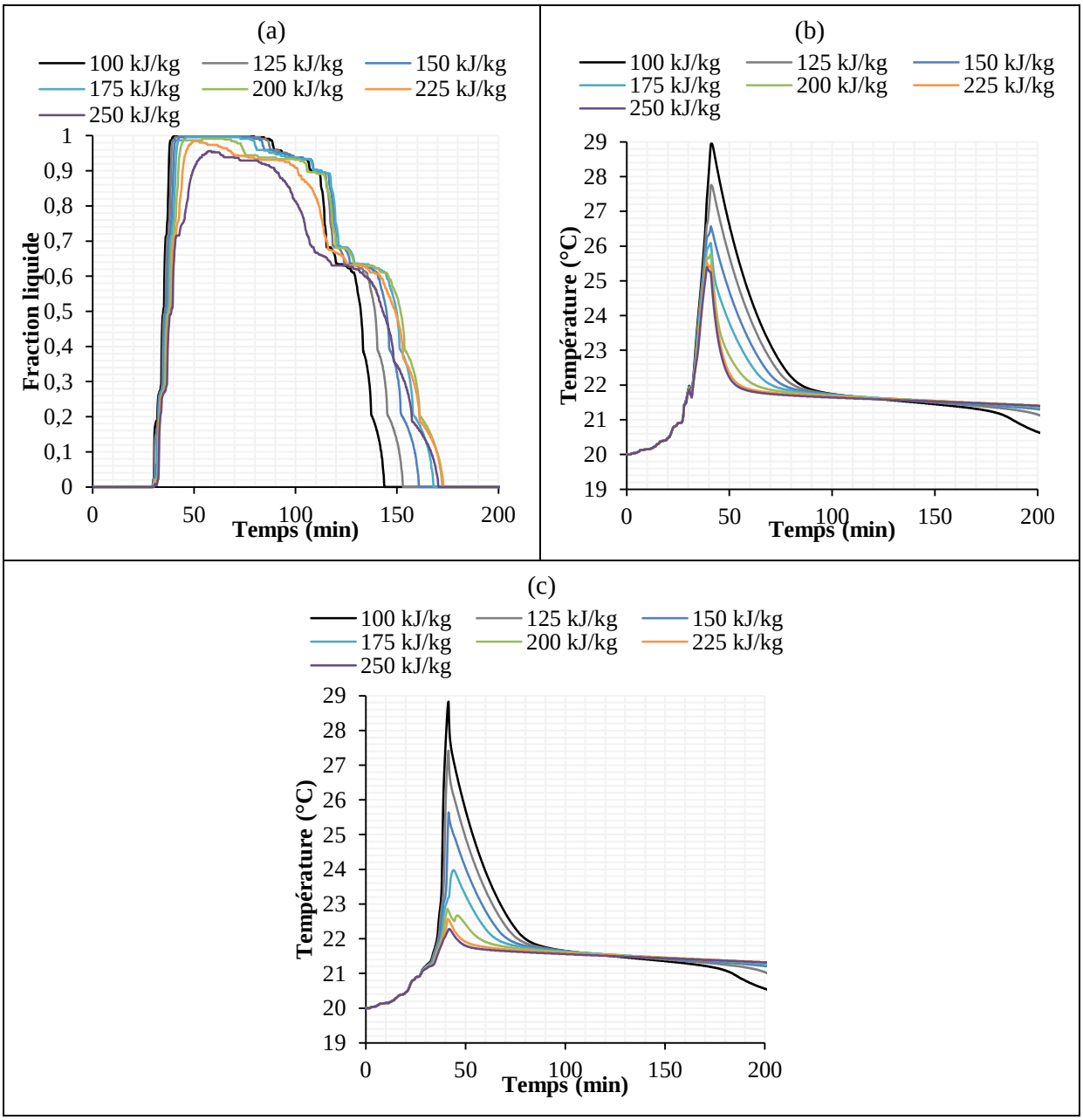


Figure 30 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour différentes chaleurs latentes du MCP.

Le fait d'augmenter la chaleur latente du MCP permet en effet de stocker plus de chaleur et de ce fait, la température de la cellule est maintenue plus basse. Cependant, le fait de stocker une quantité plus importante de chaleur entraîne aussi des temps plus longs pour décharger le MCP de cette chaleur stockée et être recristallisé.

(iii) Epaisseur du MCP

L'épaisseur du MCP varie de 1,0 mm à 5,0 mm. La Table 22 donne les masses de MCP en fonction de l'épaisseur. La Figure 31 montre l'évolution de la fraction liquide du MCP au cours du temps pour les différentes épaisseurs de MCP. Au début et jusqu'à 41 min 40 s, le MCP fond. Au-delà, le débit d'air est enclenché et le MCP commence à se cristalliser. Lorsque la quantité de MCP utilisée est plus grande, il ne fond pas entièrement et le temps de solidification est plus important. En effet, à partir de 2,5 mm le MCP ne fond pas totalement, il y a donc une partie du MCP qui n'est pas utile.

Table 22 : Masse de MCP en fonction de son épaisseur autour de la cellule.

Epaisseur (mm)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
Masse de MCP par cellule (g)	31	47	62	78	95	128	161

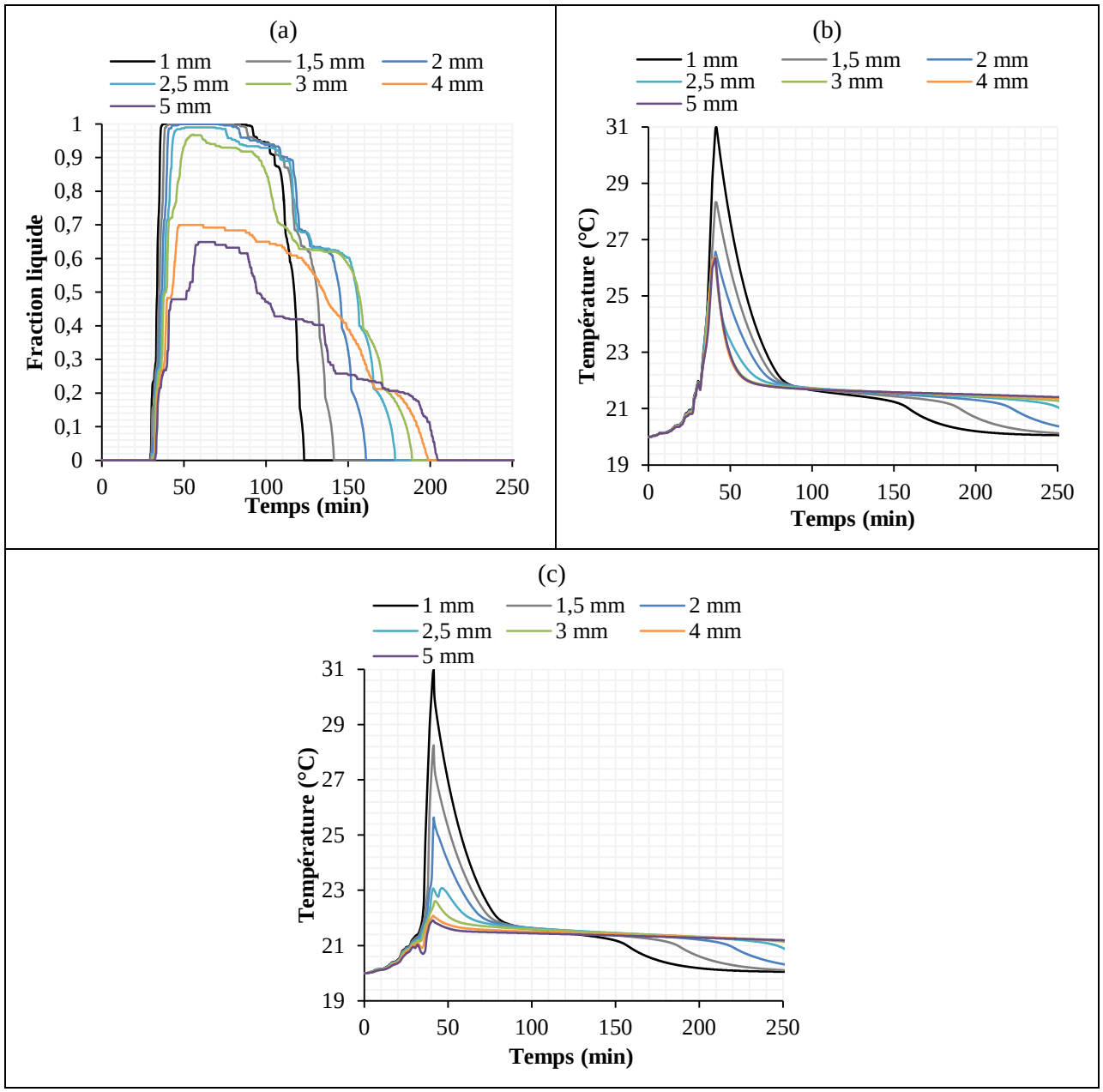


Figure 31: (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes épaisseurs de MCP.

La Figure 31 montre aussi l'évolution de la température moyenne de la cellule au cours du temps pour les différentes épaisseurs de MCP. Pendant les 41 min et 40 s que dure la sollicitation, la température de la cellule augmente d'abord lentement jusqu'à ce que le MCP soit complètement fondu, puis progressivement elle augmente plus rapidement. Il y a une différence de pente entre le moment où une fraction de MCP est encore solide et le moment où il devient totalement liquide car la sollicitation devient plus intense vers 25 min. Sur quelques courbes il y a une diminution de la température vers 35 min, ce qui est dû à la sollicitation qui varie. Ensuite, le débit d'air est installé et permet une diminution de la température de la cellule. Sur cette deuxième partie, trois pentes différentes sont observées. La première correspondant au refroidissement du MCP liquide jusqu'à T_f, la seconde correspond au moment où le MCP commence à changer de phase et la troisième correspond au refroidissement du MCP solide. A partir de 2 mm d'épaisseur de MCP, la température maximale de la

cellule reste la même. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une épaisseur plus importante que 2 mm. Ces résultats montrent que le temps de cristallisation du MCP augmente régulièrement avec l'ajout de MCP tandis que la température maximale de la cellule diminue jusqu'à une épaisseur de 2 mm à partir de laquelle elle se stabilise. L'ajout de MCP n'a plus d'effet sur la gestion thermique de la cellule de batterie à partir de 2 mm. Le MCP ajouté doit être trop éloigné de la cellule, et la conductivité thermique au sein du MCP n'est pas assez grande pour qu'il soit utile. L'épaisseur de 2 mm semble être idéale mais ne permet pas de respecter la contrainte de 25°C. En effet, la température maximale de la cellule est de 26,4 °C. Cependant, même en ajoutant du MCP, la température ne descend pas en dessous de 26,2 °C. Il faudrait trouver une autre configuration ou améliorer la conductivité thermique du MCP en ajoutant des ailettes par exemple. A noter que, le temps de cristallisation du MCP est de 64,8 min, donc un peu plus d'une heure.

(iv) Conductivité thermique du MCP

Dans cette partie, la conductivité thermique du MCP est modifiée. En effet, comme il a été vu précédemment il se peut que la conductivité thermique du MCP choisi puisse limiter les performances du système de refroidissement. Ici, cette conductivité thermique est facticement augmentée dans le but d'étudier son influence sur le système. La sollicitation de référence est appliquée au système au temps $t = 0$ s. Puis au bout de 42 min environ la sollicitation prend fin et le débit d'air débute avec une vitesse fixée à 2 m/s. La conductivité initiale du MCP (0,182 W/(m.K)) est augmentée et multipliée par 2, 3, 4, 5 et 10. L'évolution de la fraction liquide du MCP, de la température moyenne de la cellule et du MCP sont représentées en Figure 32.

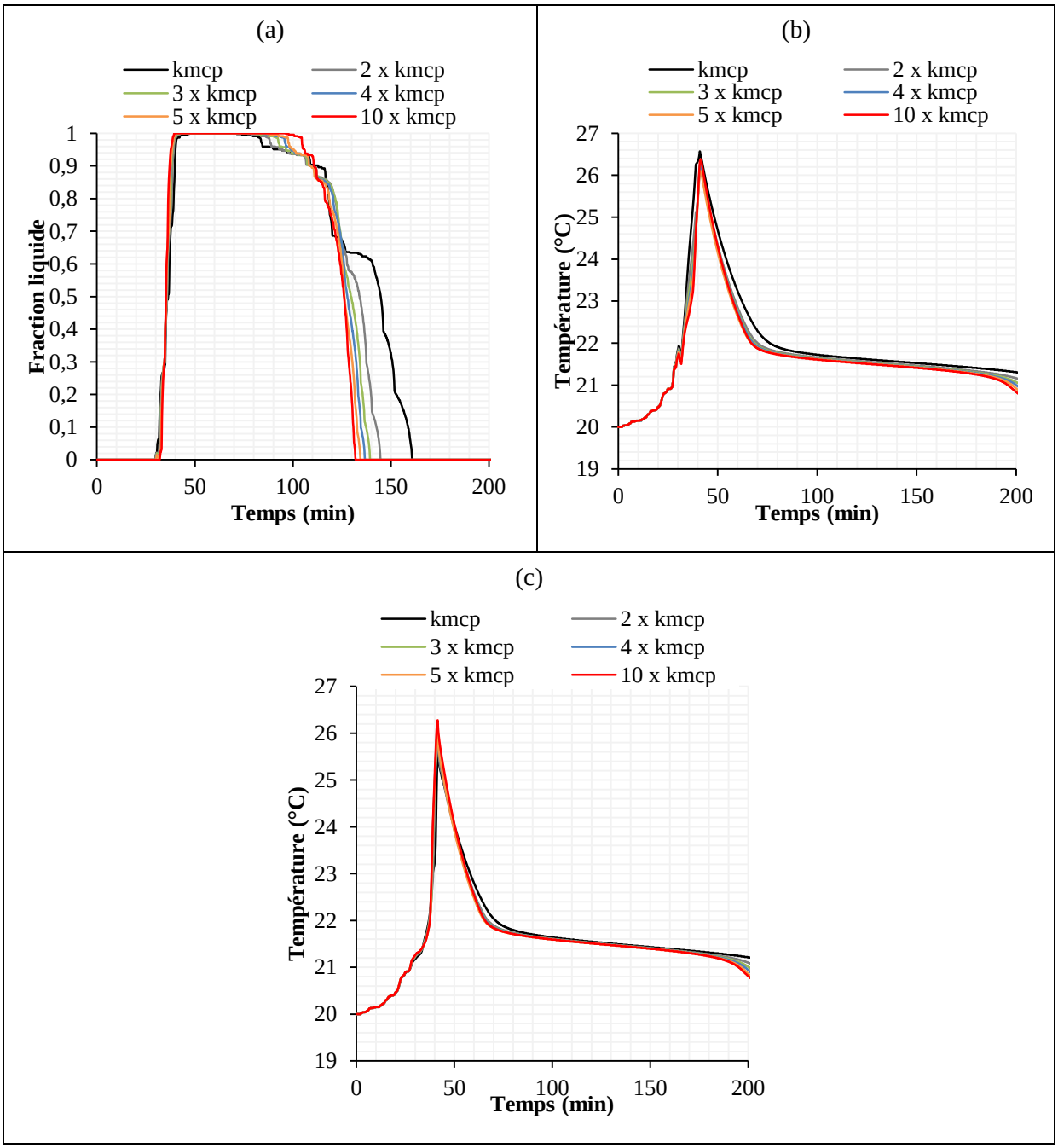


Figure 32 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température de la cellule et (c) température du MCP pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP et pour une épaisseur de MCP de 2 mm.

Pour une épaisseur de MCP de 2 mm, la conductivité thermique du MCP n'a pas d'effet sur la température de la cellule ou du MCP. Cependant, elle a un effet sur la fraction liquide du MCP. En effet dans ce cas, le MCP est régénéré plus rapidement. Ces résultats ne présentent pas d'effet significatif sur le système. Néanmoins, ces résultats sont obtenus pour un modèle avec une épaisseur de 2 mm de MCP. D'après ce qui a été observé précédemment, c'est au-delà de 2 mm que le MCP ajouté n'est plus utile, probablement à cause de la conductivité thermique faible du MCP. En tout cas, ces résultats montrent qu'avec 2 mm de meilleurs résultats ne semblent pas pouvoir être atteignables en augmentant la conductivité thermique du MCP car il est déjà entièrement fondu pour une conductivité thermique égale à k_{MCP}. Le modèle est donc modifié et d'autres simulations sont

effectuées de la même façon avec une épaisseur de MCP de 3 mm. Les résultats sont présentés en Figure 33.

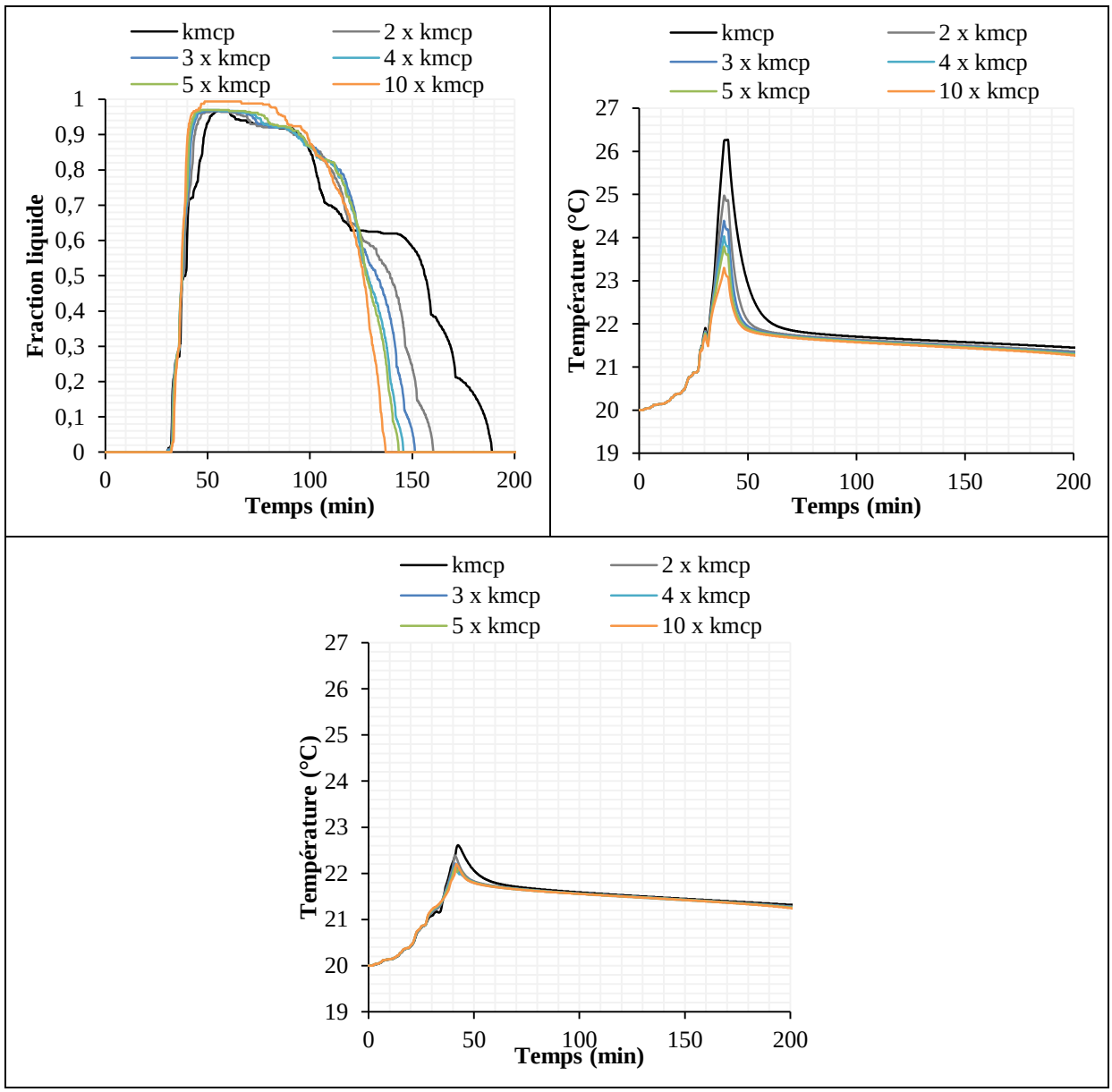


Figure 33: (a) Fraction liquide du MCP, (b) température de la cellule et (c) température du MCP pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP et pour une épaisseur de MCP de 3 mm.

Cette fois-ci, une différence plus marquante est observée lors de l'augmentation de la conductivité thermique du MCP. En effet, la température maximale baisse de 1 °C lorsque la conductivité thermique du MCP est doublée. Ainsi, l'objectif de 25 °C comme température maximale de la cellule est atteint. Le temps de cristallisation du MCP diminue aussi. De plus, lorsqu'on double la conductivité thermique du MCP, le temps de cristallisation diminue de 30 min. Ainsi, l'augmentation de la conductivité thermique du MCP a un effet intéressant car cela permet d'améliorer les performances du système mais uniquement pour une épaisseur de MCP minimum égale à 2 mm.

(v) Ajout d'ailettes dans le système

L'ajout d'ailettes en aluminium (dont la conductivité thermique est égale à 237 W/(m.K)) est étudié dans cette partie. Les conditions sont les mêmes que celles indiquées dans la partie précédente mais dans cette partie le système est modélisé en 3D. Les ailettes sont ajoutées uniquement dans l'air, puis uniquement dans le MCP et enfin dans les deux. Neuf ailettes de 0,1 mm d'épaisseur sont ajoutées dans le système. La largeur des ailettes selon les configurations est : 2 mm lorsque les ailettes sont uniquement dans l'air, 2 mm lorsque les ailettes sont uniquement dans le MCP et 4 mm lorsque les ailettes traversent l'air et le MCP. Les trois systèmes sont comparés à un système sans ailettes. Les résultats sont présentés en Figure 34.

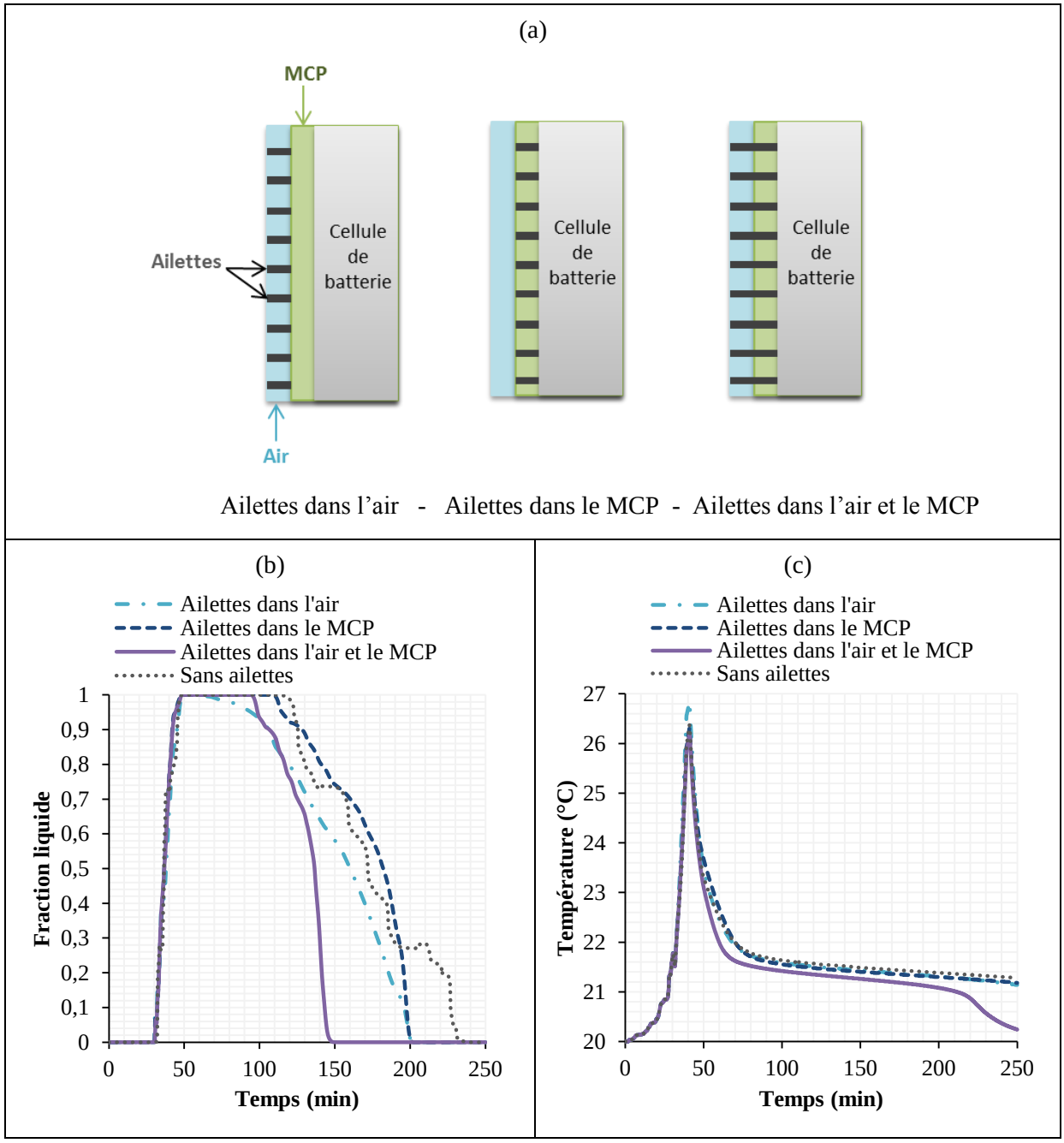


Figure 34 : (a) Schéma des trois systèmes modélisés, (b) fraction liquide du MCP et (c) température de la cellule avec les ailettes.

Les résultats montrent que l'ajout d'ailettes favorise l'échange thermique en refroidissement et permettent de réduire le temps de cristallisation du MCP. Cependant, la température de la cellule n'est pas beaucoup impactée par l'ajout d'ailettes pendant la partie dissipative. L'ajout d'ailettes dans l'air a tout de même pour effet d'augmenter le pic de température de la cellule de 0,5 °C. Pendant la période de refroidissement par l'air, l'ajout d'ailettes dans l'air et le MCP permet un refroidissement plus rapide. C'est donc le système le plus efficace.

Par la suite, les deux solutions ont été combinées, l'ajout d'ailettes dans l'air et l'augmentation de la conductivité thermique du MCP. Les conditions de simulation sont les mêmes que précédemment, il y a juste la conductivité thermique du MCP qui varie. Les courbes de la fraction liquide du MCP et de la température moyenne de la cellule au cours du temps sont représentées en Figure 35.

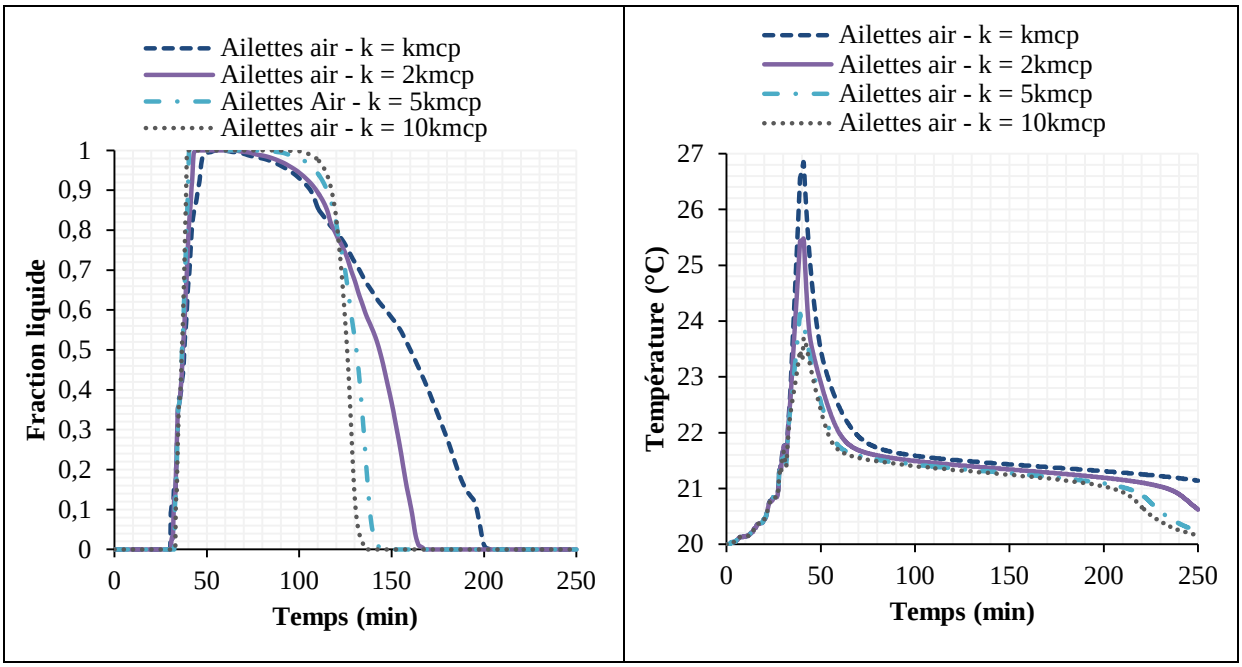


Figure 35 : (a) Fraction liquide du MCP et (b) température de la cellule avec des ailettes dans l'air pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP.

L'ajout d'ailettes dans l'air a un effet positif sur le système pendant le refroidissement qui est légèrement plus rapide, d'environ 20 min. Il n'y a pas d'effet pendant la partie dissipative car les ailettes sont dans l'air, et l'air ne débute qu'après la partie dissipative.

(vi) Conductivité thermique équivalente avec un contenant

Lors de la mise en place d'un système comportant du MCP, il sera dans un contenant, probablement métallique, qui n'est pas pris en compte dans les modélisations faites jusqu'ici et qui pourrait avoir pour effet d'augmenter la conductivité équivalente du système MCP + contenant. La conductivité équivalente du MCP est cherchée, de conductivité *k*, lorsqu'il se trouve dans un contenant en aluminium d'épaisseur 100 µm, comme schématisé en Figure 36. C'est un rectangle de 3 mm de côté de MCP. Un flux de chaleur de 200 W/m² est appliqué sur le côté gauche du carré de MCP. Sa température initiale est de 20 °C. La convection naturelle au sein du MCP est prise en compte.

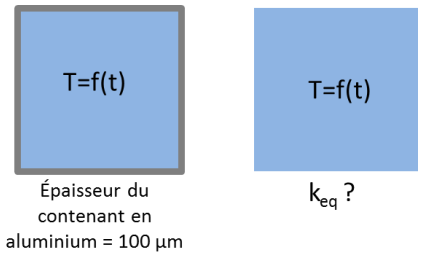


Figure 36 : Schéma MCP dans un contenant d'aluminium et MCP seul

Le MCP est modélisé avec le contenant d'aluminium, puis le MCP seul auquel est appliquée une conductivité k_{eq} pour obtenir les mêmes évolutions de la fraction liquide du MCP et de la température du MCP qu'avec le contenant. Les résultats sont présentés en Figure 37.

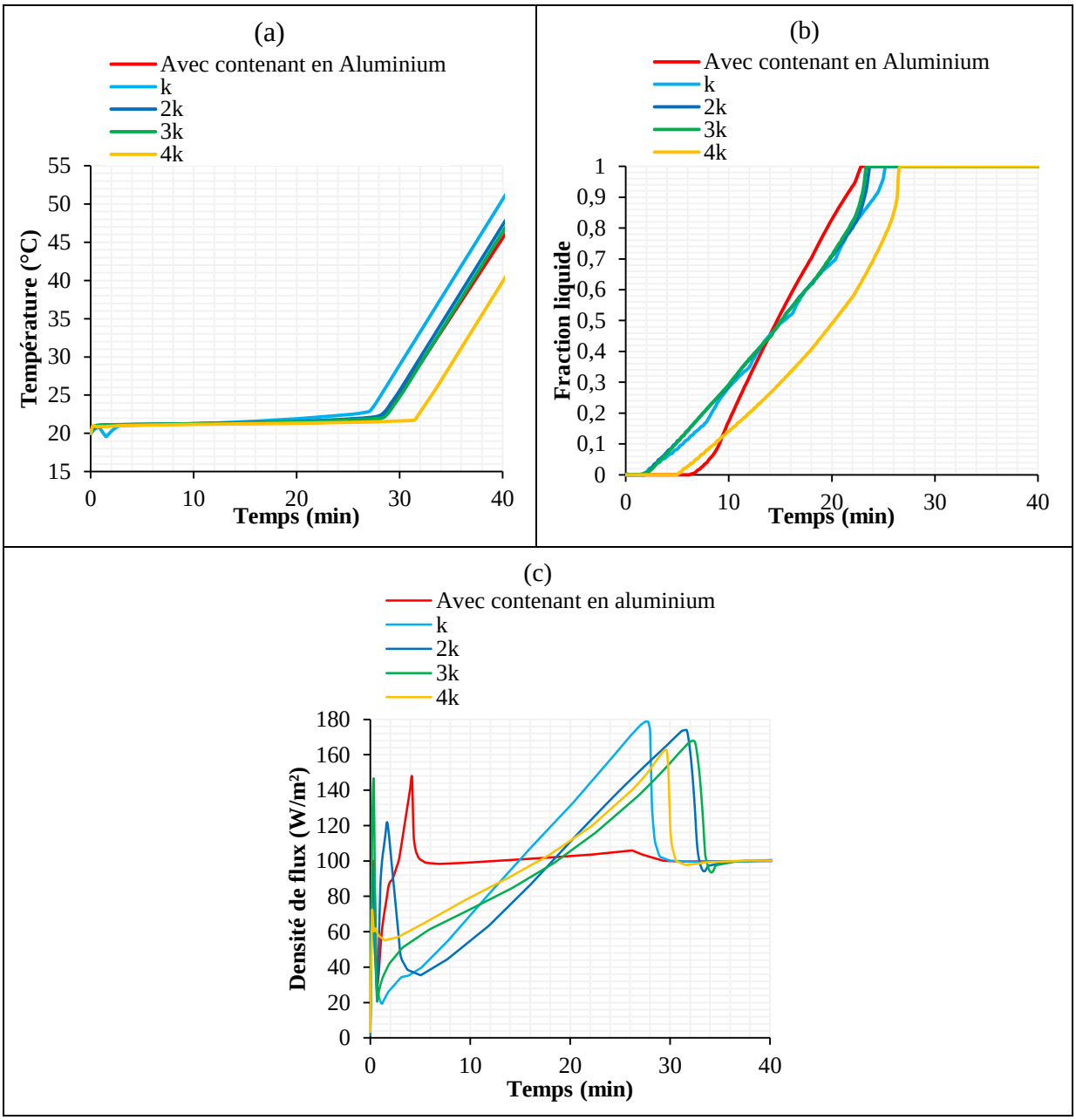


Figure 37 : Fraction liquide du MCP, température moyenne du MCP et densité de flux pour différentes conductivités thermiques et avec un contenant en aluminium.

En ce qui concerne la température du MCP, les modèles considérant 2 x k_{mcp} et 3 x k_{mcp} sont assez proches de celui avec le contenant en aluminium. Pour la fraction liquide du MCP, ce sont aussi les deux courbes qui se rapprochent le plus. De ce fait, il peut être considérer que la conductivité thermique d'un MCP dans un contenant en aluminium est égale à 2 à 3 fois sa conductivité initiale. Cependant lorsque les densités de flux sont analysées pour les différentes simulations, il semblerait que la conductivité thermique équivalente est en fait beaucoup plus élevée. Lors des 4 premières minutes des erreurs numériques semblent apparaître sur le graphique. Ensuite entre 4 min et 12 min un comportement conforme à ce qui est attendu a priori apparaît. En effet, les courbes des MCP avec les conductivités thermiques les plus élevées ont une pente plus forte. Puis à partir de 12 min environ les courbes se croisent. A ce moment-là il semblerait que le phénomène qui régit le transfert n'est plus la conduction dans le matériau mais la convection au sein du MCP. En ce qui concerne le cas du MCP

dans le contenant en aluminium, il semblerait que la plupart du flux thermique passe par le contenant en aluminium.

Après avoir vu les effets des différents paramètres sur le système, une autre possibilité serait de modifier la géométrie de la configuration. En effet, il est envisageable de modifier la géométrie d'échange entre le MCP et l'air pour avoir un système plus performant. C'est ce qui est étudié dans la partie suivante.

(vii) Récapitulatif des résultats

Cas simulés	Observations
Variation de la température de l'air entrant et de l'air ambiant	Lorsque la température ambiante est plus basse, la température maximale de la cellule est plus basse ainsi que la fraction liquide du MCP. Ainsi la gestion thermique de la cellule de batterie est plus facile à température ambiante plus basse.
Variation de la température de l'air entrant dans le système	Lorsque la température de l'air entrant dans le système est plus basse, les différences dans les courbes n'apparaissent que lorsque le débit d'air commence à 42 min. Ainsi, avec une température plus basse le refroidissement est plus efficace.
Variation de la vitesse de l'air	Lorsque la vitesse de l'air est augmentée, le refroidissement du système et la cristallisation du MCP est plus rapide : 140 min pour une vitesse de 8 m/s contre 260 min pour une vitesse de 1 m/s.
Largeur du canal d'air	L'augmentation de la largeur du canal de l'air n'a pas d'effet significatif, cela modifie légèrement la température du MCP. Lorsque le canal est un peu plus large le MCP refroidit légèrement plus rapidement.
Température de fusion du MCP	Le fait d'augmenter la température de fusion du MCP diminue le temps de cristallisation du MCP mais la température maximale atteinte par la cellule est plus élevée.
Chaleur latente de fusion du MCP	L'augmentation de la chaleur latente de fusion du MCP a pour effet de diminuer la température maximale atteinte par la cellule mais augmente le temps de cristallisation du MCP.
Epaisseur du MCP	Lorsque l'épaisseur du MCP autour de la cellule augmente, le temps de cristallisation du MCP augmente, mais la température maximale de la cellule diminue jusqu'à 2 mm, ensuite la température maximale de la cellule stagne.
Conductivité thermique du MCP pour 2 mm d'épaisseur de MCP	Pour une épaisseur de MCP de 2 mm, l'augmentation de la conductivité thermique n'a d'effet que sur le temps de cristallisation du MCP qui diminue.
Conductivité thermique du MCP pour 3 mm d'épaisseur de MCP	Pour une épaisseur de 3 mm de MCP autour de la cellule, augmenter la conductivité thermique du MCP diminue la température maximale atteinte par la cellule et le temps de cristallisation du MCP.
Ajout d'ailettes dans le système	L'ajout d'ailettes dans le système diminue le temps de cristallisation du MCP.
Conductivité équivalente du MCP avec un contenant en aluminium	La conductivité équivalente du MCP avec un contenant en aluminium de 1 µm d'épaisseur est entre 2 x k_{MCP} et 3 x k_{MCP}.

II.3 Article : Gestion thermique d'une cellule de batterie Li-ion avec un matériau à changement de phase et de l'air en convection forcée

Thermal management of a Li-ion battery cell with phase change material and forced air convection

Lucia Ianniciello[1**], Pascal Henry Biwolé[1,2], Patrick Achard[1]

[1] MINES ParisTech, PSL Research University PERSEE – Center for Processes, Renewable Energies and Energy Systems, CS 10207, F-06904 Sophia Antipolis, France

[2] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Abstract

Li-ion batteries used in electric vehicles (EVs) need a thermal management system, due to the heat dissipation effects in batteries. Nowadays, conventional thermal management systems like air or liquid cooling are employed in EVs. However, those systems are expensive in terms of investment and operating costs. Phase change materials (PCMs) represent a cheaper and easier alternative to operate compared to active systems. In fact, PCMs can be used as passive systems, enabling the global system to sustain near-autonomous operation. Nonetheless, if PCMs are used as a passive system, issues are raised concerning the release of the heat stored by the PCMs. This article presents a combination of a passive system and an active system: PCM and forced air convection. This system permits to propose a thermal management which uses the respective advantages of the two techniques. The PCM is used to absorb the heat released by the battery, then the air circulation enables the PCM to release the heat stored and ensures the system cyclability. Different configurations are possible with this combined system. The results show the effectiveness of the proposed approach by reducing by half the time of the PCM crystallization and increasing the PCM performances compared to a basic geometry

Keywords: *phase change material, thermal management system, semi-passive system, forced air convection, Li-ion battery cell.*

Nomenclature

Symbols:

B_0	liquid fraction (-)
B_1	smoothed liquid fraction (-)
C	numerical constant (-)
C_p	specific heat ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
d_{PCM}	PCM thickness (m)
D	smoothed Delta Dirac function
dT	temperature difference (K)
e	intercells gap (m)
Fo	Fourier number (-)
Gr	Grashof number (-)
g	gravitational constant ($m.s^{-2}$)
H	height (m)
h	convection coefficient ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
k	thermal conductivity ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
L	characteristic length (m)
L_F	latent heat of fusion ($J.kg^{-1}$)
m	mass (kg)
Nu	Nusselt number (-)
P	pressure (Pa)
q	numerical constant (-)
Q	battery heat released (J);
Ra	Rayleigh number (-)
Re	Reynolds number (-)
Ste	Stefan number (-)
t	time (h)
T	temperature (K)

T^* normalized temperature (-)

T_0 initial temperature (K)

T_L left wall temperature (K)

T_{max} maximal temperature (K)

T_m melting temperature (K)

T_R right wall temperature (K)

T_s surface temperature (K)

u speed (m/s)

x vertical position (m)

x^* normalized vertical position (-)

y horizontal position (m)

y^* normalized horizontal position (m)

Greek letters:

α thermal diffusivity ($m^2.s^{-1}$)

β thermal expansion coefficient (K^{-1})

ΔT half range of melting temperatures (K)

μ dynamic viscosity (Pa.s)

ν kinematic viscosity ($m^2.s^{-1}$)

ρ density ($kg.m^{-3}$)

τ dimensionless time (-)

Subscript / Exponent:

air for the air

liquid liquid phase

PCM for the PCM

solid solid phase

1. Introduction

With the aim of reducing the pollution caused by internal combustion vehicles, the number of electric vehicles is now expanding [18]. In order to meet the expectations of people buying electric vehicles, the performance cars and especially of the batteries have to be enhanced. Electrochemical batteries are expensive and do not have enough autonomy nor a long enough lifespan. Moreover, the time needed to recharge a battery is longer than what is needed to fill up at the gas pump. The battery characteristics are: specific energy, specific tension, operating conditions, auto discharge rate, charge time, toxicity and C-rate which is the charge / discharge rate [46]. The capacity of the battery is one of the main characteristics because it is the maximal quantity of electricity that the accumulator can store and supply. It is limited by the conditions of reversibility of the electrochemical phenomenon and is diminished by the consumption of the electrodes or of the electrolyte.

Lithium ion batteries can overheat during charge or discharge when the electrical intensity or the ambient temperatures are too high [20,28]. Inside a battery pack, there can be a non-uniform temperature distribution. This can result in a localized deterioration and will eventually lead to a general deterioration of the entire pack. Therefore, in the case of Li-ion batteries it is important to keep the temperature under a given value and to have a uniform temperature field [15]. The optimal temperature range is between 15 and 35 °C [43]. If the temperature goes under 15 °C, there is a decrease of the battery capacity and performance. If the temperature goes over 35 °C, there will be irreversible reactions which will lead to a decrease of the battery lifespan. Latent heat thermal energy storage (LHTES) through the use of phase change materials (PCMs), represents a promising way to achieve passive thermal management [182]. A PCM is a material able to reversibly store thermal energy both in sensible and latent form and then release it by the reverse process. In fact, when the temperature rises, the PCM absorbs and stores the energy first in sensible form, and then in latent form when it reaches its phase change temperature. When the temperature decreases below the phase change temperature, the PCM will return to the initial phase and will release the energy stored in the process. PCMs could be cheaper and easier to operate than liquid cooling or air cooling. They can ensure a better autonomy and a better lifespan of the battery by ensuring the battery temperature stays in the desired optimal range [150]. Several studies ([150], [161], [160], [163], [17]) have been conducted on the integration of PCMs to ensure the thermal management of Li-ion batteries.

Al-Hallaj and Selman [143] introduced the use of PCM for battery thermal management, showing that it is a promising solution. They placed the PCM all around the cells. PCMs have low thermal conductivity which limits their performance and the dynamics of thermal storage. However the performances of the PCMs can be enhanced in several ways; improving the thermal conductivity of the PCM by adding high conductivity materials such as metal fins, or absorbing the PCM in metal foam, expanded graphite matrices; working on the properties of the foam (density) or the expanded graphite (mass fraction, density); utilizing two PCMs with different melting temperature and latent heat of phase change, in a double or multi-layer PCMs configuration. Khateeb *et al.* [150], Somasundaran *et al*. [157], Li *et al*. [71], Babapoor *et al.* [163], Rao *et al.* [166], Lv. *et al.* [169], Alipanah *et al.* [170] and Jiang *et al.* [171] employed PCM with systems to enhance its conductivity for battery thermal management, adding metal foam, fins or expanded graphite. Ramandi *et al.*[156], Moraga *et al.* [168] and Nasehi *et al*. [173] introduced systems employing several layers of PCMs. Sabbah *et al*. [153], Kizilel *et al*. [154] and Hémery *et al*. [161] compared systems with a PCM and air forced convection. Each time PCMs have proved to be a better thermal management strategy than the

traditional ones. With the use of PCMs, the maximum temperatures are lower and the temperature distribution in the battery is more uniform. One of the key issues raised by those studies is the difficulty to release the thermal energy stored in the PCMs before the next thermal load [152]. A solution to this problem is often the use of hybrid heat sinks incorporating an additional coolant used to discharge the PCM [165]. In this case, PCMs are employed as semi-passive thermal management systems. Compared to active cooling systems PCMs are simpler to operate, more compact and efficient. Therefore, Javani *et al.* [159], Fathabadi [162], Ling *et al*. [165], Rao *et al.* [167] and Wang *et al.* [172] studied the combination of PCM with active cooling (air cooling, heat pipes or liquid cooling). Thermal management by forced air circuit is an easy method to implement as it needs only a fan to make the air circulate. A study of Hassan Fathabadi [162] proposed an active-passive thermal management system combining PCM and air cooling for prismatic cells. The comparisons with the other systems show that this hybrid system permits reducing the battery maximal temperature and the temperature difference inside the battery. Ling *et al.* [165] also worked on the combination of air and PCM for cyclindrical cells. Two systems of thermal management were tested. The first one operated an air circuit only while the second one operated a combination of air and PCM. The PCM surrounded the cells and the air was circulated around the PCM. The PCM used is the RT44HC/EG (Rubitherm 44 high capacity and expanded graphite) composite. It was found that at 1C rate discharge, both systems were efficient to keep uniform temperature and below 45 °C during five cycles. However, the temperature was lower with the hybrid system at the end of the 5 cycles. For the system with only PCM, at 1.5C and 2C discharge rate, the temperature was lower than 45 °C only during the first two cycles. Between two discharges the temperature did not decrease enough to endure another discharge. With the hybrid system, the results were as expected for a minimum air speed of 3 m/s. The conclusion of the study is that a hybrid system combining forced air convection and PCMs is a good compromise between active and passive systems. Both studies only employed one configuration for the combination of air and PCM. The next step could be to optimize this combination modeling different geometries combining PCM and forced air cooling. It is the aim of this study to evaluate different configurations and determine in which extent the system can be improved. Moreover in these studies, the aim is to keep the battery temperature below 50 °C. However, as it was shown by Pesaran [43], a temperature higher than 35 °C already causes degradation reactions. The system developed in the present study permits to keep the battery temperature below 30 °C because the PCM employed has a phase change temperature of 21.5 °C and the system is optimized.

The contributions of this paper are: (i) the development of a thermal management system based on PCM and forced air convection able to keep the battery temperature under 30 °C, (ii) the assessment of different geometries of combination of PCM and forced air convection, (iii) an optimal geometry is selected able to reduce by half the PCM cristallisation time, (iv) the optimal geometry keeps the battery temperature under 30 °C for several cycles.

This paper presents a numerical model to evaluate a hybrid thermal management system. The system is composed of a PCM and forced air circulation. The air cooling is turned on only at the end of the thermal load, when the PCM is fully melted. This way one can benefit from the advantages of both active and passive cooling systems. The main contribution of this paper is the evaluation of different geometries of heat exchange between the battery cell, the PCM and the air in order to improve the performances of the system and to keep the battery below 30 °C for a real thermal load. This approach, up to the author's knowledge, has never been proposed in the specialized literature. The first section of this paper introduces the objectives of this work. The second section details the methodology and the case study chosen. The third section presents the mathematical model and its validation compared to the literature. The fourth section presents and discusses the results.

2. Objectives and methodology

Numerical models representing a prismatic battery cell surrounded by PCM and forced air cooling have been developed. The thermoconvective transfers have been numerically resolved by transient studies using quadratic finite elements.

2.1 Physical model

Several types of Li-ion batteries can be used in electric vehicles, the one considered in this study is a lithium iron phosphate battery. It is a battery composed of prismatic cells. The size of the battery cells considered is: 147.8 mm x 91 mm x 26.8 mm. Its thermal properties are given in Table 23.

Table 23: Battery cell thermal properties

Volumic mass (kg/m^3)	2142.4	
Thermal conductivity (W/(m.K))	k_x	3.2
	k_y	16.8
	k_z	25.8
Specific heat (J/(kg.K))	1246.8	

The thermal load applied to the battery cells represents a WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure) cycle followed by the equivalent discharge associated with 10 min driving on a highway. The WLTP cycle is the common cycle used by electric vehicles constructors. The Figure 38 represents the thermal load. The optimal configuration found in this paper corresponds to the optimal configuration for this thermal load. The total amount of heat generated by this cycle to be extracted is 15 kJ. One cycle lasts 2500 s (41 min 40 s). If there is no thermal management system, the temperature of one cell at the end of the cycle is 40 °C, for an initial temperature of 20 °C.

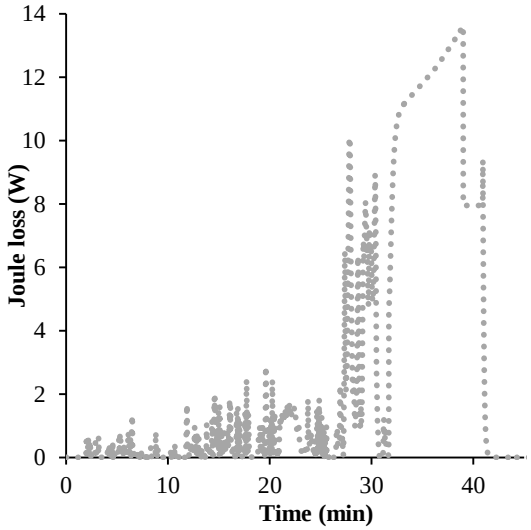


Figure 38: Joule loss for one battery cell.

The PCM considered is a eutectic composed of two fatty acid materials. Its phase change temperature from solid to liquid is 21.5 °C. Its thermal properties are listed in Table 24. This material was chosen as its properties are very well known and its melting temperature corresponds to the functioning

temperature of the system. The battery pack needs to be compact, therefore there is a limited amount of space between the cells to put the PCM. That is why the PCM thickness chosen is 3 mm.

Table 24 : Properties of the PCM considered.

$C_{p,solid}$	1670 J.kg^{-1}.K^{-1}
$C_{p,liquid}$	2100 J.kg^{-1}.K^{-1}
L_F	150,000 J.kg^{-1}
k_{solid}	0.182 W.m^{-1}.K^{-1}
k_{liquid}	0.182 W.m^{-1}.K^{-1}
ρ_{solid}	880 kg.m^{-3}
ρ_{liquid}	960 kg.m^{-3}
T_m	294.65 K

The forced air circulation operates only when the PCM is entirely melted. The air inlet temperature is set at 20 °C. The air inlet velocity is set to 3 m/s, as in reference [165] it is recommended to have an air speed of at least 3 m/s. The air circulates in forced convection all around the PCM. The thermal properties used in the simulation for the air are given in Table 25. Still in the purpose to keep the whole system compact enough, the air gap is fixed at 2 mm for all configurations.

Table 25: Air properties used in the model

Volumic mass (kg/m^3)	1.2
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.025
Specific heat (J/(kg.K))	1000

2.2 Symmetry consideration

A real battery is composed of a large amount of cells, especially electric vehicles batteries. Symmetric conditions are considered in order to simulate a system similar to the real one. The temperature field on both sides of a vertical line situated in the middle of the intercells gap is the same. This way, an adiabatic boundary condition can be applied on that line to avoid simulating all the cells in the stack. A schematic of the system modeled is represented in Figure 39 inside dash lines. This symmetry consideration leads to take into account an adiabatic system and to neglect radiation as each cell is delivers the same amount of heat.

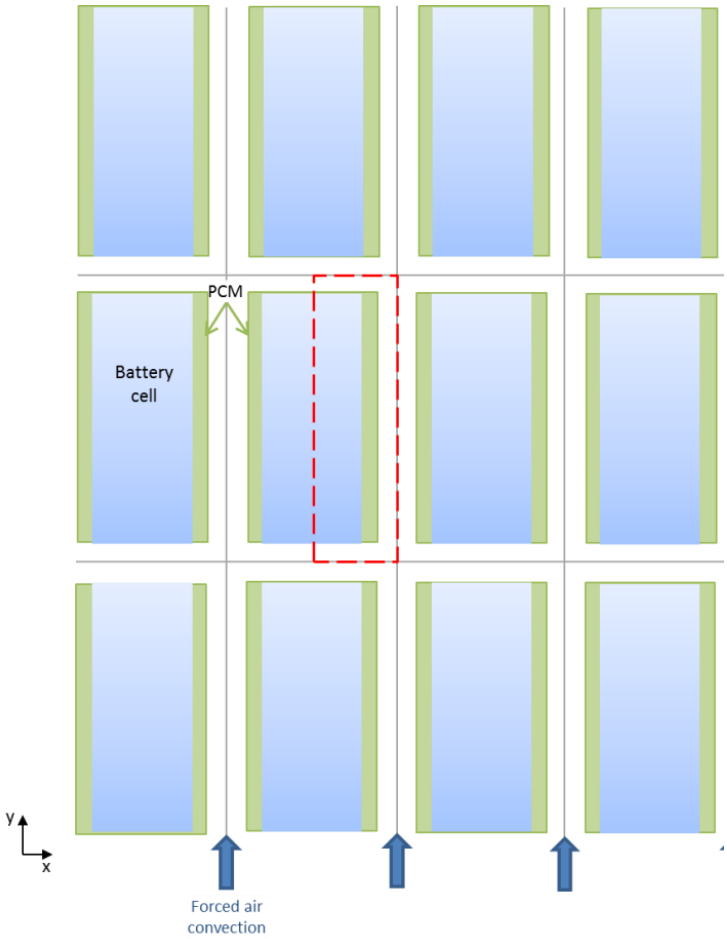


Figure 39: Representation of the system considered.

2.3 Configurations

The aim of this study is to compare different configurations combining PCM and forced air circulation. Different models have been done representing the different configurations. A representation of the different geometries considered is shown on Figure 40. The first configuration is the simplest, with a layer of PCM on the side of the battery cell. This configuration is the basic one when combining air and PCM battery cooling. The PCM layer thickness is 3 mm, its height is the same height than the battery, 91 mm and the air gap thickness is 2 mm. However, this configuration presents a poor contact surface between air and PCM which may be an inconvenient for the PCM regeneration. Moreover, as the PCM thermal conductivity is quite low it may isolate the battery and complicate its thermal management when the PCM is already fully melted. The second, third and fourth geometries use smaller layers of PCM with an air circulation between each sub-layer, this increases the thermal contact between air and the PCM. The details of each configuration are gathered in Table 26. A compromise has to be found between the quantity of PCM used, the gaps for air circulation, the thickness of the PCM. In fact, the quantity of PCM employed will affect the cell temperature and the PCM crystallization time, the PCM volume and mass employed for each configuration is detailed in Table 26. The air gap has an influence on the PCM crystallization time. Moreover, when increasing the PCM thickness its poor thermal conductivity limits the performance of the system. For each configuration there is forced air convection on the side of the PCM after the

solicitation. For each configuration the PCM thickness is set to 3 mm to minimize the thermal management system volume to be more easily introduced in an electric vehicle and the air gap thickness is 2 mm. For each configuration the thermal management system thickness is 5 mm in total. Each slab of PCM is rectangular cross section.

Table 26: Geometry details for each configuration.

Configuration	1	2	3	4	5
PCM geometry type	1 layer	2 layers	4 layers	9 layers	160 cubic units
Thickness (mm) (x – direction)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Height (mm) (y – direction)	91.0	35.0	15.8	5.0	5.5
Length (mm) (z – direction)	147.8	147.8	147.8	147.8	5.5
Air gap between layers or cubes (mm) (y – direction)	-	7.0	5.0	5.0	3.5
Air channel (mm) (x – direction)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PCM volume (m^3)	4.0E-05	3.1E-05	2.8E-05	2.0E-05	1.5E-05
PCM mass (g)	38.7	29.8	27.3	19.2	13.9

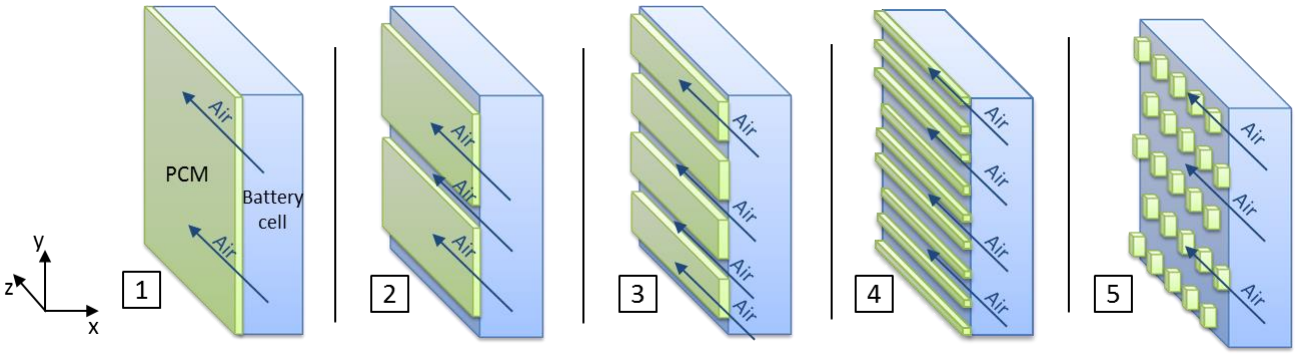


Figure 40: Representation of the configurations tested.

3. Mathematical model

3.1 Numerical method

The model has been developed on COMSOL Multiphysics 5.2. The heat transfers have been solved numerically in dynamic state with P2 quadratic finite elements. A tetraedric mesh was applied to the different geometries. A grid independence test was run on the model. The mesh size increased from 3,761 domain elements to 26,705. The PCM liquid fraction evolution against time for the different mesh sizes was plotted in Figure 41 (a). From 25,000 domain elements the differences obtained with

higher meshes are low. Therefore, the mesh retained has around 25,101 domain elements, with the element maximal size of 0.003 m. An example of this mesh is shown on Figure 41 (b). The model can be divided in two parts: the model of the heat transfer between the battery cell, the PCM and the air and the phase change of the PCM.

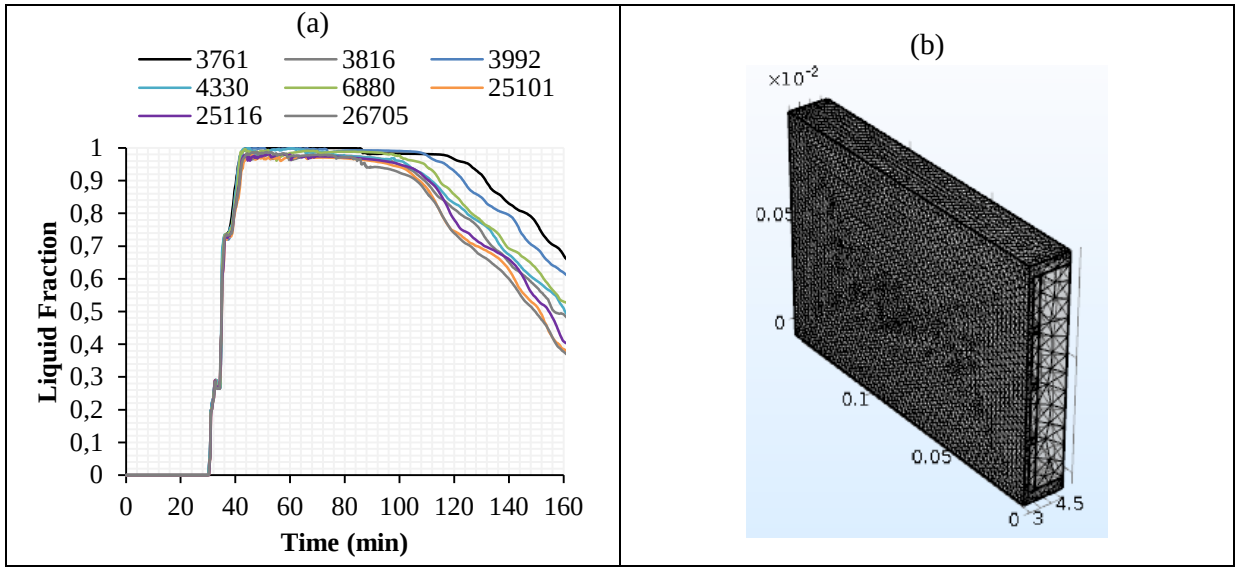


Figure 41: (a) Grid dependence and (b) mesh of configuration 3

3.2 Heat transfer

The conduction and convection heat transfers are considered and the radiative heat transfer between cells is neglected due to the symmetry consideration detailed in section 1.2. The energy equation, continuity equation and momentum equations (for the PCM) are employed (respectively equations (19), (20) and (11)).

$$\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u}.\nabla T\right) = \nabla.(k\nabla T) + Q \tag{19}$$

where ρ is the volumic mass (kg/m^3), *Cp* stands for the specific heat (J/(kg.K)), *T* represents the temperature (K), *t* is the time (s), $\vec{u}$ stands for the velocity field (m/s), *k* represents the thermal conductivity (W/(m.K)), and *Q* is the volumic heat released by the battery (W/m^3).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho\vec{u}) = 0 \tag{20}$$

$$\rho(T)\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}.\vec{\nabla}.\vec{u}\right) = -\nabla P + \mu(T).\nabla^2\vec{u} - \rho_l(1-\beta(T-T_m))\vec{g} - \frac{C(1-B_1(T))^2}{(B_1(T)^3+q)}.\vec{u} \tag{21}$$

where *P* is the pressure (Pa), *g* stands for the acceleration (m/s²), T_0 represents the initial temperature (K), $\mu(T)$ is the PCM dynamic viscosity (Pa.s), $\rho(T)$ is the volumic mass of the PCM depending upon the temperature (kg/m^3), *C* represents a numerical constant which depends upon the nature of the material, the value taken here is 10^5 kg/(m^3.s), $B_1(T)$ is a smoothed liquid fraction function depending

upon temperature (-), and *q* represents a numerical constant to avoid divisions by zero, its value is 10^{-3} (-).

The forced air convection is defined by the equation of heat diffusion by convection (equation (5)). It is applied on the external boundary of the PCM.

$$\varphi_{cv} = h(T_s - T) \tag{22}$$

where *h* is the convection coefficient (W/(m².K)), T_s is the surface temperature (K).

The convection is localized on the boundaries in contact with the air. The Reynolds and the Grashof numbers were calculated in the air (equations (23) and (24)). Natural convection in air can be neglected as Gr/Re² = 0.11 <1 when the air flow starts, at 2500 s.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_{air} u d}{\mu_{air}} \tag{23}$$

where ρ_{air} is the air volumic mass (kg/m^3), *u* represents the air velocity (m/s), *d* stands for the characteristic distance (m), and μ_{air} is the air dynamic viscosity (Pa.s).

$$\mathrm{Gr} = \frac{g \beta_{air} dT L^3 {\rho_{air}}^2}{{\mu_{air}}^2} \tag{24}$$

where β_{air} is the thermal expansion coefficient of air (K^{-1}), and *dT* (K) is the temperature difference between air inlet temperature (20°C) and the PCM mean surface temperature during simulation. The PCM mean surface temperature is approximated as the PCM melting temperature.

The convection coefficient, *h*, is taken equal at 5 W/(m².K) at first, until the end of the solicitation to represent natural convection. It is a common value for natural convection in batteries taken by battery constructors. Then at *t* = 2500 s its value is changed to represent the forced air convection for an air speed of 3 m/s. To have the value of the convection coefficient, the Reynolds number (equation (23)) and the Prandtl number (equation (25)) are calculated to find the value of the Nusselt number (equation (26)). Then the convection coefficient is calculated with equation (27), where *d* is the characteristic distance (equation (28)). The *h* values obtained for all configurations are very similar, they are comprised between 33 W/(m².K) and 37 W/(m².K).

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu Cp}{\lambda} \tag{25}$$

$$\mathrm{Nu} = 0,023\,\mathrm{Re}^{0,8}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \tag{26}$$

$$h = \frac{\lambda Nu}{d} \tag{27}$$

$$d = 2\frac{e \times H}{e + H} \tag{28}$$

The boundaries are adiabatic due to symmetry consideration detailed in subsection 1.2 except at the inlet/outlet of air. The initial temperature for all domains is set to 20 °C.

The PCM volume variation during the phase change is neglected. During the fusion, the PCM volume undergoes an 8% increase as its volumic mass decreases. Therefore, neglecting the volume variation

may lead to a corresponding numerical "loss of mass" in the system, and the calculated total energy stored may be underestimated. However, this phenomenon may happen only during the sensible heat storage in the solid and liquid phases. It can be neglected as the latent storage is preponderant in our study. Indeed, the mean Stefan number/ the ratio of total sensible heat accumulated in the PCM to the latent accumulation, was of the order of 0.2 for all simulated cases.

3.3 Modeling phase change

During the PCM phase change, its thermo-physical properties evolve. The phase change model has been successfully compared to experimental data as described in Biwolé *et al.* [72] and Biwolé *et al.*[183]. The density, thermal conductivity and specific heat of the PCM will vary according to the phase of the PCM. The phase change will occur on a temperature range, as it is not immediate, corresponding to 2 x ΔT (in this study ΔT = 1 K). A function, B_0, is defined representing the liquid fraction of the PCM (equation (29)). This function is equal to zero when the temperature is lower than the phase change temperature minus ΔT. Here the PCM is in solid form. B_0 is equal to one when the temperature is higher than the phase change temperature plus ΔT *i.e.* when the PCM is in liquid form. A perfect contact is considered between the PCM and the battery cell.

$$B_0(T) = \begin{cases} 0, & T < (T_m - \Delta T) \\ \dfrac{T - T_m + \Delta T}{2\Delta T}, & (T_m - \Delta T) \le T \le (T_m + \Delta T) \\ 1, & T > (T_m + \Delta T) \end{cases} \quad (29)$$

where T_m represents the PCM melting temperature (K) and 2 x ΔT is the temperature range where the phase change occurs (K).

The function B_0 is approximated by a second order differential equation B_1 to ensure the second order differentiability. B_1 is employed to represent the variation of the PCM density and thermal conductivity as a function of temperature as shown on equations (30) and (31).

$$\rho(T) = \rho_{solid} + (\rho_{liquid} - \rho_{solid}) \times B_1(T) \quad (30)$$

$$k(T) = k_{solid} + (k_{liquid} - k_{solid}) \times B_1(T) \quad (31)$$

where ρ_{solid} is the PCM volumic mass in his solid form (kg/m^3), ρ_{liquid} represents the PCM volumic mass in his liquid form (kg/m^3), $k(T)$ stands for the thermal conductivity of the PCM at a given temperature (W/(m.K)), k_{solid} is the PCM thermal conductivity in his solid form (W/(m.K)), and k_{liquid} represents the PCM thermal conductivity in his liquid form (W/(m.K)).

A function D is defined for the expression of the specific heat of the PCM. D is a smoothed Delta Dirac function which permits to equally distribute the latent heat around the melting point (equation (32)).

$$D(T) = \begin{cases} 0, & T < (T_m - \Delta T), \quad T > (T_m + \Delta T) \\ \exp\left(\frac{-(T-T_m)^2}{(\Delta T/2)^2}\right) & \\ \frac{}{\sqrt{\pi(\Delta T/2)^2}}, & (T_m - \Delta T) \le T \le (T_m + \Delta T) \end{cases} \quad (32)$$

The specific heat is defined with the functions B_1 and D (equation (33)).

$$C_p(T) = C_{p\,solid} + (C_{p\,liquid} - C_{p\,solid}) \times B_1(T) + L_F \times D(T) \quad (33)$$

where $Cp(T)$ is the PCM volumic mass at a given temperature T (J/(kg.K)), Cp_{solid} represents the PCM volumic mass in his solid form (J/(kg.K)), Cp_{liquid} stands for the PCM volumic mass in his liquid form (J/(kg.K)), and L_F is the PCM latent heat of fusion (J/kg).

The volumic mass is defined with the function B_1 and the constants C and q (equation (34)).

$$\mu(T) = \mu \times \left(1 + \frac{C(1 - B_1(T))^2}{(B_1(T))^3 + q}\right) \quad (34)$$

3.4 Model validation

The phase change model has been successfully compared to experimental data as described in Biwole *et al.* [72] and Biwole et *al.*[183] The actual model has also been compared to the numerical models published by Bertrand *et al.* [184]. They simulated a 2D square cavity, of dimensions $H = L = 0.1$ m, filled with octadecane. The properties of octadecane are in Table 27.

Table 27: Properties of octadecane.

$C_{p,\text{solid}} = C_{p,\text{liquid}}$	1250 J.kg^{-1}.K^{-1}
L_F	125,000 J.kg^{-1}
$k_\text{solid} = k_\text{liquid}$	0.2 W.m^{-1}.K^{-1}
$\rho_\text{solid} = \rho_\text{liquid}$	800 kg.m^{-3}
v	10^{-5} m².s^{-1}
β	0.002 K^{-1}
T_m	303.15 K

The initial temperature is set to $T_0 = 303.15$ K. The temperature of the right wall is fixed to $T_0 = 303.15$ K and the temperature of the left wall is fixed at $T_1 = 313.15$ K. The elements of comparison are the average Nusselt number (calculated as in equation (35) and (36)) at the hot wall, the liquid fraction of the PCM after 5000 s of simulation and the position of the melting front after 5000 s. The results are represented in function of a dimensionless time τ (equation (37)).

$$\mathrm{Nu} = \int_0^1 \frac{\partial T^*}{\partial x^*} dy^* \tag{35}$$

$$T^* = \frac{(T - T_R)}{(T_L - T_R)} \quad , \quad x^* = \frac{x}{H} \quad , \quad y^* = \frac{y}{H} \tag{36}$$

where Nu is the Nusselt number (-), T_R represents the right wall temperature (K), T_L stands for the left wall temperature (K), T^* is a normalized temperature (-), x represents the vertical position (m), x^* stands for the vertical position normalized by the length of the square (-), y is the horizontal position (m), and y^* represents the horizontal position normalized by the height of the square (-).

$$\tau = \mathrm{Fo.Ste} = \frac{\alpha \mathrm{Ste}}{H^2} t \tag{37}$$

where τ is a dimensionless time (-), Fo represents the Fourier number (-), Ste stands for the Stefan number (-), α is the thermal diffusivity ($m^2.s^{-1}$), and H is the height of the square (m).

The Nusselt number of the correlation used in Figure 42 (a) is calculated with equations (38) and (39).

$$\mathrm{Nu} = \frac{1}{\sqrt{2\tau}} + \frac{0.35\mathrm{Ra}^{1/4} - \frac{1}{\sqrt{2\tau}}}{\sqrt{1 + \frac{1}{(0.0175\mathrm{Ra}^{3/4}\tau^{3/2})^2}}} \tag{38}$$

where Ra is the Rayleigh number (-).

$$\mathrm{Ra} = \frac{g\beta(T_L - T_R)H^3}{\nu\alpha} \tag{39}$$

where β is the thermal expansion coefficient (K^{-1}), and ν stands for the kinematic viscosity ($m^2.s^{-1}$).

The Figure 42 (a), the Figure 42 (b) and the Figure 42 (c) show that the results obtained with the current simulation are in good agreement with the results of the other models. The value of the average Nusselt is lower with the current model. However the liquid fraction and the position of the melting front correspond quite well to the other models.

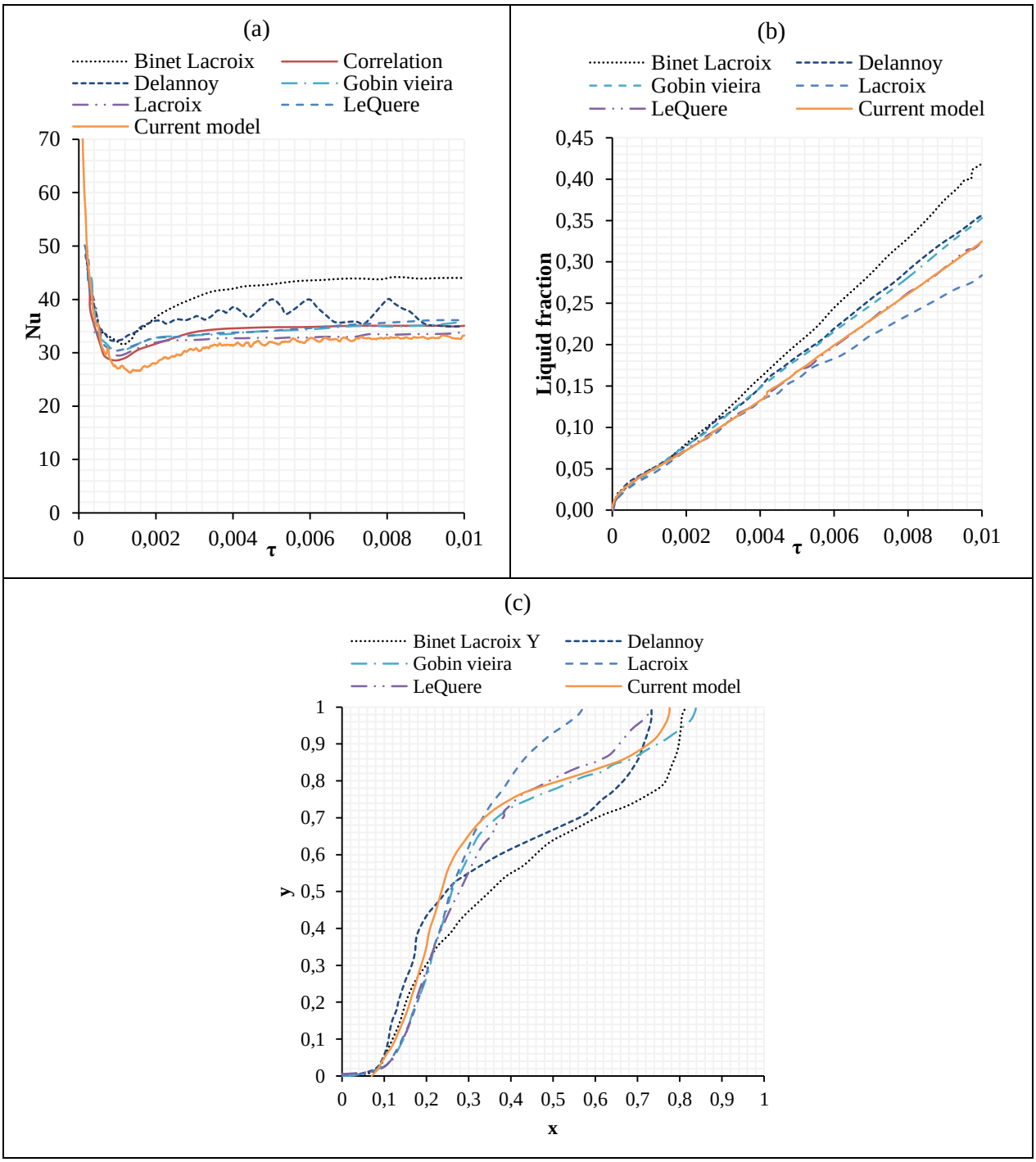


Figure 42: (a) Nusselt number, (b) liquid fraction, and (c) position of the melting front.

Agreement between the correlation and simulated values for the Nusselt number was assessed using the root mean square error (*RMSE*) and the percentage root mean square error (*PRMSE*) respectively defined in equations (64) and (65) respectively.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(s_i - c_i)^2} \tag{40}$$

$$PRMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{s_i - c_i}{c_i}\right)^2} \tag{41}$$

where s_i and c_i respectively stand for the simulated and correlation values and n is the number of observations. The values found shown on Table 53.

Table 28: Estimated error between the correlation and the model results.

RMSE	*PRSME*
2.1	6.7%

The error between the correlation and the model is 6.7% for the Nusselt number, therefore it shows a good agreement and permits to validate the model.

4. Results and discussion

4.1 Configuration comparison

The simulations have been executed, for each configuration, for a length of time of 3 hours. The equations presented in Section 3 are solved simultaneously. The results obtained are the temperature of the PCM and the battery cell, from which the PCM liquid fraction B_1 is obtained. The room temperature is set to 20 °C, as the air inlet temperature, and the air flow is turned on at 2500 s and its speed is set to 3 m/s. The performance criteria for each configuration are the battery cell maximal temperature reached during the simulation and the time for PCM crystallization. The evolution of the PCM liquid fraction and the cell average temperature for each configuration are shown on Figure 43. The average temperature is taken on the entire cell volume as there is no significant temperature difference within the cell.

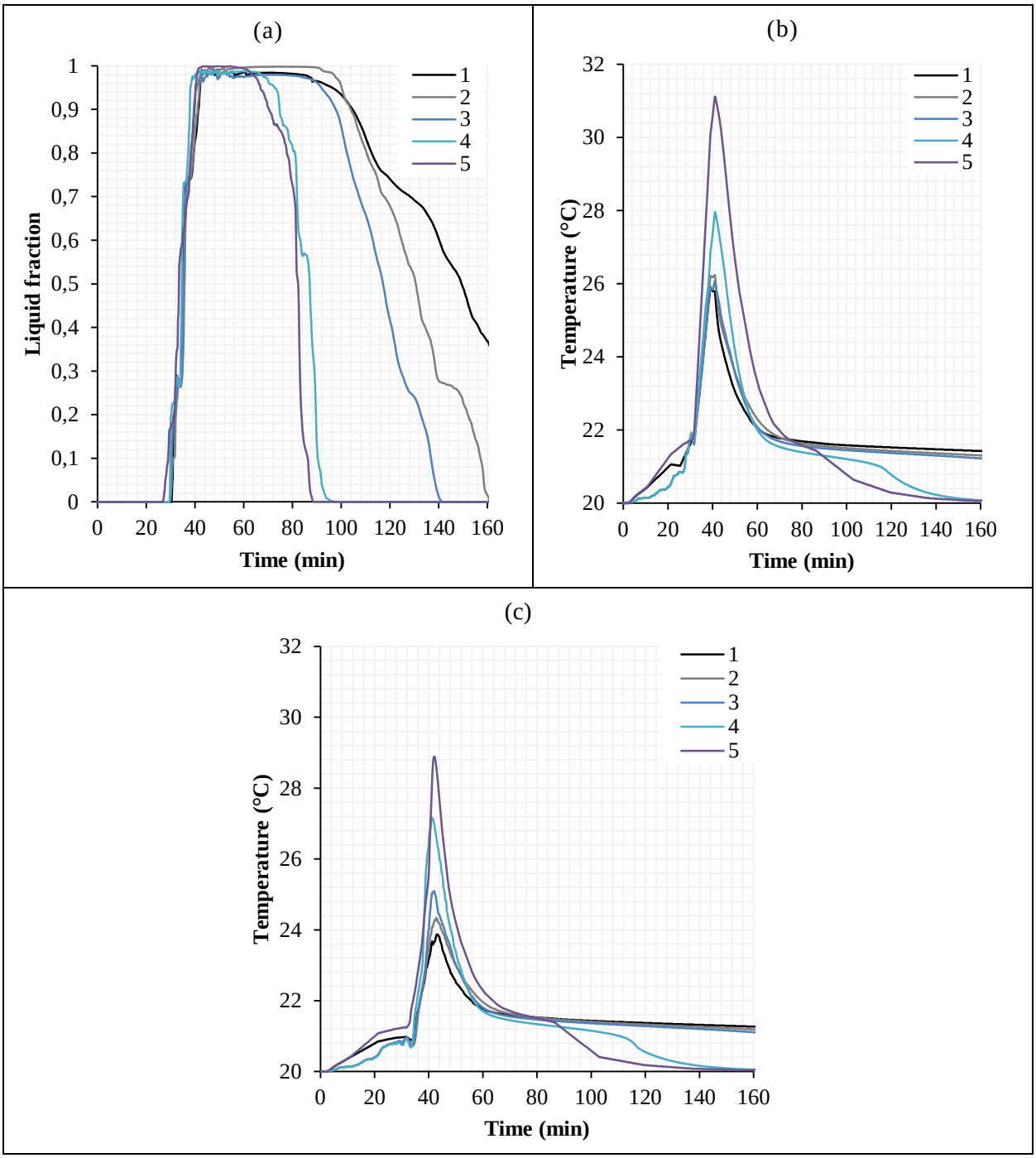


Figure 43: PCM liquid fraction and average cell temperature as a function of time.

The first period corresponds to the effect of the solicitation on the system. The second period corresponds to the moment when the solicitation stops and the air flow starts. The PCM melting is very fast and takes less than a half hour. The cell temperature increase is as fast as the PCM melting. The irregularities during the first period are due to the solicitation and to the increases/decreases of the heat flow. The second period, the crystallization time, is slower compared to the fusion, a similar result was observed by Kant *et al.* [185]. During the second period, for the PCM crystallization, the time depends a lot on the quantity of PCM, while the fusion time was quite the same for all

configurations. It also depends on the maximal temperature reached during the first period. In the first configuration the PCM crystallization cannot begin as soon as the air flow starts. In fact, on the cell temperature one can see the temperature decreases immediately but only to reach the PCM phase change temperature and then stays steady. The air contact surface is probably too poor to have enough energy for the phase change is this time limitation. On the other hand, for the configurations 4 and 5 one can see that PCM could crystallize entirely, which corresponds, on the cell temperature, to the inflection points after 80 min. The parameters for each configuration are detailed in Table 29 . The cell maximal temperature varies from 25.9 °C to 31.1 °C. As the air inlet temperature is quite high (20 °C), the time for the PCM crystallization varies from 46.8 min to more than 120 min. The results show that the quantity of PCM is the factor that commands the cell maximal temperature reached and the time for the PCM to crystallize. In fact, if there is more PCM, the maximum temperature of the battery cell will be lower but the time to crystallize the PCM will be longer. The purpose of the study is to find the configuration which will permit to have a maximal decrease of the cell temperature and a short time for crystallization. As the results strongly depend on the PCM mass, they have been considered in function of the PCM mass in Table 29. As the maximal temperature without PCM is 40 °C, the maximal temperature decrease has been evaluated per gram of PCM for each configuration. The time for crystallization has also been evaluated according to the PCM mass.

Table 29: PCM volume, mass and time for crystallization and cell maximal temperature for each configuration.

Configuration	1	2	3	4	5
PCM volume (m^3)	4.0E-05	3.1E-05	2.8E-05	2.0E-05	1.5E-05
PCM mass (g)	38.7	29.8	27.3	19.2	13.9
Maximal cell temperature (°C)	25.9	26.2	26.1	27.9	31.1
Maximal cell temperature decrease (°C)	14.1	13.8	13.9	12.1	8.9
Maximal temperature decrease per gram of PCM (°C/g)	0.36	0.46	0.51	0.63	0.64
Time for crystallization (min)	>120	119.3	99.8	55.3	46.8
Time for crystallization per mass of PCM (min/g)	-	4.1	3.7	2.9	3.4

Compared to the basic configuration, the 1, the other configurations permit to increase the PCM and the air flow performances as the maximal cell temperature decrease per gram of PCM is higher, and the time for the PCM crystallization is lower. The best configuration stands between configuration 3 and 4. They offer a good compromise between the cell maximal temperature and the time for PCM to crystallize. It is the most suitable configuration among the ones analyzed in this study and for the heat flow considered, for another solicitation the optimal configuration could change.

Those configurations can be modified in several ways. The cell spacing can be increased in order to increase the PCM quantity without reducing the air channel. The height of the PCM slabs and the spacing between slabs can also be increased or decreased.

4.2 Parametric study

This step focuses on configurations 3 and 4. The parameters that could vary from those configurations are the cells spacing which will modify the PCM thickness, the PCM slabs spacing, which could increase or decrease the air gap between the slabs, and the number of slabs, which could increase the air/PCM contact surface. There is an optimal PCM thickness for the material considered in this paper, depending on the PCM physical properties as its thermal conductivity. In fact, increasing the PCM thickness will decrease the cell temperature until a certain thickness where the cell temperature will stay the same, as the PCM added will be useless because of its poor thermal conductivity [186]. The air gap can be decreased to increase the PCM quantity, but if it is too small and the quantity of PCM in each slabs too important the air forced convection won't be able to make the PCM crystallize. Then the number of slabs will modify the quantity of PCM.

4.2.1 PCM thickness

PCM thickness design is important for the PCM regeneration. It has to be large enough to allow forced air circulation between cells, and small enough to reduce to the total volume of the battery stack, in order to fit in the vehicle. Different thickness values, 2 mm, 3 mm and 4 mm, were simulated. The modification of the PCM thickness led to the modification of the PCM quantity. The simulations for those three values were done for both configurations 3 and 4. The results in terms of cell maximal temperature and PCM crystallization time are shown in Table 30.

Table 30: Maximal cell temperature and PCM crystallization time depending on the PCM thicknesses.

Configuration	**3**		
PCM thickness (mm)	2.0	3.0	4.0
PCM mass (g)	18.1	27.3	36.3
Cell maximal temperature (°C)	29.1	26.1	26.0
Maximal temperature decrease per gram of PCM (°C/g)	0.60	0.51	0.34
Time for PCM crystallization (min)	101.0	99.8	> 120
Time for crystallization per mass of PCM (min/g)	5.6	3.7	-
Configuration	**4**		
PCM thickness (mm)	2.0	3.0	4.0
PCM mass (g)	12.8	19.2	25.5
Cell maximal temperature (°C)	31.6	27.9	26.1
Maximal temperature decrease per gram of PCM (°C/g)	0.66	0.63	0.55
Time for PCM crystallization (min)	55.0	55.3	66.3
Time for crystallization per mass of PCM (min/g)	5.1	2.9	2.6

The cell maximal temperature decreases when the PCM thickness is increased, as there is more PCM, between 2 mm and 3 mm. Then, the same maximal temperature is obtained for PCM thickness of

3 mm and 4 mm. It is probably due to the low PCM thermal conductivity which limits the PCM performance. Conversely, the time needed for the PCM crystallization is quite the same for PCM thicknesses of 2.0 mm and 3.0 mm and increases for 4.0 mm. Therefore, the PCM thickness of 3.0 mm is chosen for the rest of the paper.

4.2.2 PCM slabs spacing

The vertical spacing between PCM slabs was varied from 2 mm to 5 mm. When decreasing the air gap, the PCM quantity had to be increased. Therefore, the amount of PCM was increased accordingly. For a slab spacing of 4 mm and less, the PCM could not be crystallized entirely in less than 120 min. Thus, a slab spacing of 5 mm is kept for the rest of the study as it permits to crystallize the PCM in less than 2 hours.

4.2.3 Number of PCM slabs

In this section the number of PCM slabs varies, which induces a variation of the dimension of the slabs and of the quantity of the PCM, the PCM mass according to the number of slabs is presented in Table 31. Increasing the number of slabs permits to increase the contact area between the PCM and the air. The number of slabs varies from 4 slabs (as in configuration 3) to 9 slabs (as in configuration 4). In this case, the quantity of PCM varies slightly with the number of slabs.

Table 31: PCM mass depending on the number of slabs.

Number of slabs	4	5	6	7	8	9
PCM mass (g)	27.3	25.5	28.1	26.8	22.4	19.2

In Figure 44 are represented the results for the variation of the number of tubes. On the figure are slopes changes in the crystallization time curve before 7 slabs. Therefore, seven tubes represent a good compromise for the two criteria fixed. The crystallization time is around 70 min and the cell maximal temperature is around 27 °C.

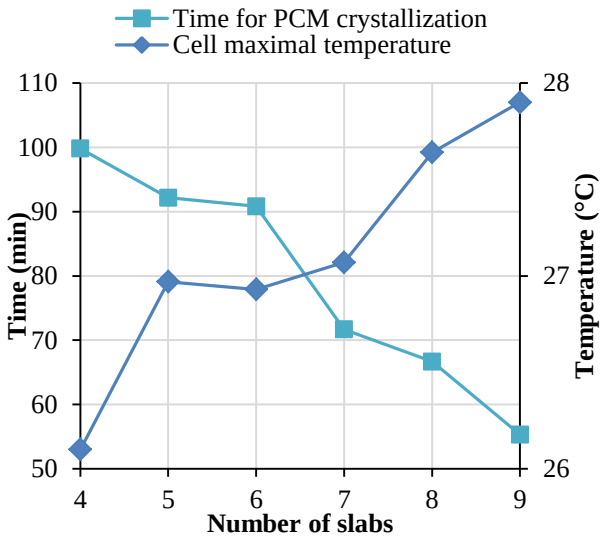


Figure 44: Number of slabs variation.

In conclusion of this parametric study, the configuration retained has 7 slabs, a PCM thickness of 3.0 mm and a slab spacing of 5 mm for the solicitation considered. This configuration has been tested only for one cycle. However, in a real application it would be used for several cycles. The next section focuses on the simulation of this configuration for several cycles.

4.3 Optimized configuration tested on several cycles

The configuration retained was tested on five WLTP thermal load cycles, applied to the battery cell every 70 min, 75 min and 80 min for solicitation 1, solicitation 2 and solicitation 3 respectively. Figure 45 represents the cell temperature and the PCM liquid fraction for each solicitation.

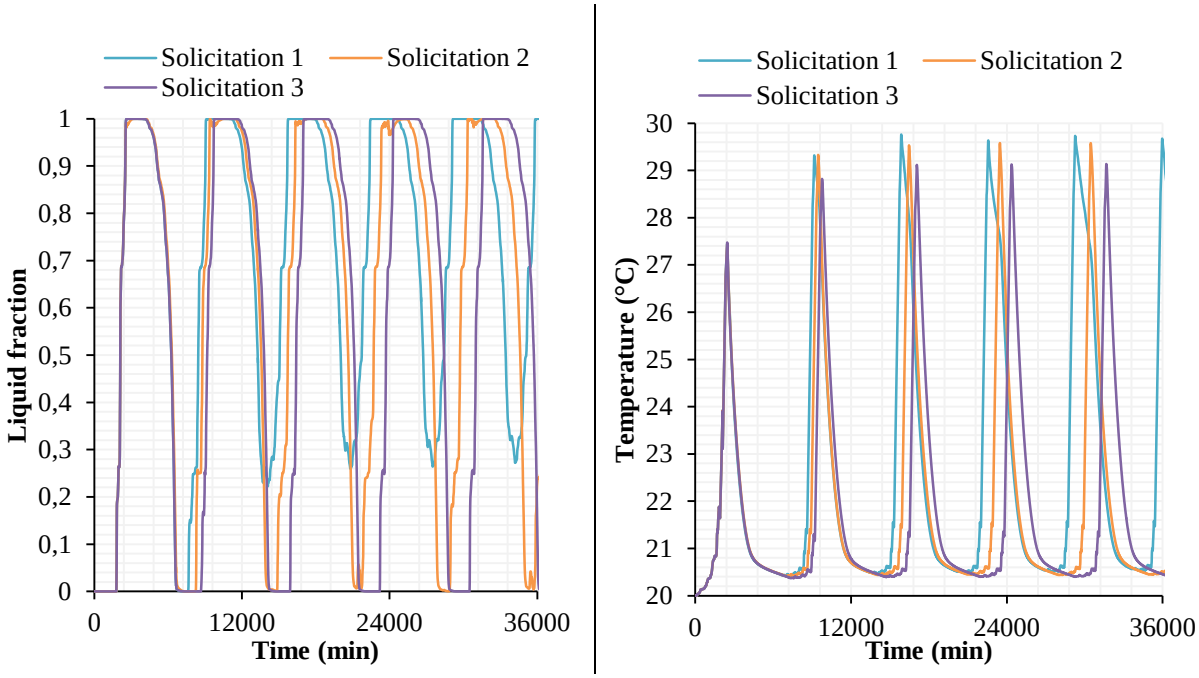


Figure 45: Simulation on 4 cycles.

According to the results obtained in Section 4.2.3, 70 min are necessary to crystallize the PCM. However, according to the simulation results, even if the PCM could crystallize completely, the temperature of the system does not have the time to decrease enough between two thermal loads. Therefore the temperature gets higher during the second cycle, around 29 °C, and the PCM could not crystallize completely. Then the temperature gets higher and higher for the following cycles and the quantity of crystallized PCM decreases. For the solicitation 2, the time for crystallization is longer, 5 minutes longer. The same trend is noticed than for the solicitation 1, the temperature cannot decrease enough between two cycles and the temperature peak reaches 29 °C at the second cycle, then keep increasing for the next thermal loads. For solicitation 3, there is also a temperature increase between the first and the second cycle, and then the maximal temperature stabilizes.
For this configuration, to ensure a performant thermal management on several cycles, a pause of 80 min is necessary between each cycle. As the cycle is 41 minutes long, it is feasible for a daily working use.

5. Conclusion and outlook

The aim of this study is to find the best geometrical configuration for a battery thermal management system combining PCM and air. Some issues are raised by this objective. In fact with the different geometries different quantities of PCM are employed for a same thickness. The performance of the system depends strongly on the PCM mass. When considering a same PCM mass, the PCM cavities have different thicknesses and the low thermal conductivity of the PCM limits the performances of the geometries with too important thicknesses. Therefore in this study a same thickness is considered and the results are evaluated considering the PCM mass.

To validate the model employed it was compared to several models of PCM phase change. The simulated system was composed of a battery cell and a thermal management system with PCM and air forced convection. The thermal load applied to the cell corresponds to a WLTP cycle followed by the equivalent load for 10 min drive on the highway.

Different geometries have been tested. The most promising ones were the one with PCM slabs permitting to obtain maximal cell temperature decreases up to 14 °C and a PCM regeneration time comprised between 3 and 4 min/g of PCM. Then a parametric study was done to choose only one configuration. Several configurations were tested were the PCM thickness, the air gap between slabs, and the number of slabs was modified. An optimal configuration is chosen for the solicitation considered with 7 slabs, 5 mm spacing between slabs and a cell spacing of 3 mm.

Then the optimal configuration was tested on several cycles. When the time between two cycles was equal to the time necessary for PCM crystallization, it was noticed that the temperature of the system could not decrease enough between two cycles. Therefore, the system needs more time to be able to sustain several cycles. When considering a pause of 10 minutes longer between two cycles, it was noticed that the temperature peak is slightly higher for the second cycles then stabilizes. For the optimal configuration obtained here, the time between two cycles has to be 80 min. To decrease this regeneration time one could increase the air velocity, decrease the air inlet temperature or adding metal fins in the air gaps. The thermal conductivity of the PCM could be also enhanced to accelerate the crystallization.

This study shows that when using PCM for battery thermal management systems, results can be quite different according to the various geometries for PCM arrangement used. Changing the geometry of the system could significantly decrease the time for the PCM regeneration of half when compared to the basic geometry. Other configurations could be analyzed that have not been explored in this study. Further studies will be conducted on the enhancement of the performances of the configurations seen here. In fact, the PCM thermal properties can be improved. The thermal conductivity of the PCM can be enhanced with metal fins, metallic foam, nanoparticles or expanded graphite. This could decrease the PCM crystallization time and the maximal cell temperature. Those methods for enhancing the thermal conductivity have to be evaluated and tested with this PCM. The air flow can also be optimized. The air conductivity can be enhanced to accelerate the PCM regeneration with fins. The air inlet temperature can be decreased or the air velocity increased. Finally, an experimental validation will be conducted to confirm the results obtained.

II.4 Résultats complémentaires

Dans cette partie les modèles sont réalisés en 3D et la convection naturelle dans le MCP est négligée.

1. Etude sur les configurations de l'article avec la même masse de MCP

Dans cette partie les mêmes configurations que celles présentées dans l'article sont gardées. Cependant, dans cette étude, la même quantité de MCP est gardée pour chaque configuration (environ 39 g), les dimensions de chaque configuration sont détaillées en Table 32. Cela aura pour effet de modifier fortement l'épaisseur du MCP. De plus, la convection naturelle dans le MCP est négligée. Les configurations sont rappelées en Figure 46. Les simulations sont effectuées en deux parties. Une première modélisation dure environ 42 min et représente la période où la sollicitation de référence est appliquée au système et le débit d'air est nul. Les résultats sont présentés en Figure 47. La seconde correspond à la période où le débit d'air débute et la sollicitation est nulle. Les résultats sont présentés en Figure 48. La température initiale pour la première période est de 20 °C tandis que celle de la seconde période est de 30 °C.

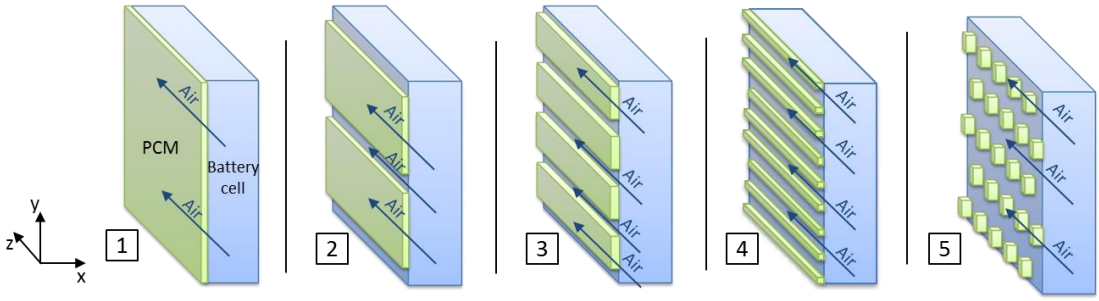


Figure 46: Configurations étudiées

Table 32 : Dimensions pour chaque configuration.

Configuration	1	2	3	4	5
PCM geometry type	1 layer	2 layers	4 layers	9 layers	160 cubic units
Thickness (mm) (x – direction)	3.0	3.9	4.3	6.0	8.3
Height (mm) (y – direction)	91.0	35.0	15.8	5.0	5.5
Length (mm) (z – direction)	147.8	147.8	147.8	147.8	5.5
Air gap between layers or cubes (mm) (y – direction)	-	7.0	5.0	5.0	3.5
Air channel (mm) (x – direction)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PCM volume (m^3)	4.0E-05	4.0E-05	4.0E-05	4.0E-05	4.0E-05
PCM mass (g)	38.7	38.7	38.7	38.7	38.7

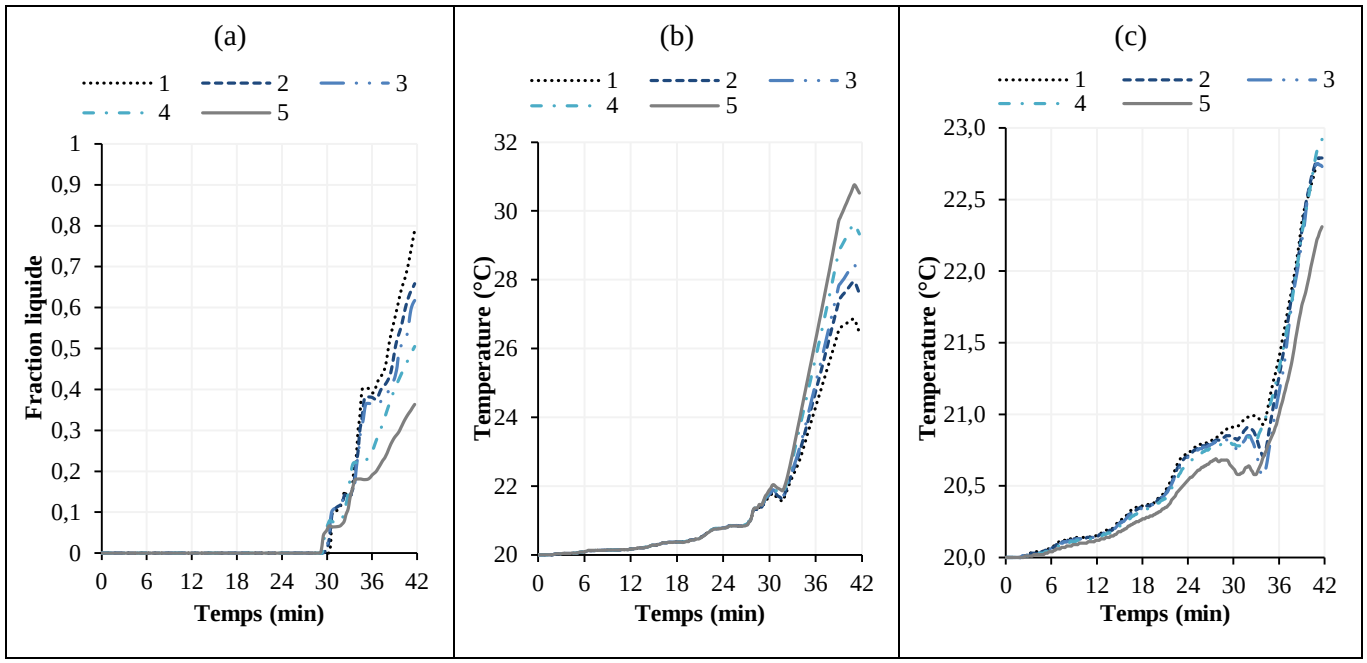


Figure 47 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes configurations avec la même masse de MCP pendant la période de dissipation de la cellule.

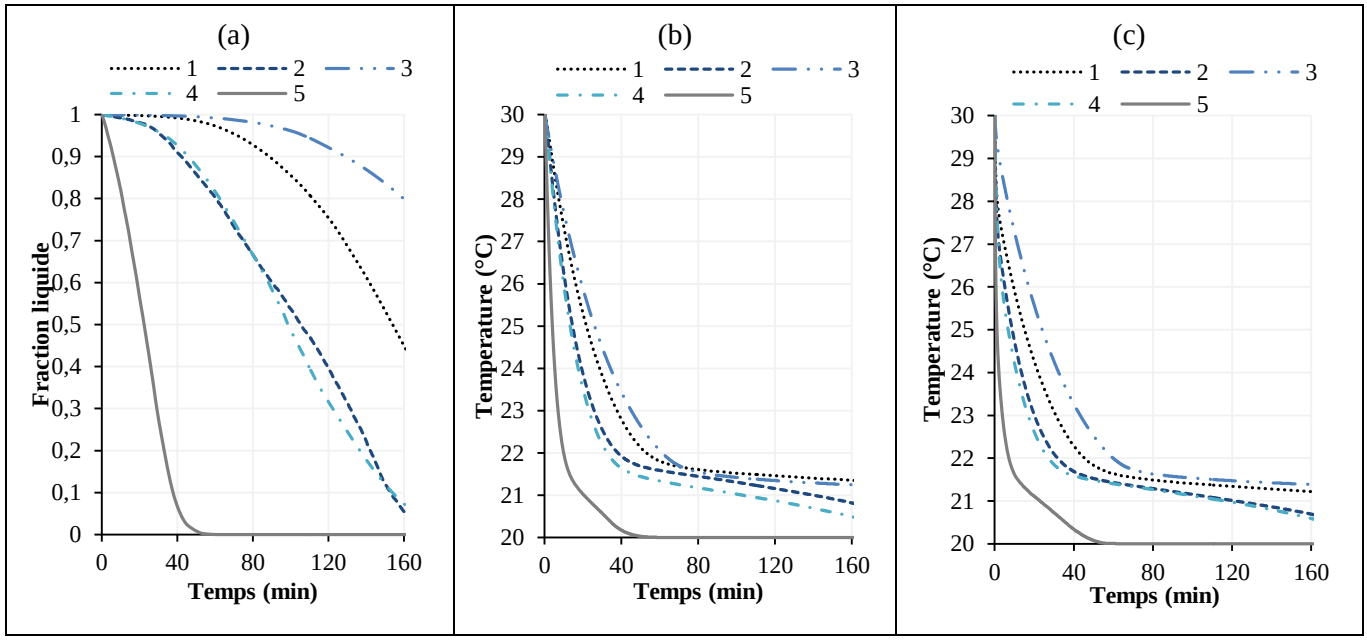


Figure 48 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes configurations avec la même masse de MCP pendant la période de refroidissement du MCP.

Les résultats dépendent fortement de l'épaisseur du MCP. En effet, de la configuration 1 à la 5, l'épaisseur augmente pour pouvoir assurer une même masse de MCP à chaque fois. Ainsi, avec des épaisseurs de MCP plus faibles, la température de la cellule est plus basse. En ce qui concerne la régénération du MCP, le fait d'augmenter les surfaces d'échanges MCP/air diminue le temps de

cristallisation du MCP. Ainsi, la configuration à blocs permet d'avoir un temps de cristallisation plus faible, malgré l'épaisseur de MCP plus élevée.

2. Autres configurations

2.1 Gaufrettes

D'autres configurations pourraient être imaginées pour combiner le MCP et l'air. En particulier, des configurations faisant intervenir des géométries d'échanges plus arrondies, pour augmenter la surface d'échange, comme avec la présence de gaufrettes. Dans la partie suivante deux configurations faisant intervenir des gaufrettes sont étudiées, elles sont représentées en Figure 49.

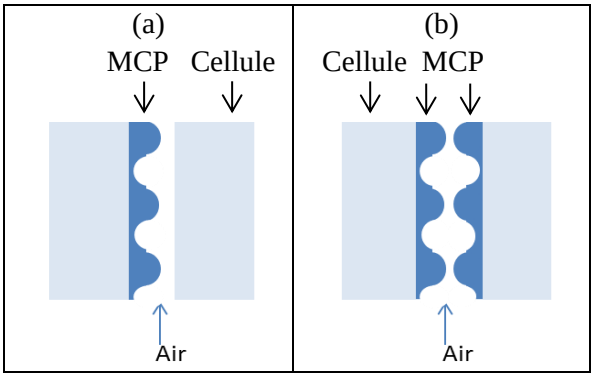


Figure 49 : Géométrie de refroidissement avec des gaufrettes.

La quantité de MCP dans chaque configuration est alors calculée. La Table 33 récapitule les performances des deux configurations. La température de la cellule atteint des valeurs assez élevées, 31,8 °C pour le cas (a) et 32,6 °C pour le (b). De plus les temps de cristallisation sont très importants (> 250 min). Ces configurations semblaient intéressantes, cependant, les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants.

Table 33 : Quantités de MCP dans les deux configurations et performances (température maximale de la cellule et temps de cristallisation du MCP).

Configuration	(a)	(b)
V_{MCP} (m^3)	$1{,}3.10^{-5}$	$2{,}7.10^{-5}$
m_{MCP} (g)	11,8	23,7
$T_{max\ cellule}$ (°C)	31,8	32,6
$t_{cristallisation}$ (min)	250	> 300

2.2 Plots : influence du nombre et/ou de la disposition des plots

Les plots de MCP pourraient être une bonne configuration car ils permettent d'avoir une surface d'échange avec l'air plus importante. Dans les configurations précédentes, une seule configuration de plots est étudiée cependant le fait d'avoir des plots offre de nombreuses possibilités de configurations. Ainsi, une étude sur l'influence des paramètres tels que la disposition des plots de MCP et la quantité de plots de MCP est menée. Les différentes configurations étudiées sont représentées sur la figure ci-après (Figure 50). Les résultats sont présentés en Table 34.

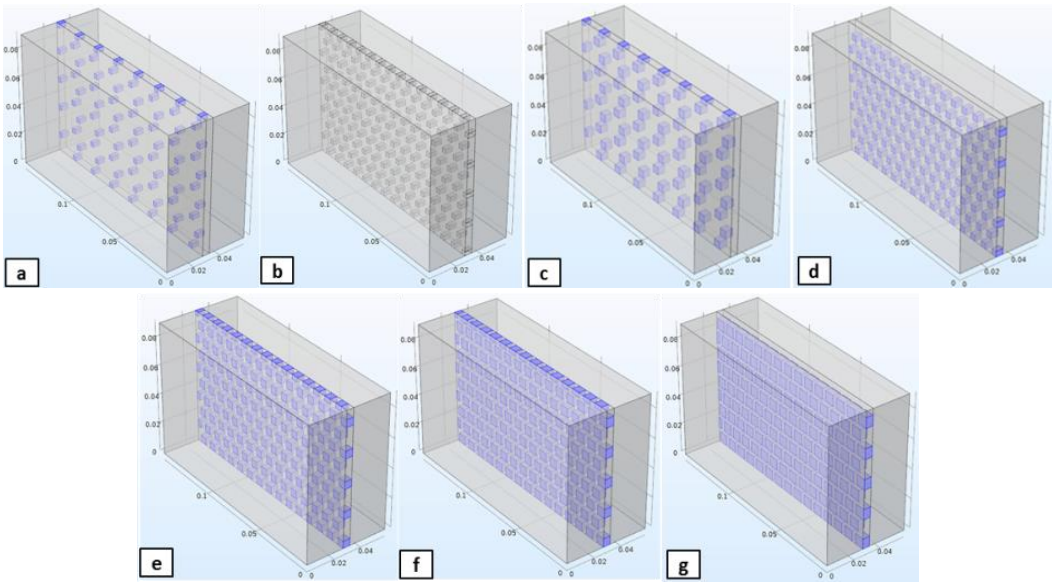


Figure 50 : Schéma des différentes configurations de disposition des blocs de MCP

Table 34 : Résultats en fonction de la taille des blocs

Configuration	a	b	c	d	**e**	f	g
Taille blocs (mm^3)	5x3x3	5x3x3	5x5x5	5x4x4	**5x5x5**	5x6x6	5x7x7
Nombre de blocs	67	135	67	135	**135**	135	135
V_{MCP} (m^3)	3,4E-6	6,8E-06	8,8E-06	1,1E-05	**1,8E-05**	2,5E-05	3,3E-05
$T_{max\ cellule}$ (°C)	28,8	27,8	28,8	27,3	**27,0**	27,3	27,4
$t_{cristallisation}$ (min)	136	174	155	166	**145**	187	-

Les résultats montrent que plus la quantité de MCP est importante plus il est difficile de régénérer tout le MCP rapidement. Par contre, une quantité importante de MCP diminue les températures maximales de la cellule. Une configuration optimale est cependant repérée : la configuration e. En effet, comparée aux autres configurations, elle permet d'obtenir la température maximale de cellule la plus basse et un temps de régénération parmi les plus faibles.

3. Test sur un système combinant le MCP avec de l'eau

Un système avec coolant est modélisé. Il existe deux types de refroidissement à eau : direct et indirect. La configuration vue dans cette partie est une configuration directe, similaire à la configuration 1 vue précédemment avec une couche de MCP de part et d'autre de la cellule et une largeur du canal pour l'eau entre deux couches de MCP. La couche de MCP a une épaisseur de 3 mm et la vitesse d'entrée de l'eau est de 5 m/s. Les résultats se trouvent en Figure 51. La température de la cellule ne change pas pendant la première période, celle de la dissipation. Cependant, l'évolution de la fraction liquide du MCP diffère. Le MCP ne fond pas entièrement et sa cristallisation est plus rapide, ce qui montre que le système de refroidissement à eau est plus efficace.

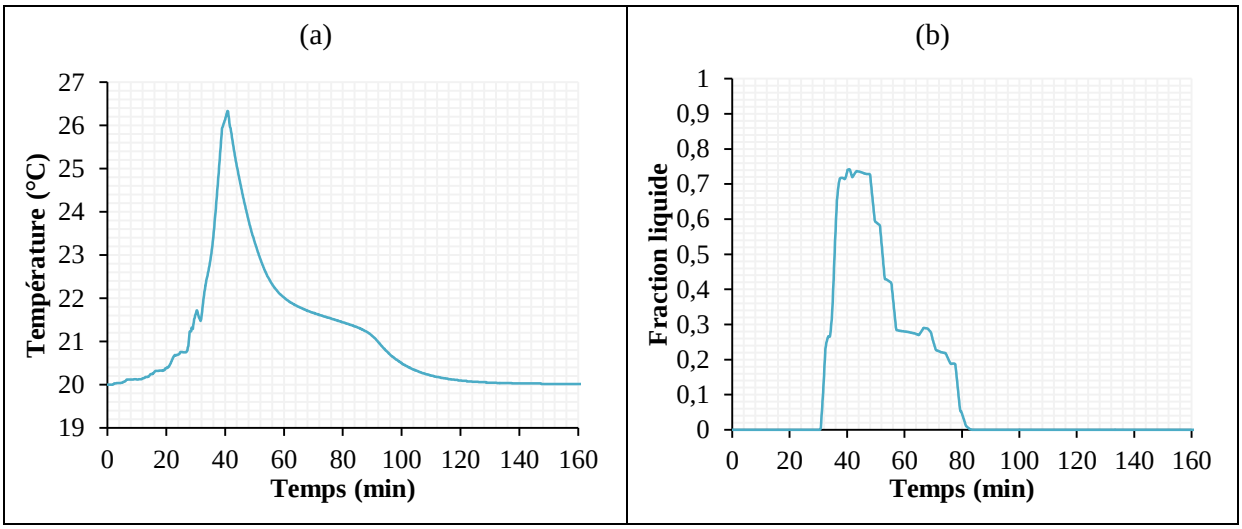


Figure 51 : (a) Température moyenne de la cellule et (b) fraction liquide du MCP pour un système combinant MCP et eau.

II.5 Conclusion du Chapitre II

Dans ce chapitre, la modélisation d'une cellule de batterie avec un système de gestion thermique comportant un MCP et de l'air en convection forcée a été présentée. La première partie propose une modélisation d'une cellule de batterie. Tout d'abord, la cellule seule a été modélisée. La nécessité d'une gestion thermique est montrée lors de la décharge par rapport à un cycle de sollicitation donné de référence. Ce cycle est la combinaison du cycle WLTP communément utilisé comme test pour les véhicules électriques et de la décharge équivalente associée à 10 min de roulage sur autoroute. La température de la cellule monte considérablement pendant ce cycle, de 20 °C à 38 °C. L'objectif fixé est de ne pas dépasser 25 °C. De ce fait un système de gestion thermique est nécessaire. Deux systèmes de gestion thermique sont étudiés. L'utilisation d'air en convection naturelle et forcée et l'utilisation d'un MCP. La convection naturelle ne permet pas d'assurer la gestion thermique de la cellule. Par contre, l'air en convection forcée représente un système simple et efficace. Cependant, la température maximale de la cellule reste élevée, entre 30 et 34 °C selon la vitesse de l'air. Le MCP est aussi testé en tant que système de gestion thermique. Un MCP de référence est alors utilisé. Le MCP représente un système simple et passif, permettant d'obtenir une température maximale de cellule de 26 °C. Les deux solutions sont alors comparées. Le MCP permet de mieux absorber le pic de chaleur dissipé par la cellule. Cependant, le MCP ne peut se régénérer seul si la température ambiante ne baisse pas suffisamment. Ainsi, un système de gestion thermique combinant le MCP et l'air en convection forcée est proposé pour pouvoir bénéficier des avantages des deux systèmes et de palier au mieux leurs inconvénients. De ce fait, le MCP est utilisé pour absorber la chaleur dissipée par la cellule et la circulation d'air ne débute qu'après le cycle de sollicitation pour extraire la chaleur et cristalliser le MCP.

Ainsi, différents paramètres du système varient pour pouvoir observer leurs effets sur le système. A chaque fois, la température de la cellule, du MCP et la fraction liquide du MCP sont étudiés pour estimer la performance du système ou l'effet du paramètre. Le but est de minimiser la température de la cellule et de minimiser le temps de cristallisation du MCP. La température ambiante est modifiée de 10 °C à 20 °C. Les valeurs n'excèdent pas 20 °C car la température de fusion du MCP étant 21,5 °C, il serait alors déjà liquide dès le début de la simulation si la température est trop élevée. Le fait de diminuer la température ambiante a pour effet de faciliter la gestion thermique car les températures de cellule et du MCP augmentent moins ; le liquide ne fond pas entièrement et se cristallise donc plus rapidement. Par la suite, la température ambiante est fixée à 20 °C. Ensuite la température de l'air en convection forcée est modifiée. Cela n'affecte que la partie refroidissement à air. Le refroidissement est d'autant plus efficace que la température de l'air en entrée est basse. La vitesse de l'air est changée aussi, elle varie de 1 m/s à 8 m/s. Des résultats similaires aux précédents sont observés. Plus la vitesse de l'air augmente, plus le refroidissement est efficace. La largeur du canal de l'air est par la suite modifiée. En effet, dans un souci d'encombrement au sein du véhicule électrique, le stack de batterie doit être le moins volumineux possible et donc les épaisseurs de MCP et les écartements entre les cellules doivent être minimisés. Pour ce paramètre, trois cellules sont modélisées et l'écartement entre les cellules, qui représente aussi la largeur du canal de l'air, varie de 1 mm à 2,5 mm. Les résultats montrent que cette variation n'a pas d'effet significatif sur le système.

Ensuite des paramètres liés au MCP ou des propriétés intrinsèques au MCP sont modifiés. Tout d'abord, la température de fusion est changée. En effet, la température de fusion du MCP est de 21,5 °C. Des températures de fusion comprises entre 20 °C et 25,5 °C sont testées. Pour des températures de fusion plus élevées, la fraction liquide du MCP sera moins grande et l'extraction de chaleur sera donc plus aisée, le MCP va donc pouvoir se cristalliser plus rapidement. D'autre part, la

température de la cellule va plus augmenter pour des températures de fusion plus élevées car le stockage ne sera que sensible au début et latent qu'une fois la température de fusion atteinte. Pour une température de fusion de 25,5 °C, cette température est atteinte par le MCP que lorsque la température de la cellule est déjà vers 26 °C, donc trop tard. Dans ce cas-là, le pic de température de la cellule va même atteindre 29 °C. Une température de fusion de 21,5 °C semble donc être bien adaptée à l'application visée, car dans ce cas le MCP commence à stocker sous forme latente la chaleur assez tôt pour limiter la montée en température de la cellule. Par contre, pour des températures de fusion plus basses, le MCP fond totalement et le temps de cristallisation est donc plus long, d'autant plus que la différence de température entre l'air en entrée et la température de fusion du MCP est plus faible.

Ensuite, l'effet de la chaleur latente de fusion du MCP est étudié. La chaleur latente du MCP de référence est de 150 kJ/kg. Les valeurs de chaleur latente appliquées au système sont comprises entre 100 kJ/kg et 250 kJ/kg. A priori, augmenter la chaleur latente de fusion ne peut être que mieux pour stocker la chaleur en excès d'un système dissipatif. En effet, plus la chaleur latente est grande, plus le MCP peut stocker de la chaleur sous forme latente. Cela est confirmé par les résultats. Pour des chaleurs latentes plus élevées, la température de la cellule est plus basse. Entre une chaleur latente de 150 kJ/kg et une de 250 kJ/kg, le pic de température baisse de 1 °C. Cependant, le fait de stocker plus de chaleur sous forme latente entraine aussi un temps de cristallisation plus long, car il faut décharger toute la chaleur stockée sous forme latente pour la cristallisation. Ainsi, on passe de 120 min pour cristalliser le MCP avec une chaleur latente de 250 kJ/kg contre 110 min pour un MCP avec une chaleur latente de 150 kJ/kg. La quantité de MCP utilisée dans le système est ensuite modifiée. L'épaisseur du MCP autour de la cellule varie de 1 mm à 5 mm. L'ajout de MCP a pour effet de diminuer la température maximale de la cellule et d'augmenter le temps de cristallisation du MCP. Cependant, il existe une épaisseur seuil (correspondant à 2 mm) au-delà de laquelle la température maximale de la cellule ne diminue plus. En effet, d'après les calculs préliminaires effectués, la masse de MCP employée pour 2 mm d'épaisseur correspond à peu près à la quantité de MCP nécessaire pour garder la température de la cellule en deçà de 25 °C. Mais l'objectif n'est pas atteint et ce malgré l'ajout de MCP. Il se peut que la faible conductivité thermique du MCP limite ses performances et l'utilisation effective de MCP au-delà de 2 mm d'épaisseur. En effet, pour 2,5 mm d'épaisseur du MCP, celui-ci ne fond pas totalement.

Pour pallier les limitations rencontrées, la conductivité thermique du MCP est modifiée. Lorsque la conductivité thermique du MCP est augmentée pour une couche de MCP de 2 mm, il n'y a pas d'effets significatifs sur le système, seul le temps de cristallisation du MCP est légèrement diminué. Par contre, lorsque la couche de MCP est de 3 mm, l'augmentation de la conductivité thermique du MCP diminue la température maximale de la cellule et le temps de cristallisation du MCP. Ainsi, l'épaisseur de 2 mm est bien l'épaisseur limite, à partir de laquelle l'ajout de MCP nécessitera l'augmentation de sa conductivité thermique pour que la masse ajoutée soit utile au système. Ensuite, l'ajout d'ailettes dans le système est évalué. Les ailettes sont ajoutées dans le MCP uniquement, puis dans l'air uniquement, puis dans les deux. Cela a pour effet de diminuer le temps de cristallisation du MCP. Lorsqu'on combine l'ajout d'ailettes dans l'air et l'augmentation de conductivité du MCP, le temps de cristallisation du MCP et la température maximale de la cellule diminuent. Pour finir, on a cherché à établir la conductivité équivalente du MCP dans un contenant en aluminium. En effet, pour l'application visée, le MCP sera probablement dans un contenant, qui devra être métallique pour favoriser les transferts thermiques. Ainsi, un élément de MCP carré de 3 mm de côté est modélisé avec un flux de chaleur arrivant sur un des côtés du carré avec respectivement un contenant en aluminium de 100 µm d'épaisseur et sans contenant. La conductivité thermique du MCP varie sans le contenant en aluminium. Les résultats des deux simulations sont comparés pour trouver la conductivité

équivalente du MCP. D'après les résultats, la conductivité équivalente du MCP avec un contenant en aluminium se trouverait entre 2 x k_{mcp} et 3 x k_{mcp}.

La deuxième partie est présentée sous la forme d'un article de revue. Cet article présente le système de gestion thermique développé dans la partie préliminaire, composé d'un MCP et d'un flux d'air en convection forcée. Plusieurs géométries de combinaison du MCP et de l'air sont étudiées. Il s'agit ici de trouver la géométrie permettant d'optimiser ce système de gestion thermique. Des difficultés de comparaison se sont présentées. En effet, les résultats dépendent fortement de la masse de MCP utilisée. Cependant, si toutes les configurations sont élaborées avec la même masse de MCP, son épaisseur va varier considérablement. La conductivité thermique du MCP utilisé étant très basse, les géométries avec les épaisseurs de MCP les plus importantes en pâtissent car au-delà d'une certaine épaisseur le MCP ajouté n'est plus « utile » (les résultats des configurations à même masse de MCP sont présentés en dehors de l'article). Ainsi dans cette étude la même épaisseur de MCP est gardée pour chaque configuration et les résultats sont pondérés par la masse de MCP. A l'issue de la comparaison des résultats, deux configurations sont retenues, car elles permettent de minimiser l'augmentation de la température maximale au sein de la cellule par masse de MCP et le temps de régénération du MCP par masse de MCP. Ces deux configurations sont constituées de tubes de MCP à base carrée, alternés avec des surfaces où l'air est en contact direct avec la cellule. Une des configurations comporte 4 tubes et l'autre en comporte 9, de dimensions différentes. Une étude paramétrique effectuée sur ces tubes, en faisant varier leurs dimensions et le nombre de tubes permet de trouver une configuration optimale comportant 7 tubes, et est testée sur plusieurs cycles de dissipation thermique alternée avec des périodes de refroidissement du MCP. Le temps de refroidissement obtenu par les résultats précédents doit être augmenté d'environ 10 min pour que le système puisse être cyclé sans augmentation de température à chaque cycle. Le système de gestion thermique fonctionne alors sur plusieurs cycles mais avec un temps de refroidissement considérable. La température maximale de la cellule atteint ainsi 29 °C. Pour diminuer le temps de régénération du MCP, il serait possible d'augmenter la vitesse de l'air, de diminuer la température d'entrée d'air ou d'ajouter des ailettes métalliques dans les conduits d'air. La conductivité thermique du MCP pourrait également être améliorée pour mieux extraire la chaleur et accélérer la cristallisation. D'autres configurations pourraient être utilisées qui n'ont pas été considérées dans cette étude.

Ensuite une troisième partie présente des résultats complémentaires à ceux présentés vus dans l'article. Tout d'abord, les mêmes configurations que celles dans l'article sont modélisés avec la même masse de MCP. Les résultats montrent que la température de la cellule dépend fortement de l'épaisseur du MCP. En effet, les configurations nécessitant des épaisseurs de MCP plus faibles permettent d'obtenir des températures maximales de cellule plus basses. La régénération du MCP ne semble pas dépendre de l'épaisseur du MCP. En effet, les configurations avec des surfaces d'échange MCP/air plus importantes permettent une cristallisation du MCP plus rapide. Ensuite, d'autres configurations sont proposées. Deux configurations faisant intervenir des gaufrettes de MCP, donc des surfaces d'échange arrondies. Malgré, l'intérêt initial de ces configurations dû aux gaufrettes, les résultats ne sont pas très convaincants, la température maximale de la cellule étant élevée et le temps de cristallisation du MCP long. Une étude paramétrique sur la configuration avec les plots de MCP est alors proposée. En effet, d'après l'étude sur les configurations initiales avec la même masse de MCP, la configuration avec les plots permet une régénération de MCP efficace. De ce fait, différentes configurations avec les plots sont étudiées en faisant varier leur taille et leur distribution. Enfin une brève étude d'un système hybride combinant le MCP avec de l'eau pour extraire la chaleur et cristalliser le MCP est étudiée. Le fait d'avoir de l'eau ne change pas vraiment la partie dissipative, la température de cellule augmente toujours jusqu'à 26 °C. Cependant, le MCP ne fond pas entièrement, mais à 75% environ. La présence

de l'eau entre les cellules permet probablement au MCP de dissiper un peu de chaleur stockée plus facilement qu'avec l'air grâce à son coefficient d'échange plus élevé. De ce fait la cristallisation du MCP est plus rapide et ne dure que 40 min. L'utilisation de l'eau est intéressante pour la régénération du MCP mais ne permet tout de même pas d'atteindre l'objectif de 25 °C comme température maximale de la cellule.

Il a donc été observé que les propriétés du MCP choisi peuvent avoir des effets notables sur l'efficacité du système. Par exemple, une des solutions que l'on peut retenir pour améliorer le système hybride composé de MCP et d'air en convection forcée, est l'augmentation de la conductivité thermique du MCP. En effet, il a été observé que si la conductivité thermique du MCP augmentait la température maximale de la cellule et le temps de cristallisation du MCP pourraient diminuer. Il est possible d'envisager de changer de MCP et d'en utiliser un autre avec une même température de fusion, car celle-ci est particulièrement adaptée au système étudié et à l'application visée, mais avec des propriétés thermiques meilleures (une conductivité thermique plus élevée). Il est aussi possible de créer des composites à partir de MCP en ajoutant des matériaux très conducteurs au MCP. Ces matériaux peuvent être des ailettes ou des mousses métalliques mais aussi des nanostructures et pourraient donc former avec le MCP un composite ayant une conductivité équivalente plus élevée que celle du MCP seul. Ces différents points vont être étudiés dans le prochain chapitre. Des caractérisations expérimentales vont permettre de mieux définir les propriétés du matériau. Celui-ci va être comparé à un autre matériau (qui sera aussi caractérisé) ayant la même température de fusion mais une conductivité thermique plus élevée. Enfin, l'augmentation de la conductivité équivalente de ces MCP par l'ajout de matériaux ayant une conductivité thermique très élevée va être évaluée.

CHAPITRE III : ETUDE SUR LES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE CHOISIS

III.1 Résumé

Ce chapitre se concentre sur les propriétés physico-chimiques et thermiques du MCP lui-même. Dans la partie précédente la modélisation d'une cellule de batterie avec un MCP de référence a été développée et une étude paramétrique a été effectuée. Il a été montré que les propriétés du MCP modifient les performances du système. Le chapitre est constitué d'un article de journal, soumis à une revue à comité de lecture. Des caractérisations expérimentales sur ce MCP ont été réalisées. Puis ce MCP a aussi été comparé à un autre MCP (qui a aussi été caractérisé) ayant la même température de fusion mais une conductivité thermique plus élevée. Le MCP de référence, le MCP_1 est un eutectique d'acides gras, tandis que le second MCP considéré, le MCP_2, est composé d'alcools gras. Des mesures de DSC sont effectuées pour obtenir la température de changement de phase, la chaleur latente et la chaleur spécifique des MCP. Les courbes de DSC obtenues pour les deux MCP sont représentées en Figure 52. Les pics de fusion et solidification sont décalés par rapport à ceux attendus. D'après les courbes, une température de changement de phase de 18 °C pour le MCP_1 et 15 °C pour le MCP_2 au lieu de 21,5 °C sont déduits. Cependant les mesures sont ici effectuées sur des échantillons de quelques milligrammes ce qui peut entraîner un écart entre le résultat de mesure et ce que l'on cherche à mesurer. De plus, le MCP_2 présente deux pics pendant la solidification, ce n'est donc pas un matériau eutectique.

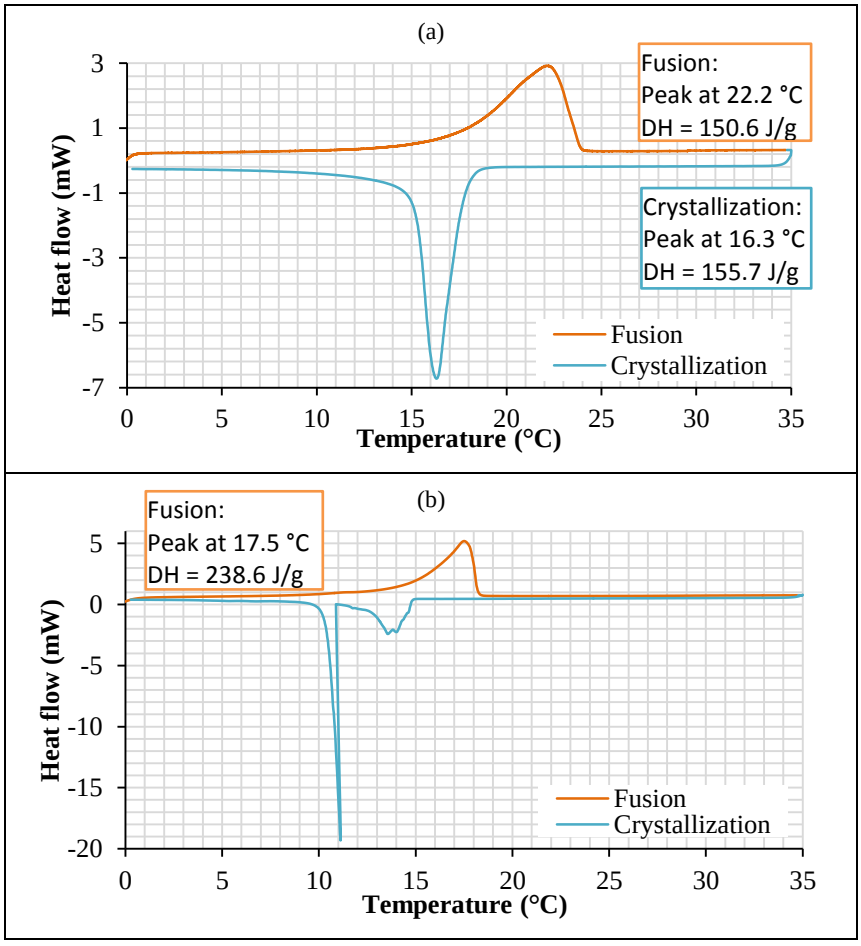


Figure 52: Résultats des DSC effectuées sur (a) le MCP_1, et (b) le MCP_2.

La chaleur latente est calculée comme étant l'aire sous la courbe de fusion ou de solidification. Lorsqu'il y a plusieurs pics (Fig. 52b), les aires correspondantes sont sommées. L'écart qui apparaît

entre les pics de fusion et de cristallisation peut relever de la cinétique des mesures DSC mais peut aussi indiquer l'éventuelle présence de surfusion.

Ensuite, la conductivité thermique est mesurée. La valeur obtenue pour le MCP_1 est plus faible que celle donnée par le fournisseur (les valeurs sont 0,15 W/(m.K) et 0,18 W/(m.K) pour la valeur mesurée et celle fournie respectivement). Le MCP_2 a une conductivité thermique mesurée de 0,19 W/(m.K) qui est donc plus élevée que celle du MCP_1. Pour pouvoir obtenir des MCP avec des conductivités équivalentes plus élevées, des composites vont être formés à partir de ces deux MCP. Des matériaux comportant des conductivités thermiques très élevées sont sélectionnés. Il s'agit de deux types de nanotubes de carbone et un noir de carbone. En effet, les nanostructures de carbone ont des conductivités thermiques élevées et ont prouvé leur efficacité dans l'accroissement de la conductivité thermique des MCP par la formation de composites à base de MCP [76]. Les nanotubes de carbone utilisés sont les NC7000 et les NC7100. Ils sont composés de 90% et 98% massiques de carbone respectivement. Ils sont obtenus par le même procédé de synthèse, le NC7100 bénéficie juste d'un procédé de purification supplémentaire. Les 10% ou 2% restant dans leur composition sont des impuretés résiduelles obtenues lors de leur synthèse et sont composées principalement d'alumine (Al_2O_3) ou de carbone amorphe résiduel. Le noir de carbone utilisé est nommé YS, il possède une pureté de 99,5% de carbone au minimum et est obtenu par la décomposition thermique de l'acétylène. Des composites vont être élaborés avec ces nanostructures et les deux MCP avec différentes charges de nanostructures. Trois fractions massiques sont considérées pour les nanotubes de carbones, 1 wt.%, 3 wt.% et 5 wt.%. Il n'a pas été possible d'aller au-delà de 5 wt.% car le mélange devenait saturé en nanotubes. Seulement deux fractions massiques ont été possibles avec le noir de carbone, 1 wt.% et 3 wt.%. Au-delà de 3 wt.%, le mélange devenait saturé en noir de carbone. Pour réaliser les échantillons, le MCP est d'abord fondu, puis les nanostructures sont ajoutées et le tout est passé à un mélangeur à ultrasons (Figure 53 (e)). Si le mélange n'est pas homogénéisé ainsi, les nanostructures décantent (voir Figure 53 (a) et (b)). Le tout est ensuite versé dans un moule spécifique (Figure 53 (d)) car sinon l'échantillon obtenu comporte des surfaces non lisses (voir Figure 53 (c)). Enfin les moules remplis sont placés au réfrigérateur jusqu'à complète cristallisation du mélange. Une partie des échantillons obtenus est présentée en Figure 53 (f), (g) et (h).

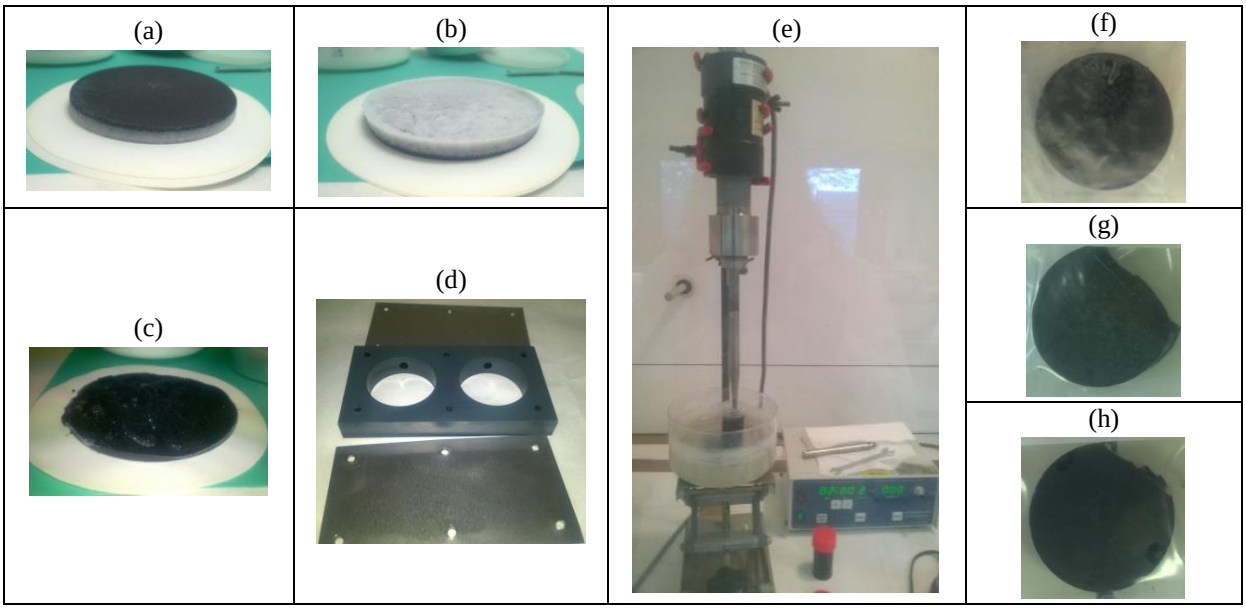


Figure 53: Préparation des échantillons des composites: (a) & (b) Echantillon hétérogène; (c) Echantillon irrégulier; (d) Moule utilisé; (e) Homogénéisateur à ultrasons; (f) Echantillon avec le MCP_1 et 5% de NC7000; (g) Echantillon avec le MCP_2 et 1% de NC7000; (h) Echantillon avec le MCP_2 et 3% deNC7000.

Les différents composites synthétisés sont aussi caractérisés. La Figure 54 représente les courbes DSC obtenues sur deux composites constitués du noir de carbone YS (3 wt.%) et des deux MCP. Les pics sont très décalés par rapport au MCP pur. Le MCP_1 présente un changement de phase commençant vers 22 °C et pour le MCP_2 le changement de phase débute vers 20 °C. Dans une étude sur des composites à base de PCM, il a été observé que lors de l'ajout de graphite expansé et de nanofibres de carbone, les températures de changement de phase augmentaient [77] ce qui est en accord avec les résultats obtenus ici, mais qui reste en soi un résultat surprenant. Cela ne peut pas être considéré comme une règle établie, de manière générale, il y a des aspects cinétiques à prendre en compte dans les mesures DSC et une telle prise en compte justifierait des approfondissements conséquents sur la caractérisation de la température de changement de phase en DSC.

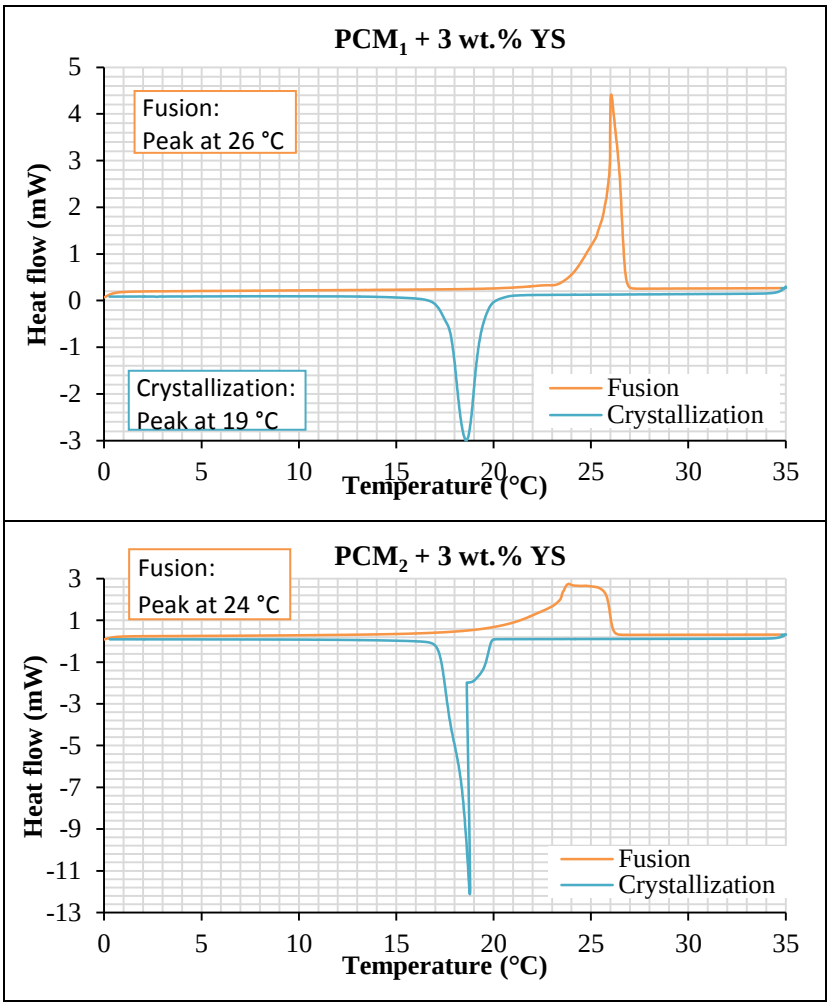


Figure 54: Résultats des DSC effectuées sur les composites avec 3 wt.% de YS.

Ensuite la conductivité thermique des échantillons est mesurée. L'ajout des nanostructures de carbone a pour effet d'augmenter la conductivité thermique équivalente des composites avec le MCP_1. Une augmentation jusqu'à 70% de sa conductivité thermique initiale du MCP_1 est constatée. Cependant, cela n'a pas le même effet pour les composites formés avec le MCP_2, la conductivité thermique reste sensiblement la même. Les résultats sont présentés dans la Figure 61. Ils représentent les moyennes des conductivités thermiques obtenues sur au minimum trois mesures indépendantes réalisées sur chaque matériau, avec des barres d'erreur correspondant aux écarts-types.

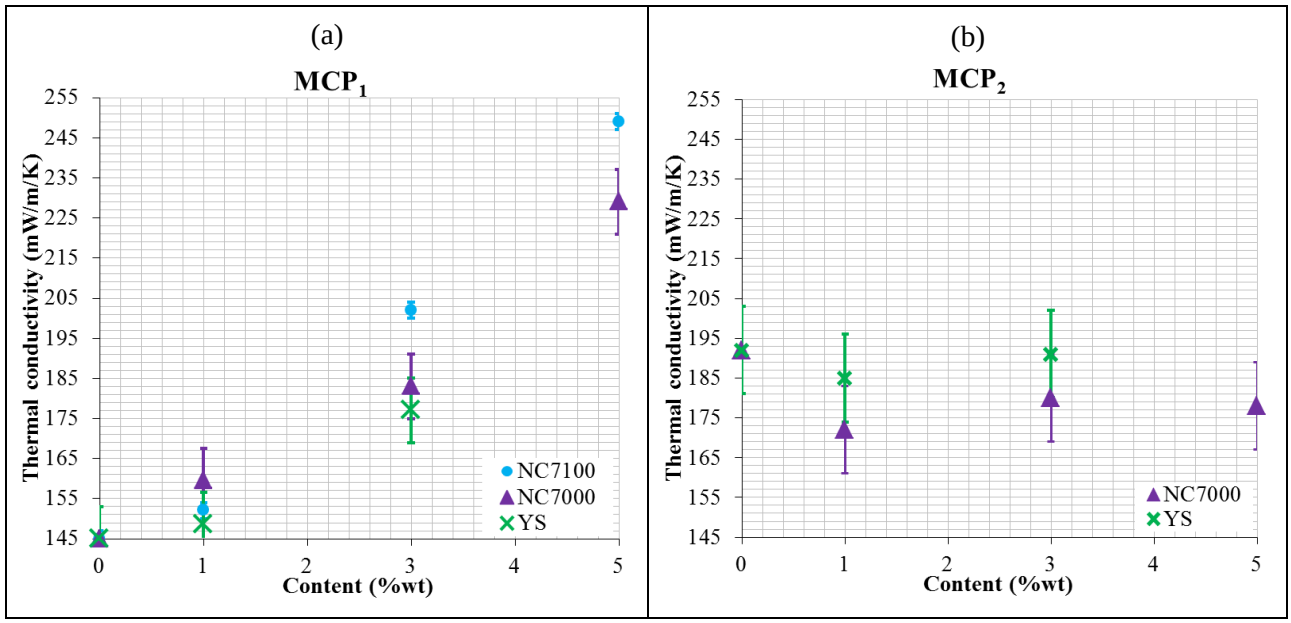


Figure 55: Conductivité thermique des composites composés de (a) MCP_1 et (b) MCP_2 en fonction de la charge de la nanostructure de carbone et du carbone.

Les conductivités thermiques obtenues pour les composites sont comparées à des valeurs théoriques obtenues avec des corrélations de la littérature. Il existe de nombreuses corrélations permettant de prévoir la conductivité thermique de composites. Les plus courantes ou celles s'adaptant le mieux à ce cas d'étude ont été sélectionnées (les corrélations sont détaillées dans l'article ci-après). Les calculs ont été effectués pour les nanotubes de carbone. Dans plusieurs références de la littérature une valeurs de conductivité thermique pour les nanotubes MWCNT (*multi wall carbon nanotubes*), qui est le type de carbone que nous avons utilisé, de 3000 W/(m.K) a été trouvée. C'est la valeur qui é été utilisée dans ces calculs. Les résultats sont présentés en Figure 56. Le modèle se rapprochant le plus des résultats obtenus est le modèle de Halpin – Tsai.

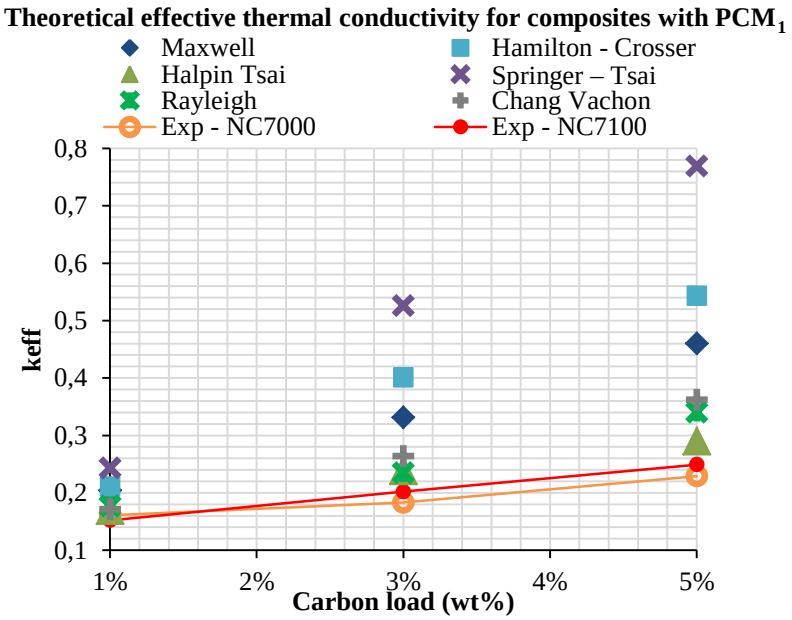


Figure 56 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux obtenus pour les composites à base du MCP_1.

III.2 Article : Augmentation de la conductivité thermique de matériaux à changement de phase organiques à base d'acides et d'alcools gras pour la gestion thermique des batteries Li-ion

Increasing the thermal conductivity of organic phase change materials based on fatty acids and alcohols for Li-ion battery thermal management

Lucia Ianniciello[1**], Pascal Henry Biwolé[1,2], Patrick Achard[1]

[1] MINES ParisTech, PSL Research University PERSEE – Center for Processes, Renewable Energies and Energy Systems, CS 10207, F-06904 Sophia Antipolis, France

[2] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Abstract

The use of phase change materials (PCMs) as a latent heat storage medium is promising. In fact, PCMs can passively store the excess heat produced by a device, such as Li-ion batteries, and be used as passive or semi-passive thermal management systems. However, key issues regarding their utilization still need resolving. One of them is the low thermal conductivity of these materials. This limits their performances as the heat transfer is slower and the amount of useful PCM is limited. This paper describes an experimental procedure to enhance the thermal conductivity of two specific PCMs, one based on fatty acids and the other based on fatty alcohols. Both have a melting temperature of 21.5 °C. Their thermal conductivity enhancement has not been investigated to date. Three different carbon nanostructures are employed: two carbon nanotubes (NC7000 and NC7100) and one type of carbon black (YS). The resulting thermophysical properties of the composites (C – PCMs) are measured and discussed. The results of the thermal conductivity measurement of the C – PCMs are compared to the values obtained with correlations found in the literature. Results show that: (i) the carbon mass content of the C – PCMs cannot be increased above 5 wt.% as the mixture becomes saturated in nanostructures, (ii) for fatty acids, the highest thermal conductivity increase with a value of 70% is obtained when adding the carbon nanotubes with the highest content of carbon (NC7100), (iii) the investigated fatty alcohols thermal conductivity is not increased when using carbon nanostructures, (iv) most correlations overestimate the thermal conductivity of the C – PCMs tested.

Keywords: *phase change material; thermal conductivity enhancement; carbon nanostructures.*

Nomenclature

A	numerical constant in the Lewis Nielsen model (-)
A_P	particles area (m²)
B	parameter in the different models (-)
C	parameter in Cheng Vachon model (-)
C_1	constant in Rayleigh model (-)
C_2	constant in Rayleigh model (-)
e	thickness (m)
H	latent heat of fusion (J/g)
k	thermal conductivity (W/(m.K))
n	inverse of the sphericity (-)
V_P	particles volume (m^3)

Greek letters

γ	parameter in the Rayleigh model (-)
η	parameter in the Halpin Tsai model (-)
ζ	parameter in the Halpin Tsai model (-)
Φ	heat flow (W)
φ	heat flux (W/m²)
Ψ	sphericity (-)
ψ	parameter in the Lewis Nielsen model
ΔT	temperature difference (K)

Subscripts

av	average
c	carbon
CV	Cheng – Vachon
eff	effective
LN	Lewis – Nielsen
PCM	phase change material
ST	Springer – Tsai

Abbreviations

C – PCM	composite composed of carbon and PCM
CNF	carbon nanofiber
CNT	carbon nanotubes
GN	graphite nanosheets
GNP	graphene nanoplatelets
LMWCNT	long multi-wall carbon nanotubes
MWCNT	multi-wall carbon nanotubes
PCM	phase change material
SMWCNT	short multi-walled carbon nanotubes
SWCNT	single-wall carbon nanotubes

1. Introduction

Temperature control and energy storage using PCMs has been extensively researched around the world due to the potential benefits of applying PCM to a large variety of domains, such as solar architecture [187], [188], thermal and electrical automation [20], [73], renewable energy [189], [190], [191], bio-tissue preservation [192], electronic thermal management [193], food [194] and the textile industry [195]. PCMs can be employed for lithium – ion battery thermal management systems [17]. This type of battery can overheat during charge or discharge when either the electrical intensity or ambient temperatures is too high. Moreover, temperature distribution may not be uniform inside electric vehicle battery packs. This may result in localized deterioration and eventually leads to a general deterioration of the entire pack. These phenomena decrease the lifespan and the autonomy of batteries. Therefore, in the case of Li-ion batteries, it is important to keep the temperature under a given value and maintain a uniform temperature field. Latent heat thermal energy storage (LHTES) using PCMs represents a promising way to achieve passive thermal management of batteries by ensuring that battery temperature remains within the target optimal range [150]. Organic PCMs have a low thermal conductivity, which limits their performance and thermal storage dynamics. However, the thermal conductivity of these PCMs can be enhanced. Thermal conductivity enhancement has been a subject of great interest for a long time, for PCMs and other types of materials. Applications for the thermal conductivity enhancement include: storage and transportation of natural gas [196], fabrication

of nanofluids for heat transfer processes [197], and thermal conductivity enhancement of some components to ensure improved thermal management in electronic systems [198], [199]. PCM thermal conductivity enhancement is interesting for several applications pertaining to thermal energy storage, such as solar water heating and solar thermal power generation systems [200], [201], thermal management of electronic equipment [202], and thermal management of Li-ion batteries [203]. In general, PCM thermal conductivity can be enhanced via two different techniques. The first method involves embedding the PCM in a highly conductive material matrix such as a metal foam [203], [204] or in expanded graphite matrices [97], [99], [70]; the second consists in embedding a highly conductive matrix in the PCM such as carbon nanostructures [77]. In these cases, the highly conductive material employed is either metallic or carbon based. For the first method, fins, metal or graphite foam can be employed. The implementation is easy and the thermal conductivity can be greatly enhanced, with an increase of up to 4,500% of the initial PCM thermal conductivity using copper foam with a porosity of 88.89% [76]. The use of nickel foam is less effective but still results in an increase of 658% of the initial PCM thermal conductivity for a foam porosity of 90.61% [76]. The properties of the foam (density) or the expanded graphite (mass fraction, density) can be changed to improve their performances [204]. In the case of electrochemical battery thermal management, metal foam [170], or carbon-based materials such as graphite matrix [70], expanded graphite or carbon fibers [69], are employed. However, heat transfer promoters such as these considerably increase the weight and volume of LHTES systems. The second method, involves using a powder, nanoparticles or nanotubes. Many different nanostructures can be employed [76], [77] and the resulting thermal conductivity increase ranges from 7%, with carbon nanotubes, to 1000%, with graphene nanoplatelets [77]. Zeng *et al.* [103] worked on the thermal conductivity enhancement of organic PCMs using Ag nanowires. Ag nanowires are one-dimensional nano-structured materials. A thermal conductivity of up to 1.46 W/(m.K) with 62.73 wt.% of Ag nanowires was obtained with the composite. Carbon nanotubes have attracted a lot of interest for PCM thermal conductivity management [95], [205], [206] and shown promising results. Adding high thermal conductivity nanoparticles can overcome the low thermal conductivity of the PCM. More examples of PCMs thermal conductivity enhancement with carbon nanostructures are shown in Table 35. However, the realization of the composites is not easy, one of the key issues being to ensure a homogeneous dispersion of the carbon nanostructures in the PCM.

Table 35: PCMs thermal conductivity enhancement with carbon nanostructures (the different abbreviations used in the table are detailed in the nomenclature).

PCM	**Nanostructure**	**Nanostructure content**	**Thermal conductivity increase (%)**	**Reference**
Paraffin wax	R (random) GNs	5.0 wt.%	390	[207]
	O (oriented) GNs		1210	
Paraffin wax	MWCNTs	0.6 vol.%	40 – 45	[208]
Paraffin wax	SMWCNTs	5.0 wt.%	30	[209]
	LMWCNTs		15	
	CNFs		15	
	GNPs		164	
Paraffin wax	S-MWCNTs	4.0 wt.%	20	[210]
	C-S-MWCNTs		20	
	L-MWCNTs		7	
	CNFs		20	
	GNPs		93	
Paraffin wax	CNFs	10.0 wt.%	40	[211]
Soy wax	CNFs	10.0 wt.%	45	
	CNTs	10.0 wt.%	24	
Paraffin wax	MWCNTs	2.0 wt.%	35 – 45	[212]
Paraffin wax	CNFs	4.0 wt.%	45	[213]
1-Hexadecanol	MWCNTs	3.0 wt.%	31	[214]
N-octadecane	CNTs	5.0 wt.%	48 – 66	[215]
Eicosane	GNPs	10.0 wt.%	400	[216]
Palmitic acid	Treated MWCNTs	1.0 wt.%	24 – 50	[217]
Stearic acid	MWCNTs	1.0 wt.%	9	[218]
Water	Short SWCNT	0.48 vol.%	104	[219]
	Long SWCNT	0.48 vol.%	108	
	MWCNT	0.48 vol.%	103	

The contributions of the paper are the following: (i) a fatty acids and a fatty alcohols PCMs are thermophysically characterized; (ii) the thermal enhancement of these specific PCMs has not previously been investigated; (iii) in addition C – PCMs are also thermophysically characterized, it was found that the melting and crystallization temperatures are higher and the specific heats are lower for the composite; (iv) the nanostructures could significantly enhance the fatty acids PCM only; (v) the fatty alcohols PCM thermal conductivity cannot be enhanced in this way which is a result that has not to date been noticed by the authors in the literature.

This paper aims at assessing the thermal conductivity enhancement of a fatty acids and a fatty alcohols based PCM when embedded with carbon nanostructures for heat sink, temperature control and heat storage applications. Both PCMs have a phase change temperature of 21.5 °C. The two PCMs were chosen for their phase change temperature which is within the range of desired operating temperatures for the target application (Li-ion batteries in electric vehicles) [43]. However, those PCMs have low

thermal conductivities, which require enhancing. Those PCMs thermal conductivity enhancement has never been investigated. The second section of the paper details the materials used, the experimental set-up and the thermophysical property characterization of both PCMs. The third section introduces the procedure for conductivity enhancement, the nanostructures employed and the theoretical correlations used to predict the thermal conductivity of the PCMs. The fourth section presents the thermophysical properties measured for the C – PCMs and compares the thermal conductivity values obtained with theoretical correlations found in the literature. The results are discussed in section 5.

2. PCMs thermophysical characteristics and measurement methods

2.1 PCM thermophysical properties

The fatty acid (PCM_1) is commercialized by the company Cristopia, under the commercial name MCP21.5. It is a eutectic composed of two fatty acid base materials. Its color is off-white. Its properties are given in Table 36. The fatty alcohol (PCM_2) is distributed by MCI Technologies, HTHERM 21 is its commerciale name. It is a white mixture of several fatty alcohols. Its properties are given in Table 37. The thermophysical properties of both PCMs were verified as described in the following sections.

Table 36: PCM_1 properties reported by the manufacturer.

Fusion temperature (°C)	21.5
Latent heat of fusion (J/g)	150
Volumic mass in solid phase (kg/m^3)	880
Volumic mass in liquid phase (kg/m^3)	960
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.182
Specific heat in solid phase (J/(kg.K))	1670
Specific heat in liquid phase (J/(kg.K))	2100

Table 37: PCM_2 properties reported by the manufacturer (-: not provided).

Fusion temperature (°C)	21.5
Latent heat of fusion (J/g)	220
Volumic mass in solid phase (kg/m^3)	-
Volumic mass in liquid phase (kg/m^3)	800
Thermal conductivity (W/(m.K))	-
Specific heat in solid phase (J/(kg.K))	-
Specific heat in liquid phase (J/(kg.K))	-

2.2 Measurement of melting temperature and latent heat of fusion.

First, a differential scanning calorimetry (DSC) was carried out between 0 °C and 35 °C on the material with a scanning speed of 1 °C/min. The apparatus used was a DSC 4000 by Perkin Elmer with ± 0.5% precision. The graphics plotted for the fusion and solidification are represented on Figure 57 (a) and Figure 57 (b) respectively for each material. Figure 57 (a) shows that the phase change for PCM_1 starts at around 18 °C for both fusion and solidification, which is a little lower than the phase

change temperature announced by the manufacturer (21.5 °C). A single peak was obtained for each phase change as expected from a eutectic material. By evaluating the area under the curve, the latent heat of fusion was found to be around 153 ± 7 J/g, which is the same value as given by the manufacturer. Figure 57 (b) shows the DSC measurements of the PCM_2. The fusion curve shows an onset temperature at 15 °C. The area under the curve was evaluated and a value of 240 ± 10 J/g was found for the PCM_2 latent heat of fusion. The value found was higher than the value given by the manufacturer (220 J/g). During the crystallization, two peaks are visible. Therefore, PCM_2 is not a eutectic material. The measurements were carried out several times, and gave the same results, which ensure the replicability of the results. For both materials the crystallization peak is shifted to the left from the fusion peak which could eventually be due to the supercooling phenomenon.

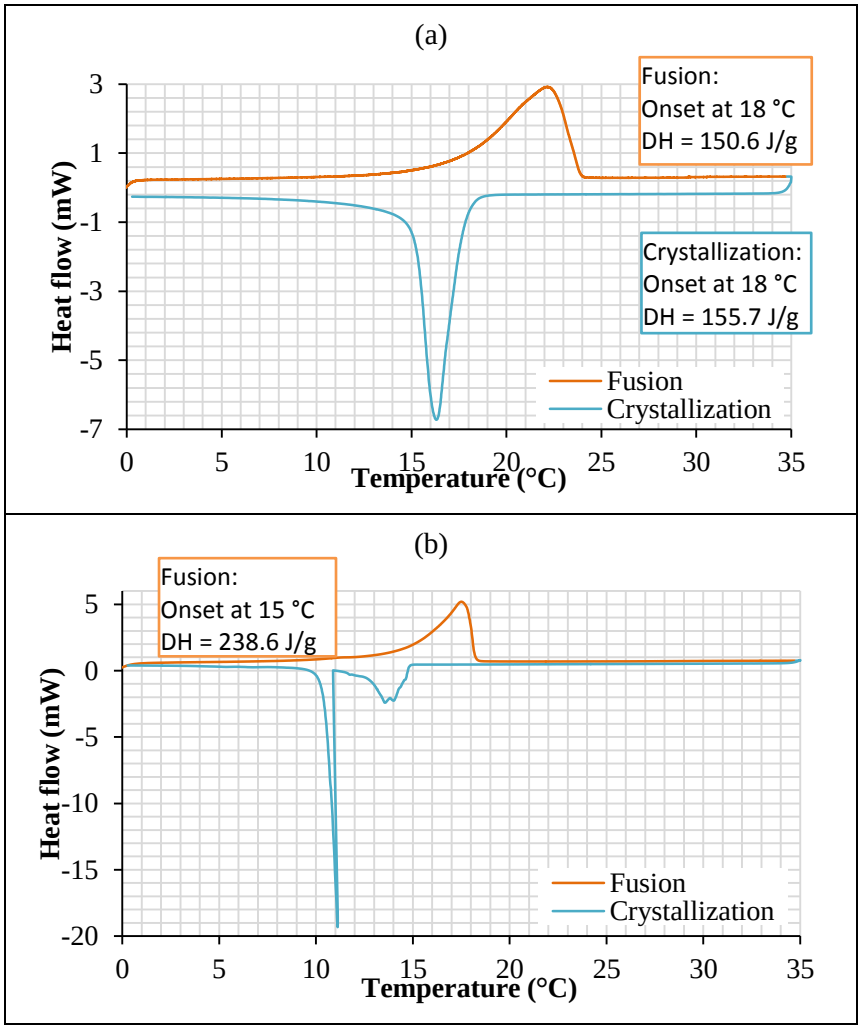


Figure 57: Results of the DSC: (a) executed on PCM_1, (b) executed on PCM_2.

2.3 Measurement of specific heat

In this section, the same DSC apparatus as in Section 2.1 was used but with a different protocol. In order to obtain the specific heat of the PCMs, the sapphire method was employed. This method requires three measurements. First, the heat transfer rate through an empty capsule is measured. Then

a second measurement is performed on a sample of sapphire. A last test is carried out on the capsule containing the measuring material. The three curves obtained are plotted on a single graph and the specific heat is then calculated by equation (42).

$$Cp_{sample} = \frac{\Phi_{sample} - \Phi_{empty\ capsule}}{m_{sample}} \times \frac{m_{sapphire}}{\Phi_{sapphire} - \Phi_{empty\ capsule}} Cp_{sapphire} \quad (42)$$

where Cp_{sample} is the specific heat measured (J/(kg.K)), Φ_{sample} stands for the measured heat flow of the sample (W), Φ_{empty} capsule represents the measured heat flow of the empty capsule (W), m_{sample} is the mass of the sample (kg), $m_{sapphire}$ stands for the mass of the sapphire (kg), $\Phi_{sapphire}$ represents the measured heat flow of the sapphire (W), and $Cp_{sapphire}$ is the specific heat of the sapphire (J/(kg.K)).

The temperature settings were first an isothermal step of 4 min at -5 °C, then an increase in temperature from -5 °C to 15 °C at 10 °C/min, and lastly another isothermal step at 15 °C lasting 4 min. The measurements were taken in the solid phase only. The values found were 1740 ± 9 J/(kg.K) and 2140 ± 11 J/(kg.K) for PCM_1 and PCM_2 respectively. The value found for PCM_1 is close to the value given by the manufacturer (1670 J/(kg.K)).

2.4 Measurement of thermal conductivity.

PCMs thermal conductivity was measured using a FOX150 heat flow meter (Figure 58), distributed by Laser Comp. First, the sample was prepared, this process can involve problems as both of the sides in contact with the plates have to be flat. Therefore, the PCM_1 in the liquid phase was poured into a mold then put into a refrigerator at 1 °C until completely solidified. The molds used are shown on Figure 59 (a), Figure 59 (b) and Figure 59 (c). Figure 59 (d) displays the result of the process, after unmolding the sample. Then, the sample was placed between two plates, between which a heat flow was produced. The measurement process involves recording the temperatures of both plates and the heat flow. When all parameters are stabilized, the data acquisition is stopped and the thermal conductivity is calculated following equation (43), with a precision of 1%. The measurement was only feasible for the solid phase.

For each measurement, the two plates were set to 7 °C and 17 °C respectively to ensure that the PCMs remained in a solid state.

$$k = \frac{\varphi_{av} e}{\Delta T} \quad (43)$$

where k is the resultant thermal conductivity in W/(m.K), φ_{av} stands for the average heat flow density in W/m², e represents the thickness of the samples and the plates together (m), and ΔT is the temperature difference between the two plates (K).

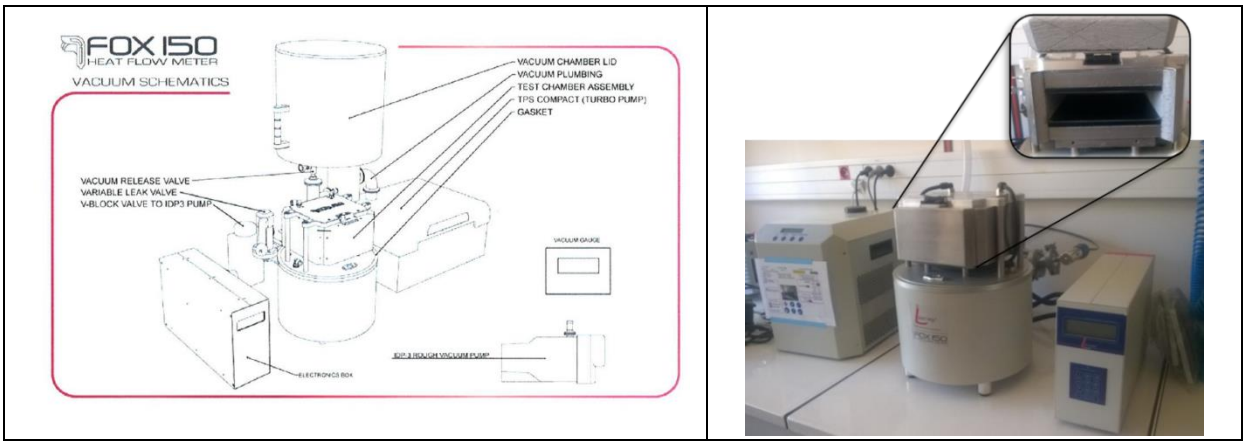


Figure 58: FOX150 apparatus used for the conductivity measurement.

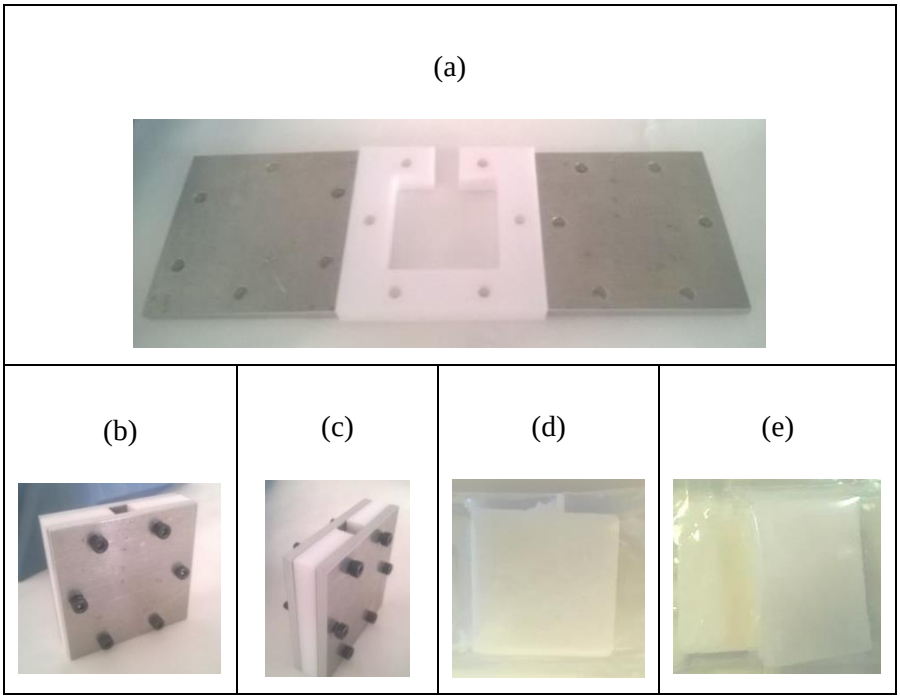


Figure 59 : Sample preparation: (a) Unassembled mold; (b) & (c) Assembled mold; (d) Sample ready; (e) Comparison of the two PCMs.

Figure 59 (e) is a picture of the two PCMs side by side, showing a clear difference in color, with PCM_1 (off-white) on the left and PCM_2 (white) on the right.

To ensure the repeatability of this characterization, three samples were obtained for each PCM, using the same operatory parameters on which the measurements were carried out. The results given in Table 38 are the average of this measure corrected by the standard deviation. The value of the conductivity was found to be around 0.145 ± 0.002 W/(m.K) for PCM_1. This value is 20% lower than the one specified by the manufacturer (0.182 W/(m.K)). The thermal conductivity obtained for PCM_2 is 0.190 ± 0.010 W/(m.K).

Table 38: Results of the conductivity measurements on PCM_1.

	Conductivity (W/(m.K))
PCM_1	0.145 ± 0.002
PCM_2	0.192 ± 0.009

3. Thermal conductivity enhancement

3.1 Carbon nanostructures

3.1.1 Carbon nanotubes (NC7000 and NC7100)

NC7000 and NC7100, which were kindly provided by the Nanocyl Company, are multi-walled carbon nanotubes made of tubular synthetic graphite (short tangled MWNTs). NC7000's properties are presented in Table 39. It is composed of 90wt.% carbon. The remaining 10wt.% are impurities obtained during the synthesis (mainly alumina, Al_2O_3). NC7100 is very similar to NC7000. The main difference is its higher content of carbon: 98wt.%. In fact, both materials are obtained by the same process, with NC7100 involving one additional purification step. Textural characterization of each material was done using scanning electron microscopy (SEM). The apparatus used was a Supra 40 with a Gemini column operated at 3.00 kV. The resulting SEM pictures are shown in Figure 60 (a) and Figure 60 (b) for NC7000 and NC7100 respectively. The SEM pictures show that the nanotubes are interconnected in a closely woven network.

Table 39: NC7000 properties as provided by the manufacturer.

Average diameter (Angström)	95
Average length (µm)	1.50
Carbon purity (wt.%)	90
Surface Area (m²/g)	250-300
Volume resistivity (Ω.cm)	10^{-4}

3.1.2 Carbon black (YS)

YS is a carbon black produced by the company Société du Noir d'Acétylène de l'Aubette (SN2A) and featuring high electrical and thermal conductivities. It is composed of near-pure carbon obtained by thermal decomposition of acetylene. A SEM picture of the material is shown in Figure 60 (c) while its properties are given in Table 40. Angular nanoparticles are observed on the SEM pictures.

Table 40 : YS properties as provided by the manufacturer.

Carbon content (%)	> 99.5
Particle size (Angström)	350 +/- 100
Electric resistivity (Ohm.cm)	0.5 – 0.6
Density	+/- 1.8
Specific surface (m²/g)	110 +/- 10

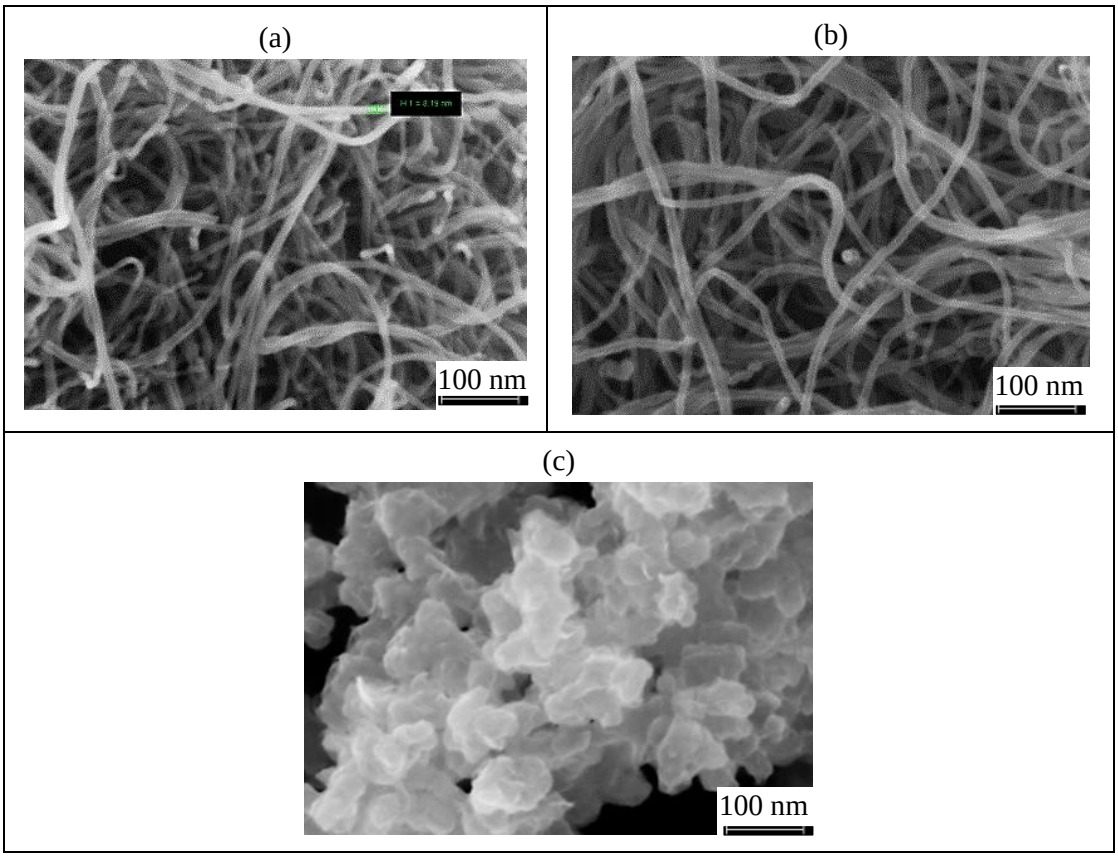


Figure 60: SEM pictures: (a) NC7000; (b) NC7100; (c) YS.

3.2 C – PCMs manufacturing

The composites were obtained by adding up the mass fractions of the different carbon nanostructures in both PCMs. Three mass fractions were considered: 1wt.%, 3wt.% and 5wt.%. Higher loads of carbon nanostructures produced over-saturated mixtures. For the same reason the use of YS was limited to a 3wt.%. load whereas a 5wt.%. load could be achieved with NC7000 and NC7100.

The samples were prepared by first melting the PCM, and then adding a measured quantity of carbon nanostructure. Sedimentation occurred when the mixture was frozen without prior mixing. Figure 61 (a) and Figure 61 (b) show examples of inhomogeneous samples.

The mixture was mixed using the Bandelin Sonopuls ultrasonic homogenizer (Figure 61 (e)). The device was set at a pulse cycle of 0.2 s of active intervals and 0.8 s of passive intervals. Its amplitude was set at 25% for 2 minutes. During the homogenization step, the sample was immersed in cold water to prevent overheating. This method ensures an even repartition of the carbon nanostructure in the PCMs. Then the mixture was poured into a mold.

In the same way as for the base PCMs, special molds had to be used to prevent irregular surfaces forming during the thermophysical characterization. Figure 61 (c) shows an example of an irregular shape and Figure 61 (d) shows an example of mold.

After at least one hour cooling in a refrigerator, the samples could be unmolded. Figure 61 (f), Figure 61 (g) and Figure 61 (h) show some examples of composites using PCM_1 and PCM_2. It is clearly visible on the figures that the samples with a smaller load of carbon nanotubes have a lighter color.

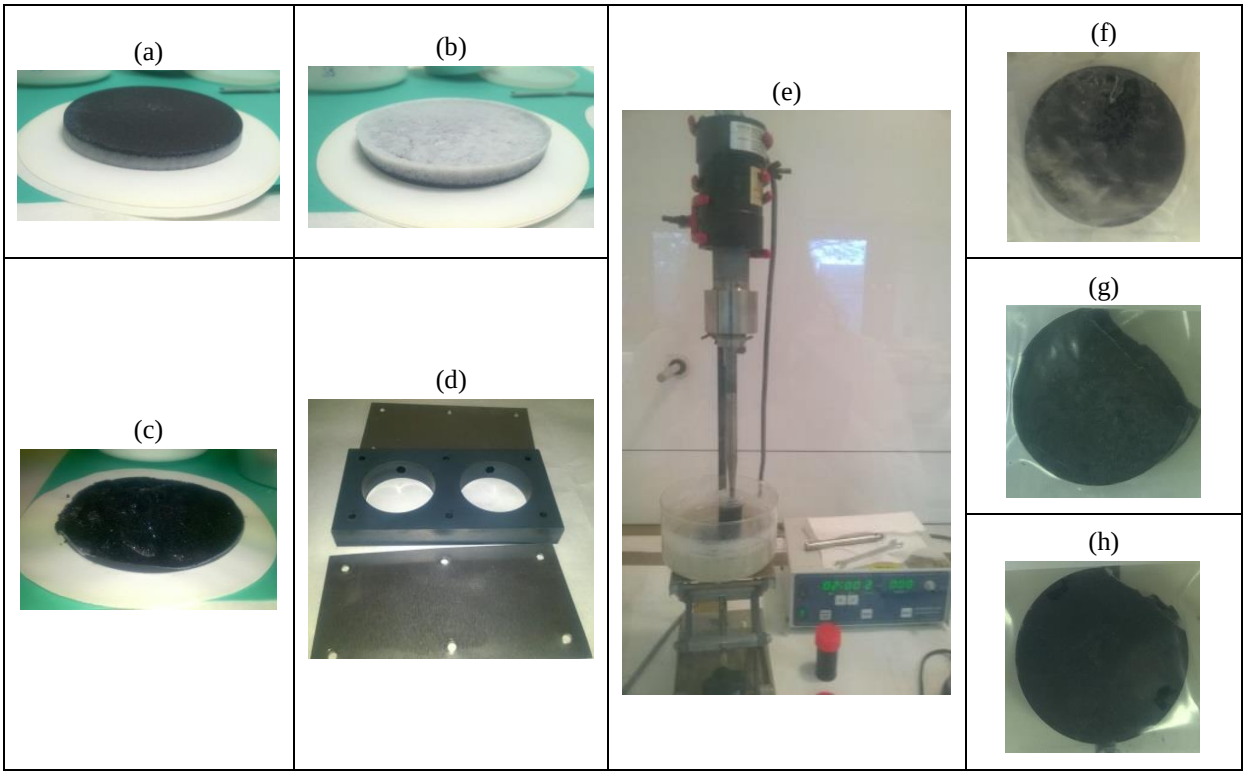


Figure 61: Composites sample preparation: (a) & (b) Inhomogeneous sample; (c) Irregular sample; (d) Mold; (e) Ultrasound equipment; (f) Sample with PCM_1 and 5% of NC7000; (g) Sample with PCM_2 and 1% of NC7000; (h) Sample with PCM_2 and 3% of NC7000.

3.3 Theoretical effective thermal conductivity of the composites

In the literature, several studies aim at developing theoretical correlations to estimate the thermal conductivity of composites. The thermal conductivity of the carbon nanostructures has to be known. The value of the thermal conductivity for carbon black highly depends on the manufacturing process and is unknown; therefore the thermal conductivity of its composites could not be predicted. This section thus focuses on predicting thermal conductivity for composites based on carbon nanotubes only. For multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), the thermal conductivity taken from the literature is around 3000 W/(m.K) ([76,77], [220]). This value is used in this study for the carbon nanotubes. When predicting the effective thermal conductivity of a mixture, a first approach involves applying the rule of mixtures. It is composed of three equations: the first (equation (44)) gives the upper value, the second (equation (45)) gives the lower value, and the third equation (equation (46)) gives the geometric mean. This method provides a range to predict the thermal conductivity. However it has its limits, and it has been shown that it may lead to significant prediction errors when the carbon nanotubes and PCMs have very different conductivities, as in our case.

$$k_{eff} = v_C k_{PCM} + (1 - v_C) k_C \tag{44}$$

$$k_{eff} = \frac{k_{PCM} k_C}{k_{PCM} v_C + k_C v_{PCM}} \tag{45}$$

$$k_{eff} = {k_{PCM}}^{v_{PCM}} {k_C}^{v_C} \tag{46}$$

where k_{eff} is the effective thermal conductivity of the composite (W/(m.K)), k_{PCM} stands for the thermal conductivity of the PCM (W/(m.K)), v_C represents the volume fraction of the carbon in the PCM (-), k_C is the thermal conductivity of the carbon (W/(m.K)), and v_{PCM} stands for the volume fraction of the PCM (-).

Many other models can be found in the literature. In this study, the main one are selected to evaluate the effective thermal conductivity of the composites, and the results obtained can be found at the end of the section in Table 41. One of the oldest is the Halpin – Tsai model [221] (equation (47)). It is based on empirical relations that enable the properties of a composite to be expressed according to the properties of the PCM and the reinforcing phase, the carbon nanostructures, and their proportions and geometry. Initially this model was proposed to evaluate the elastic moduli for two-phase composites. The parameter ζ has no scientific basis nor is related to any material or geometric property, the value chosen in this case is the one given by Tiedje and Guo [222] for perpendicular fillers.

$$k_{eff} = k_{PCM}\left(\frac{1 + \eta\zeta v_C}{1 - \eta v_C}\right) \tag{47}$$

where η is defined by equation (48), and $\zeta = 0.5$ [222].

$$\eta = \frac{\left(\frac{k_C}{k_{PCM}}\right) - 1}{\left(\frac{k_C}{k_{PCM}}\right) + \zeta} \tag{48}$$

Another model for two- phase mixtures is the Maxwell model [223] (equation (49)). This model assumes a lack of thermal interaction between the fillers [224].

$$k_{eff} = \frac{k_{PCM}(k_C + 2k_{PCM} - 2v_C(k_{PCM} - k_C))}{k_C + 2k_{PCM} + v_C(k_{PCM} - k_C)} \tag{49}$$

Another option is the Rayleigh model (equation (50)) [225]. This model considers the filler spherical arranged in a cubic array. In this calculation, the thermal interaction between the fillers is taken into consideration. That is why it is expected to give more accurate results than the Maxwell model [224].

$$k_{eff} = k_{PCM}(1 - \frac{2\nu_C}{\gamma + \nu_C - \frac{C_1}{\gamma}{\nu_f}^4 - \frac{C_2}{\gamma}{\nu_C}^8}) \quad (50)$$

where γ is defined by equation (51), $C_1 = 0.3058$, and $C_2 = 0.0134$.

$$\gamma = \frac{\left(\frac{k_{PCM}}{k_C}\right) + 1}{\left(\frac{k_{PCM}}{k_C}\right) - 1} \quad (51)$$

The Hamilton and Crosser model [226] (equation (52)) was developed for mixtures where $k_{PCM} << k_C$. It is based on the Maxwell model but with a known particle shape, taking into account the sphericity of the particles (equation (54)).

$$k_{eff} = \frac{k_{PCM}(k_C + (n-1)k_{PCM} - (n-1)\nu_C(k_{PCM} - k_C))}{k_C + (n-1)k_{PCM} + \nu_C(k_{PCM} - k_C)} \quad (52)$$

where n is the inverse of the sphericity (equation (53)), Ψ stands for the sphericity of the carbon defined by equation (54).

$$n = \frac{1}{\Psi} \quad (53)$$

$$\Psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{2/3}}{A_p} \quad (54)$$

where V_P is the volume of one particle of carbon (m^3) and A_P represents the surface of one particle of carbon (m^2).

Over the years, other micromechanical models have been developed like the Springer – Tsai [227] model (equation (55)). This model proposes the prediction of composite thermal conductivity of unidirectional composites. The expressions are obtained for predicting these conductivities in the directions along and normal to the filaments.

$$k_{eff} = k_{PCM}(1 - 2\sqrt{\frac{\nu_C}{\pi}} + \frac{1}{B_{ST}}\left(\pi - \frac{4}{\sqrt{1 - \left(\frac{{B_{ST}}^2\nu_C}{\pi}\right)}} tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{{B_{ST}}^2\nu_C}{\pi}\right)}}{1 + \sqrt{\left(\frac{{B_{ST}}^2\nu_C}{\pi}\right)}}\right)\right)) \quad (55)$$

where B_{ST} is defined by equation (56).

$$B_{ST} = 2(\frac{k_{PCM}}{k_C} - 1) \quad (56)$$

The Chang – Vachon [228] model (equation (57)) is an extension of the Tsao model that does not require determining the mean and standard deviation of a one-dimensional porosity. Tsao developed a relation of a two-dimensional porosity in terms of a one-dimensional porosity using probabilistic theory and developed a relation for the effective thermal conductivity of the mixture using the additivity of conductance in parallel. This model is based on assuming a parabolic distribution of the discontinuous phase in the continuous phase.

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{\sqrt{C(k_{PCM}-k_C)(k_{PCM}+B_{CV}(k_C-k_{PCM}))}} ln \frac{\sqrt{k_{PCM}+B_{CV}(k_C-k_{PCM})}+B_{CV}/2\sqrt{C(k_{PCM}-k_C)}}{\sqrt{k_{PCM}+B_{CV}(k_C-k_{PCM})}-B_{CV}/2\sqrt{C(k_{PCM}-k_C)}} + \frac{1-B_{CV}}{k_{PCM}} \quad (57)$$

where B_{CV} and C are defined by equations (58) and (59) respectively.

$$B_{CV} = \sqrt{\frac{3\nu_C}{2}} \quad (58)$$

$$C = -4\sqrt{\frac{2}{3\nu_C}} \quad (59)$$

The effective thermal conductivity of the different composites was calculated with these models for the carbon nanotubes-based composites, using only the carbon nanotubes because the thermal conductivity of the carbon black is unknown. The results are compared with the values obtained experimentally in the next section. The thermal conductivities of NC7000 and NC7100 were both estimated at around 3000 W/(m.K). The values of the effective thermal conductivities obtained with the models are presented in Table 41 below. The values obtained with most correlations are quite similar except for those obtained with the Springer –Tsai equation, which are very high.

Table 41: Theoretical effective thermal conductivities.

	Theoretical effective thermal conductivity (W/(m.K))					
Composite	**Maxwell** [223]	**Hamilton – Crosser** [226]	**Halpin – Tsai** [221]	**Springer – Tsai** [227]	**Rayleigh** [225]	**Chang – Vachon** [228]
PCM_1 + 5% nanotubes	0.460	0.543	0.290	0.769	0.340	0.362
PCM_2 + 5% nanotubes	0.570	0.712	0.380	1.00	0.447	0.475
PCM_1 + 3% nanotubes	0.331	0.401	0.238	0.526	0.235	0.264
PCM_2 + 3% nanotubes	0.434	0.526	0.312	0.689	0.353	0.345
PCM_1 + 1% nanotubes	0.204	0.211	0.169	0.243	0.177	0.171
PCM_2 + 1% nanotubes	0.253	0.277	0.221	0.318	0.232	0.224

4. Results and discussion

This part focuses on the thermophysical characterization of the composites obtained with the PCMs and the carbon nanostructures. The same protocol of measurement as for the pure PCMs has been performed on the composites.

4.1 Measurement of melting temperature

Melting temperature of the C – PCMs were measured using the same protocol and apparatus as described in section 2.1. It was found that the peaks appear at slightly higher temperatures. Figure 62 shows the DSC curves of the C – PCMs with 3wt.% YS. In fact, in the case of the composite based on PCM_1 and YS the onset temperature is found at 23.5 °C for the fusion, compared to 18 °C for the pure PCM. This result is unexpected as it is not clear why the addition of a fraction of carbon nanostructures could raise the phase change temperature, even if it has already been noticed in the literature [77]. The crystallization onset temperature is at 20 °C compared to 18 °C for the pure PCM. This could be due to the presence of carbon nanostructures within the MCP contributing to a reduction of supercooling. The differences are around 5°C and 2 °C for the fusion and crystallization respectively. Moreover, the shape of the fusion peak is thinner. The PCM_2 and YS composite is also noticeably different from the DSC curves of the pure PCM_2. The fusion onset temperature here is at 20.5 °C compared to 15 °C for the pure PCM_2. For the crystallization, the peaks are not separated as they were for the pure material, but are combined, and the overall onset is at around 20 °C. In a study on PCMs based composites it was observed that when adding expanded graphite and carbon nanofibers the phase change temperatures increased [77] which is in agreement with the results obtained here. However this is a surprising result that cannot be considered as a rule. In any case there are kinetic aspects to take into consideration in the DSC measurement and such consideration would justify substantial further studies on the characterization of the phase change temperature in DSC.

4.2 Measurement of specific heat

Specific heats of the C – PCMs were measured using the same protocol and apparatus as in section 2.2. It was found that the addition of nanostructures decreases the specific heat of the PCMs. For an addition of 3wt.% of NC7000, the resulting specific heat is 1260 ± 6 J/(kg.K) and 1850 ± 9 J/(kg.K) when added to PCM_1 and PCM_2 respectively. This is probably due to the carbon nanostructure specific heat, which must be lower than the pure PCM one. Therefore it results in materials with lower equivalent specific heat.

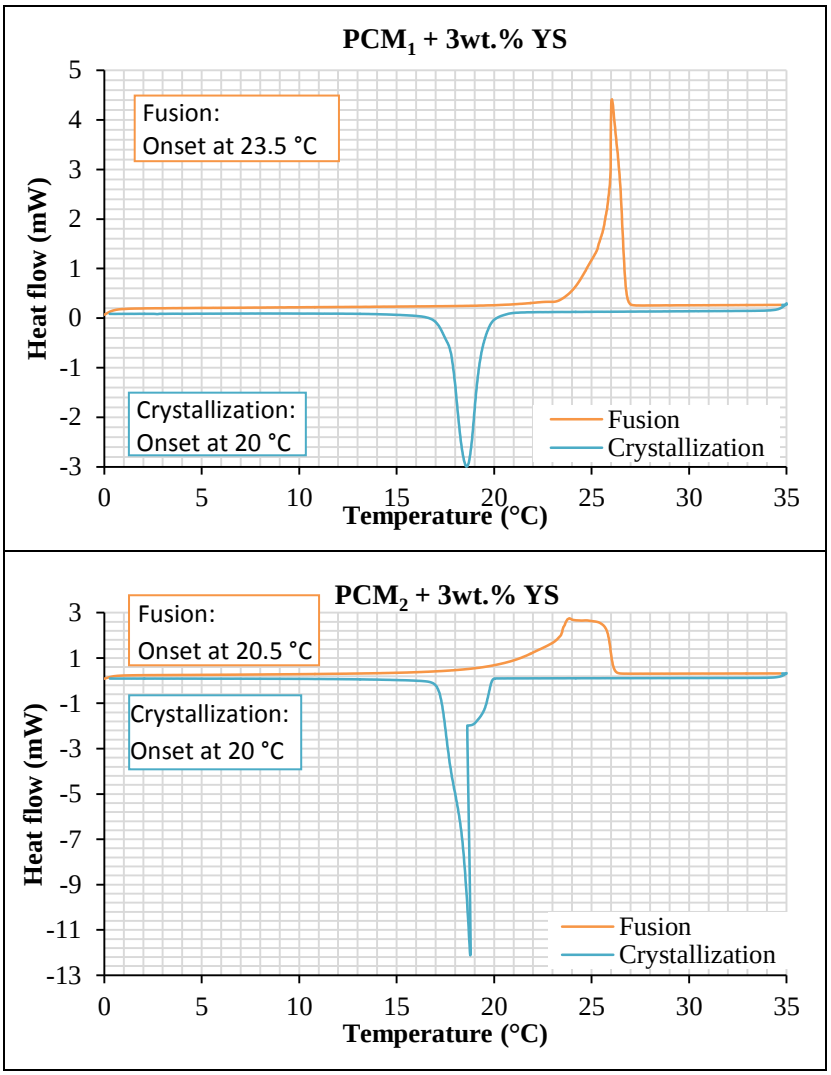


Figure 62: DSC of the composites with 3wt.% of YS.

4.3 Measurement of thermal conductivity

The conductivity measurements were carried out on the different composites using the protocol described in section 2.2 with the plates temperatures set respectively at 7 °C and 17 °C in order to remain in the solid phase of the PCMs. To ensure the repeatability of this characterization, several samples were obtained for each C – PCMs, with the same operatory parameters, and then measured. The results are given in Figure 63 (a) and Figure 63 (b), for PCM_1 and PCM_2 respectively, and represent the average of this measure corrected by the standard deviation. As shown on Figure 63 (a), the thermal conductivity of PCM_1 steadily increases along with the mass content of carbon nanostructures. The highest thermal conductivity is obtained from PCM mixed with the highest content of carbon nanotubes NC7100 (PCM_1 – 5% NC7100). A similar result was found by Barreneche *et al.* [57] when comparing different carbon nanostructures, and the nanotubes showed the best performances. In fact, the carbon nanotubes are composed from carbon and alumina which has a thermal conductivity of only 10 W/(m.K). Therefore, the thermal conductivity of NC7100 must be higher that of NC7000.

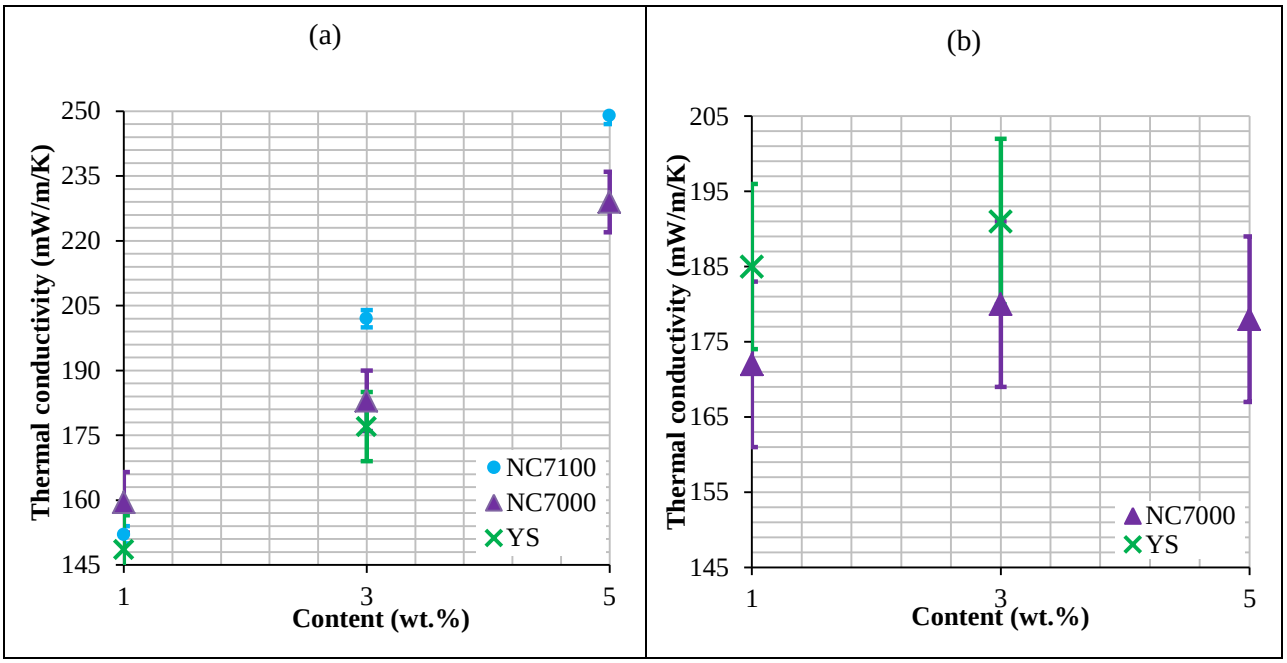


Figure 63: Thermal conductivity of C – PCMs based on (a) PCM_1 and (b) PCM_2 depending on the carbon nanostructure load and the carbon material.

PCM_2 did not present the same behavior when adding carbon nanostructures. The addition of carbon nanostructures did not enhance the thermal conductivity. The results were in fact the opposite: most of the time the thermal conductivity measured was lower with the carbons. Therefore a sample of pure PCM_2 was formed and mixed with the ultrasound system and the thermal conductivity of the sample was measured. The result obtained is 0.190 W/(m.K). This value is very similar to that of the unmixed PCM_2; the ultrasound does not have a negative effect on PCM_2 and so this must be due to the addition of the nanostructures. This is a non-predictive result that had not yet been reported in the literature as the carbon nanostructures employed here are highly conductive materials and are known to enhance the thermal conductivity of organic materials.

The measured values obtained for the C - PCM_1 are compared to those obtained with the correlations detailed in section 3.3 (*cf* Table 41). The comparison is shown on Figure 64. All models considered overestimate the effective thermal conductivity of the composites. In fact, the value taken for the carbon nanotubes' thermal conductivity (3000 W/(m.K)) may be overestimated. For 1% of carbon nanotubes, all of the results obtained from the model are close as the carbon load is very low. Therefore, the effect of the chosen model is not significant enough. As expected, the Rayleigh model gives closer results to the experimental data than the Maxwell model does. However, the Hamilton and Crosser model generated a prediction that is much further from the data than the Maxwell model. This model was expected to be more accurate as it is based on the Maxwell model but also takes into account the filler shape. The interconnection of the carbon nanotubes forming a closely woven network could explain this phenomenon. In this case, the tubular shape does not correspond well with their actual shape in the composite. The Springer Tsai model produces results very different from the experimental data. In fact, this model was elaborated for unidirectional composites and in this case study it is most likely that the nanotubes did not organized themselves in a unidirectional way in the PCM. The Halpin – Tsai, Rayleigh and Chang – Vachon models give similar results and are close to the values obtained for the composites with PCM_1. The closest model to our experimental results is the

Halpin – Tsai model. The difference between numerical and experimental values can be a consequence of the approximation made on the carbon nanotubes thermal conductivity.

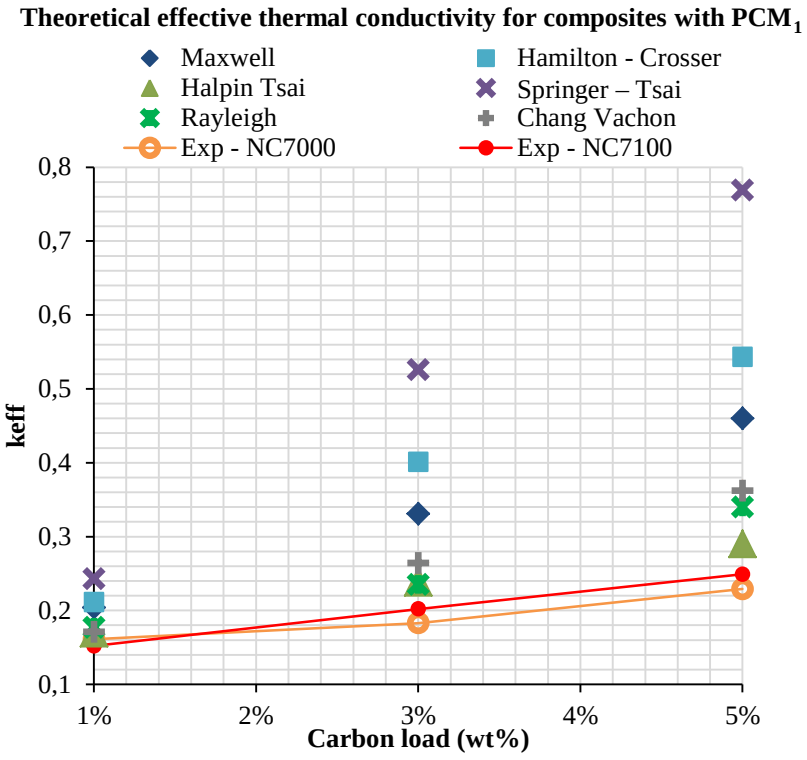


Figure 64 : Comparison of numerical and experimental results for PCM_1 thermal conductivity.

5. Conclusion and outlook

In this study, the thermal conductivity enhancement of two organic PCMs when adding different carbon nanostructures was evaluated.

PCM_1 is based on fatty acids while the PCM_2 is based on fatty alcohols. Both PCMs have a phase change at 21.5 °C, which is within the temperature range of interest for the target application, *i.e.* Li-ion battery thermal management. First, both PCMs were characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and thermal conductivity measurements. Under DSC characterization, PCM_1 was confirmed to be a eutectic mixture, whereas PCM_2 exhibited two crystallization peaks. Nevertheless, PCM_2 demonstrated better heat storage capabilities due to higher measured latent heat of fusion and thermal conductivity but may encounter degradation when cycling.

Three carbon nanostructures were tested: two carbon nanotubes with a different rate of carbon purity and one carbon black. The key issue with these mixtures is the dispersion of the carbon in the PCMs. Proper mixing was ensured using an ultrasonic homogenizer. It was noticed that PCM_1 and PCM_2 do not behave in the same way following the addition of carbon nanostructures. A positive impact was observed on PCM_1, with a linear increase of the thermal conductivity from 2% to 70% depending on the carbon content and nature. The nanostructures that performed best with the PCM_1 were the NC7100 carbon nanotubes. Surprisingly, higher thermal conductivity for PCM_2 could not be obtained when adding nanostructures. These results have been verified by replicability tests. The outcome was

quite unpredictable, as it was not expected, and the authors have not come across similar results in the literature.

Theoretical correlations were then compared to the experimental results obtained with the PCM_1 based composites. They all predicted higher results than those measured. This could be due to errors in the value taken for the nanotubes' thermal conductivity. The values obtained with the Halpin – Tsai model are relatively close to the experimental results, and this model satisfactorily predicts the thermal conductivity of MWCNT filled composites.

To conclude, embedding nanostructures in PCMs seems a promising way to enhance their performance. However, this study shows that some preliminary tests are mandatory to ensure that the nanostructures effectively enhance thermal conductivity of the chosen organic PCMs. In fact, it was found that adding a highly conductive compound to a poor conductive organic material does not necessarily enhance its thermal conductivity. Future research topics include an experimental and numerical evaluation of C – PCMs performances, for Li-ion battery thermal management, when integrated into energy systems with natural or artificial heat sources, as well as their stability over numerous cycles [86]. In addition, it is necessary to confirm that the improvements observed in the PCM thermal conductivity positively affect the thermal dynamic behavior of a battery cell.

Acknowledgements

The research was funded by the French Fonds Unique Interministériel (FUI) as part of the VEGETO project.

Fabien Labbé and Sandrine Berthon-Fabry (PERSEE – Mines Paristech) are kindly acknowledged for the carbon nanotubes and carbon black availability and SEM characterizations.

III.3 Conclusion du Chapitre III

Dans cette partie, une étude plus approfondie a été réalisée sur les propriétés intrinsèques du MCP de référence : le MCP_1. Il a pu être comparé à un autre MCP ayant la même température de fusion : le MCP_2. Le MCP_1 est un eutectique d'acides gras tandis que le MCP_2 est composé d'alcools gras. Ces deux matériaux ont été caractérisés expérimentalement, par DSC, pour obtenir leurs températures de fusion et de cristallisation, leurs chaleurs latentes de changement de phase et leurs chaleurs spécifiques. Les températures de changement de phase obtenues par DSC pour les deux MCP sont inférieures à celle attendue (21,5 °C). Par contre, on retrouve bien les chaleurs latentes données par les fournisseurs. Leur conductivité thermique a aussi été mesurée. La valeur obtenue pour le MCP_1 est inférieure à celle donnée par le fournisseur. La valeur obtenue pour le MCP_2 est supérieure à celle du MCP_1 (0,19 W/(m.K) pour le MCP_2 et 0,15 W/(m.K) pour le MCP_1). Des composites sont élaborés à partir de ces deux MCP pour obtenir des matériaux ayant des conductivités thermiques plus élevées. Des nanotubes de carbones et des noirs de carbone sont sélectionnés, étant des matériaux à haute conductivité thermique. Deux types de nanotubes de carbone, NC7000 et NC7100, sont utilisés. Ils sont composés de 90% et 98% de carbone, respectivement. Le reste étant principalement de l'alumine et du carbone amorphe. Le noir de carbone utilisé est nommé YS, il est composé d'au moins 99,5% de carbone. Des clichés MEB de ces trois nanostructures de carbone sont obtenus. On remarque que les nanotubes sont en pelotes, on ne peut pas distinguer les extrémités des nanotubes. En ce qui concerne le noir de carbone YS, on peut remarquer qu'il est composé de nanoparticules angulaires.

Plusieurs composites avec des charges massiques différentes sont formés. Pour les nanotubes de carbone, des composites avec des charges de 1 wt.%, 3 wt.% et 5 wt.% ont pu être réalisés. Tandis que pour le noir de carbone uniquement des composites avec des charges de 1 wt.% et 3 wt.% ont pu être réalisés. En effet, il n'a pas été possible d'aller au-delà de 5 wt.% avec les nanotubes de carbone et 3 wt.% avec le noir de carbone la viscosité des mélanges devenait trop élevée. Les différents mélanges sont passés à un mélangeur à ultrasons pour assurer une bonne dispersion des nanostructures dans les MCP. Les composites ainsi obtenus sont aussi caractérisés par DSC. Les pics obtenus par DSC sont obtenus à des températures plus élevées que pour les matériaux purs. De plus, leur conductivité thermique est mesurée. La conductivité thermique du composite élaboré à partir du MCP_1 augmente régulièrement avec l'ajout des nanostructures. On obtient une augmentation allant jusqu'à 70% de la conductivité thermique initiale du MCP_1. En ce qui concerne le MCP_2, les résultats sont moins intuitifs. En effet, l'ajout des nanostructures de carbone n'a pas d'effet sur la conductivité thermique initiale du MCP_2. C'est un résultat étonnant car on peut trouver dans la littérature des études sur des composites à base d'alcools gras, dont la conductivité thermique équivalente est bien supérieure à celle de l'alcool gras pur. Un échantillon du MCP_2 pur est passé à la sonotrode et sa conductivité thermique est mesurée ensuite pour écarter l'hypothèse d'un effet néfaste de la sonotrode sur le MCP_2. On obtient la même conductivité thermique. Le problème réside alors dans le mélange du MCP_2 avec les nanostructures de carbone. Ainsi, dans cette étude, uniquement les composites formés avec le MCP_1 donnent des résultats intéressants en terme de conductivité thermique.

Ces valeurs obtenues expérimentalement sont comparées à des valeurs calculées par des corrélations étudiées dans la littérature permettant de prédire la conductivité thermique d'un composite. Quelques corrélations ont été sélectionnées, les plus courantes ou celles qui pourraient mieux s'adapter à ce cas. Il y a le modèle de Halpin – Tsai qui est un des plus anciens modèles. Il est basé sur des relations empiriques permettant de déterminer la conductivité thermique du composite en fonction de la conductivité thermique du MCP et des nanostructures de carbone. Il y a le modèle de Maxwell qui ne prend pas en compte les interactions entre les nanostructures. Le modèle de Rayleigh, considère les

nanostructures dispersées en un arrangement cubique. Il est basé sur le modèle de Maxwell et prend en compte les interactions entre les nanostructures. Le modèle de Hamilton et Crosser est aussi basé sur le modèle de Maxwell, mais prend en compte la forme des nanostructures. Il y a aussi le modèle de Springer – Tsai qui a été développé pour des composites unidirectionnels. Enfin, le modèle de Chang – Vachon suppose une distribution parabolique des nanostructures dans le MCP. Les résultats obtenus avec ces différents modèles sont comparés aux résultats mesurés expérimentalement pour les nanotubes de carbone. En effet, il est nécessaire de connaître la conductivité thermique des nanostructures pour prédire la conductivité thermique des composites. Ainsi, dans la littérature il a été trouvé des références indiquant que la conductivité thermique des nanotubes « Multi Wall » est de 3000 W/(m.K). Cette valeur a été utilisée dans ces calculs. Il en résulte que la plupart des modèles surestiment la conductivité thermique des composites. Cela est probablement dû à la valeur de la conductivité thermique prise pour les nanotubes de carbone qui peut être surévaluée. Le modèle de Maxwell ne permet pas d'obtenir une prédiction proche des valeurs mesurées probablement car il ne prend pas en compte les interactions entre les nanotubes de carbone. En ce qui concerne le modèle de Hamilton et Crosser, leur modèle prend en compte la forme des nanotubes de carbone. Cependant, d'après les clichés MEB obtenus les nanotubes ne sont pas séparés mais assemblés en pelotes. La structure cylindrique utilisée dans le modèle ne correspond donc pas à la réalité et ne permet pas d'obtenir des résultats proches de ceux expérimentaux. Enfin, le modèle de Springer – Tsai est développé pour des composites unidirectionnels, hors il est presque certain que les nanotubes n'ont pas adopté un arrangement unidirectionnel dans le MCP. Ainsi, les modèles se rapprochant le plus des résultats expérimentaux obtenus sont celui de Halpin – Tsai, celui de Rayleigh et celui de Chang – Vachon. Celui le plus proche est le modèle de Halpin – Tsai permettant d'avoir des valeurs 15% au-dessus des valeurs expérimentales.

Ainsi, dans ce chapitre une étude plus approfondie sur les MCP considérés a été proposée. Des composites dont la conductivité thermique est jusqu'à 70% plus élevée que celle du MCP initiale ont été élaborés. Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation du MCP_1 pour la gestion thermique des batteries. Les résultats obtenus avec le MCP_2 n'étant pas ceux attendus, la suite de l'étude se concentrera alors sur le MCP_1. Cependant, les performances de ces composites devront être vérifiées expérimentalement sur un banc de test avec une cellule de batterie ou un élément chauffant. En effet, il est nécessaire de confirmer que les améliorations observées quant à la conductivité thermique des composites affectent de manière positive le comportement thermique d'une cellule de batterie. C'est l'objet de l'étude menée dans le Chapitre IV. Un banc de test est monté en laboratoire. Des tests sont d'abord effectués avec un patch chauffant puis avec une cellule de batteries. Les performances du MCP de référence et de deux composites sont alors comparées.

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE SUR UNE CELLULE

IV.1. Résumé

Dans ce chapitre une étude expérimentale sur un banc d'essai est effectuée. Ceci a permis de tester le MCP, ainsi que le composite à base de MCP et de nanotubes de carbone et un composite composé de MCP et de mousse d'aluminium. Le banc d'essai est composé d'un élément chauffant (d'abord un tapis chauffant, puis une cellule de batterie), isolé d'un côté, et en contact avec un bac de MCP de l'autre. Le bac de MCP est juxtaposé à un conduit d'air. Les schémas et photos du système sont représentés en Figure 65. Hormis le refroidissement par air, le système testé est isolé thermiquement à l'aide d'un matériau isolant qui l'entoure.

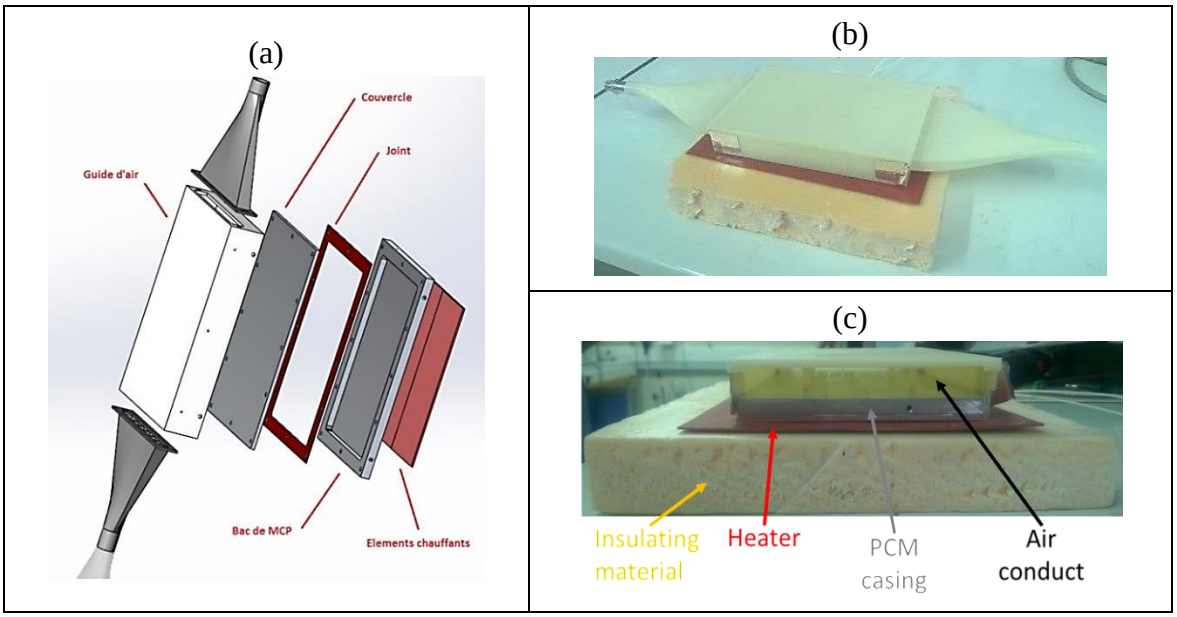


Figure 65 : Banc d'essai : vue éclatée du système, (b) et (c) photos du banc d'essai.

Différents éléments vont être placés dans le bac de MCP : le MCP de référence seul, une mousse d'aluminium remplie de MCP puis un composite. Le MCP de référence a été caractérisé par DSC, pour obtenir sa température de changement de phase, sa chaleur latente de fusion et sa chaleur spécifique, puis sa conductivité thermique a été mesurée. Le composite utilisé dans cette étude est un des composites qui a été élaboré précédemment, composé de MCP et de 5 wt.% de NC7000, qui a été sélectionné. Les mêmes caractérisations que sur le MCP pur ont été effectuées. En Table 42 se trouvent les résultats des caractérisations. La chaleur latente mesurée pour le composite est plus élevée que pour le MCP. C'est un résultat étonnant mais qui a déjà été rapporté par d'autres études sur les composites lors de l'ajout de MWNTs [77].

Table 42: Résultats des mesures effectuées sur le MCP et le composite.

	MCP	Composite
Température de changement de phase (°C)	18	15
Chaleur latente de fusion (J/g)	153 ± 7	170 ± 8
Masse volumique solide (kg/m^3)	920	917
Masse volumique liquide (kg/m^3)	900	890
Chaleur spécifique solide (J/(kg.K))	1740	1260
Conductivité thermique (W/(m.K))	0,145±0,002	0,210±0,010

Les éléments chauffants utilisés sont d'abord, un tapis chauffant en silicone de dimensions 1,4 mm de largeur x 150 mm de profondeur x 200 mm de hauteur. Puis, une cellule de batterie $LiFePO_4$ de 3,2 V et 20 Ah a été testée. Elle se trouve dans un boitier en aluminium. Ses dimensions sont 28 mm de largeur x 71 mm de profondeur x 168 mm de hauteur.

Pour les tests avec le tapis chauffant, différentes puissances sont délivrées au tapis, 2 W, 3,5 W, 6 W, 10 W, 13,5 W, 15 W et 20 W. Cela a été effectué avec le tapis seul (sans MCP) avec le MCP, le MCP et la mousse d'aluminium et le composite. L'évolution de la température en fonction du temps a été suivie. En Figure 66 (a) se trouvent les résultats pour une puissance délivrée de 13,5 W. Le MCP seul permet déjà de limiter fortement l'élévation de température du tapis. Comme attendu, que la présence de trois étapes d'élévation de température, la première et la dernière correspondant au stockage sensible et celle du milieu au stockage latent. Enfin, le système permettant de mieux limiter l'élévation de température est le composite MCP – nanotubes de carbone. D'autre part, le système le moins performant est le complexe mousse d'aluminium - MCP. Il est possible que la mousse d'aluminium empêche la convection au sein du MCP et ce qui rendrait ce système moins performant que le MCP seul.

Ensuite ces systèmes ont été testés en refroidissement, un résultat est présenté en Figure 66 (b). Un léger phénomène de surfusion est remarqué, car les courbes remontent légèrement pour la phase latente. En refroidissement, la mousse d'aluminium permet un refroidissement plus rapide (pente plus importante) que le MCP seul en phase solide. En effet, le phénomène de convection n'a pas lieu en cristallisation et en phase solide en refroidissement. Le composite reste le système le plus performant. Ensuite, le tapis chauffant est remplacé par la cellule de batterie. Trois taux de décharge sont appliqués : 1C (20 A pendant 60 minutes), 1,5C (30 A pendant 45 minutes) et 2C (40 A pendant 30 min). Les courbes obtenues pour 1,5 C sont présentées en Figure 66 (c). Ces sollicitations ne sont pas assez élevées pour qu'il y ait une différence notable entre les trois systèmes. En effet, pour de telles sollicitations, le MCP seul est déjà assez performant. La température de la cellule a aussi été relevée pendant la charge. La charge dure 4 h à 5 A. Une élévation de température de 6 °C environ sans MCP est constatée. Dans ce cas, le système le plus performant est alors le composite car il permet de plus limiter l'élévation de température et d'avoir un refroidissement plus rapide qu'avec le MCP seul. Cette première partie de ce chapitre est présentée sous forme d'article soumis dans un journal à comité de lecture.

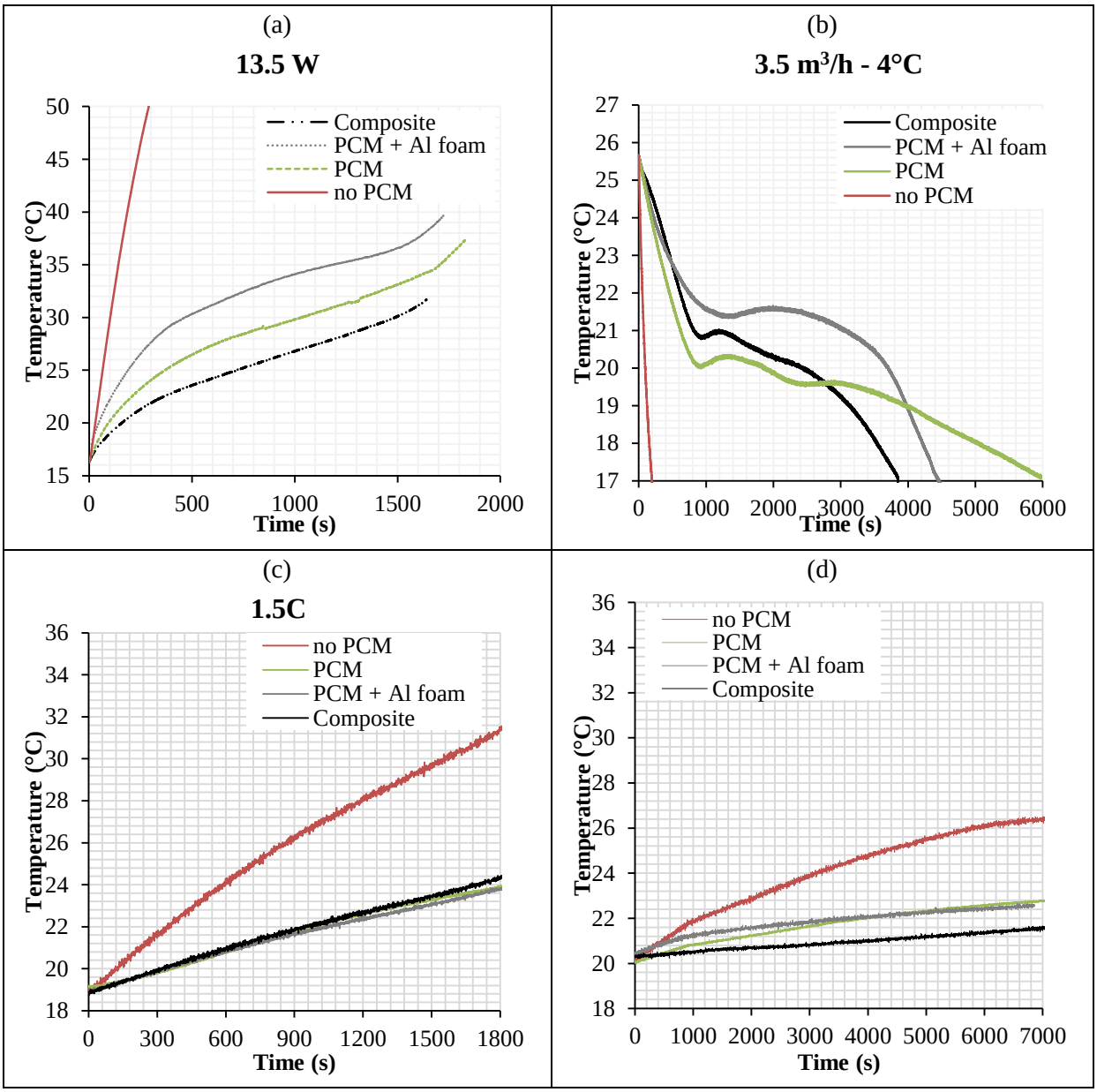


Figure 66 : Résultats obtenus avec le tapis chauffant (a) en décharge et (b) en refroidissement et avec la cellule de batterie (c) en décharge et (d) en charge.

Ensuite des résultats complémentaires sont présentés. Avec le banc d'essai la température en différents points du bac à MCP a pu être monitorée. Ainsi, les courbes montrant les différentes températures sont présentées dans cette partie et commentées. Ensuite, le détail du calcul de la conductivité effective théorique du composite composé de la mousse d'aluminium saturée en MCP est détaillé. Le modèle est validé par comparaison avec une étude expérimentale trouvée dans la littérature. Enfin, l'étude menée sur le banc d'essai avec le tapis chauffant et le MCP est modélisée. Le modèle utilisé est celui décrit en Chapitre II, en 3D et en prenant en compte la convection dans le MCP. Ainsi, les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation sont comparés. Cela permet de valider le modèle numérique.

IV.2 Article : Evaluation expérimentale d'un système de gestion thermique pour une batterie Li-ion en utilisant un matériau à changement de phase à base d'acides gras

Experimental assessment of a Li-ion battery thermal management system using a fatty acids based phase change material

Lucia Ianniciello[1**], Pascal Henry Biwolé[1,2], Patrick Achard[1]

[1] MINES ParisTech, PSL Research University PERSEE – Center for Processes, Renewable Energies and Energy Systems, CS 10207, F-06904 Sophia Antipolis, France

[2] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Abstract

Latent heat thermal energy storage through the use of phase change materials (PCMs), represents an attractive way to achieve passive thermal management for Li-ion batteries in electric vehicles to obtain better autonomy and lifespan. However, PCMs show some drawbacks for example their low thermal conductivity or the difficulty to discharge the stored thermal load. To solve the problem of the PCM regeneration, an additional active system can be added therefore resulting in a semi-passive system. In this study a thermal management system composed of a fatty acids based PCM and air cooling is evaluated. Aluminum foam and carbon nanotubes are employed to improve the PCM thermal conductivity. Three conditions are compared: the PCM alone, the PCM embedded in metal foam and a composite composed of the PCM and nanoparticles. Results show that: (i) the carbon mass content of the composite PCM cannot be increased above 5 wt% due to the pasty nature of the mixture, (ii) the presence of PCM alone shows good performances of battery thermal management, (iii) the best performing latent heat storage system is the composite with carbon nanotubes which limits the supercooling phenomenon, (iv) the use of aluminum foam does not increase the performances of the PCM.

Keywords: *electric vehicle battery; thermal management system; phase change material; air cooling; thermal conductivity enhancement.*

Nomenclature

Symbols:

Cp_{sample} measured heat capacity (J/(kg.K))

$Cp_{sapphire}$ heat capacity of the sapphire (J/(kg.K))

e thickness of the samples and the plates together (m)

k thermal conductivity (W/(m.K))

m_{sample} mass of the sample (kg)

$m_{sapphire}$ mass of the sapphire (kg)

Greek letters:

ΔT temperature difference between two plates (K)

φ_{av} average heat flow density (W/m²)

$\Phi_{empty\ capsule}$ measured heat flow rate of the empty capsule (W)

Φ_{sample} measured heat flow rate of the sample (W)

$\Phi_{sapphire}$ measured heat flow rate of the sapphire (W)

1. Introduction

Electric vehicles (EVs) are of a growing interest and are now expanding in the aim to reduce the pollution caused by internal combustion vehicles. The economic advantages of a car running on a cheaper fuel source have created a steady rise of the electric car market. Forecasts from 5 to 15 years from now predict a growth of market share of electric vehicle of 15 to 30% of the total number of cars sold [15]. EVs do not permit to achieve the same performances as internal combustion cars. In order to meet the expectation of current user habits with combustion vehicles, the performances of the car and especially of the batteries have to be enhanced. Electrochemical batteries are expensive and do not have enough autonomy nor a long enough lifespan. Additionally, the time needed to recharge a battery is longer than that to fill up at the gas pump. In order to avoid these challenges, the hybrid vehicle was developed [6].

A thermal management is mandatory for the battery system to avoid thermal runaways but also to guarantee its performances. When the battery is exposed to low temperatures it has difficulties to operate, loses capacity and autonomy. When it is exposed to high temperatures its power, stability, safety and lifecycle are impacted [15]. Therefore, keeping the battery in a small temperature range allows the battery to last longer and permits the car to have a better autonomy, which is the Achilles' hill of the electric vehicle.

Currently, air cooling or liquid cooling are used to maintain the batteries in an optimal temperature range. Those systems are active systems since they require an additional energy source to operate. Air cooling is easier to operate than liquid cooling, but it is also the less performant due to the lower specific heat of air. The use of latent heat storage and therefore PCMs as thermal management systems is attractive as they represent passive systems. Several studies [150], [161], [160], [17,163], [230] have been conducted on the integration of PCMs to ensure the thermal management of Li-ion batteries. Sabbah et al. [153], Kizilel et al. [154] and Hémery et al. [161] compared PCM and air forced convection for battery thermal management. In each of these studies, the use of PCMs proved to be a better thermal management strategy. With the use of PCMs, the maximum temperatures are lower and the temperature distribution in the battery is more uniform. Two main problems are raised with the use of PCMs: the technical limitation to regenerate the PCM between two thermal loads due to the absence of a cold source and its poor thermal conductivity which slows down the heat transfer.

To prevent the difficulty of the PCM regeneration, an additional active system can be used like air or liquid cooling. Javani et al. [159], Fathabadi [162], Ling et al. [165], Rao et al. [167] and Wang et al. [172] studied the combination of PCM with active cooling (air cooling, heat pipes or liquid cooling) and showed the increased efficiency of such systems when using a PCM alone.

In order to enhance the thermal conductivity of PCMs, a highly conductive material can be added to the PCM. Usually, the materials employed are either metals or carbon based materials. The first method can be inserting metal fins in the PCM casing, or a metal foam, or even graphite foam. The implementation is easy and the thermal conductivity can be greatly enhanced. An increase up to a 4500% of the initial PCM thermal conductivity can be seen in the case of copper foam [76]. The second solution is to insert carbon or metal powder, carbon nanoparticules or carbon nanotubes, into the PCM. Using carbon nanostructures is quite recent, a great variety of nanostructures can be employed. The results can be quite variable, from a 7% to a 1000% increase of the initial PCM thermal conductivity [77], depending on the type and the mass content of the nanostructure. However, the realization of the composites is not easy, one of the key issues being to ensure a homogeneous dispersion of the carbon nanostructure in the PCM. Al-Hallaj and Selman [143] introduced the use of

conductivity enhanced PCM for battery thermal management, showing that it is a promising solution. Their system was composed of a PCM and a graphite matrix between the cells. The graphite matrix was filled with a PCM. In 2012, Somasundaram, Birgersson and Mujumdar [157] worked on a thermal-electrochemical model for passive thermal management of a spiral wound battery. The PCM was a paraffin wax also impregnated in a graphite matrix.

In 2014, Ling et al. [160] worked on battery thermal management with paraffin and expanded graphite composite materials surrounding battery cells. Different phase change temperatures, different packing densities and different mass percentages were experimentally and numerically tested. They prepared several materials submerging a certain amount of expanded graphite into melted paraffin with different paraffin mass fractions to compare the effect of densities. Their composite PCMs significantly reduced the temperature of the surface of the heaters compared to a system without PCM. The temperature gradient inside the battery was also reduced. The ideal configuration was with a paraffin/expanded graphite composite with a density of 890 kg/m^3 and a paraffin mass fraction of 75%. A study of Hassan Fathabadi [162] proposed an active-passive thermal management system combining PCM and air cooling. He employed a composite PCM made of paraffin wax and expanded graphite. The composite had a thermal conductivity of 16.6 W/(m.K). In 2015, a study by Ling et al. [165] used the combination of air cooling and PCM for battery thermal management. The PCM was the RT44HC/EG (Rubitherm 44 high capacity and expanded graphite) composite. Jiang et al. [171] worked on the thermal optimization of a PCM composite for Li-ion batteries thermal management. The material was composed of PCM and expanded graphite. The paraffin RT44HC was absorbed into porous expanded graphite. Different values of expanded graphite mass fraction (from 3% to 30%) were investigated in their study. It was found that the PCM composite can lower the battery maximal temperature by 10 °C compared to the PCM without expanded graphite. Moreover, the material leakage is reduced when adding expanded graphite. Lv et al. [169] investigated a composite PCM coupled with low fins as battery thermal management system. The PCM was composed of low density polyethylene, expanded graphite and paraffin with a phase change temperature between 44.5 °C and 50.2 °C.

In 2015, Babapoor, Azizi and Karimi [163] worked on the thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber PCM composite. When the carbon fibers were added to the PCM, the thermal management was significantly improved due to an enhanced conductivity of the PCM. Additionally, they noticed that the carbon fibers length and their mass fraction influence the effectiveness of the heat removal. The carbon fibers have to be long enough to enable a good thermal management while not being too long resulting in a less optimal dispersion in the PCM. They proved that the maximum temperature difference in the system is a function of the carbon fibers length and the mass fraction. As a result the optimal properties of the carbon fibers were 2 mm length for a mass percentage of 0.46%. This system could reduce the maximum temperature rise up to 45% of its value compared to the PCM without fibers. Samimi et al. [164] also evaluated the performance of carbon fibers - PCM composite for battery thermal management. Similar results as Babapoor et al. were found.

The same year Li et al. [71] published an experimental study on metal foam saturated with PCM. They made a sandwich cooling structure using copper metal foam saturated with PCM. They compared a system using natural air convection on a system with PCM and a third system with metal foam and PCM. The most effective system was the combination of the foam and the PCM, the obtained temperature being lower and more uniform. Five different foams were studied with different porosities and pore densities. The results showed that the battery surface temperature decreases with the decrease of the porosity at a fixed pore density (number of pores per inch). It was also noted that the battery surface temperature increases when the pore density increases. Rao et al. [166] also tested

experimentally the use of copper foam to enhance paraffin thermal conductivity. Alipanah et al. [170] evaluated the utilization of PCM and Al metal foams for Li-ion thermal management. Porosity of the Al foam varied from 0.97 to 0.925 and 0.88. With the metal foam, the solidification time of octadecane was higher but the temperature was more uniform and the maximal temperature of the battery was lower. Wu et al. worked on copper mesh-enhanced composite phase change materials [231,232].

In those studies only one thermal conductivity enhancement method is studied or several are compared but only on thermal conductivity measurements results. In this study, three systems are compared on the same experimental setup to assess the performances of each system and have a full comparison. In fact, this study does not just measure the thermal conductivity of the different systems but compares the efficiency of each system on an experimental setup. Two thermal conductivity enhancement methods are compared with the pure PCM. The main contributions are: (i) the assessment of different methods of thermal conductivity enhancement on an experimental setup, (ii) the comparison, on the experimental setup, of the composites and the pure PCM to assess the real improvement of the system, (iii) this study highlights the problem encountered with the aluminum foam which presents an important equivalent thermal conductivity of the combination PCM + foam but shows poor performances in the system, (iv) the addition of the carbon nanotubes to the PCM permits to lessen the supercooling phenomenon.

The aim of the present paper is to evaluate a thermal management system combining a fatty acids based PCM and air cooling, and to compare different methods of thermal conductivity enhancement of the system. The system is tested with the combination of PCM and aluminum foam and with a composite made of the PCM and carbon nanotubes. Experiments are conducted both with a heater of variable power and with a real battery cell as heat sources. The next section of the paper presents the experimental setup, the materials used and the measurement of their thermo-physical properties. Section 3 presents and discusses the results on comparing the different thermal management systems for different heat power supplies.

2. Experimental setup and material characterization

2.1. Experimental setup

The system is composed of a heater, a battery cell, a casing filled with the PCM and a canal for the air cooling. The purpose of the heater is to test the PCM and air cooling at power outputs beyond the battery cell limitations. A scattered picture of the system is shown on Figure 67 (a). Several thermocouples are placed in the system to monitor the temperature variations. There are five thermocouples J-type in the PCM casing: one on top, one on the bottom and three in the middle, two on each walls of the casing and one in the middle. The position of the thermocouples in the PCM casing is shown on Figure 67 (b). The other thermocouples are placed on the surface of the heater, suspended in the room to measure the room temperature, at the inlet of the airflow and at the outlet of the airflow. Figure 67 (c) and (d) show pictures of the experimental system. In order to cool the air, a thermoregulated bath (Figure 67 (e)) and a heat exchanger are employed. The temperature of the water in the bath is controlled. An acquisition system is employed, connected directly to the computer to record the results (Figure 67 (f)). Two fins heat exchangers are installed in the air duct, parallel to the airflow direction, to improve the efficiency of the exchange (Figure 67 (g) and (h)).

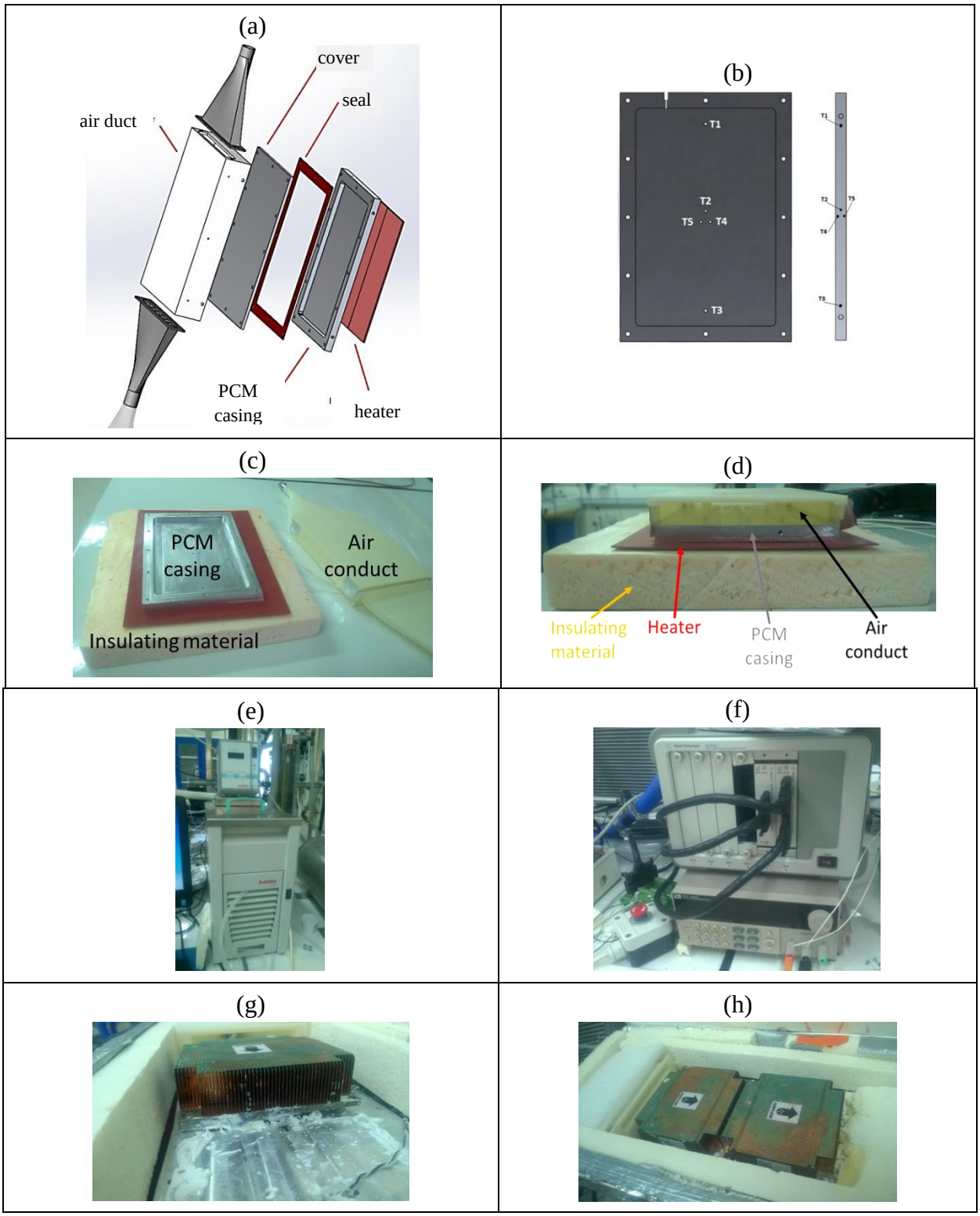


Figure 67 : Experimental system: (a) scattered picture of the system, (b) thermocouples position, (c) and (d) images of the experimental system, (e) thermoregulated bath, (f) acquisition system and (g) and (h) fins heat exchangers.

2.2. Reference PCM

The PCM considered is based on fatty acids and is a eutectic composed of two fatty acid materials. Its phase change temperature from solid to liquid is 21.5°C. It is commercialized by the firm Cristopia. Its color is off-white, as shown on Figure 68. Its properties are given in Table 43. It was chosen because its phase change temperature corresponds to the goal application, *i.e.* the Li-ion battery thermal management.

Figure 68 : Picture of a sample of the PCM.

Table 43: PCM properties announced by the manufacturer.

Fusion temperature (°C)	21.5
Latent heat of fusion (J/g)	150
Volumetric mass density in solid phase (kg/m^3)	960
Volumetric mass density in liquid phase (kg/m^3)	880
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.18
Specific heat in solid phase (J/(kg.K))	1670
Specific heat in liquid phase (J/(kg.K))	2100

First, a DSC (differential scanning calorimetry) was made on the material between 0 °C and 35 °C for a scanning speed of 1 °C/min. The apparatus used is a DSC 4000 from Perkin Elmer of precision ± 0.5%. The graphics obtained for the fusion and solidification are represented on Figure 69. It shows that the phase change starts around 18°C for both fusion and solidification which is lower than the phase change temperature announced by the manufacturer (21.5 °C). A single peak was obtained for each phase change as expected from a eutectic material. By measuring the area under the curve, the latent heat of fusion was found around 150 J/g, which is the same value as the one given by the manufacturer.

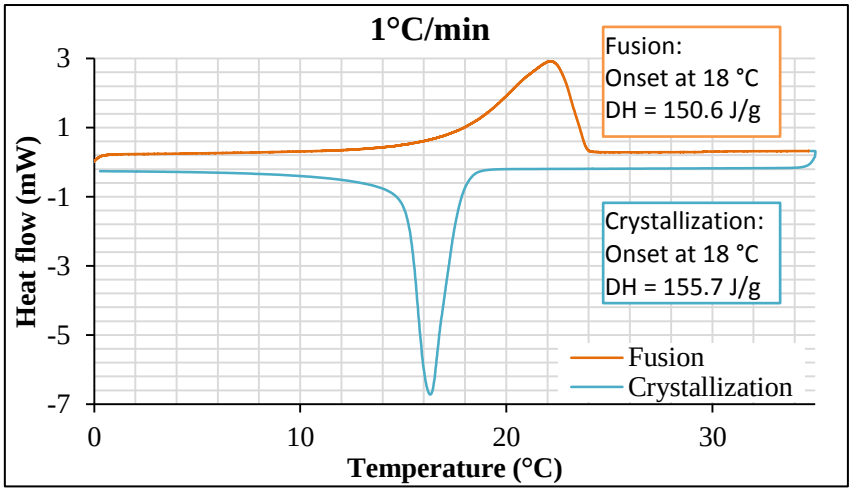


Figure 69: Results of the DSC made on the PCM.

In order to obtain the heat capacity of the PCMs, the sapphire method was used, therefore three measurements were done. First the heat transfer rate through an empty capsule was measured. Then a second measurement was performed on a sample of sapphire. Finally, a last test is carried out on the capsule containing the PCM. The three curves obtained are plotted on the same graphic and the PCM heat capacity is then calculated by equation (60).

$$Cp_{sample} = \frac{\Phi_{sample} - \Phi_{empty\ capsule}}{m_{sample}} \times \frac{m_{sapphire}}{\Phi_{sapphire} - \Phi_{empty\ capsule}} Cp_{sapphire} \quad (60)$$

where Cp_{sample} is the measured heat capacity, Φ_{sample} is the measured heat flow of the sample, $\Phi_{empty\ capsule}$ is the measured heat flow of the empty capsule, m_{sample} is the mass of the sample, $m_{sapphire}$ is the mass of the sapphire, $\Phi_{sapphire}$ is the measured heat flow of the sapphire and $Cp_{sapphire}$ is the heat capacity of the sapphire.

The temperature settings are first an isothermal step of 4 min at -5 °C, then an increase of temperature from -5 °C to 15 °C at 10 °C/min, and finally an another isothermal step at 15 °C of 4 min. The measurements are done in the solid phase only. The value found for the PCM is 1740 J/(kg.K) which is close to the value given by the manufacturer.

PCM thermal conductivity was measured using a FOX150 heat flow meter (Figure 70), distributed by Laser Comp. A heat flow is produced between two plates located on each side of the sample. The two sides of the sample in contact with the plates have to be plain. The temperatures of the two plates and the heat flow are recorded during the measurement. When every parameter stabilizes, the data acquisition is stopped and the thermal conductivity is calculated as in equation (61), with a precision of ± 1%. The measurement was only feasible for the solid phase. First, the sample was prepared. The PCM_1 in the liquid phase was poured in a mold and placed in a refrigerator at 3°C for at least an hour to solidify. For each measurement, the two plates were set to 7 °C and 17 °C respectively.

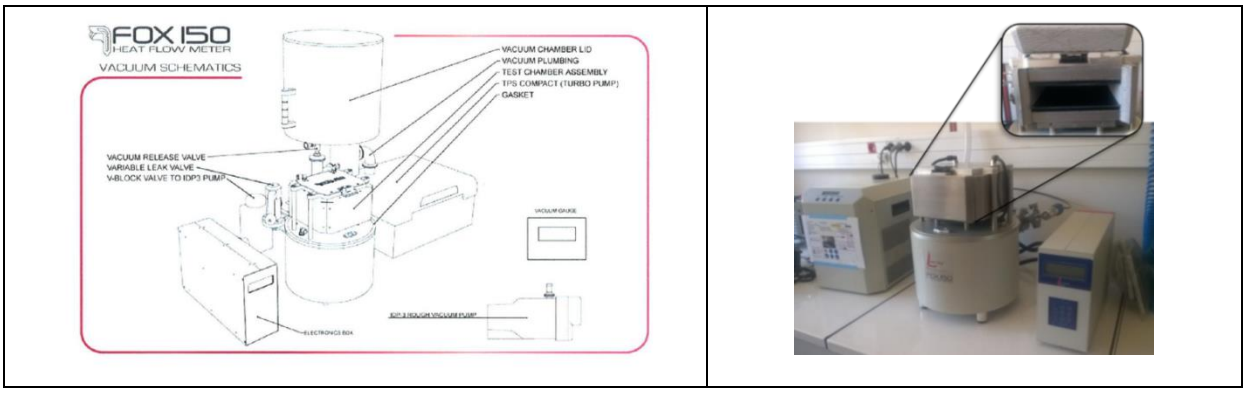


Figure 70: FOX150 for the conductivity measurement.

$$k = \frac{\varphi_{av} e}{\Delta T} \tag{61}$$

where k is the thermal conductivity, φ_{av} the average heat flow density, e the thickness of the samples and the plates together and ΔT is the temperature difference between the two plates.

Three samples were made with the same protocol and their thermal conductivities were measured. The value of the conductivity was found around 0.145 ± 0.002 W/(m.K). This value is 20% lower compared to the one specified by the manufacturer.

The density of the PCM was measured at room temperature and values 920 kg/m^3 and 900 kg/m^3 were obtained when in solid and in liquid phase respectively, showing a 2% decrease of the volume during solidification.

The PCM casing outer and inner (space filled with PCM) dimensions are 160 mm x 110 mm x 9.5 mm and 140 mm x 90 mm x 4.6 mm respectively. A seal of 1.5 mm of thickness is added onto the casing to avoid the leakage of the PCM. To fill up the casing, the PCM was melted and poured through an opening on the top of the casing using a syringe. The capacity of the casing is approximately 77.10^{-3} L.

2.3. PCM embedded in metal foam

An aluminum foam is employed (Figure 71). It is distributed by the society GoodFellow. Its properties are given in Table 44. Holes were made in the foam to insert J- type class 1 thermocouples of precision ± 1.5 K.

Figure 71: Aluminum foam.

Table 44 : Aluminum foam properties.

Thickness (mm)	6.35
Gross density (g/cm^3)	0.2
Porosity (%)	93
Pores / cm	2
Purity (%)	98.5

Boomsma et al. [233] developed a model to predict the effective conductivity of fluid-saturated metal foam taking into account the foam geometry. The effective conductivity of the system composed of the PCM and this aluminum foam calculated by their model is about 4 W/(m.K).

To fill up the casing already filled with the aluminum foam the same procedure as with the PCM alone was employed. The aluminum foam chosen has 2 pores per cm in order to facilitate the filling with the PCM. The foam has a thickness of 6.35 mm therefore two seals of 1.5 mm of thickness each were used. The capacity of the casing is approximately 96.10^{-3} L. The maximum possible volume of the PCM is 89.10^{-3} L; the rest of the volume is occupied by the foam.

2.4. PCM based composite

NC7000 carbon nanotubes were chosen to make the composite PCM. They are multi-walled carbon nanotubes synthetic graphite of tubular shape (short tangled MWNTs). NC7000 is a product from Nanocyl Company. It is composed of 90% of graphite and has a bulk density of 60 g/L. Its properties are presented in Table 45.

Table 45: NC7000 properties.

Average diameter (Angström)	95
Average length (µm)	1.50
Carbon purity (%)	90
Surface Area (m²/g)	250-300
Volume resistivity (Ω.cm)	10^{-4}

The composite was made by adding 5%wt of carbon nanotubes in the PCM. Samples with a higher quantity of carbon nanotubes could not be prepared because the samples produced were too pasty.

The samples were prepared by first melting the PCM and then adding a measured quantity of carbon nanostructure. Sedimentation happened when the mixture was frozen without prior mixing. Figure 72 (a) show examples of inhomogeneous samples. The mixture was mixed using a Bandelin Sonopuls ultrasonic homogenizer (Figure 72 (c)), the Figure 72 (b) shows an example of an homogeneous sample.

The device was set to a pulse cycle of 0.2 s of active interval and 0.8 s of passive interval. Its amplitude was set to 25% for 2 minutes. During the homogenization step, the sample was put in a cold water to prevent overheating. This method ensures an even repartition of the carbon nanostructure in the PCM. Then the mixture was poured in the PCM casing, with approximately $76.7.10^{-3}$ L of PCM.

A DSC measurement was carried out using the same apparatus as presented in section 2.2.1.1. The measurement was made in the range 0 °C and 35 °C, at scanning speed 1 °C/min. The graphics obtained for fusion and solidification are represented in Figure 73. The phase change starts around 16 °C for both fusion and solidification which is lower than the phase change temperature of the PCM. Only one peak for each phase change was obtained as expected. The latent heat of fusion is around 170 ± 8 J/g, which is higher than that one of this PCM (153 ± 7 J/g). This result does not seem physically possible, as the chemical nature of the PCM is supposed not to be altered within the composite by the presence of MWNTs. However, it is a result which was already reported by other studies while adding MWNTs to PCMs [77, 212, 234]. This increase in latent heat may be attributed to the intermolecular interaction between the carbon nanotubes and the PCM molecules as suggested by a Shaikh *et al.* [234].

Density, heat capacity, and thermal conductivity measurements were conducted with the same protocols as presented in section 2.2. The values found for the PCM based composite are 900 kg/m^3, 1260 J/(kg.K) and 0.210 W/(m.K) respectively.

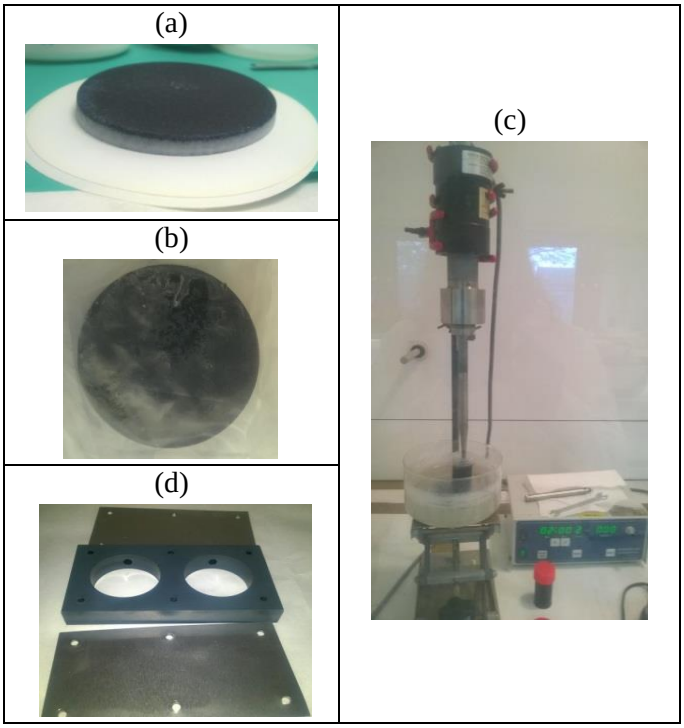


Figure 72: Composite preparation, (a) inhomogeneous sample; (b) homogeneous sample, (c) ultrasonic homogenizer; (d) mold for the thermal conductivity measurement.

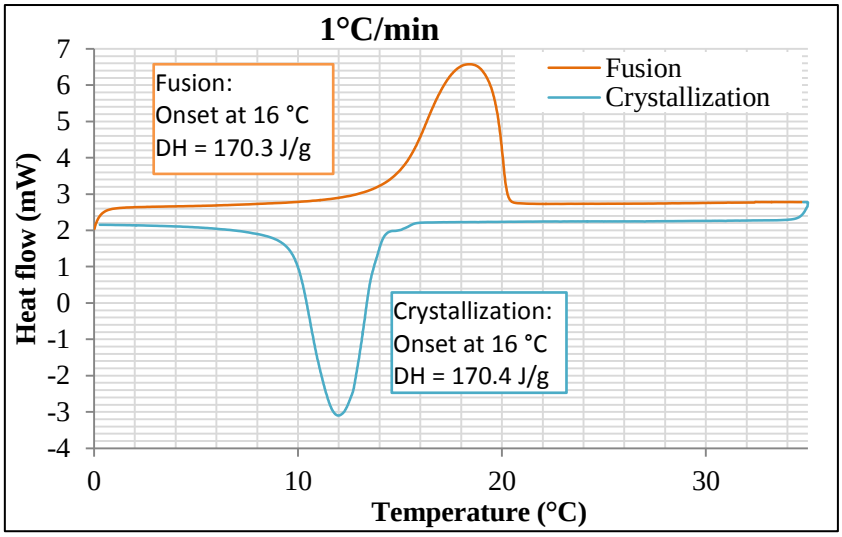


Figure 73: Results of the DSC made on the composite.

In the same way as for the base PCMs, special molds had to be used in order to prevent irregular surfaces during the thermophysical characterization. Figure 72 (d) shows an example of such a mold. The thermophysical properties of the PCM alone and the PCM based composite are summarized in Table 46. One can notice that the density of the composite is almost the same as that of the pure PCM.

Table 46: Results of the measurements done on the PCM and the composite PCM.

	PCM	Composite PCM
Fusion temperature (°C)	18	16
Latent heat of fusion (J/g)	153 ± 7	170 ± 8
Volumetric mass density in solid phase (kg/m^3)	920	917
Volumetric mass density in liquid phase (kg/m^3)	900	890
Specific heat in solid phase (J/(kg.K))	1740	1260
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.145±0.002	0.210±0.010

2.5. Dissipating devices

The battery cell used in this study is a $LiFePO_4$ cell of 3.2 V and 20 Ah. It has an aluminum casing, and its dimensions are 71 mm x 168 mm x 28 mm. A picture of the battery cell is shown on Figure 74. It is distributed by ElecSys France®. A RS Pro Silicon heater mat provided by RS Components was also used to test the latent heat storage performances at temperatures and power outputs beyond the normal range of regular battery cells. The heater characteristics are given in Table 47.

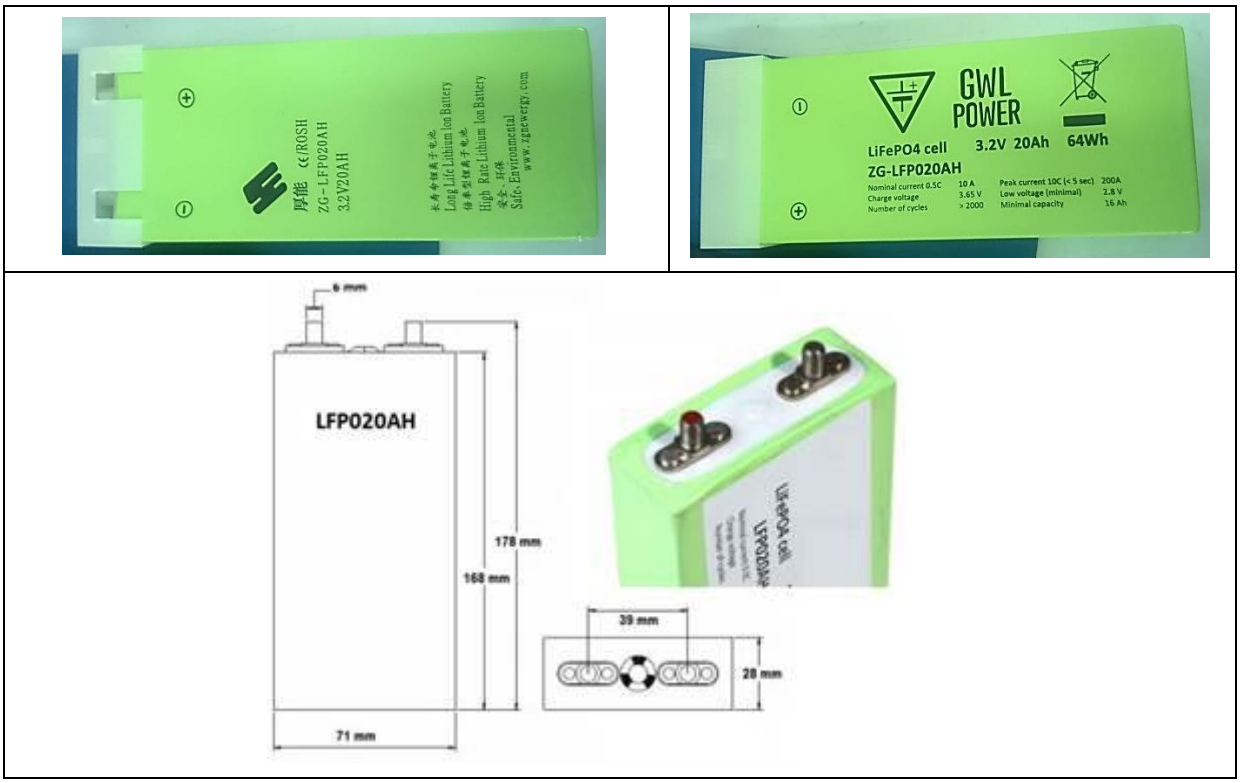


Figure 74: Battery cell.

Table 47: Heater mat properties.

Mat Shape	Rectangle
Peak Temperature	+300 °C
Rectangular Mat Size	150mm x 200 mm
Power Rating	30 W
Supply Voltage	12 V dc
Heater Element	Silicone
Lead Type	PTFE
Insulated Lead Thickness	1.4 mm

3. Results and discussion

3.1 Experimental results with the heater

The experiments were conducted with the heater for 7 power outputs for the PCM alone, the PCM with the aluminum foam and the composite: 2 W, 3.5 W, 6 W, 10 W, 13.5 W, 15 W and 20 W. A last test was conducted for the dynamic heating supply shown on Figure 75, referred to as the P_cycle. It represents the heat released by a battery cell when driving according to a Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure (WLTP) cycle, followed by the equivalent discharge associated with 10 minute of driving on a highway**.**

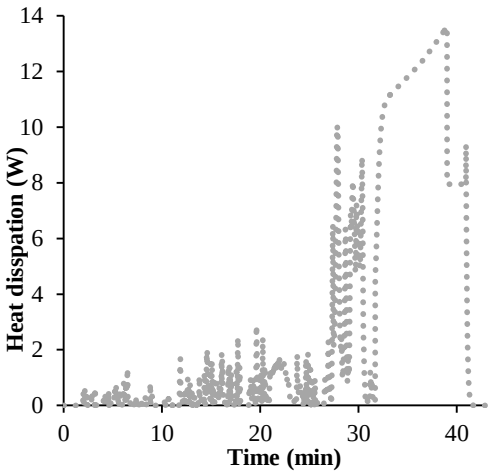


Figure 75: Battery power output for the P_cycle dynamic supply.

3.1.1. Heating

The temperature of the heater mat is plotted for the different power supplies and for the following configurations: no thermal management, PCM only, PCM and aluminum foam and PCM composite. The results are shown on Figure 76 and Figure 77.

There is a significant difference, up to 29°C for constant power supply and up to 40°C for the P_cycle, when there is no thermal management compared to when the PCM is added. The material that slows the temperature increase best is the composite. The PCM alone shows better thermal management performances than the PCM embedded in the aluminum foam. This could be due to the absence of convection heat transfer in the PCM because of the rigid metal structure. It is noted that the convection in the PCM is a phenomenon which greatly increases the heat transfer. Therefore, the foam is more a disadvantage. As the quantity of PCM is 15% more important in the system with the aluminum foam, the latent heat storage phase is longer. Therefore, this is taken into account in the plot of the aluminum foam curves by weighting.

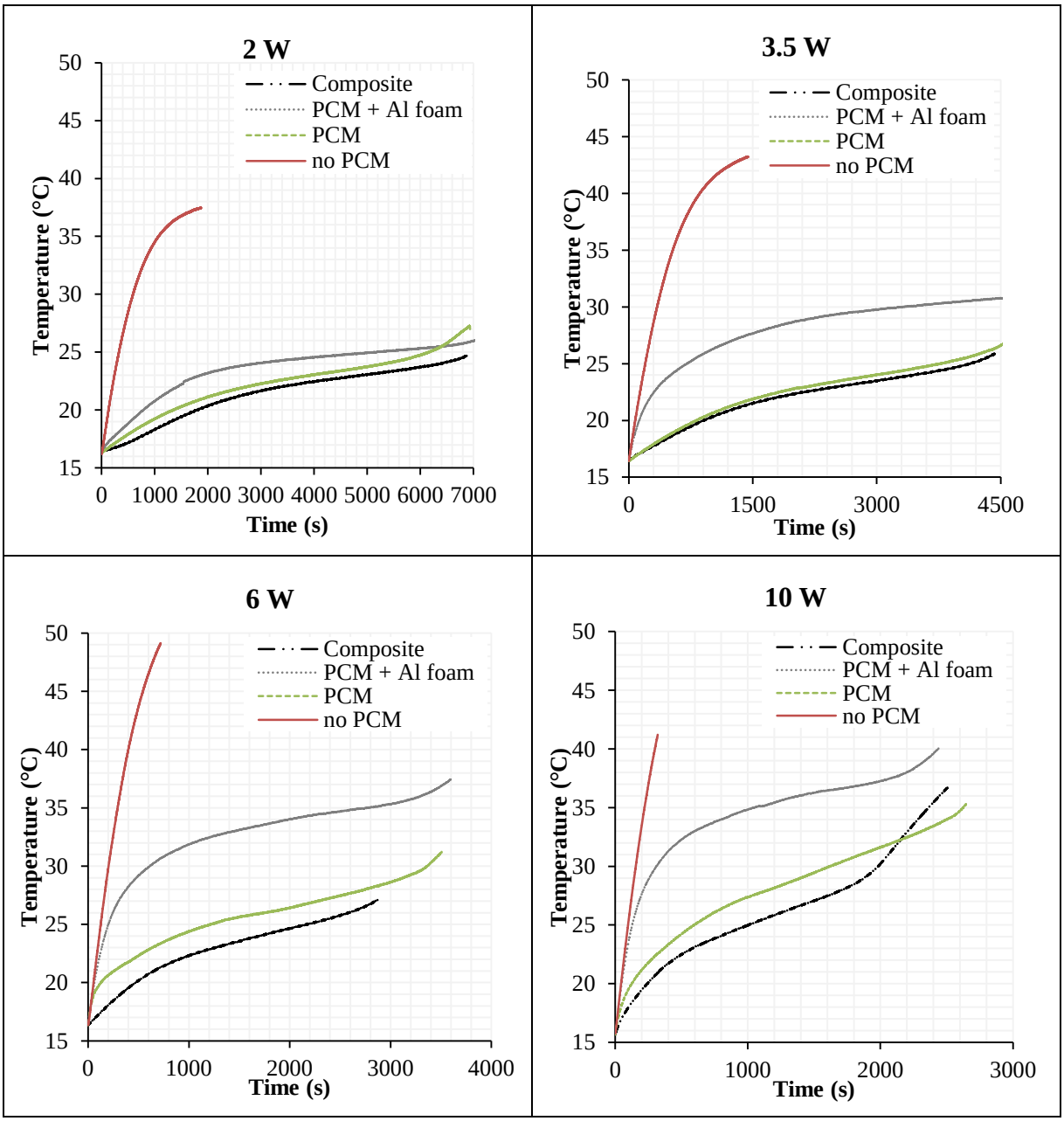


Figure 76: Heater mat temperature under different power supplies (2 W, 3.5 W, 6 W and 10 W) for different PCM applications based on the reference PCM.

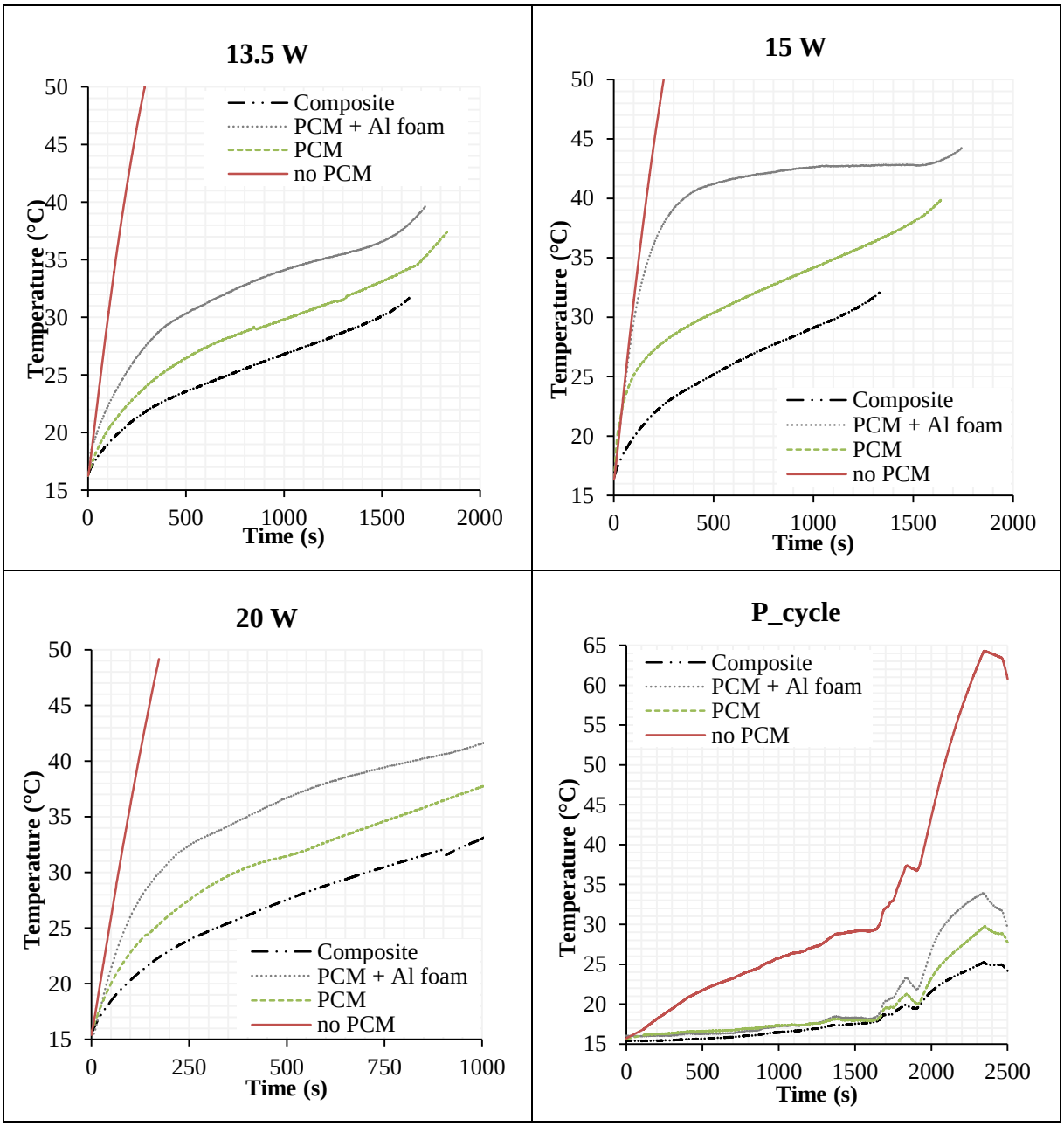


Figure 77: Heater mat temperature under different power supplies (13.5 W, 15 W, 20 W and P_cycle) for different PCM applications based on the reference PCM.

Highlighted by the figures, two different slopes are therefore observed showing different rates of temperature increase. When the power is lower, the increase of temperature is slower and the temperatures are more homogeneous. With the increase of power, the temperature increase is faster and the temperatures are less uniform. The heater mat temperature increases more than the PCM temperature, but the rise is slowed down due to the PCM. The other two PCM temperatures in the middle of the casing have similar evolution. There are some differences between the top and the bottom of the casing, up to 2 °C of difference for high powers. When the PCM temperature reaches 25 °C, some discrepancies in the PCM temperature are noticed. It may be due to the start of heat transfer by convection in the PCM. Similar results are obtained with PCM embedded in aluminum foam and

when using the composite PCM but the phase change and the convection are less accentuated than when the PCM is alone.

3.1.2. Cooling

For the air cooling of the system, two different temperatures of the water bath, 4 °C and 6 °C, and three different volume flow rates, 3 m^3/h, 3.5 m^3/h and 4 m^3/h were tested. The evolution of the temperature of the heater mat is shown in Figure 78. Similarly to the heating, the obtained graphics feature three stages, the first one corresponding to the solid phase, the second one to the phase change and the third one to the liquid phase. When the temperature of the bath is lower, or the air flow is higher, the cooling is more effective. As in previous cases, the composite allows a faster cooling. The system composed of the PCM embedded in aluminum foam takes more time to cool than the composite system in most cases. One can also notice on the curves the presence of supercooling before the plateau, the temperature is reduced before increasing again. Moreover the plateau does not appear for the same temperature for the three cases. The system with the aluminum foam presents the highest plateau of 21.5 °C while the PCM has a plateau around 20 °C and others around 21 °C. The composite is the system with a less marked plateau, which occurs around 20.5 °C. When comparing with the red curve one can notice that when the heater is turned off, the PCM slows down the cooling. Those results contradict those obtained by the DSC measurements. It can be explained by the DSC measurement kinetics. In fact the results obtained with the macro scale experiments seem to be more reliable in terms of phase change temperature deducted from the measurements. With the results obtained with the heater mat, the composite seems to be the best choice of latent heat storage material. The combination of the PCM and the aluminum foam did not show promising results, most likely due to the rigid structure which may prevent convection in the PCM.

3.2. Experimental results with a battery cell

3.2.1. Discharge

In this case discharge rates only are applied to the battery. A battery of 20 Ah is shown to have the applied discharge rates as follows:

- 1C: 20 A during 60 minutes

- 1.5C: 30 A during 45 minutes

- 2C: 40 A during 30 min

For safety reasons, the experiments were stopped before the complete discharge of the battery, at 2.8 V. Figure 79 shows the results obtained for the different discharge rates. It can be seen that the addition of a thermal management system significantly decreases the temperature of the surface of the battery, up to 10°C depending on the material used. However, with the discharge rates considered, the increase of the temperature is not enough to see a significant difference between the three systems of thermal management based on the reference PCM.

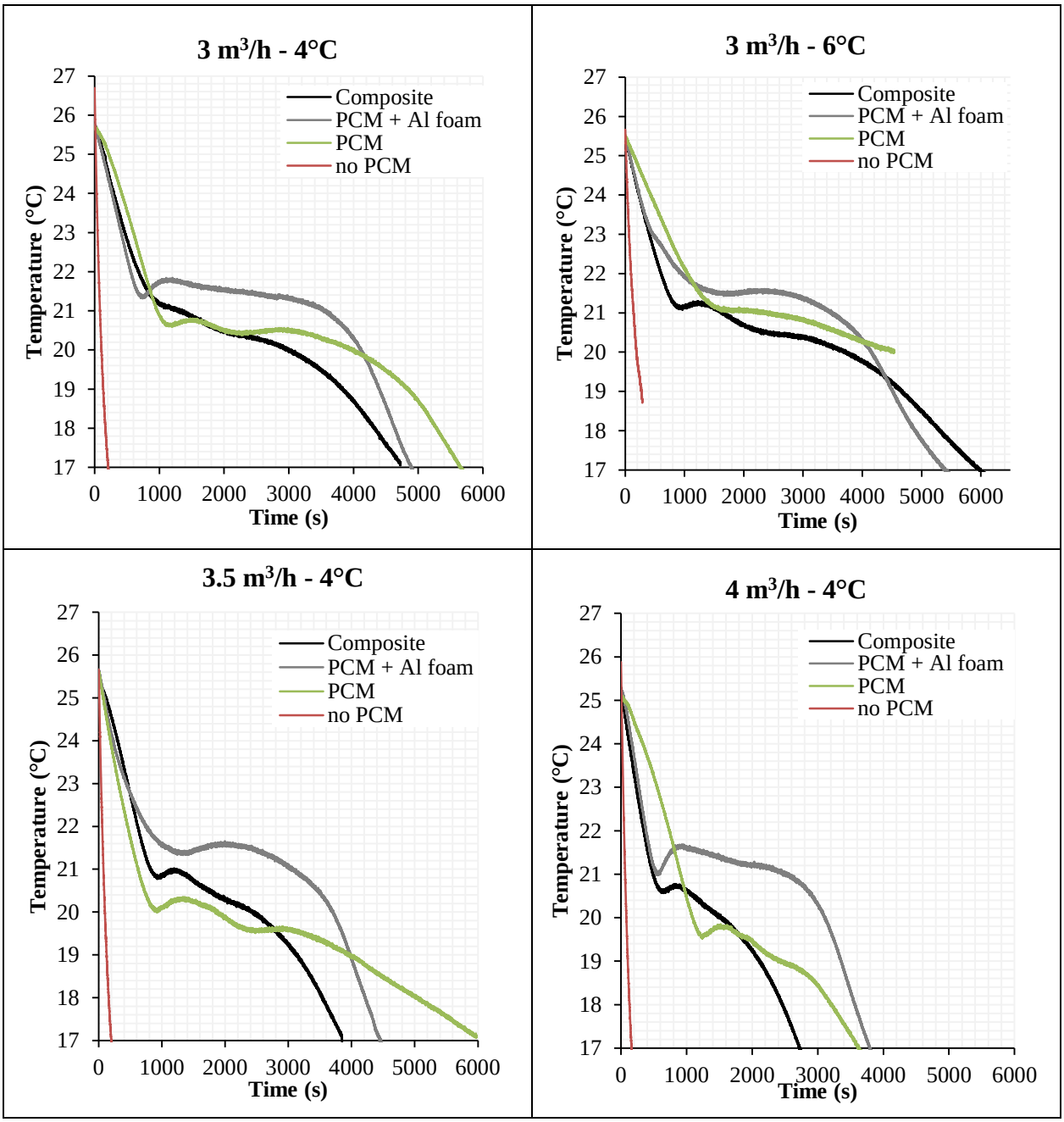


Figure 78: Heater mat temperature during air cooling for different PCM applications based on the reference PCM.

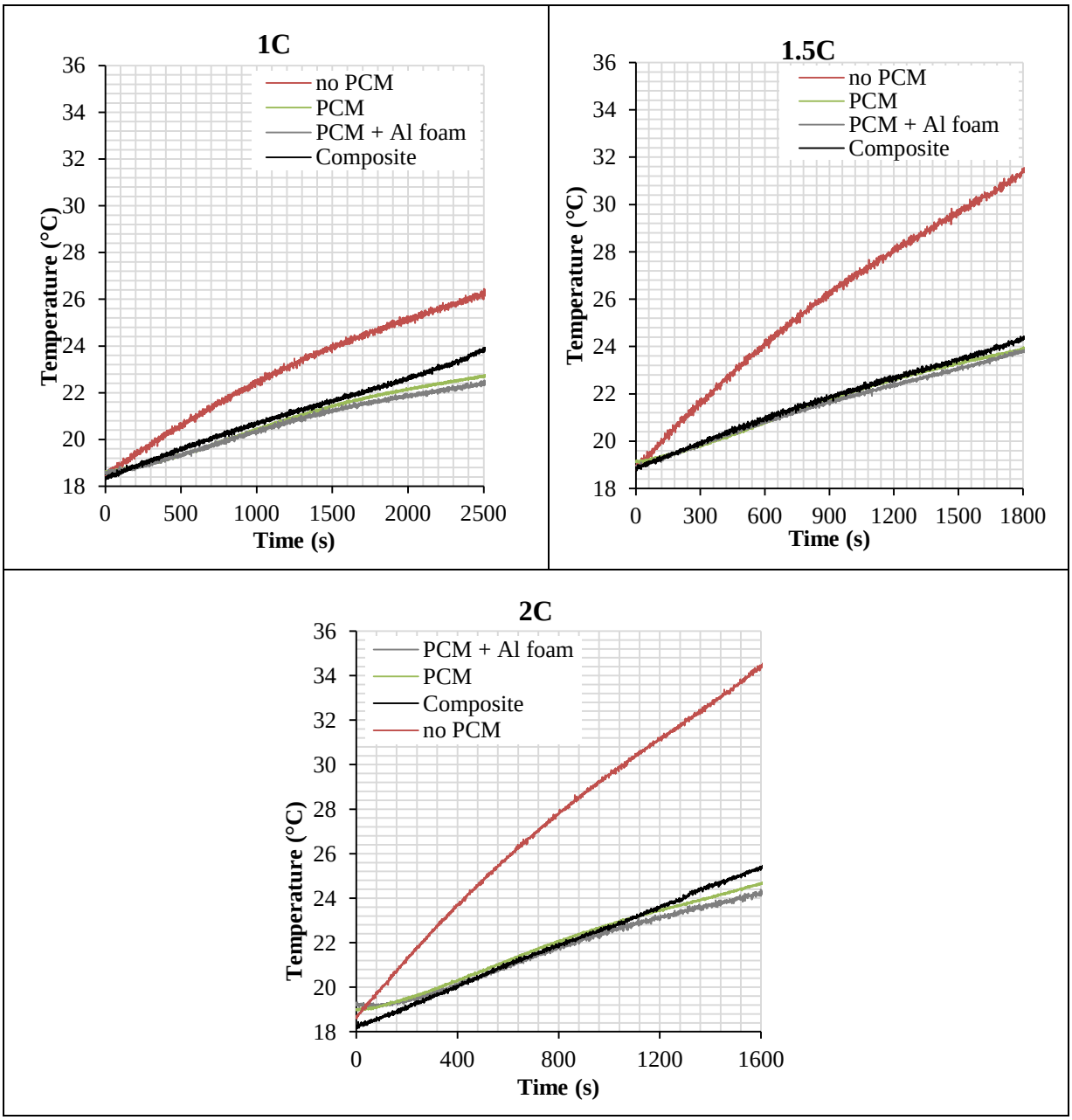


Figure 79: Battery cell temperature during discharge at different rates (1C, 1.5C and 2C) for different PCM applications based on the reference PCM.

3.2.2. Charge

During charging, the temperature of the battery cell also increases, as shown in Figure 80. However, the temperature increase is lower than 7 °C. When adding PCM thermal management, the increase in temperature is only 2 °C. In this case, the temperature increase is deemed insignificant due to the precision of the thermocouple being ± 1.5 °C.

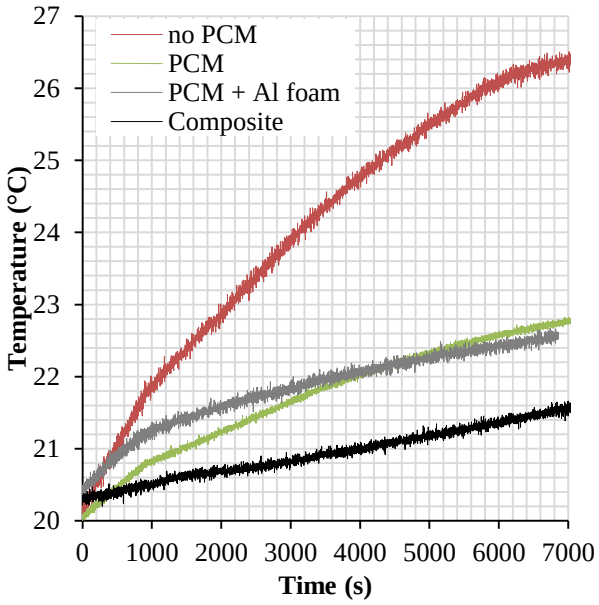


Figure 80: Battery cell temperature during the charging for different PCM applications based on the reference PCM.

4. Conclusions and outlook

In this paper, an experimental study was conducted on three battery thermal management systems: one with a reference eutectic PCM, one with the PCM embedded in an aluminum foam and one with a composite based on the same PCM with carbon nanotubes. The experiments were conducted with a heater mat and with a real battery cell as dissipating devices.

The PCM is based on fatty acids and has a phase change at 21.5°C. It was characterized using DSC and thermal conductivity measurement. The DSC characterization showed that it is an eutectic mixture of thermal conductivity 0.15 W/(m.K). The presence of the PCM thermal management greatly reduced the temperature increase of the dissipating device, with temperature differences up to 33°C depending on the power supply.

The aluminum foam has a 97% porosity and large pores to facilitate the filling with the PCM. The equivalent thermal conductivity calculated is 4 W/(m.K) which represents a 2600% increase of the PCM initial thermal conductivity. Despite this huge theoretical increase, the combination of PCM and aluminum foam did not improve the performances of the thermal management. The performances were even decreased. It can be due to the reduced natural convection of the PCM caused by the presence of the foam pores.

The nanostructures employed are carbon nanotubes. The composite is made of PCM and 5%wt of nanotubes. The most critical characteristic required for its successful preparation was the dispersion of the carbon in the PCM. Proper mixing was ensured by the use of an ultrasonic homogenizer. The composite was characterized using DSC and thermal conductivity measurement. A positive impact was noticed on the PCM thermal conductivity, with an increase of 70%. The experiment showed that this increase in the thermal conductivity affected in a positive way the thermal management system,

with the composite PCM showing the best performances. A temperature difference up to 40°C was observed between the dissipating device without thermal management and the dissipating device with the composite PCM. Moreover, the composite showed to limit the supercooling phenomenon.

The discharge rates applied to the battery cell were too low to generate a significant temperature increase. For discharge rates of 1C, 1.5C or 2C the pure PCM was already effective. An increase in the battery temperature could be noticed during the charge of the battery.

Embedding carbon nanostructures in PCMs seems to be a promising way to enhance the performance and affect in a positive way the thermal dynamic behavior of a battery cell. Future works may include the application of such a composite PCM on a whole battery stack to evaluate on a dynamic basis its benefits from a thermal point of view.

Acknowledgements

The research was funded by the French Fonds Unique Interministériel (FUI) as part of the VEGETO project.

Fabien Labbé and Sandrine Berthon-Fabry are highly acknowledged for the carbon nanotubes availability.

IV.3 Résultats complémentaires

1. Résultats expérimentaux complémentaires

Le banc de test a permis d'obtenir les températures en différents point du bac de MCP. Les différentes positions des thermocouples sont montrées en Figure 81. Il y a un thermocouple en haut du bac de MCP, un en bas et trois au milieu à des distances différentes des parois. Les températures du patch et du MCP pour différentes dissipations thermiques (2 W, 3.5 W, 6 W, 10 W, 15 W et 20 W) sont montrées en Figure 82. Les trois étapes du stockage de la chaleur sont clairement visibles sur les graphiques. La première et la dernière étape représentent le stockage par chaleur sensible, et au milieu, il y a le stockage par chaleur latente, la plus efficace, qui modifie la pente des courbes et ralentit l'augmentation de la température. Lorsque la puissance est plus faible, l'augmentation de la température est plus lente et les températures sont plus uniformes. Avec l'augmentation de la puissance, l'augmentation de la température est plus rapide et les températures sont moins uniformes. La température du tapis chauffant augmente plus que la température du MCP. Mais cette augmentation est ralentie grâce au MCP. La température dans le MCP à côté de la paroi en contact avec le patch chauffant, T5, est très différente des autres températures dans le MCP pour les puissances élevées. Cette température augmente plus rapidement car elle est proche de la source de chaleur. Les deux autres températures dans le MCP au milieu de l'enveloppe, T2 et T4, ont une évolution similaire. Il y a une différence entre le haut et le bas du boîtier, T1 et T3, allant jusqu'à 2 °C de différence pour les puissances élevées. Lorsque la température du MCP atteint 25 °C, certaines irrégularités dans la température du MCP sont constatées. Cela semble être dû au phénomène de convection au sein du MCP, ce qui entraine le MCP situé au niveau du thermocouple à se mélanger avec des parties du MCP à des températures différentes.

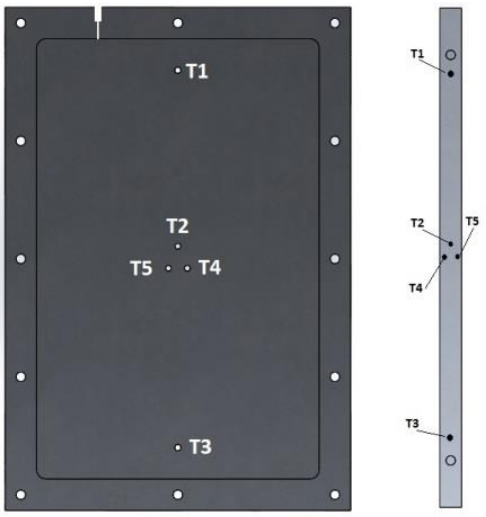


Figure 81: Position des thermocouples dans le MCP.

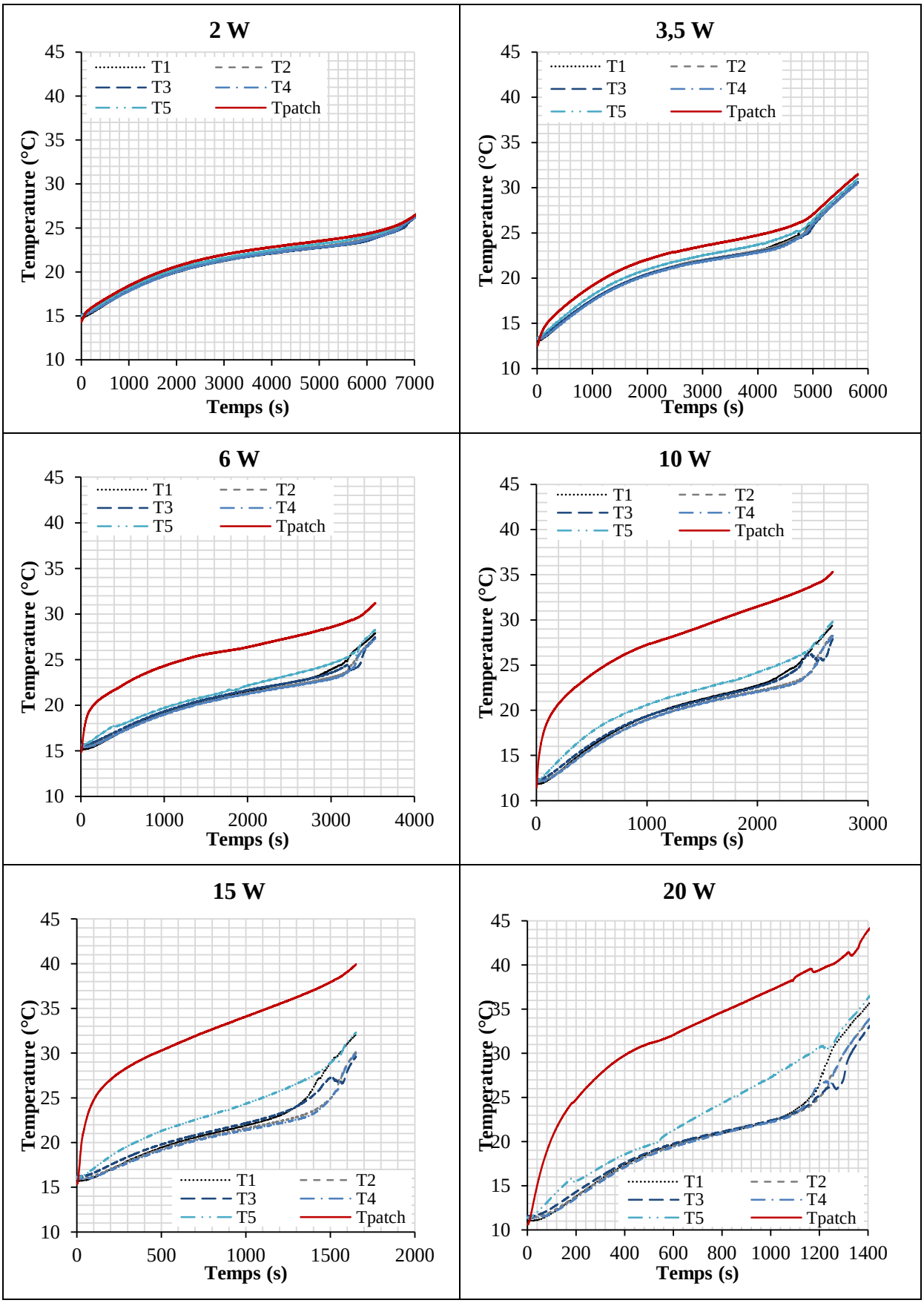


Figure 82: Températures du patch et du MCP pour différentes dissipations thermiques (2 W, 3,5 W, 6 W, 10 W, 15 W et 20 W).

2. Conductivité thermique équivalente du composite formé à partir du MCP et de la mousse d'aluminium.

Pour prédire la conductivité thermique effective de composites, il existe différents modèles. Boomsma *et al.* [233] ont développé un modèle pour prédire la conductivité effective de composite formé d'une mousse métallique saturée en fluide en tenant compte de la géométrie de la mousse (équations (62) à (67)). Le modèle prend en compte la conductivité du MCP, k_{MCP}, la conductivité de la mousse, k_s, la porosité de la mousse, ε, le paramètre adimensionnel e correspond à la longueur du nœud cubique de la mousse métallique (pour la mousse en aluminium, Boomsma *et al*. ont déterminé une valeur de e égal à 0,339.) et le paramètre adimensionnel d dépend de la mousse métallique et est calculé par l'équation (67).

$$k_{eff} = \frac{\sqrt{2}}{2(R_A + R_B + R_C + R_D)} \tag{62}$$

$$R_A = \frac{4d}{\big(2e^2 + \pi d(1-e)\big)k_s + (4 - 2e^2 - \pi d(1-e))k_{PCM}} \tag{63}$$

$$R_B = \frac{(e-2d)^2}{(e-2d)e^2 k_s + (2e - 4d - (e-2d)e^2)k_{PCM}} \tag{64}$$

$$R_C = \frac{(\sqrt{2}-2e)^2}{2\pi d^2\big(1-2e\sqrt{2}\big)k_s + 2(\sqrt{2} - 2e - \pi d^2\big(1-2e\sqrt{2}\big))k_{PCM}} \tag{65}$$

$$R_D = \frac{2e}{e^2 k_s + (4-e^2)k_{PCM}} \tag{66}$$

$$d = \sqrt{\frac{\sqrt{2}(2 - \left(\frac{5}{8}\right)e^3\sqrt{2} - 2\varepsilon)}{\pi(3 - 4e\sqrt{2} - e)}} \tag{67}$$

Le modèle proposé est comparé aux résultats expérimentaux obtenus par Calmidi *et al.* [235] pour la conductivité thermique d'une mousse d'aluminium saturée en eau. Les résultats sont présentés en Figure 83 et Table 48.

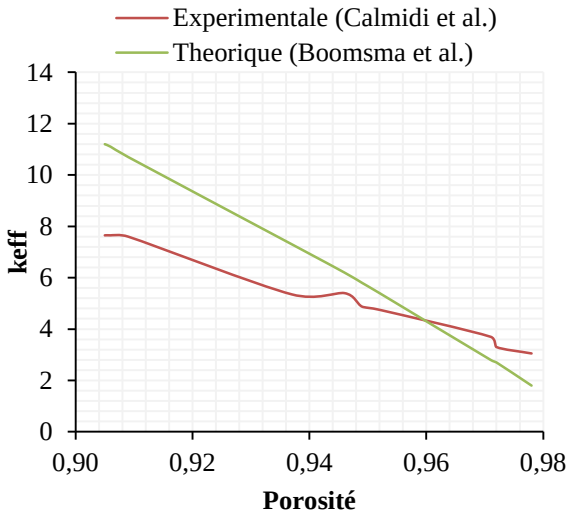


Figure 83 : Conductivités effectives expérimentales et théoriques en fonction de la porosité.

Table 48 : Comparaison des conductivités effectives (k_{eff}) expérimentales et théoriques.

Porosity	k_{eff} measured by Calmidi *et al.*	k_{eff} with the Boomsma *et al.* model
0.905	7.65	11.2
0.906	7.65	11.1
0.909	7.6	10.7
0.937	5.35	7.3
0.946	5.4	6.2
0.949	4.875	5.8
0.952	4.75	5.4
0.971	3.7	2.8
0.972	3.3	2.7
0.978	3.05	1.8

L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues a été évalué par l'erreur quadratique moyenne (*RMSE*) et le pourcentage d'erreur quadratique moyenne (*PRMSE*), calculés selon les équations (68) et (69), où s_i et e_i représentent respectivement les valeurs théoriques et expérimentales et n est le nombre d'observations.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(s_i - e_i)^2} \tag{68}$$

$$PRMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{s_i - e_i}{e_i}\right)^2} \quad (69)$$

Les valeurs ainsi trouvées sont de 2 pour le RMSE et 32% pour le PRMSE. Ainsi le modèle théorique permet de prédire les conductivités effectives des composites avec une erreur de 32%.

Ainsi la conductivité théorique de cette mousse d'aluminium saturée avec le MCP de référence a été calculée afin d'avoir une estimation. La valeur obtenue est de 3,9 ± 1,3 W/(m.K). Cela représente une augmentation de la conductivité initiale du MCP d'environ 2000%.

3. Validation du modèle

Un modèle numérique 3D représentant le banc d'essai a été développé. La géométrie du modèle est présentée en Figure 84. De droite à gauche il est compose d'un patch chauffant fin de 1,4 mm de largeur x 150 mm de profondeur x 200 mm de hauteur en contact avec un bac de MCP de dimensions externes 9,5 mm de largeur x 110 mm de profondeur x 160 mm de hauteur et de dimensions internes 4,6 mm de largeur x 90 mm de profondeur x 140 mm de hauteur, avec à sa gauche un conduit d'air rectangulaire de dimensions 15 mm de largeur x 110 mm de profondeur x 160 mm de hauteur. Les conditions initiales du système, la température ambiante, la température d'entrée de l'air ainsi que les dissipations thermiques appliquées au patch sont fixés d'après les données expérimentales pour que les simulations soient effectuées dans des mêmes conditions se rapprochant au maximum des conditions réelles de fonctionnement du banc de test.

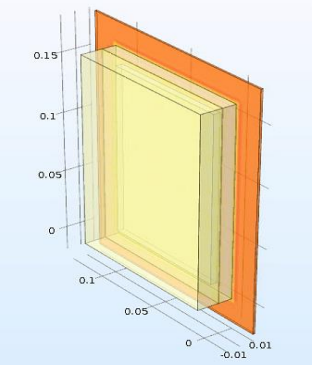


Figure 84: Système modélisé.

Le modèle a été développé sur COMSOL Multiphysics 5.2. Un maillage tétraédrique d'environ 52000 éléments a été appliqué à la géométrie. Ce modèle numérique a été comparé aux résultats expérimentaux. Les évolutions des températures moyennes du MCP et celles du patch chauffant ont été tracées pour différentes dissipations thermiques : 6 W, 13,5 W, 15 W et 20 W. Les graphiques comparatifs sont représentés en Figure 85.

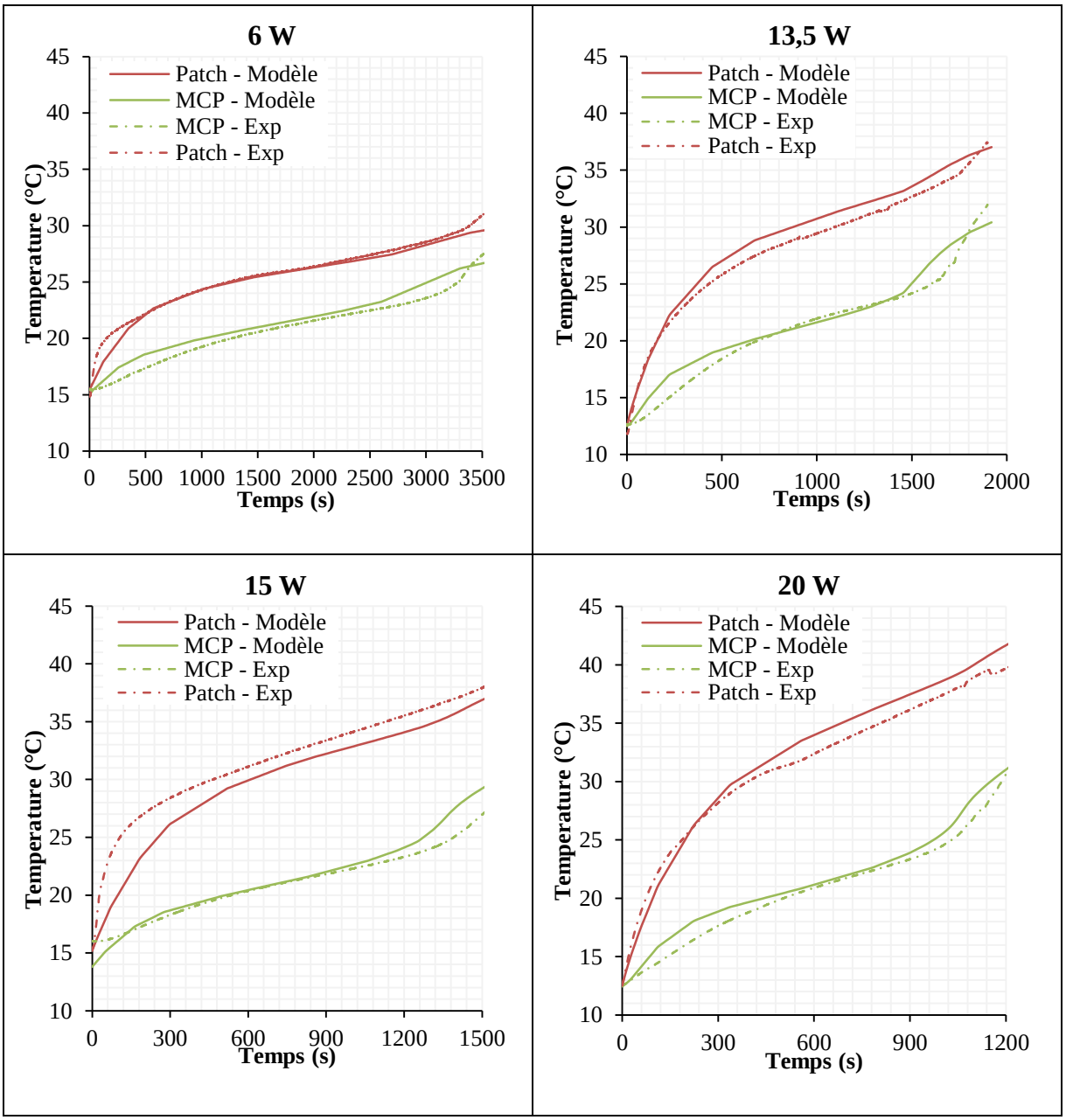


Figure 85: Comparaison des résultats issus des modèles et des expériences.

L'accord entre les valeurs expérimentales et simulées a été évalué en utilisant l'erreur quadratique moyenne (*RMSE*) et le pourcentage d'erreur quadratique moyenne (*PRMSE*) définis respectivement dans les équations (68) et (69) précédemment. Les valeurs trouvées, regroupées dans la Table 49, sont en accord avec les données expérimentales. Le modèle donne des résultats avec des erreurs de 4% à 14%.

Table 49 : *RMSE* et *PRMSE* calculés entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par le modèle.

	6 W		13,5 W		15 W		20 W	
	Patch	MCP	Patch	MCP	Patch	MCP	Patch	MCP
RMSE	1,9	0,9	1,0	1,0	3,2	0,9	1,4	2,1
PRMSE (%)	9,8	6,0	4,0	6,5	12,6	5,7	5,3	13,8

IV.4 Conclusion du Chapitre IV

Dans ce chapitre différentes solutions de gestion thermique avec un MCP ont pu être testées expérimentallement. Les trois systèmes testés sont le MCP de référence seul, une mousse d'aluminium saturée avec le MCP seul, et un composite composé du MCP de référence et de nanotubes de carbone. Les caractérisations du MCP de référence sont rappelées et comparées à celles du composite composé du MCP de référence et de 5 wt.% de nanotube de carbone NC7000. Le banc d'essai se compose d'un tapis chauffant d'abord, puis d'une cellule de batterie, d'un bac en aluminium comme contenant pour le MCP, et d'un conduit d'air. Avec le tapis chauffant, plusieurs puissances de dissipation thermique ont pu être testées : 2 W, 3,5 W, 6 W, 10 W, 13,5 W, 15 W et 20 W.

Le refroidissement a ensuite été testé, en imposant différentes vitesses d'air et différentes températures du bain. Ainsi, le MCP seul permet de diminuer considérablement la température par rapport au tapis seul. Le composite est la solution permettant d'obtenir les meilleures performances. En effet, la température du tapis est plus basse avec le composite et le temps de refroidissement est en général plus faible. Etonnamment, le MCP avec la mousse d'aluminium ne donne pas de meilleurs résultats que le MCP seul. Cela peut être causé par la mousse d'aluminium qui peut empêcher la convection dans le MCP. Par contre, en refroidissement le MCP avec la mousse d'aluminium donne en général de meilleurs résultats que le MCP seul (*i.e.* le refroidissement est plus rapide) car la convection dans le MCP n'intervient pas en cristallisation.

Par la suite, le tapis chauffant a été remplacé par une cellule de batterie. Il n'a pas été possible d'obtenir une cellule de batterie à chimie NMC, comme celle qui avait été présentée en chapitre II. Ainsi, une cellule de batterie de chimie LFP mais avec des caractéristiques similaires a été utilisée. Trois taux de décharge sont appliqués à la cellule de batterie: 1C (20 A pendant 60 minutes), 1,5C (30 A pendant 45 minutes) et 2C (40 A pendant 30 min). Ces sollicitations ne sont pas assez élevées pour qu'il y ait une différence notable entre les trois systèmes. Pour de telles sollicitations, le MCP seul est déjà assez performant. La température de la cellule a aussi été monitorée en charge, celle-ci dure 4 h à 5 A. Une élévation de température de 6 °C environ sans MCP est constatée. Cette élévation est de 2 °C uniquement lorsque le MCP est ajouté.

Ensuite l'évolution de la température en différents point du bac de MCP est présentée. En effet, cinq thermocouples ont été placés dans le MCP, un en haut, un en bas et trois au milieu à des distances aux parois différentes. Cela a permis de voir qu'il y a une différence de température au sein du bac de MCP pouvant aller jusqu'à 6 °C de différence pour des puissances élevées. De plus, pour le MCP seul des irrégularités dans les courbes pendant l'augmentation de température vers 25 °C sont remarquées. Il semblerait que cela soit dû à la convection dans le MCP.

Pour finir, le modèle permettant le calcul de la conductivité théorique effective du système composé de la mousse d'aluminium saturée en MCP est détaillé. Pour pouvoir vérifier l'exactitude du modèle, les calculs sont effectués pour des composites dont les valeurs expérimentales sont données dans la littérature afin de comparer les valeurs obtenus avec le modèle et celles expérimentales. Le *RMSE* et le *PRMSE* sont calculés. Ce modèle donne des prédictions avec une exactitude à ± 30%. De ce fait, la mousse aluminium saturée en MCP utilisé dans les expériences aurait une conductivité effective de 3,9 ± 1,3 W/(m.K). Pour finir, un modèle représentant le banc d'essai expérimental a été élaboré. Le modèle utilisé est celui décrit dans le Chapitre II. Les résultats expérimentaux avec le MCP seul et le tapis chauffant, et les résultats donnés par le modèle pour différentes puissances de dissipation : 6 W,

13,5 W, 15 W et 20 W, ont été comparés. Le *RMSE* et le *PRMSE* ont été calculés pour la température du MCP et celle du patch pour les différentes puissances. D'après les calculs, le modèle donne des résultats avec des erreurs comprises entre 4% et 14%. Ainsi, le modèle est en bon accord avec les données expérimentales.

Dans ce chapitre, des expériences comparant différents systèmes ont pu être effectuées et le modèle utilisé pour une cellule de batterie a été validé. Cependant, le début du Chapitre II indiquait que le système de gestion thermique devra être utilisé pour une batterie complète. La batterie pour laquelle le système est développé est composée de 192 cellules. Ainsi, le fait de faire des modèles et des expériences sur une cellule de batterie donne des idées et des indications pour dimensionner au mieux le système de gestion thermique mais ne représente pas le système final utilisé. De ce fait, dans le prochain chapitre une modélisation du stack de batterie en entier a été développée. Cela n'étant pas réalisable aisément avec une modélisation en éléments finis, le modèle a été construit en utilisant un outil de modélisation orienté objet pour pouvoir représenter le stack de batterie composé de 192 cellules.

CHAPITRE V : ETUDE A L'ECHELLE DU STACK

V.1 Résumé

Ce chapitre s'intéresse à la modélisation d'un stack entier de batterie. La batterie à laquelle cette étude s'intéresse est composée de 192 cellules. Ainsi, les modèles et expériences développés dans les chapitres précédents sur une cellule de batterie sont intéressants pour avoir une idée précise des différents phénomènes ayant lieu dans le système et de l'influence des différents paramètres du système. Cependant, cela ne représente pas le système final. De ce fait, la modélisation du stack de batterie en entier est nécessaire. Cette modélisation est effectuée avec un outil de modélisation orienté objet, OpenModelica. Le système modélisé est composé des 192 cellules, toutes entourées d'une couche de MCP, et de l'air en convection forcée entre chaque cellule. Un schéma du système est présenté en Figure 86 (a). Deux configurations sont testées, le flux d'air pour la première configuration est dans la direction de l'axe y (Figure 86 (b)) et pour la deuxième dans la direction de l'axe z (Figure 86 (c)). Pour ce chapitre les données utilisées pour la modélisation du MCP sont celles fournies par le fabricant et non pas celles obtenues dans le chapitre 3.

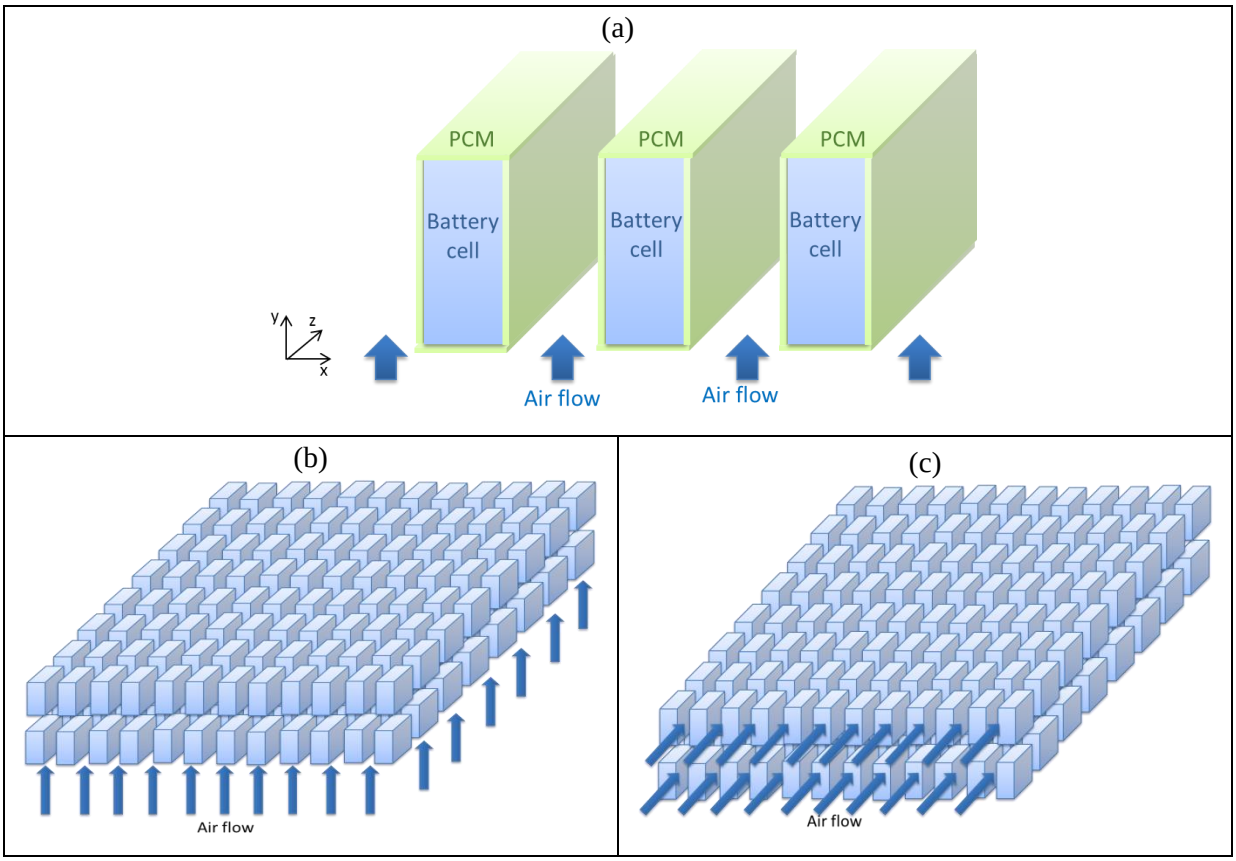


Figure 86 : Schéma (a) du système détaillé, (b) de la première configuration et (c) de la deuxième configuration.

Le système est développé en tant que système résistif sous OpenModelica, une représentation schématique se trouve en Figure 87. Ainsi, le système de gestion thermique est composé du MCP et de l'air en convection forcée qui débute lorsque la température de la cellule atteint $T_m + dT$.

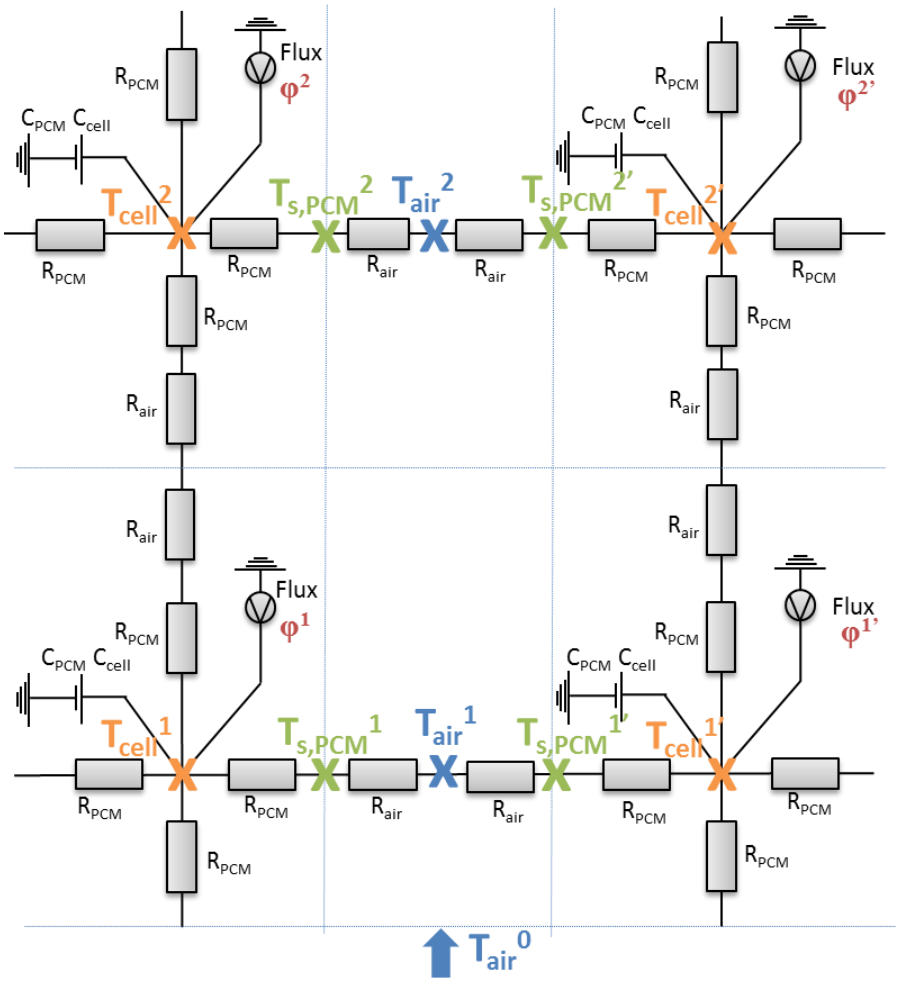


Figure 87: Schéma résistif du système

Tout d'abord, le modèle développé est comparé aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent pour une cellule avec le MCP seul et au modèle développé dans le deuxième chapitre. L'évolution de la température de la cellule pour ce modèle est plus abrupte que pour le modèle CFD et les résultats expérimentaux mais sont assez proches. Le *RMSE* et le *PRMSE* sont calculés entre les résultats obtenus par ce modèle et ceux expérimentaux, une erreur maximale de 12% est obtenue ce qui permet de valider le modèle.

Par la suite, les deux configurations (Figure 86 (b) et (c)) sont comparées. Celle qui semble la plus performante en termes d'uniformité de température au sein du stack et qui minimise la température des cellules est la première configuration. Ensuite, une comparaison avec un système avec de l'air uniquement est présentée pour la configuration choisie.

Puis une étude paramétrique faisant varier les paramètres du flux d'air (la température d'entrée et la vitesse de l'air) et des propriétés du MCP (son épaisseur, sa température de fusion, sa conductivité thermique et sa chaleur latente de fusion) est effectuée. Parmi les différentes propriétés du MCP modifiées, celle avec l'effet le plus important est l'épaisseur du MCP. En effet, le fait d'augmenter l'épaisseur du MCP permet de diminuer considérablement la température maximale de la cellule. De plus, c'est une modification du système qui est facile à mettre en œuvre car ce n'est pas une propriété intrinsèque au MCP. Cependant, cela augmente le temps de régénération du MCP et augmente la masse et le volume du stack. La modification de la température de fusion n'a pas d'effet sur la

température maximale de la cellule. L'augmentation de la conductivité thermique du MCP et sa chaleur latente n'a pas un effet significatif sur la température maximale des cellules. Cependant, le fait d'augmenter la conductivité thermique du MCP accélère le refroidissement du système. Dans le cas contraire, augmenter la chaleur latente du MCP ralentit le refroidissement. Ensuite, la température d'entrée de l'air est diminuée et la vitesse d'entrée de l'air est augmentée. Cela n'a pas d'effet sur la température maximale de la cellule mais accélère le refroidissement du système.

Enfin la première configuration est testée pour un système de gestion thermique combinant le MCP avec de l'eau à la place de l'air pour le refroidissement du MCP. L'utilisation de l'eau permet d'avoir de meilleures performances surtout en refroidissement, pour régénérer le MCP. Cependant, l'utilisation de l'eau entraîne d'autres problèmes comme la nécessité de tuyaux, de pompes et d'un réservoir.

V.2 Article : Modèle numérique d'un système de gestion thermique d'une batterie de véhicule électrique combinant un matériau à changement de phase et de l'air en convection forcée

Numerical model of an electric vehicle battery stack thermal management system combining phase change material and forced air convection

Lucia Ianniciello[1**], Pascal Henry Biwolé[1,2], Patrick Achard[1]

[1] MINES ParisTech, PSL Research University PERSEE – Center for Processes, Renewable Energies and Energy Systems, CS 10207, F-06904 Sophia Antipolis, France

[2] Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Abstract

In the last years, thermal management systems based on phase change materials (PCMs) raised great attention, especially for the thermal management of Li-ion batteries used in electric vehicles. Those materials, acting as a passive system, can lead to a better autonomy and lifespan of the Li-ion batteries. However, the difficulty to discharge the thermal load from the PCMs is a key issue. In this study, the addition of an active system (forced air convection) is proposed for an entire battery stack. A mathematical model is developed to simulate a battery stack composed of 192 cells integrated with a eutectic PCM and forced air convection as thermal management system. The model is first validated by an experimental setup on one cell. An optimal system is then reached by adjusting the PCM and air cooling properties. As a result (i) the combination of the PCM with the forced air convection maintains the stack temperature under 28 °C, (ii) the PCM phase change temperature does not have an influence on the maximal cell temperature, and (iii) the temperature difference the cells among the stack is less than 1 °C.

Keywords: *electric vehicle, battery stack, thermal management system, phase change material, forced air convection.*

Nomenclature

Symbols

C	capacitance (J/K)	T_{air}	air temperature (K)
Cp_{air}	air capacity (J/(kg.K))	T_m	PCM phase change temperature (K)
$Cp_{PCM,\ solid}$	solid PCM specific heat (J/(kg.K))	T_{PCM}	PCM temperature (K)
$Cp_{PCM,\ liquid}$	liquid PCM specific heat (J/(kg.K))	V_{air}	air volume (m^3)
dT	temperature range for the phase change (K)	V_{PCM}	PCM volume (m^3)
e_{PCM}	PCM thickness (m)	Greek letters	
h	air convection coefficient (W/(m².K))	Δt	time step (s)
k_{PCM}	PCM thermal conductivity (W/(m.K))	ΔT	temperature difference (K)
L	length of the cell (m)	φ	heat produced by Joule effect (W)
l	height of the cell (m)	ρ_{air}	air volumic mass (kg/m^3)
L_F	PCM latent heat of fusion (J/kg)	$\rho_{PCM,\ solid}$	solid PCM volumic mass (kg/m^3)
$\dot{m}$	mass flow rate (kg/s)	$\rho_{PCM,\ liquid}$	liquid PCM volumic mass (kg/m^3)
Q_{flow}	heat flow (W)	Abbreviations	
R_{air}	air thermal resistance (K/W)	BF	bottom flow
R_{PCM}	thermal resistance of the PCM (K/W)	FF	front flow

1. Introduction

Due to an increasing awareness on the environmental crisis, and the necessity to reduce human's impact on the planet, interest for electric mobility has grown in the last decades and led to the development of cleaner and affordable vehicles. Thus electric vehicles market share is increasing [18], [15]. However, electric vehicles still show some limitations, including limited autonomy, charging time and price. Those problems mostly are due to the electrochemical battery which employs most of the time the lithium-ion technology. These batteries can overheat during charge or discharge when the electrical intensity or the ambient temperatures are too high. Indeed, within a battery pack can occur a non-uniform temperature distribution, resulting in a localized deterioration which can lead to a general deterioration of the pack. This results in a localized deterioration and will eventually lead to a general deterioration of the entire pack. Therefore, in the case of Li-ion batteries, it is important to keep the

temperature between 15 and 35 °C and to have a uniform temperature field [15]. Below 15 °C, there is a diminution of the battery capacity and its performances while over 35 °C, there are irreversible reactions which lead to a diminution of the battery lifespan.

The use of phase change materials (PCMs) for batteries thermal management system seems to be a promising solution to the battery thermal issues [182]. PCMs can reversibly store thermal energy both in sensible and latent form and then release it by the reverse process. Thus, PCMs represent an interesting passive solution as they could be cheaper and easier to operate. Al-Hallaj and Selman [143] first worked on the use of PCM for battery thermal management, showing that it is a promising solution. They used a battery pack composed of eight cylindrical cells and placed the PCM around the cells. Several studies were then conducted on the use of PCMs for battery thermal management system, as they can ensure a better autonomy and a better lifespan of the battery by ensuring that the battery temperature stays in the desired optimal range. Sabbah *et al.* [153], Kizilel *et al.* [154] and Hémery *et al.* [161] compared systems using a PCM and air forced convection. Each time PCMs have proved to be a better thermal management strategy than the traditional ones. With the use of PCMs, the maximum temperatures are lower and the temperature distribution in the battery is more uniform than with the air.

One of the key issues raised by those studies is the difficulty to release the thermal energy stored in the PCMs before the next thermal load [152]. A solution to this problem is often the use of hybrid heat sinks incorporating an additional coolant used to discharge the PCMs [165]. In this case, PCMs are employed as semi-passive thermal management systems. Compared to active cooling systems, PCMs are simpler to operate, more compact and efficient. Therefore, Javani *et al.* [159], Fathabadi [162], Ling *et al.* [165], Rao *et al.* [167] and Wang *et al.* [172] studied the combination of PCM with active cooling (air cooling, heat pipes or liquid cooling). In the present study, a combination of PCM and forced air convection was chosen as it is one of the simplest active systems with no need for a cooling liquid reservoir, and thus suitable for limited space applications.

In an electric vehicle, the battery pack is composed of a large amount of cells. Zhao *et al.* [236] worked on a pack composed of 40 cylindrical cells. Ling *et al.* [237] simulated a 20 cylindrical cells pack. Xie *et al.* [238] experimented 12 pouch cells and developed a model of 12 modules of 49 pouch cells each. Except for the last one listed, the studies have been conducted on one, two and sometimes forty cells but not on an entire stack. The study on a part of the entire stack does give some guidelines but cannot be exhaustive. It is therefore necessary to have more studies on an entire battery pack. The work presented in this paper aims to address this particular issue by analyzing the behavior of a complete pack.

This paper presents the numerical model of a battery stack with a hybrid thermal management system. The battery stack is composed of 192 cells and the thermal management system consists of a PCM and forced air circulation. The air cooling is turned on when the temperature of the battery exceeds a limit value. This way, the battery stack benefits from the advantages of both active and passive cooling systems. The next section of this paper introduces the materials and the physical model considered. The third section details the mathematical model which experiment validation is presented in section 4. The fifth section presents and discusses the result on the stack thermal behavior, based on the validated model.

2. Physical model

Battery thermal management is a key factor able to significantly improve a battery performance. In fact, the battery lifespan is maximized when its temperature remains between 15 °C and 35 °C while its autonomy experiences a minor decrease [43]. The aim of this study is to assess if a PCM combined with forced air convection as semi passive thermal management system can maintain a battery stack below 25 °C for one or multiple cycles. Therefore, the capacity of the system to crystallize the PCMs after a thermal load is investigated.

The thermal load applied to the battery cells corresponds to a WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure) cycle followed by the equivalent discharge representing 10 min driving on a highway (see Figure 88). The total amount of heat generated, during this cycle lasting 2500 s, is 15 kJ. If there is no thermal management system and the initial temperature is 20 °C, the temperature of one cell at the end of the cycle reaches 40 °C.

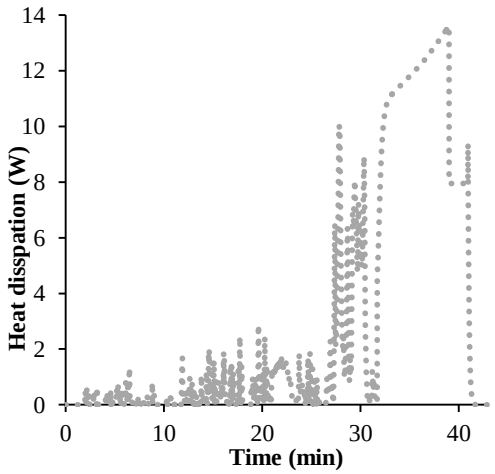


Figure 88: Heat dissipation for one battery cell.

The PCM used in this study is commercialized by the firm Cristopia. It is a eutectic composed of two fatty acid materials which phase change temperature from solid to liquid is 21.5 °C. Its main properties are given in Table 50. The PCM surrounds each cell. As the battery pack needs to be compact, limited space between the cells is available to put the PCM. Therefore, the PCM thickness chosen is 3 mm and the forced air circulation gap is 2 mm. It operates only when the cell temperature reaches $T_m + dT$. It is stopped when it reaches $T_m - dT$ (where T_m is the PCM phase change temperature and dT is the temperature range where the phase change operates). The air enters at 20 °C and with a velocity of 5 m/s. A schematic view of the physical model is presented in Figure 89.

Table 50: PCM properties provided by the manufacturer.

Fusion temperature (°C)	21.5
Latent heat of fusion (J/g)	150
Volumic mass in solid phase (kg/m^3)	960
Volumic mass in liquid phase (kg/m^3)	880
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.18
Specific heat in solid phase (J/(kg.K))	1670
Specific heat in liquid phase (J/(kg.K))	2100

The battery is composed of 192 prismatic cells. There are two stacks in parallel composed of 8 modules of 12 cells each (arranged in 96S2P, which represents 2 parallel branches of 96 cells placed in a series). The cells dimensions are 26.82 mm (x – direction, width) x 91 mm (y – direction, height) x 147.82 mm (z – direction, depth). The cells thermal properties are given in Table 51.

Table 51: Battery cells thermal properties.

Volumic mass (kg/m^3)	2142.4	
Thermal conductivity (W/(m.K))	k_x	3.2
	k_y	16.8
	k_z	25.8
Specific heat (J/(kg.K))	1246.8	

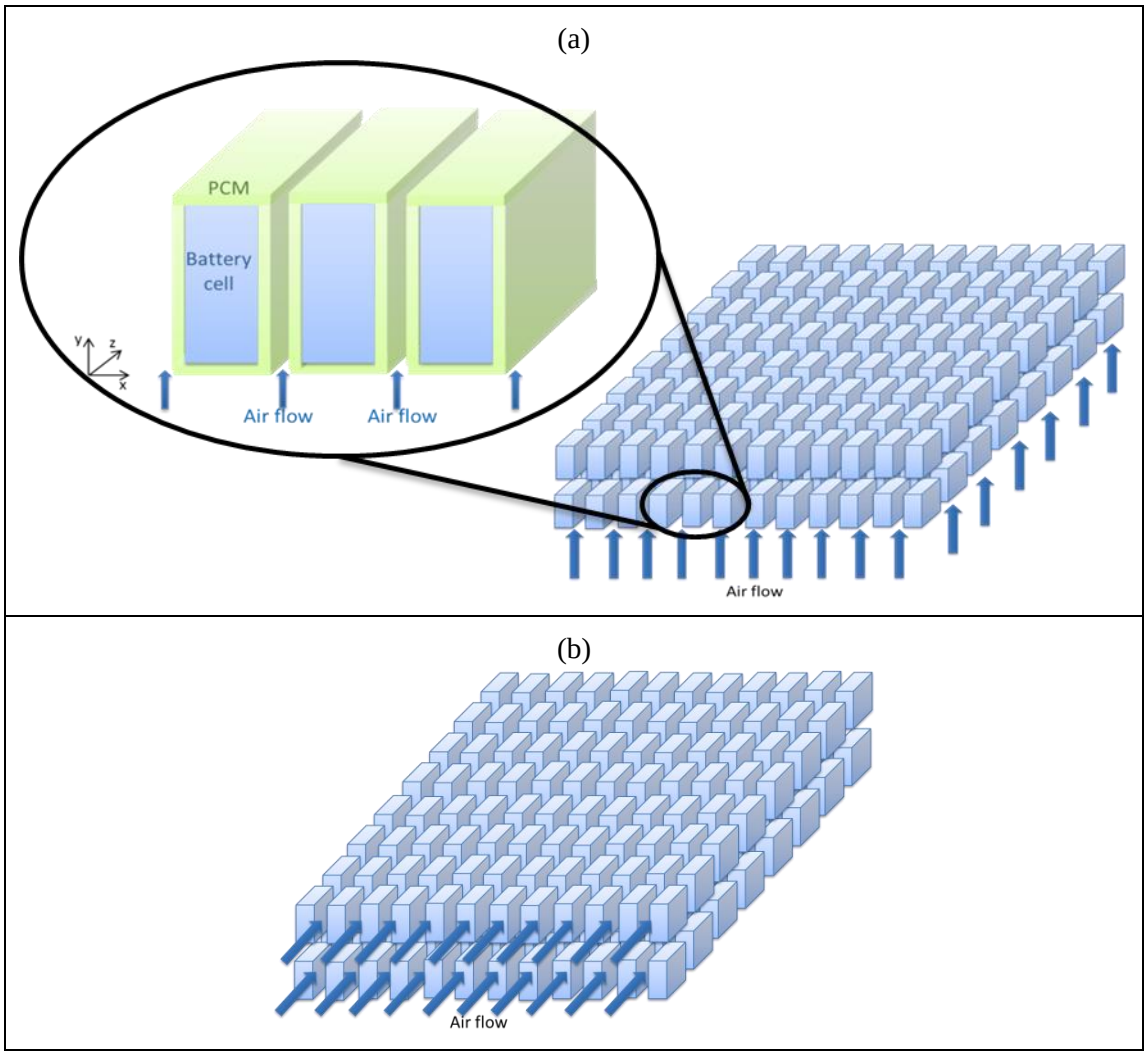


Figure 89: Schematic view of the system and air flow direction: (a) configuration BF; (b) configuration FF.

The air properties used in the model are detailed in Table 52. The air flows around the cells, it is supposed coming from the bottom of the pack (Figure 89 (a)), in the y direction for the first configuration (denoted BF for bottom flow), or from the front of the battery pack (Figure 89 (b)), in the z direction for the second configuration (denoted FF for front flow). With the configuration BF, the air would not heat up a lot and the cells would be more easily cooled down. The configuration FF is interesting as the air flow could be due to the speed of the car, which could present an advantage as the energy to make the fan turn would be saved most of the time. However, with this second configuration the cooling of the cells at the back of the pack could be more difficult.

Table 52: Air properties used for the simulation.

Volumic mass (kg/m^3)	1.2
Thermal conductivity (W/(m.K))	0.025
Specific heat (J/(kg.K))	1000

3. Mathematical model

In this paper, 192 cells are considered for the simulation. One cell is modelled as a heat source produced by Joule effect. Part of the heat received by the PCM will be stored as sensible and latent heat in the PCM, while the rest will be transferred to the surrounding fluid by convection. The super-cooling phenomenon and the natural convection in the PCM are not taken into account, due to the small space available for melted PCM motion, only the heat transfer by conduction is considered. The contact thermal resistance between the cell and the PCM is neglected. The PCM temperature is supposed uniform and $T_{cell} = T_{PCM}$. The temperature that will be presented in the result is T_{cell}. The system is defined as a resistive system and the energy equation is discretized. Figure 90 (a) shows the resistive diagram of the system and Figure 90 (b) represents the equivalent model in the OpenModelica interface used. Figure 90 shows a system in 2 dimensions for the sake of clarity but the system modeled is in 3 dimensions.

The following equation is applied to the air domain:

$$\rho_{air} Cp_{air} V_{air} \frac{{T_{air}}^{1}(t+1) - {T_{air}}^{1}(t)}{\Delta t} = hS({T_{PCM}}^{1}(t) + {T_{PCM}}^{1'}(t) - 2{T_{air}}^{1}(t)) + \dot{m} Cp_{air}({T_{air}}^{0} - {T_{air}}^{1}(t)) \qquad (70)$$

where ρ_{air} is the air volumic mass (kg/m^3), Cp_{air} stands for the air specific heat (J/(kg.K)), V_{air} represents the air volume (m^3), T_{air} is the air temperature (K), Δt stands for the time step (s), h represents the air convection coefficient (W/(m².K)), S represents the cell face surface on which the equation is solved (m²), T_{PCM} represents the PCM temperature (K) and $\dot{m}$ is the mass flow rate (kg/s). The exponents 0 and 1 represent the air layer and the first and second row of cells respectively. Punctuation mark ' denotes the second column of cells.

In the PCM domain:

$$C_{PCM} \frac{{T_{PCM}}^{1}(t+1) - {T_{PCM}}^{1}(t)}{\Delta t} + a(T)\left(\frac{\rho_{PCM,solid} + \rho_{PCM,liquid}}{2\Delta t}\right) V_{PCM} L_F = \varphi^1(t) - \frac{k_{PCM}}{e_{PCM}} S({T_{PCM}}^{1}(t) - {T_{air}}^{1}(t)) \qquad (71)$$

where C_{PCM} is the capacitance of the PCM (J/K), φ is the heat produced by Joule effect by the cell (W), k_{PCM} stands for the PCM thermal conductivity (W/(m.K)) and e_{PCM} represents the PCM thickness (m), C_{PCM} is defined as follows:

$$C_{PCM} = \begin{cases} \rho_{PCM,solid} V_{PCM} Cp_{PCM,solid} & T < T_m - \frac{dT}{2} \\ \left(\frac{\rho_{PCM,solid} + \rho_{PCM,liquid}}{2}\right) V_{PCM} \left(\left(\frac{Cp_{PCM,solid} + Cp_{PCM,liquid}}{2}\right)\right) & T_m - \frac{dT}{2} < T < T_m + \frac{dT}{2} \\ \rho_{PCM,liquid} V_{PCM} Cp_{PCM,liquid} & T > T_m + \frac{dT}{2} \end{cases} \qquad (72)$$

where $\rho_{PCM,\,solid}$ and $\rho_{PCM,\,liquid}$ respectively stand for the solid and liquid PCM volumic mass (kg/m^3), , $Cp_{PCM,\,solid}$ and $Cp_{PCM,\,liquid}$ respectively represent the solid and liquid PCM specific heat (J/(kg.K)), L_F stands for the PCM latent heat of fusion (J/kg), V_{PCM} represents the PCM volume (m^3), T_m is the PCM melting temperature (K), T stands for the temperature (K) and dT represents the temperature range where the phase change operates (K). a(T) is a dimensionless factor which is equal to zero except when $T_m - \frac{dT}{2} < T < T_m + \frac{dT}{2}$ then a(T) = 1. The thermal resistance due to the PCM and the air layers, as well as the battery cell thermal capacitance are defined as;

$$R_{PCM} = \frac{e_{PCM}}{k_{PCM} L l} \tag{73}$$

$$R_{air} = \frac{1}{hLl} \tag{74}$$

$$C_{cell} = \rho_{cell} V_{cell} Cp_{cell} \tag{75}$$

where R_{PCM} is the thermal resistance of the PCM (K/W), L represents the length of the cell (m), l is the height of the cell (m), R_{air} stands for the air thermal resistance (K/W), C_{cell} represents the cell capacitance (J/K), ρ_{cell} is the cell volumic mass (kg/m^3), V_{cell} stands for the cell volume (m^3) and Cp_{cell} represents the cell specific heat (J/(kg.K)).

Equations (76) to (80) were employed to determine the convection coefficient h.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho_{air} v_{air} d_H}{\mu_{air}} \tag{76}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu_{air} Cp_{air}}{k_{air}} \tag{77}$$

$$\mathrm{Nu} = 0,023 \mathrm{Re}^{0,8} \mathrm{Pr}^{1/3} \tag{78}$$

$$h = \frac{k_{air} \mathrm{Nu}}{d_H} \tag{79}$$

$$d_H = 2 \frac{e_{air} \times l}{e_{air} + l} \tag{80}$$

where Re is the Reynolds number (-), d_H stands for the hydraulic length (m), μ_{air} represents the air viscosity (Pa.s), Pr is the Prandtl number (-), k_{air} is the air thermal conductivity (W/(m.K)) and Nu stands for the Nusselt number (-).

The PCM volume variation during the phase change is neglected. During the fusion, the PCM volume undergoes an 8% increase as its volumic mass decreases. Therefore, neglecting the volume variation may lead to a corresponding numerical "loss of mass" in the system, and the calculated total energy stored may be underestimated. However, this phenomenon may happen only during the sensible heat storage in the solid and liquid phases. It can be neglected as the latent storage is preponderant in our study.

The model is implemented in OpenModelica an object oriented, equations based, modeling software based on Modelica language. The elements used in OpenModelica are modified elements from the "ThermalResistor" module. This module permits to insert the PCM thermal resistance combined with the air thermal resistance. It is denoted "r" on Figure 90 (b). Equations (76) to (80) are used in the module to define the hydraulic length and the air convection coefficient. The thermal resistance of the air is defined by equation (74) and the PCM thermal resistance by equation (73). Finally equation (9)) defines the temperature difference on each side of the module as the sum of the air thermal resistance and the PCM thermal resistance, as the resistance are in a series, times the heat flow, $Q_{flow.}$

$$\Delta T = (R_{air} + R_{PCM}) Q_{flow} \tag{81}$$

The "HeatCapacitor" module is also modified to take into account the modification of the PCM capacitance according to the temperature. It is denoted "PCMandCell" on the Figure 90 (b). The equations used in the module are the equations (72) and (75). Then the classic "HeatCapacitor" equation (equation (82)) is used to define the heat flow as the time derivative of temperature, *der(T)*, multiplied by the sum of the cell capacitance, C_{cell}, and the PCM capacitance, C_{PCM}, (as they are in parallel).

$$der(T) \times (C_{PCM} + C_{cell}) = Q_{flow} \quad (82)$$

The "PrescribedHeatFlow" component of OpenModelica is denoted "HeatFlow" on the Figure 90 (b). It permits to deliver the prescribed dissipation to the cell. The values of the prescribed heat dissipation presented in Figure 88 are collected in a "TimeTable" connected to the "HeatFlow" module. For the air flow, a source representing the ambient air is connected to a pump and to pipes where the air circulates. The pipes are "heated pipes" and therefore there is an energy exchange between the medium and the pipes. A temperature sensor, a hysteresis module and a module permitting to switch a true/false condition to a value are connected to the pump to activate or deactivate the air flow according to the cell temperature. The system with the air flow modules is presented on Figure 90 (b).

The model consists of several packages which are used to create half of the battery then the entire battery. For the configuration BF, a package contains twelve cells; which represents 3 times the diagram shown on Figure 90 (b).

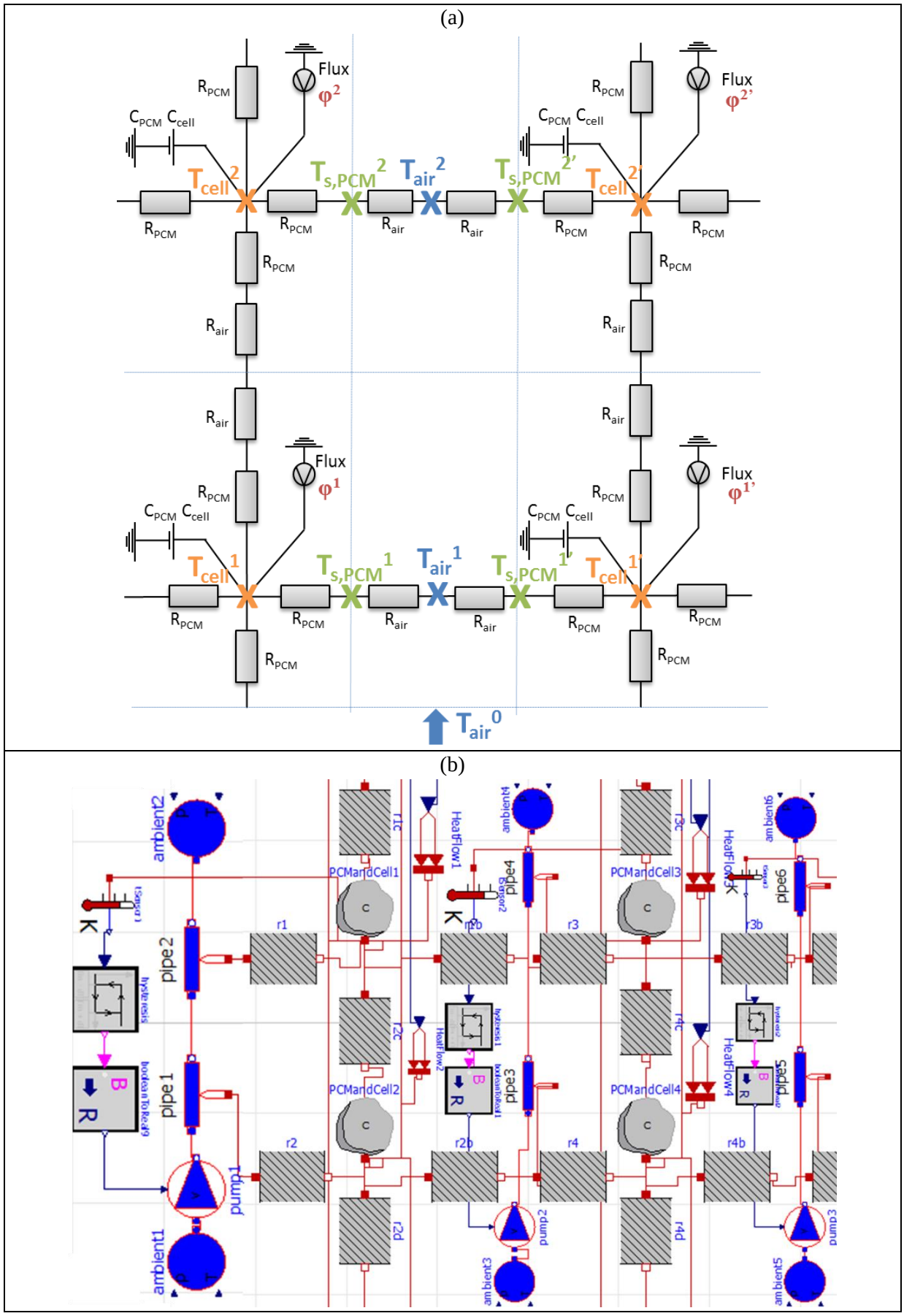


Figure 90: (a) Resistive diagram and (b) the equivalent on OpenModelica.

4. Model validation

The model reduced to one cell was compared to an experimental setup. The experimental setup is composed of the heater mat (200 mm x 150 mm x 1.4 mm) representing the battery cell, a PCM casing (which capacity is approximately 77.10^{-3} L) and an air duct. The air is cooled by water in a heat exchanger and the cold water comes from a thermoregulated bath. A scattered picture of the experimental set-up is shown on Figure 91 (a) and photographs of the set-up are shown on Figure 91 (b) and (c). The Figure 91 (d) shows the temperature sensors position in the PCM casing. First, experiments were run at constant powers delivered to the heater mat. During the heating periods, only the PCM was used for the cooling of the system. The results obtained by the experiment and by the model are shown on Figure 92. The power inputs chosen are 6 W, 10 W, 15 W and 20 W. The initial temperature for 10 W and 20 W is 12 °C. For the tests with 6 W and 15 W the initial temperature of the system is 15 °C.

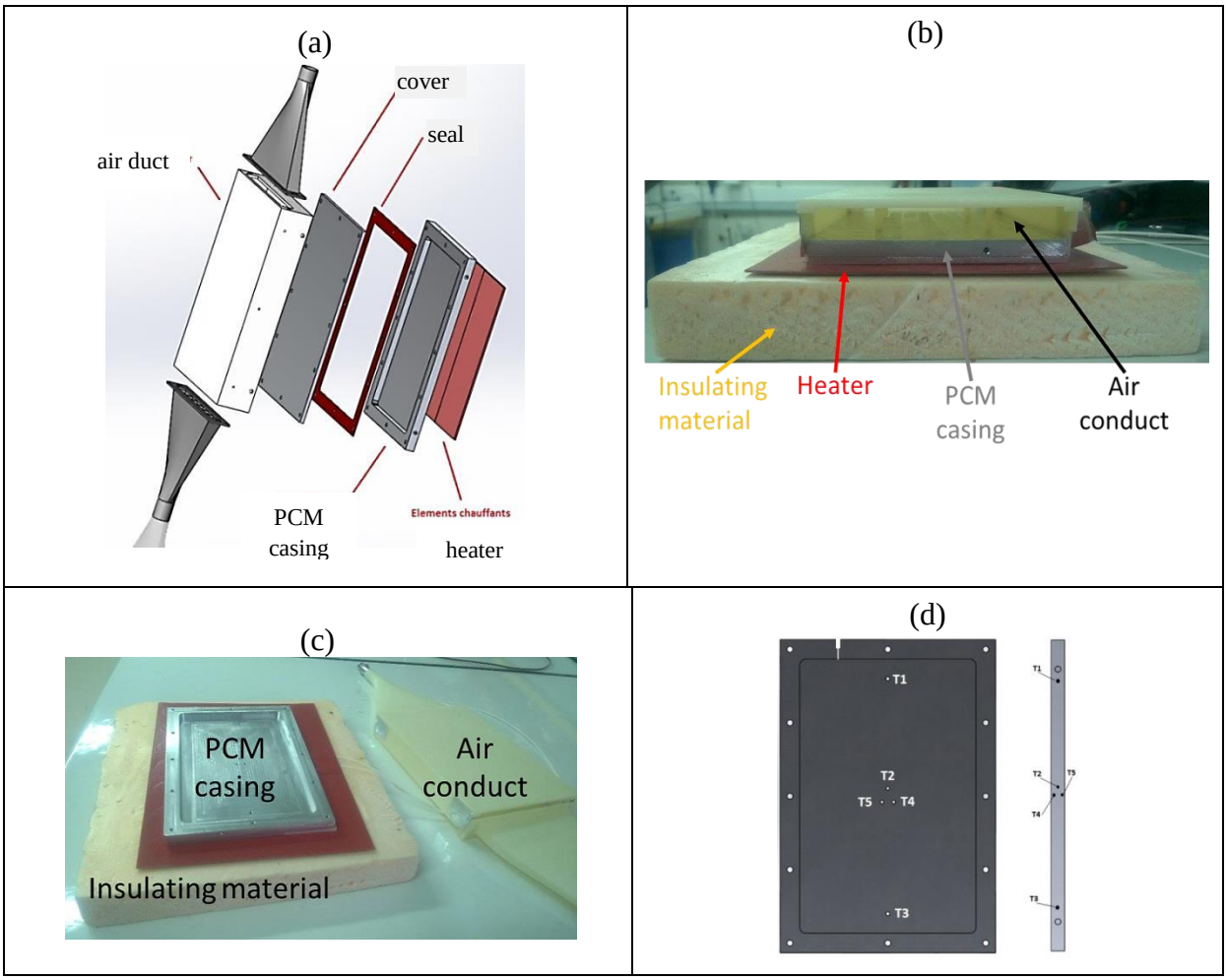


Figure 91: Experimental system: (a) scattered picture of the system, (b) and (c) images of the system, and (d) temperature sensors position in the PCM.

The results obtained when comparing the PCM average temperature versus time from the experiment, and from the OpenModelca model are shown on Figure 92. The three energy storage periods can be easily seen on the graphics.

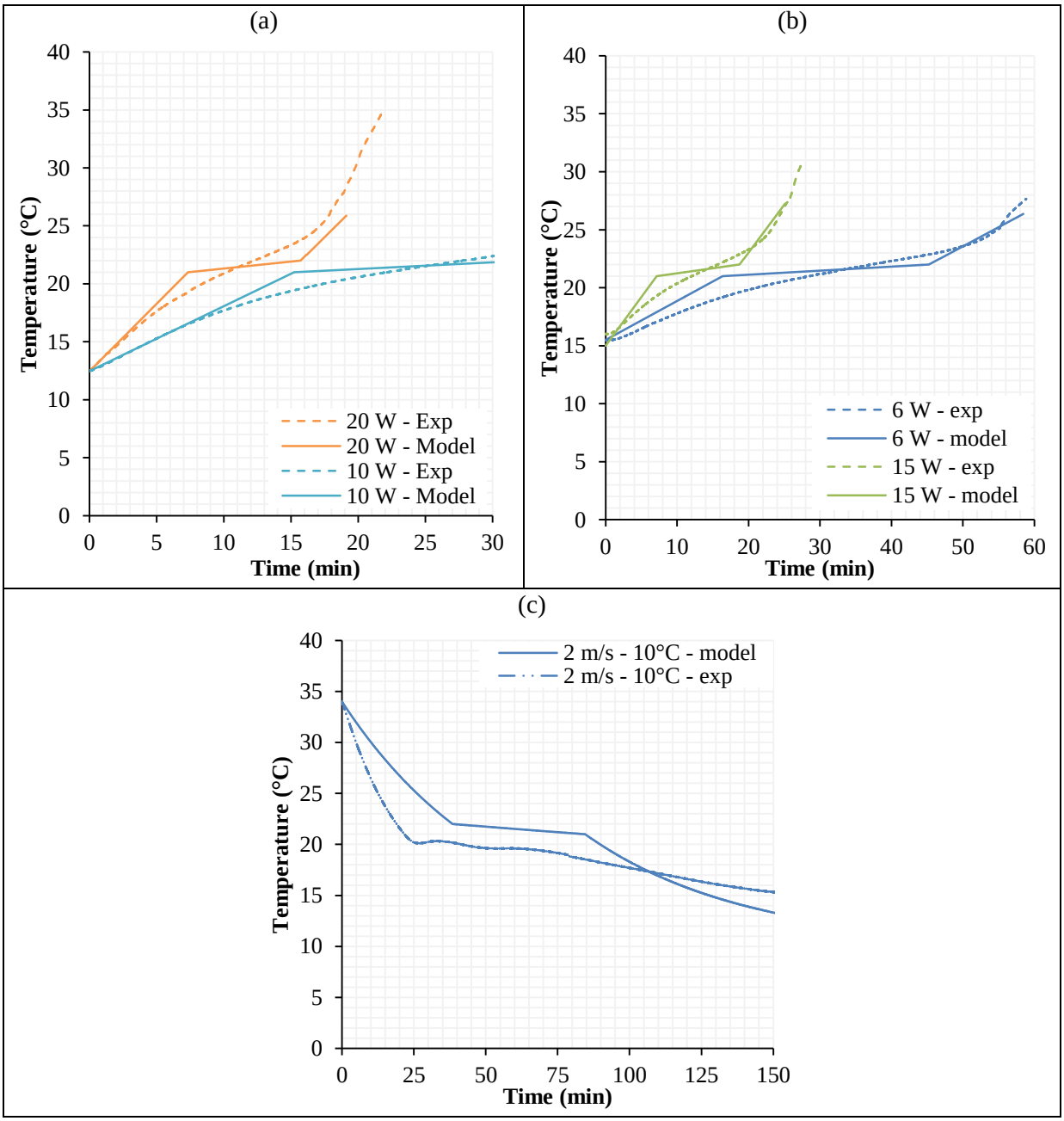


Figure 92: Comparison of the simulated and measured PCM average temperature as function of time and the heater mat power input during the heating period.

Then, the system is cooled by forced air convection. The initial temperature of the system is 34 °C. The air flow velocity is set to 2 m/s and the air inlet temperature is 10 °C. The results obtained with both the model and the experiment are shown on Figure 92. Here again, on both curves, the three energy discharge steps are well defined. The model gives an accuracy of ± 2 °C in the heating period, with no air cooling. When the air cooling is added, the model has an accuracy of ± 5 °C. The difference between the model and the experience is accentuated by the super cooling effect between the first and the second period on the curve. In fact, the curves already show a difference of ± 3 °C, then the super cooling of the PCM on the experimental curve widens the gap.

Agreement between experimental and simulated values was assessed using the root mean square error (*RMSE*) and the percentage root mean square error (*PRMSE*) respectively defined by equations (68) and (69).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(s_i - e_i)^2} \tag{83}$$

$$PRMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{s_i - e_i}{e_i}\right)^2} \tag{84}$$

where s_i and e_i respectively stand for the simulated and experimental values and n is the number of observations. The *RMSE* and *PRMSE* values are shown on Table 53.

Table 53: Calculated error between the result from the experiment and the OpenModelica model.

	RMSE	*PRSME*
Heating – 6 W	0.82	4.3%
Heating – 10 W	0.77	4.0%
Heating – 15 W	0.73	3.7%
Heating – 20 W	1.07	5.9%
Cooling – 2 m/s, 10 °C	2.38	12.0%

During the heating period, the maximal error is estimated to be 6%, and during the cooling period, the error is 12%. The model is therefore more accurate during the heating period, especially because the PCM supercooling is not taken into consideration in the model. Table 53 shows that, the model is in good agreement with the experimental data.

5. Results

The simulated time of stack operation is 300 min requiring a computational time of approximately 2 hours. During the first 40 min of stack operation, the heat dissipation presented in Figure 88 is applied to all the battery cells. First, the initial temperature of the system is set at 20 °C, the air inlet temperature at 20 °C and the air velocity at 5 m/s. The air flow starts when the PCM is entirely melted.

Firstly, a simulation with the configuration BF is carried out. The air flow starts at 35 min, when the temperature of the cells reaches 22.5 °C. The evolution of the average temperature of the 192 cells, the mean standard deviation, the highest temperature values and lowest temperature values are calculated and presented on Figure 93 (a), there are two time periods. The first one, which lasts 40 min, corresponds to the time when the thermal load is implemented into the cells. After that, the temperature starts decreasing as the thermal load is set to zero. During the first period all the cells exhibit the same thermal response. During the second period, some differences appear among the cells temperature. The middle cells temperature gets higher than the temperature of side cells, as the former are surrounded by other cells which temperature also increases. The temperature difference is ± 2 °C

between the cells. The temperature of the first 24 cells and of the last 24 cells is equal. In general, the temperature of the bottom cells is slightly lower than that of the higher cells because the air flows from bottom to top of the stack. The standard deviation demonstrates that around 60 min the cells temperature difference is the highest with 2 °C of difference between the lowest and highest values.

Secondly, a simulation with the configuration FF is conducted. The same results, the evolution of the average temperature of the 192 cells, the mean standard deviation, the highest temperature values and lowest temperature values are calculated and presented in Figure 93 (b). The air flow is also started at 35 min. The peak temperature reaches approximately 29 °C, for the previous configuration it reached 28.5 °C. During the second period there is also a temperature difference between the cells on the side and the cells in the middle of the pack, the side cells temperature being slightly lower. The cells temperature increases along with the air temperature *i.e.* the air flow direction. Therefore, temperature difference is more accentuated for this configuration, up to ± 4 °C. The standard deviation is also higher for this configuration. Those reasons motivated the selection of the configuration BF for the rest of the study.

In the following sections this configuration is evaluated with a thermal management system with forced air convection only (no PCM), then tested with different PCM properties on different air flow conditions. Table 54 details the different properties variation simulated.

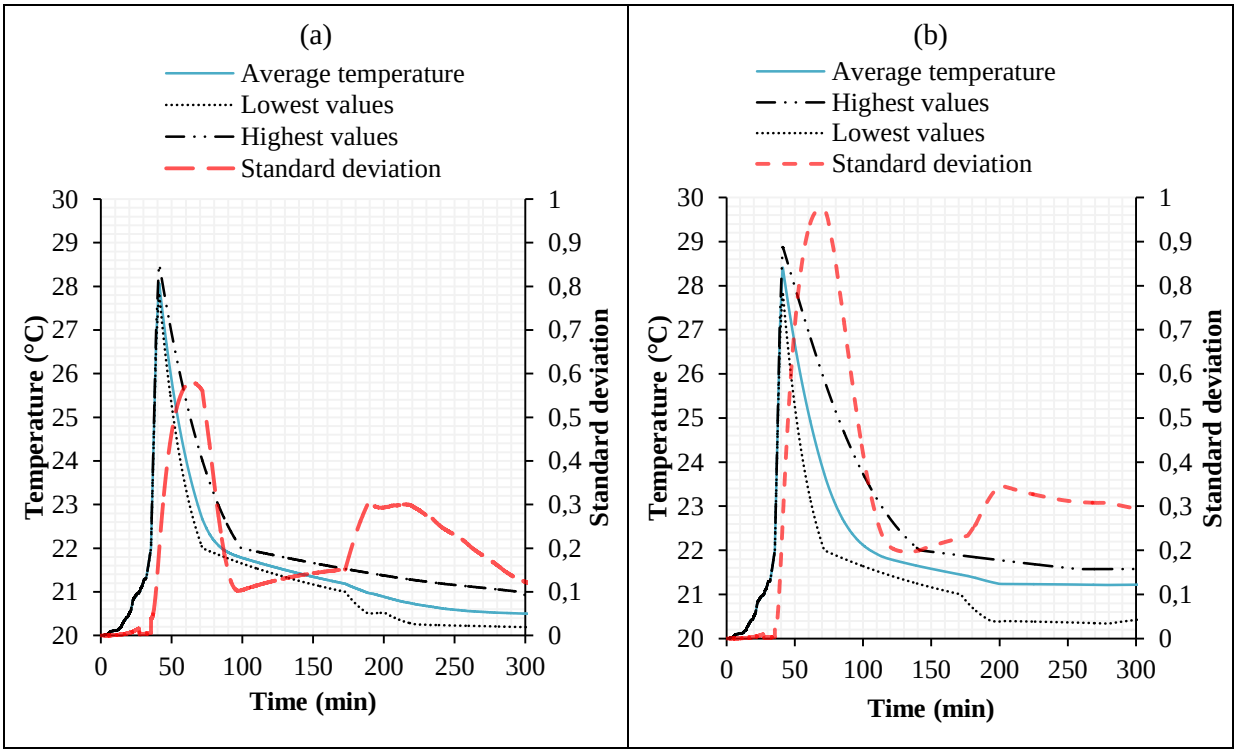


Figure 93: (a) Average cells temperature evolution and standard deviation and (b) average temperature evolution and standard deviation.

Table 54: Different cases simulated

Cases simulated	T_f (°C)	k (W/(m.K))	e_{PCM} (mm)	L_F (kJ/kg)	v_{air} (m/s)	T_{air} (°C)
Reference parameters	21.5	0.18	3	150	5	20
PCM phase change temperature variation	**20.5**	0.18	3	150	5	20
	22.5	0.18	3	150	5	20
	23.5	0.18	3	150	5	20
	24.5	0.18	3	150	5	20
	25.5	0.18	3	150	5	20
PCM thermal conductivity varation	21.5	**0.36**	3	150	5	20
	21.5	**0.72**	3	150	5	20
	21.5	**1.44**	3	150	5	20
	21.5	**2.88**	3	150	5	20
PCM thickness variation	21.5	0.18	**4**	150	5	20
	21.5	0.18	**5**	150	5	20
	21.5	0.18	**6**	150	5	20
PCM latent heat of fusion variation	21.5	0.18	3	**170**	5	20
	21.5	0.18	3	**190**	5	20
	21.5	0.18	3	**210**	5	20
	21.5	0.18	3	**230**	5	20
Air velocity variation	21.5	0.18	3	150	**1**	20
	21.5	0.18	3	150	**3**	20
	21.5	0.18	3	150	**7**	20
Air inlet temperature variation	21.5	0.18	3	150	5	**10**
	21.5	0.18	3	150	5	**15**

5.1 Comparison with a system with forced air convection only

A thermal management system with forced air convection and no PCM was evaluated on the configuration BF. The same conditions as for the previous simulation are applied. The air gap is 2 mm large. The air flow starts at the time t = 0 min. The average temperature evolution of 192 cells, the standard deviation, the highest values and the lowest values are represented on Figure 94. The temperature peak is higher in this case than with the PCM. In fact, the temperature reaches 32.5 °C, instead of 28.5 °C with the PCM. Moreover, the standard deviation is higher in this case than with the PCM (comparing the same configuration, the BF). This confirms the benefit of the utilization of the PCM. However, the cooling is faster (90 min less are needed to reach 20.5 °C) with no PCM. This is due to the low PCM thermal conductivity (0.182 W/(m.K)), which limits the cooling efficiency.

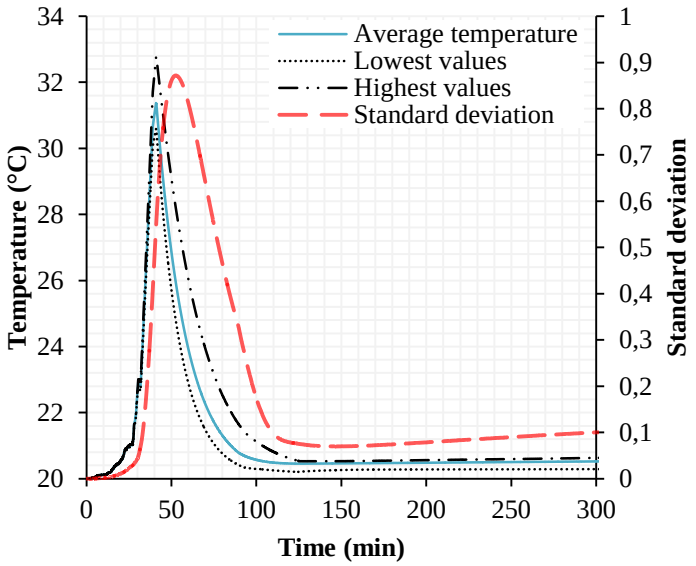


Figure 94 : Average temperature evolution and standard deviation for the configuration BF with a thermal management system based on forced air convection only.

5.2 Effect of the PCM properties

Some of the PCM properties were changed to investigate each property influence on the system. Firstly, the PCM melting temperature was modified. The values tested range from 20.5 °C to 25.5 °C. The cell temperature evolution of the system, obtained for each phase change temperature, is shown on Figure 95 (a). The results show that changing the phase change temperature of the PCM does not change the cell maximal temperature. For higher phase change temperature the system temperature seems to increase slightly faster. This is due to the air forced convection which operates at $T_m + dT$, therefore the air flow does not start at the same moment for each simulation. In fact, for $T_m = 20.5$ °C the air flow starts when the temperature of the cell reaches 21.5 °C. Lower temperatures are more easily reached when the melting temperature is lower because of the airflow condition, which stops at $T_m + dT$. Therefore, for higher melting temperatures the air flow is stopped sooner.

Secondly, the PCM thermal conductivity was varied and the temperature response of the cells versus time is shown on Figure 95 (b). The initial PCM thermal conductivity is $k_{PCM} = 0.18$ W/(m.K). The values tested are 2x k_{PCM}, 4 x k_{PCM}, 8 x k_{PCM}, and 16 x k_{PCM}. The increase of the PCM thermal conductivity does not make the cells temperature decrease as expected. In fact, with the value 2.88 W/(m.K) for the PCM thermal conductivity (16 x k_{PCM}), the decrease of the peak is only of 0.5 °C. The influence is more noticeable during the cooling period where it takes 20 min less to reach 20.5 °C.

When the PCM thickness is modified, the effect is much more important. As shown on Figure 95 (c), it has a significant impact on the first period, the heating period. Increasing the PCM thickness decreases considerably the cell maximal temperature, up to 5 °C of decrease between 3 mm and 6 mm. However, during the cooling period, the opposite effect is observed, the cases with larger thicknesses taking more time to cool the cell.

At last, the PCM latent heat of fusion was increased up to 230 kJ/kg (Figure 95 (d)). The cells temperature is slightly lower for 230 kJ/kg than for lower latent heat values. The maximal difference

observed is only ± 2 °C for latent heat values of 230 kJ/kg and 150 kJ/kg. The temperature decrease is very low compared to the significant latent heat increase. Moreover, the cooling time is longer for higher latent heat of fusion.

Among the various PCM properties changed, the property with the most significant impact is the quantity of PCM *i.e.* its thickness, which is easy to change as there is no need to find another PCM. It was observed that increasing the PCM thickness decrease significantly the cells temperature. However, it also increases the time for PCM regeneration and will increase the total weight of the pack. The total added PCM mass in the stack depending on PCM thickness around each cell is given in Table 55. Increasing the thickness from 3 mm to 6 mm leads to an increase of 36 kg of the pack. As the mass of the pack without PCM is 148 kg, this would lead to a 24% increase of the pack mass. It was also noted that, increasing the PCM thermal conductivity could also be an interesting way to accelerating its cooling. Conversely, on the 300 min period of time simulated, changing the PCM phase change temperature does not have a positive impact and increasing the latent heat does not significantly increase the system efficiency.

Table 55 : PCM mass depending on its thickness around the cells.

Thickness (mm)	2	3	4	5	6
PCM mass (kg)	15.3	23.6	32.3	41.4	51.0

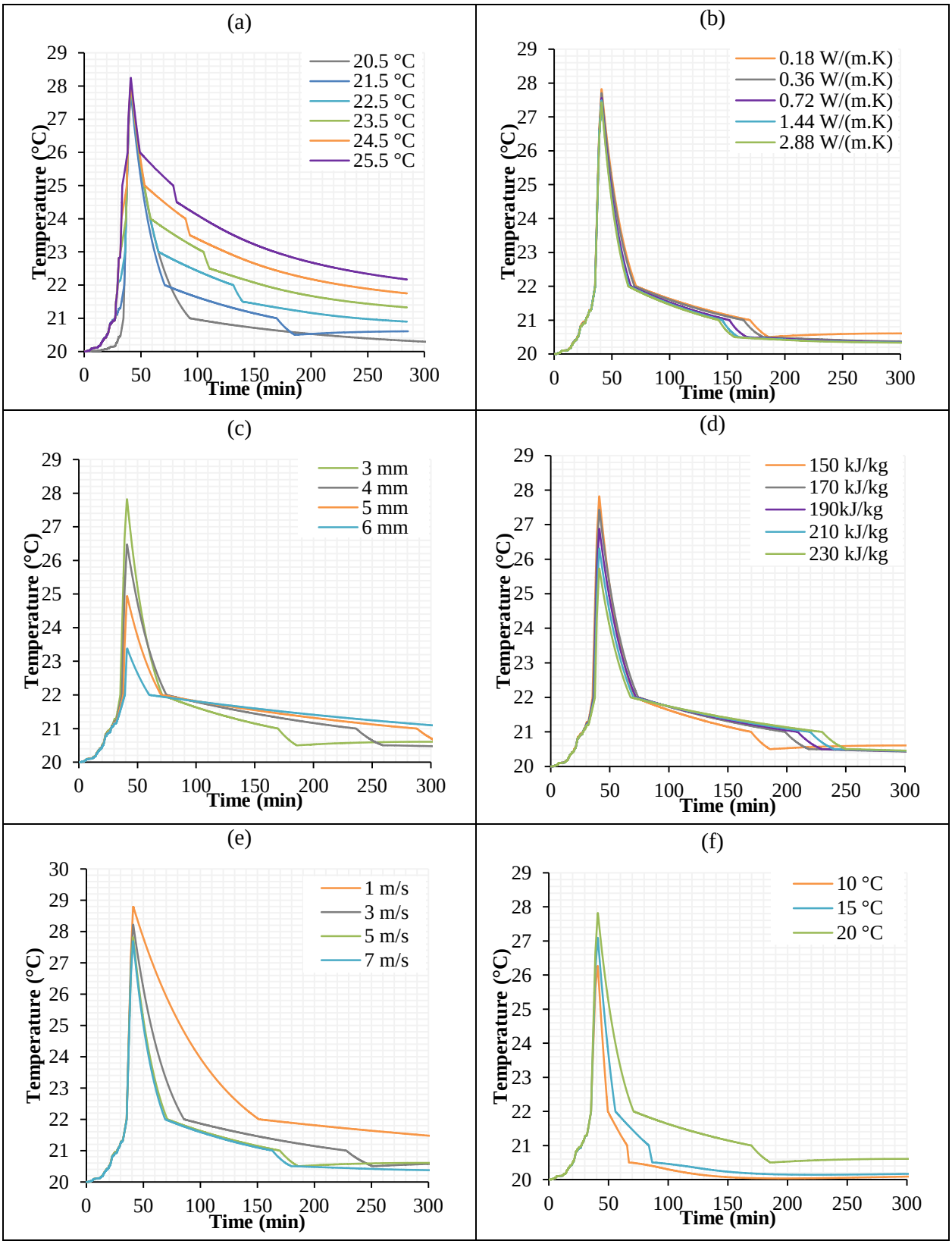


Figure 95: Evolution of the cell temperature for PCM properties variation: (a) phase change temperature; (b) thermal conductivity; (c) thickness; (d) Latent heat of fusion, and air flow conditions: (e) air velocity, and (f) air inlet temperature.

5.3 Effect of the air flow conditions

The air flow starts when the PCM is entirely melted *i.e.* when the average temperature of the system reaches 22.5 °C. Four air velocity values are tested, 1 m/s, 3 m/s, 5 m/s and 7 m/s. The evolution of the temperature of one cell against time is shown on Figure 95 (e). For the four tests the air flow starts at 35 min. The air velocity does not have a significant influence on the first period, when the thermal load is applied, even at 7 m/s. At the end of the temperature rise, there is only a 1 °C temperature difference between the four cases simulated, the case with 1 m/s air velocity having the higher peak value. This is due to the fact that the thermal load is so important that the air flow cannot slow down the temperature increase. When, the thermal load is stopped, after 40 min, one can notice a more significant difference in the decrease of the cell temperature, especially for velocity values from 1 m/s to 5 m/s. Between 5 m/s and 7 m/s there is not a difference in the cooling. In fact when calculating the convection coefficients, the values obtained are 14, 33, 50 and 66 W/(m².K) for 1, 3, 5 and 7 m/s respectively. Therefore, the efficiency of the cooling increases much more from 1 to 3 m/s or from 3 to 5 m/s than from 5 to 7 m/s. The results are similar when the air inlet temperature changes. A lower air inlet temperature leads to a faster cooling. However, as shown on Figure 95 (f) decreasing the air inlet temperature is more efficient during the cooling period than increasing the air velocity.

5.4 Comparison with a system combining PCM and water cooling

The configuration BF was modified to evaluate a thermal management system combining the working PCM with water cooling. Air is just replaced by water as coolant while the system geometry remains unchanged. The ambient and initial temperatures, as well as the water inlet temperature are set to 20 °C. The water velocity is set to 5 m/s. The evolution of the average temperature of the 192 battery cells versus time, the standard deviation, the highest and lowest values are presented in Figure 96. The cells thermal response during the first period is the same as that with the forced air convection, except for the peak temperature which is 1.5 °C lower. Here again, the high thermal dissipation of the cells has a mitigate impact on the cooling system. A more significant difference between the two systems is noticed during the second, cooling, period. As expected, once the heating is stopped, water proves to be more efficient than air to cool the cells, the time to decrease the cell temperature to 20.5 °C being 80 min shorter with water.

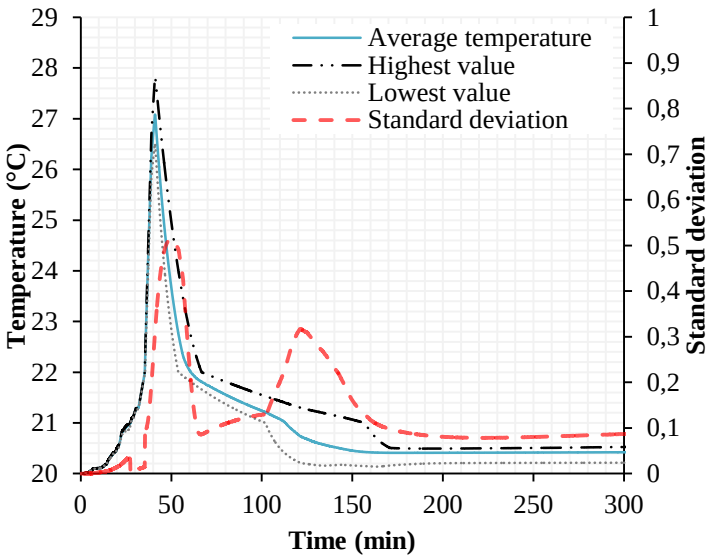


Figure 96: Average temperature evolution and standard deviation for a system combining PCM and water on the configuration BF.

6. Conclusion and outlook

This study details a numerical model to simulate the thermal behavior of a battery stack composed of 192 cells, and investigate the efficiency of a battery thermal management system based on PCM and forced air convection. The PCM absorbs the heat produced by the cells. The air flow is started only when the PCM is completely melted, at 22.5 °C ($T_m + dT$). The numerical model is implemented in the object oriented software OpenModelica. For validation purpose, the model results are compared to an experimental study on one cell. Using the model, a thermal load corresponding to a WLTP cycle followed by the load equivalent to a 10 min highway drive is applied to the 192 cells.

Two configurations based on different air flow directions are tested. The configuration BF has the air vertically flowing from the bottom to the top of the stack whereas the configuration FF has the air flowing from the front to the back of the battery pack. During the battery discharge (period of the temperature increase), both configurations display a similar thermal behavior, with the air flow starting at 35 min (PCM melt) and the cells temperature increases from 20 °C to approximately 29 °C. The only significant difference is the temperature difference among the cells, which is increased up to 4 °C, with the configuration FF. Therefore, the configuration BF is selected for the study. A thermal management system with forced air convection only is evaluated and compared to the one combining PCM and forced air convection on the configuration BF. Thermal management of the pack using forced air convection only is less efficient than that with PCM, cells peak temperature reaching 32.5 °C and the standard deviation being higher.

In the study, some major PCM properties were varied, such as the phase change temperature, the thermal conductivity, the latent heat of fusion and the quantity of PCM employed. Among those properties, the one producing the most significant effect is the quantity of PCM, as increasing the PCM thickness from 3 mm to 6 mm decreases the cells temperature up to 5 °C. However, this solution also increases the time for the PCM regeneration. Therefore, increasing the PCM thermal conductivity could also be interesting as it would accelerate the PCM cooling. Conversely, changing the PCM phase change temperature does not have a positive impact and increasing the latent heat does not significantly change the system efficiency. The inlet air velocity and temperature were also varied. Both properties do not have a noticeable impact during the discharge period when the cells the temperature increase, except for the peak temperature which is slightly different. However, the cooling period is faster when the air inlet temperature is lower or the air velocity is higher (up to 5 m/s). Last, the model was modified to evaluate a thermal management system combining PCM and water cooling, in the same conditions as the previous system, for the configuration BF. The water permits to decrease the temperature peak by 1.5 °C and to accelerate the cooling of the system by 80 min. Water is more efficient than the air as expected. However, the use of water instead of the air leads to other issues such as the use of pipes and of a water storage tank.

The proposed model has proven its capability to simulate the thermal behavior of an entire battery stack and to test a thermal management system combining a PCM and forced air convection. The model allows changing different stack properties to decrease the cells temperature and therefore to increase the system efficiency.

V.3 Conclusion du Chapitre V

Dans ce chapitre la modélisation d'un stack entier de batterie pour le véhicule électrique est présentée. Le modèle est développé avec un outil de modélisation objet. Cela permet de modéliser les 192 cellules du pack de batterie avec le système de gestion thermique. Le système de gestion thermique appliqué est une couche de MCP autour de chaque cellule et de l'air en convection forcée entre chaque cellule qui débute lorsque le MCP est entièrement liquide. Les cellules sont placées en 96S2P, deux branches parallèles de 96 cellules chacune. Bien que le modèle soit simplifié en modélisation objet, il permet d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus par les expériences présentées en Chapitre IV et du modèle développé en Chapitre II. Ainsi, ce modèle a pu être validé.

Ensuite, deux configurations sont testées faisant intervenir le flux d'air dans deux directions différentes. La première du bas du pack vers le haut et la seconde du devant du pack vers l'arrière. Avec la première configuration, le flux d'air passe uniquement par deux « étages » de cellules, ainsi il s'échauffe moins et refroidit mieux les cellules. Tandis qu'avec la seconde configuration le flux d'air traverse huit rangs de cellules, de ce fait il risque de plus s'échauffer et de moins refroidir les cellules de l'arrière du pack. En effet, après avoir effectué les simulations, la température est plus uniforme au sein du pack avec la première configuration qu'avec la seconde. Ainsi, la première configuration est sélectionnée pour la suite de l'étude.

Le système combinant le MCP et l'air en convection forcée est alors comparé à un système avec uniquement de l'air en convection forcée sans MCP pour évaluer l'intérêt de l'utilisation du MCP. Ainsi, avec l'air uniquement, le refroidissement est plus efficace et rapide sans le MCP. Cependant, la température des cellules augmente plus et le pic est environ 4 °C plus élevé que lors de la présence du MCP.

Par la suite, une étude paramétrique faisant varier les propriétés du MCP est effectuée. Les propriétés modifiées sont sa température de fusion, sa conductivité thermique, son épaisseur et sa chaleur latente de fusion. Les évolutions de la température des cellules sont relevées. Les critères déterminant sont la température maximale atteinte par les cellules et la rapidité du refroidissement à l'air. Parmi les différentes propriétés du MCP modifiées, celle avec l'effet le plus important sur la température maximale des cellules est l'épaisseur du MCP. En effet, le fait d'augmenter l'épaisseur du MCP augmente sa quantité et permet donc de diminuer considérablement la température maximale de la cellule. De plus, c'est une modification du système qui est facile à mettre en œuvre car ce n'est pas une propriété intrinsèque au MCP. Cependant, cela a aussi pour effet d'augmenter le temps de régénération du MCP et augmenter considérablement la masse et le volume du stack. La modification de la température de fusion n'a pas d'effet sur la température maximale de la cellule mais accélère le refroidissement. L'augmentation de la conductivité thermique du MCP et de sa chaleur latente n'ont pas un effet significatif sur la température maximale des cellules. Cependant, le fait d'augmenter la conductivité thermique du MCP accélère le refroidissement du système. Dans le cas contraire, augmenter la chaleur latente du MCP ralentit le refroidissement.

Par la suite, deux paramètres du flux d'air sont modifiés : la température d'air en entrée qui est diminuée et la vitesse de l'air qui est augmentée. Cela n'a pas d'effet sur la température maximale de la cellule mais accélère le refroidissement du système.

Pour finir, la première configuration est testée pour un système de gestion thermique combinant le MCP avec de l'eau à la place de l'air pour le refroidissement du MCP. L'utilisation de l'eau permet

d'avoir de meilleures performances surtout en refroidissement, pour régénérer le MCP. Cependant, l'utilisation de l'eau entraîne d'autres problèmes comme la nécessité de tuyaux, de pompes et d'un réservoir.

CONCLUSION GENERALE

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, un état de l'art sur le sujet de la thèse est proposé. Tout d'abord, un rappel sur les différents types de batteries existantes et les différentes chimies de batterie Li-ion est présenté. Les batteries Li-ion étant les batteries les plus utilisées dans les véhicules électriques, ce sont celles sur lesquelles ces travaux se sont concentrés. Ainsi, le comportement thermique, les causes de production de la chaleur, ainsi que les principaux problèmes thermiques des batteries Li-ion sont détaillés. Il en résulte que la gestion thermique des batteries Li-ion est nécessaire. Par ailleurs, les différents types de MCP et leurs caractéristiques sont décrits. Enfin, les différents modes de gestion thermiques sont présentés : il y a l'utilisation de systèmes à air, d'un système de refroidissement avec un liquide, des caloducs ou l'utilisation des MCP. De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des MCP pour la gestion thermique des batteries. La plupart des auteurs s'accorde sur le fait que le refroidissement à l'air est simple à utiliser mais n'est pas suffisant pour faire face à l'élévation de la température dans une batterie. Le refroidissement liquide est performant mais complexe et présente la durée de vie la plus courte. La méthode combinant la facilité de fonctionnement, le faible coût et la performance est le refroidissement par MCP, mais la régénération de ce type de matériau peut soulever une problématique importante. De plus, les performances des MCP peuvent être améliorées de plusieurs façons notamment en les couplant à un système actif de faible puissance. Les MCP peuvent être couplés avec des systèmes actifs utilisés uniquement pour la régénération du MCP. Dans ce cas les MCP sont utilisés comme systèmes de gestion thermique semi-passifs. De cette façon, il est possible de bénéficier des avantages des systèmes de refroidissement actifs et passifs.

Dans le second chapitre la modélisation d'une cellule de batterie avec un système de gestion thermique comportant un MCP et de l'air en convection forcée a été présentée. Tout d'abord, la modélisation d'une cellule seule a été effectuée. La nécessité d'une gestion thermique survient lors de la décharge par rapport à un cycle de sollicitation donné de référence. La température de la cellule monte de 20 °C à 38 °C pendant le cycle. L'objectif fixé étant de ne pas dépasser 25 °C, un système de gestion thermique s'avère nécessaire. Deux systèmes de gestion thermique sont étudiés, l'air en convection naturelle ou forcée et l'utilisation d'un MCP. La convection naturelle ne permet pas d'assurer la gestion thermique de la cellule. L'air en convection forcée représente un système simple et efficace permettant d'atteindre des températures maximales entre 30 °C et 34 °C selon la vitesse de l'air. Un MCP de référence est ensuite testé, il représente un système simple et passif, permettant d'obtenir une température maximale de cellule de 26 °C uniquement. Ainsi, le MCP permet d'absorber le pic de chaleur dissipé par la cellule. Cependant, le MCP ne peut se régénérer seul. Ainsi, un système de gestion thermique combinant le MCP et l'air en convection forcée est proposé pour pouvoir bénéficier des avantages des deux systèmes et de palier au mieux à leurs inconvénients. De ce fait, le MCP est utilisé pour absorber la chaleur dissipée par la cellule et la circulation d'air ne débute qu'après le cycle de sollicitation pour extraire la chaleur et cristalliser le MCP. Ainsi, différents paramètres du système sont variés: d'abord les paramètres concernant le flux d'air (la température ambiante, la température de l'air en convection forcée, la vitesse de l'air et la largeur du canal d'air), ensuite des paramètres liés au MCP, ou ses propriétés intrinsèques (sa température de fusion, sa chaleur latente de fusion, l'épaisseur du MCP autour de la cellule et sa conductivité thermique). Ensuite, plusieurs géométries de combinaison du MCP et de l'air sont étudiées. L'objectif est de définir la géométrie permettant d'optimiser ce système de gestion thermique. Enfin une brève étude d'un système hybride combinant le MCP avec de l'eau pour extraire la chaleur et cristalliser le MCP est menée. Le fait d'avoir de l'eau ne change pas vraiment la partie dissipative, la température de cellule augmente

toujours jusqu'à 26 °C. Cependant, le MCP ne fond pas entièrement, uniquement à 75%. De ce fait, la cristallisation du MCP est plus rapide et ne dure que 40 min.

Dans le troisième chapitre, une étude plus approfondie sur le MCP de référence, le MCP_1 qui est un eutectique d'acides gras, a été effectuée. Il a aussi pu être comparé à un autre MCP ayant la même température de fusion, le MCP_2, qui est composé d'alcools gras. Ces deux matériaux ont été caractérisés, par DSC, pour obtenir leurs températures de fusion et de cristallisation, leurs chaleurs latentes de changement de phase et leurs chaleurs spécifiques. Leur conductivité thermique a aussi été mesurée. Des composites sont élaborés à partir de ces deux MCP mélangés avec des nanotubes de carbones et des noirs de carbone pour obtenir des matériaux avec des conductivités thermiques plus élevées. De cette manière, une augmentation de la conductivité thermique initiale du MCP_1 allant jusqu'à 70% est obtenue. En ce qui concerne le MCP_2, l'ajout des nanostructures de carbone n'a pas d'effet sur sa conductivité thermique initiale. Ainsi, uniquement les composites formés avec le MCP_1 donnent des résultats intéressants en terme de conductivité thermique. Les valeurs de conductivité thermique obtenues expérimentalement sont comparées à des valeurs calculées par des corrélations pour les composites formés à partir du MCP_1 et des nanotubes de carbone. En effet, il existe plusieurs corrélations dans la littérature permettant de prédire la conductivité thermique d'un composite. Quelques corrélations ont été sélectionnées, les plus courantes ou celles qui pourraient mieux s'adapter à ce cas d'étude. Les modèles se rapprochant le plus des résultats expérimentaux obtenus sont celui de Halpin – Tsai, celui de Rayleigh et celui de Chang – Vachon. Le plus proche étant le modèle de Halpin – Tsai, permettant d'obtenir des valeurs 15% au-dessus des valeurs expérimentales.

Dans le quatrième chapitre, différentes solutions de gestion thermique avec un MCP ont pu être testées expérimentallement. Les trois systèmes testés sont le MCP de référence seul, une mousse d'aluminium remplie du MCP seul, et un composite composé du MCP de référence et de nanotubes de carbone. Le banc d'essais se compose d'un tapis chauffant dans une première phase remplacé ensuite par une cellule de batterie, d'un bac en aluminium comme contenant pour le MCP, et d'un conduit d'air. Avec le tapis chauffant, plusieurs puissances de dissipation thermique ont pu être testées : 2 W, 3,5 W, 6 W, 10 W, 13,5 W, 15 W et 20 W. Puis le refroidissement a ensuite été testé, à différentes vitesses d'air et différentes températures du bain thermostaté. Ainsi, le MCP seul permet de diminuer considérablement la température du tapis. Le composite est la solution permettant d'obtenir les meilleures performances limitant au mieux l'élévation de température du tapis et permettant de le refroidir le plus rapidement. Ensuite, le tapis chauffant a été remplacé par une cellule de batterie. Il n'a pas été possible d'obtenir une cellule de batterie à chimie NMC, comme celle qui avait été présentée dans le chapitre II. Ainsi, une cellule de batterie de chimie LFP mais avec des caractéristiques similaires a été utilisée. Trois taux de décharge sont appliqués à la cellule de batterie: 1C (20 A pendant 60 minutes), 1,5C (30 A pendant 45 minutes) et 2C (40 A pendant 30 minutes). Cependant, ces sollicitations ne sont pas assez élevées pour qu'il y ait une différence notable entre les trois systèmes.

Dans le dernier chapitre, la modélisation d'un stack entier de batterie pour le véhicule électrique est présentée. Le modèle est développé avec un outil de modélisation orienté objet. Cela a permis de modéliser les 192 cellules du pack de batterie avec le système de gestion thermique. Le système de gestion thermique appliqué est une couche de MCP autour de chaque cellule et de l'air en convection forcée entre chaque cellule qui débute lorsque le MCP est entièrement liquide. Les cellules sont placées en 96S2P, deux branches parallèles de 96 cellules chacune. Bien que le modèle soit simplifié en modélisation orienté objet, il permet d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus par les expériences présentées dans le quatrième chapitre et du modèle développé dans le second chapitre.

Ainsi, ce modèle a pu être validé. Le système étudié est comparé à un système avec uniquement de l'air en convection forcée sans MCP pour évaluer l'intérêt de l'utilisation du MCP. Ainsi, avec l'air uniquement, le refroidissement est plus efficace et rapide sans le MCP. Cependant, la température des cellules augmente plus et le pic est environ 4 °C plus élevé que lors de la présence du MCP. Puis, une étude paramétrique faisant varier les propriétés du MCP (température de fusion, conductivité thermique, épaisseur et chaleur latente de fusion) est effectuée. Parmi les différentes propriétés du MCP modifiées, celle avec l'effet le plus important sur la température maximale des cellules est l'épaisseur du MCP. Par la suite, les paramètres du flux d'air sont modifiés : la température d'air en entrée et la vitesse de l'air. Enfin un système de gestion thermique combinant le MCP avec de l'eau à la place de l'air pour le refroidissement du MCP est testé. L'utilisation de l'eau permet d'avoir de meilleures performances surtout en refroidissement, pour régénérer le MCP. Cependant, l'utilisation de l'eau entraîne d'autres problèmes comme la nécessité de tuyaux, de pompes et d'un réservoir.

Pour résumer, dans ces travaux de thèse, une étude bibliographique qui a confirmé l'intérêt du choix de l'utilisation d'un MCP pour la gestion thermique des batteries Li-ion a été réalisée. Ensuite, un modèle précis sur une cellule de batterie et le système de gestion thermique a pu être développé. Ce modèle a permis d'évaluer un système de gestion thermique avec de l'air en convection forcée et un autre avec un MCP. Ainsi, il a été choisit de combiner les deux et d'évaluer un système de gestion thermique hybride avec un MCP et de l'air en convection forcée. Différents paramètres ont pu être modifiés. Deux paramètres, étant les plus intéressants, ont été retenus : - le premier étant l'augmentation de la quantité de MCP, cela permet de diminuer la température maximale atteinte par la cellule mais cela augmente le temps de régénération du MCP ainsi que le volume et la masse du pack batterie ; - le second étant la conductivité thermique du MCP qui permet de diminuer la température maximale de la cellule et le temps de régénération du MCP. Ainsi le troisième chapitre concerne les MCP et leur conductivité thermique. De ce fait, le MCP de référence et un autre ayant des propriétés similaires avec une conductivité thermique plus élevée sont caractérisés. Des composites sont ensuite élaborés à partir de ces MCP et de nanostructures de carbones et leur conductivité thermique est mesurée. Les composites fabriqués à partir du MCP de référence permettent d'obtenir des conductivités thermiques plus élevées que celle du MCP pur. Des tests expérimentaux sont alors effectués et présentés dans le quatrième chapitre sur un banc d'essais avec le MCP seul, un des composites élaborés et le MCP combiné avec une mousse d'aluminium. Ce banc d'essais a permis d'évaluer l'intérêt du MCP et les performances du composite et de l'ajout de la mousse d'aluminium. Il en résulte que le composite permet d'obtenir les meilleures performances en limitant au mieux l'élévation de température du tapis chauffant. Enfin, un modèle est développé sur l'ensemble du stack, comportant 192 cellules, pour confirmer les observations faites sur une seule cellule de batterie. Ainsi, lors de la modification des paramètres du système, il peut être observer que l'augmentation de la quantité de MCP diminue l'augmentation de température des cellules. D'autre part, l'augmentation de la conductivité thermique du MCP diminue le temps de régénération mais ne diminue pas forcément l'élévation de la température comme cela avait été remarqué sur une cellule.

PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse ouvrent plusieurs perspectives. Tout d'abord, ces travaux se sont focalisés uniquement sur l'élévation de température au sein de la batterie et non aux problèmes de démarrage et d'utilisation lorsque les températures sont trop basses. En effet, dans les zones où le climat est froid, il sera utile d'avoir un système permettant de préchauffer la batterie pendant la charge par exemple.

Sur la partie modélisation du système, il serait utile d'effectuer une étude plus approfondie sur un système de gestion thermique combinant le MCP et l'eau, même si ce système amène à être confronté à d'autres problématiques que celles rencontrées avec l'utilisation de l'air. Il pourrait aussi être utile de modéliser un couplage plus fin avec le comportement interne de la batterie, notamment avec les réactions électrochimiques, ce qui permettrait une étude plus complète sur les différents cycles de décharge que de se baser uniquement sur un profil précis de décharge. De plus, les modèles développés dans ces travaux ne prennent pas en compte la variation du volume du MCP ou la surfusion qui peut avoir lieu au sein du MCP. Ces propositions sont des pistes de développement et d'amélioration des modèles développés ici. On peut toutefois noter que l'ajout de nanostructures de carbone dans le MCP est de nature à limiter la surfusion.

Sur la partie expérimentale effectuée dans cette thèse, des décharges à forte intensité sur la cellule de batterie n'ont pas pu être effectuées. Un complément serait donc de tester ces cellules de batterie en leur appliquant des décharges à plus forte intensité pour pouvoir voir des élévations de température significatives et évaluer les différents systèmes de gestion/stockage thermique par MCP (le MCP, le composite et le complexe composé du MCP et de la mousse d'aluminium). De plus, une étude expérimentale sur un stack de batterie permettrait de valider le modèle du stack et de tester les différents systèmes de gestion/stockage thermique sur le stack.

Sur la partie concernant l'étude des matériaux, il faudrait vérifier la tenue en cyclage des MCP testés et des composites élaborés et le maintien dans le temps de leurs propriétés thermiques. De plus, il a été remarqué un accroissement linéaire de la conductivité thermique des composites à base d'acides gras lors de l'ajout des nanostructures de carbone. Il serait alors intéressant de valider ces observations sur d'autres mélanges d'acides gras et même sur des acides gras purs pour généraliser cet accroissement linéaire lors de l'ajout de nanostructures de carbone. Enfin, les DSC des composites obtenus à partir des MCP sont légèrement différentes de celles des MCP purs. Ainsi, il serait intéressant de comprendre comment l'ajout des nanostructures de carbone peut modifier les cinétiques et transferts thermiques dans le matériau composite au sein de la cellule d'analyse, la température de fusion intrinsèque du MCP n'étant pas modifiée lors de l'ajout de nanostructures de carbone.

Index des figures

Figure 1: Global composition of vehicles market occupancy in the future [15] 19
Figure 2: Battery power curves in charge and discharge depending on the temperature [43]. 24
Figure 3: Air thermal management systems [20]. 36
Figure 4: Different positions of the fan [113]. 36
Figure 5: Picture of the different configurations tested [115]. 37
Figure 6: Different cooling configurations. 54
Figure 7 : Maximum temperature difference according to the thermal management system employed [161]. 54
Figure 8: Configurations étudiées. 62
Figure 9 : Fraction liquide du MCP et température moyenne de la cellule en fonction du temps. 63
Figure 10 : Simulation sur 5 cycles. 64
Figure 11 : a) Schéma cellule 2D et b) Schéma cellule 3D 66
Figure 12 : Tension à circuit ouvert en fonction de l'état de charge de la batterie. 67
Figure 13 : Courbe de la puissance dissipée par effet Joule pour une cellule. 68
Figure 14 : Température moyenne de la cellule seule. 69
Figure 15 : Température moyenne d'une cellule soumise à la convection naturelle uniquement. 70
Figure 16: Schéma de la cellule dans un écoulement d'air 71
Figure 17 : Température moyenne de la cellule de batterie au cours du temps 71
Figure 18: Schéma de la cellule entourée de MCP 73
Figure 19 : Vitesse au sein du MCP pendant la fusion. 74
Figure 20 : (a) Température moyenne de la cellule, et (b) fraction liquide pour différentes épaisseurs de MCP. 75
Figure 21 **:** Schéma du système combinant MCP et air. 76
Figure 22 : (a) Fraction liquide du MCP et (b) température moyenne de la cellule en fonction du nombre d'éléments du maillage. 77
Figure 23: Maillage à 724 éléments. 77
Figure 24 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) Température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de la température ambiante 79
Figure 25 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) Température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de la température de l'air en convection forcée 80
Figure 26 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP en fonction de différentes vitesses d'air en convection forcée. 82
Figure 27 : Système modélisé pour faire varier la largeur du canal de l'air. 83
Figure 28 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour une épaisseur de MCP de 1 mm. 83
Figure 29 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour différentes températures de fusion du MCP. 85
Figure 30 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour différentes chaleurs latentes du MCP. 86
Figure 31: (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes épaisseurs de MCP 88
Figure 32 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température de la cellule et (c) température du MCP pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP et pour une épaisseur de MCP de 2 mm. 90

Figure 33: (a) Fraction liquide du MCP, (b) température de la cellule et (c) température du MCP pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP et pour une épaisseur de MCP de 3 mm. 91
Figure 34 : (a) Schéma des trois systèmes modélisés, (b) fraction liquide du MCP et (c) température de la cellule avec les ailettes. 92
Figure 35 : (a) Fraction liquide du MCP et (b) température de la cellule avec des ailettes dans l'air pour différentes valeurs de conductivité thermique du MCP. 93
Figure 36 : Schéma MCP dans un contenant d'aluminium et MCP seul 94
Figure 37 : Fraction liquide du MCP, température moyenne du MCP et densité de flux pour différentes conductivités thermiques et avec un contenant en aluminium. 95
Figure 38: Joule loss for one battery cell..... 103
Figure 39: Representation of the system considered. 105
Figure 40: Representation of the configurations tested. 106
Figure 41: (a) Grid dependence and (b) mesh of configuration 3 107
Figure 42: (a) Nusselt number, (b) liquid fraction, and (c) position of the melting front. 112
Figure 43: PCM liquid fraction and average cell temperature as a function of time. 114
Figure 44: Number of slabs variation. 118
Figure 45: Simulation on 4 cycles. 118
Figure 46: Configurations étudiées 121
Figure 47 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes configurations avec la même masse de MCP pendant la période de dissipation de la cellule..... 122
Figure 48 : (a) Fraction liquide du MCP, (b) température moyenne de la cellule et (c) température moyenne du MCP pour les différentes configurations avec la même masse de MCP pendant la période de refroidissement du MCP. 122
Figure 49 : Géométrie de refroidissement avec des gaufrettes. 123
Figure 50 : Schéma des différentes configurations de disposition des blocs de MCP 124
Figure 51 : (a) Température moyenne de la cellule et (b) fraction liquide du MCP pour un système combinant MCP et eau. 125
Figure 52: Résultats des DSC effectuées sur (a) le MCP_1, et (b) le MCP_2..... 132
Figure 53: Préparation des échantillons des composites: (a) & (b) Echantillon hétérogène; (c) Echantillon irrégulier; (d) Moule utilisé; (e) Homogénéisateur à ultrasons; (f) Echantillon avec le MCP_1 et 5% de NC7000; (g) Echantillon avec le MCP_2 et 1% de NC7000; (h) Echantillon avec le MCP_2 et 3% deNC7000. 134
Figure 54: Résultats des DSC effectuées sur les composites avec 3 wt.% de YS. 135
Figure 55: Conductivité thermique des composites composés de (a) MCP_1 et (b) MCP_2 en fonction de la charge de la nanostructure de carbone et du carbone. 136
Figure 56 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux obtenus pour les composites à base du MCP_1. 136
Figure 57: Results of the DSC: (a) executed on PCM_1, (b) executed on PCM_2. 142
Figure 58: FOX150 apparatus used for the conductivity measurement. 144
Figure 59 : Sample preparation: (a) Unassembled mold; (b) & (c) Assembled mold; (d) Sample ready; (e) Comparison of the two PCMs. 144
Figure 60: SEM pictures: (a) NC7000; (b) NC7100; (c) YS. 146
Figure 61: Composites sample preparation: (a) & (b) Inhomogeneous sample; (c) Irregular sample; (d) Mold; (e) Ultrasound equipment; (f) Sample with PCM_1 and 5% of NC7000; (g) Sample with PCM_2 and 1% of NC7000; (h) Sample with PCM_2 and 3% of NC7000. 147
Figure 62: DSC of the composites with 3wt.% of YS. 152

Figure 63: Thermal conductivity of C – PCMs based on (a) PCM_1 and (b) PCM_2 depending on the carbon nanostructure load and the carbon material. 153
Figure 64 : Comparison of numerical and experimental results for PCM_1 thermal conductivity. 154
Figure 65 : Banc d'essai : vue éclatée du système, (b) et (c) photos du banc d'essai. 160
Figure 66 : Résultats obtenus avec le tapis chauffant (a) en décharge et (b) en refroidissement et avec la cellule de batterie (c) en décharge et (d) en charge. 162
Figure 67 : Experimental system: (a) scattered picture of the system, (b) thermocouples position, (c) and (d) images of the experimental system, (e) thermoregulated bath, (f) acquisition system and (g) and (h) fins heat exchangers. 168
Figure 68 : Picture of a sample of the PCM. 169
Figure 69: Results of the DSC made on the PCM. 170
Figure 70: FOX150 for the conductivity measurement. 171
Figure 71: Aluminum foam. 171
Figure 72: Composite preparation, (a) inhomogeneous sample; (b) homogeneous sample, (c) ultrasonic homogenizer; (d) mold for the thermal conductivity measurement. 173
Figure 73: Results of the DSC made on the composite. 174
Figure 74: Battery cell. 175
Figure 75: Battery power output for the P_cycle dynamic supply. 176
Figure 76: Heater mat temperature under different power supplies (2 W, 3.5 W, 6 W and 10 W) for different PCM applications based on the reference PCM. 177
Figure 77: Heater mat temperature under different power supplies (13.5 W, 15 W, 20 W and P_cycle) for different PCM applications based on the reference PCM. 178
Figure 78: Heater mat temperature during air cooling for different PCM applications based on the reference PCM. 180
Figure 79: Battery cell temperature during discharge at different rates (1C, 1.5C and 2C) for different PCM applications based on the reference PCM. 181
Figure 80: Battery cell temperature during the charging for different PCM applications based on the reference PCM. 182
Figure 81: Position des thermocouples dans le MCP. 184
Figure 82: Températures du patch et du MCP pour différentes dissipations thermiques (2 W, 3,5 W, 6 W, 10 W, 15 W et 20 W). 185
Figure 83 : Conductivités effectives expérimentales et théoriques en fonction de la porosité. 187
Figure 84: Système modélisé. 188
Figure 85: Comparaison des résultats issus des modèles et des expériences. 189
Figure 86 : Schéma (a) du système détaillé, (b) de la première configuration et (c) de la deuxième configuration. 194
Figure 87: Schéma résistif du système 195
Figure 88: Heat dissipation for one battery cell. 200
Figure 89: Schematic view of the system and air flow direction: (a) configuration BF; (b) configuration FF. 202
Figure 90: (a) Resistive diagram and (b) the equivalent on OpenModelica. 206
Figure 91: Experimental system: (a) scattered picture of the system, (b) and (c) images of the system, and (d) temperature sensors position in the PCM. 207
Figure 92: Comparison of the simulated and measured PCM average temperature as function of time and the heater mat power input during the heating period. 208

Figure 93: (a) Average temperature evolution and standard deviation and (b) temperature distribution for configuration BF and (c) average temperature evolution and standard deviation and (d) temperature distribution for configuration FF. 210
Figure 94 : Average temperature evolution and standard deviation for the configuration BF with a thermal management system based on forced air convection only. 212
Figure 95: Evolution of the cell temperature for PCM properties variation: (a) phase change temperature; (b) thermal conductivity; (c) thickness; (d) Latent heat of fusion, and air flow conditions: (e) air velocity, and (f) air inlet temperature. 214
Figure 96: Average temperature evolution and standard deviation for a system combining PCM and water on the configuration BF. 216

Index des tables

Table 1: List of the different types of Li-ion batteries [19], [28], [29]..... 22
Table 2: Summary of reviewed capacity fade in high temperature **cycling studies** [23]..... 25
Table 3: Summary of reviewed capacity and power fade in high temperature **storage studies** [23]. .. 27
Table 4: Examples of PCMs employed in the temperature range [10 °C; 30 °C] [79], [84]–[90] (first part). 32
Table 5: Examples of PCMs employed in the temperature range [10 °C; 30 °C] [79], [84]–[90] (second part). 33
Table 6: Methods to enhance the PCM thermal conductivity [91]..... 34
Table 7: Battery thermal management systems with heat pipes [27]. 42
Table 8: Results in temperature drop [158]. 44
Table 9 : PCMs for Li-ion batteries (first part). 50
Table 10: PCMs for Li-ion batteries (second part). 51
Table 11: PCMs for Li-ion batteries (third part). 52
Table 12: Comparison of different thermal management systems. 53
Table 13: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (first part). 56
Table 14: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (second part). 57
Table 15: Summary of the studies on PCM as thermal management system for Li-ion batteries for electric vehicles (third part). 58
Table 16 : Propriétés thermique d'une cellule de batterie. 66
Table 17: Propriétés du MCP 72
Table 18 : Température maximale de la cellule avec et sans convection dans le MCP. 74
Table 19 : Masse de MCP selon l'épaisseur autour d'une cellule. 74
Table 20: Température maximale de la cellule pour les cas a et b. 76
Table 21 : Résumé des cas simulés. 78
Table 22 : Masse de MCP en fonction de son épaisseur autour de la cellule. 87
Table 23: Battery cell thermal properties 103
Table 24 : Properties of the PCM considered. 104
Table 25: Air properties used in the model 104
Table 26: Geometry details for each configuration. 106
Table 27: Properties of octadecane. 110
Table 28: Estimated error between the correlation and the model results. 113
Table 29: PCM volume, mass and time for crystallization and cell maximal temperature for each configuration. 115
Table 30: Maximal cell temperature and PCM crystallization time depending on the PCM thicknesses. 116
Table 31: PCM mass depending on the number of slabs. 117
Table 32 : Quantités de MCP dans les deux configurations et performances (température maximale de la cellule et temps de cristallisation du MCP). 123
Table 33 : Résultats en fonction de la taille des blocs 124
Table 34: PCMs thermal conductivity enhancement with carbon nanostructures (the different abbreviations used in the table are detailed in the nomenclature). 140
Table 35: PCM_1 properties reported by the manufacturer. 141

Table 36: PCM_2 properties reported by the manufacturer (-: not provided). 141
Table 37: Results of the conductivity measurements on PCM_1. 145
Table 38: NC7000 properties as provided by the manufacturer. 145
Table 39 : YS properties as provided by the manufacturer. 145
Table 40: Theoretical effective thermal conductivities. 150
Table 41: Résultats des mesures effectuées sur le MCP et le composite. 161
Table 42: PCM properties announced by the manufacturer. 169
Table 43 : Aluminum foam properties. 172
Table 44: NC7000 properties. 172
Table 45: Results of the measurements done on the PCM and the composite PCM. 174
Table 46: Heater mat properties. 175
Table 47 : Comparaison des conductivités effectives (k_{eff}) expérimentales et théoriques. 187
Table 48 : *RMSE* et *PRMSE* calculés entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par le modèle. 189
Table 49: PCM properties provided by the manufacturer. 201
Table 50: Battery cells thermal properties. 201
Table 51: Air properties used for the simulation. 202
Table 52: Calculated error between the result from the experiment and the OpenModelica model. 209
Table 53: Different cases simulated 211
Table 54 : PCM mass depending on its thickness around the cells. 213

Références

[1] La pollution due au transport, (n.d.). http://www.avem.fr/index.php?page=pollution (accessed March 28, 2018).

[2] Émissions de CO2 par activité en 2016 | Insee, (n.d.). https://www.insee.fr/fr/statistiques/2015759#tableau-Donnes (accessed March 28, 2018).

[3] https://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten#Analyses_detaillees (accessed March 28, 2018).

[4] C.-V. Hémery, Etudes des phénomènes thermiques dans les batteries Li-ion., phdthesis, Université de Grenoble, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00968666/document (accessed February 4, 2016).

[5] Eco2mix Mix énergetique, RTE France. (2014). http://www.rte-france.com/fr/eco2mix/eco2mix-mix-energetique (accessed March 29, 2018).

[6] Q. Badey, Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile, phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2012. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00693344/document (accessed October 23, 2015).

[7] Les moteurs conventionnels, questions sur l'automobile et les énergies, IFP, (n.d.). http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Automobile-et-carburants/Les-moteurs-conventionnels (accessed March 29, 2018).

[8] batteryuniversity.com, (n.d.). http://batteryuniversity.com/ (accessed October 26, 2015).

[9] I.H. Son, J. Hwan Park, S. Kwon, S. Park, M.H. Rümmeli, A. Bachmatiuk, H.J. Song, J. Ku, J.W. Choi, J. Choi, S.-G. Doo, H. Chang, Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density, Nat Commun. 6 (2015) 7393. doi:10.1038/ncomms8393.

[10] N. Ding, S.-F. Chen, D.-S. Geng, S.-W. Chien, T. An, T.S.A. Hor, Z.-L. Liu, S.-H. Yu, Y. Zong, Tellurium Ordered Macroporous Carbon Composite and Free-Standing Tellurium Nanowire Mat as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Tellurium Batteries, Advanced Energy Materials. 5 (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201401999.

[11] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, Carbon Electrodes for K-Ion Batteries, Journal of the American Chemical Society. 137 (2015) 11566–11569. doi:10.1021/jacs.5b06809.

[12] Research team uncovers internal temperature maximum and offers path toward safer fast-charging of lithium-ion batteries, ScienceDaily. (n.d.). http://www.sciencedaily.com/releases/2015/10/151007145242.htm (accessed October 28, 2015).

[13] The road to longer battery life, ScienceDaily. (n.d.). http://www.sciencedaily.com/releases/2015/10/151014085002.htm (accessed October 28, 2015).

[14] A. Eddahech, Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00957678/document (accessed October 23, 2015).

[15] T. Zhang, C. Gao, Q. Gao, G. Wang, M. Liu, Y. Guo, C. Xiao, Y.Y. Yan, Status and development of electric vehicle integrated thermal management from BTM to HVAC, Applied Thermal Engineering. 88 (2015) 398–409. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.02.001.

[16] Y. Berthou, Étude de parois de bâtiments passifs associant un Matériau à Changement de Phase (MCP) et une super isolation transparents, phdthesis, 2011.

[17] L. Ianniciello, P.H. Biwolé, P. Achard, Electric vehicles batteries thermal management systems employing phase change materials, Journal of Power Sources. 378 (2018) 383–403. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.071.

[18] E. Ferrero, S. Alessandrini, A. Balanzino, Impact of the electric vehicles on the air pollution from a highway, Applied Energy. 169 (2016) 450–459. doi:10.1016/j.apenergy.2016.01.098.

[19] Basic to Advanced Battery Information from Battery University, (n.d.). http://batteryuniversity.com/ (accessed April 4, 2016).
[20] Z. Rao, S. Wang, A review of power battery thermal energy management, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15 (2011) 4554–4571. doi:10.1016/j.rser.2011.07.096.
[21] M. Guo, G.-H. Kim, R.E. White, A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery, Journal of Power Sources. 240 (2013) 80–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.170.
[22] X.M. Xu, R. He, Review on the heat dissipation performance of battery pack with different structures and operation conditions, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 29 (2014) 301–315. doi:10.1016/j.rser.2013.08.057.
[23] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) R1–R25. doi:10.1149/1.3515880.
[24] N. Sato, Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles, Journal of Power Sources. 99 (2001) 70–77. doi:10.1016/S0378-7753(01)00478-5.
[25] Dinh Vinh Do, Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées, Université de Technologie de Compiègne Laboratoire d'Electromécanique, 2010.
[26] J.-F. Reynaud, Recherches d'optimums d'énergie pour charge/décharge d'une batterie à technologie avancée dédiée à des applications photovoltaïques, phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00559630/document (accessed October 23, 2015).
[27] R. Zhao, S. Zhang, J. Liu, J. Gu, A review of thermal performance improving methods of lithium ion battery: Electrode modification and thermal management system, Journal of Power Sources. 299 (2015) 557–577. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.001.
[28] S. Al-Hallaj, R. Kizilel, A. Lateef, R. Sabbah, M. Farid, J.R. Selman, Passive thermal management using phase change material (PCM) for EV and HEV Li- ion batteries, in: 2005 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, 2005: p. 5. doi:10.1109/VPPC.2005.1554585.
[29] J.Y. Yong, V.K. Ramachandaramurthy, K.M. Tan, N. Mithulananthan, A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 49 (2015) 365–385. doi:10.1016/j.rser.2015.04.130.
[30] J. Vazquez-Arenas, L.E. Gimenez, M. Fowler, T. Han, S. Chen, A rapid estimation and sensitivity analysis of parameters describing the behavior of commercial Li-ion batteries including thermal analysis, Energy Conversion and Management. 87 (2014) 472–482. doi:10.1016/j.enconman.2014.06.076.
[31] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.-J. Kim, Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, Electrochimica Acta. 50 (2004) 247–254. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.090.
[32] S.S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. 162 (2006) 1379–1394. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
[33] J.R. Nair, M. Destro, F. Bella, G.B. Appetecchi, C. Gerbaldi, Thermally cured semi-interpenetrating electrolyte networks (s-IPN) for safe and aging-resistant secondary lithium polymer batteries, Journal of Power Sources. 306 (2016) 258–267. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.001.
[34] J.R. Nair, L. Porcarelli, F. Bella, C. Gerbaldi, Newly Elaborated Multipurpose Polymer Electrolyte Encompassing RTILs for Smart Energy-Efficient Devices, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 12961–12971. doi:10.1021/acsami.5b02729.
[35] Y. Tong, Y. Xu, D. Chen, Y. Xie, L. Chen, M. Que, Y. Hou, Deformable and flexible electrospun nanofiber-supported cross-linked gel polymer electrolyte membranes for high safety lithium-ion batteries, RSC Adv. 7 (2017) 22728–22734. doi:10.1039/C7RA00112F.
[36] J.R. Selman, S. Al Hallaj, I. Uchida, Y. Hirano, Cooperative research on safety fundamentals of lithium batteries, Journal of Power Sources. 97–98 (2001) 726–732. doi:10.1016/S0378-7753(01)00732-7.
[37] Q. Huang, M. Yan, Z. Jiang, Thermal study on single electrodes in lithium-ion battery, Journal of Power Sources. 156 (2006) 541–546. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.083.
[38] A.A. Pesaran, Battery thermal models for hybrid vehicle simulations, Journal of Power Sources. 110 (2002) 377–382. doi:10.1016/S0378-7753(02)00200-8.

[39] Z. Zhang, D. Fouchard, J.R. Rea, Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells, Journal of Power Sources. 70 (1998) 16–20. doi:10.1016/S0378-7753(97)02611-6.

[40] D.D. MacNeil, J.R. Dahn, The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. Li0.5CoO2, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1205–A1210. doi:10.1149/1.1407245.

[41] M.N. Richard, J.R. Dahn, Predicting electrical and thermal abuse behaviours of practical lithium-ion cells from accelerating rate calorimeter studies on small samples in electrolyte, Journal of Power Sources. 79 (1999) 135–142. doi:10.1016/S0378-7753(99)00055-5.

[42] P. Biensan, B. Simon, J.P. Pérès, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Perton, On safety of lithium-ion cells, Journal of Power Sources. 81–82 (1999) 906–912. doi:10.1016/S0378-7753(99)00135-4.

[43] Ahmad Pesaran, Tools for Designing Thermal Management of Batteries In Electric Drive Vehicles, (2013).

[44] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures: Part I. Cycling performance, Journal of Power Sources. 112 (2002) 606–613. doi:10.1016/S0378-7753(02)00474-3.

[45] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures: Part II. Capacity fade analysis, Journal of Power Sources. 112 (2002) 614–620. doi:10.1016/S0378-7753(02)00473-1.

[46] G. M. Ehrlich, Lithium-ion batteries, in: Handbook of Batteries, 3rd Edition, McGraw-Hill Companies, New-York, 2002: p. 35.1.

[47] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, High-temperature storage and cycling of C-LiFePO4/graphite Li-ion cells, Electrochemistry Communications. 7 (2005) 669–673. doi:10.1016/j.elecom.2005.04.018.

[48] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser, P. Finamore, Aging Mechanisms of LiFePO4 Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A499–A507. doi:10.1149/1.3294790.

[49] K. Takei, K. Kumai, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, N. Terada, T. Iwahori, T. Tanaka, Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging test, Journal of Power Sources. 97–98 (2001) 697–701. doi:10.1016/S0378-7753(01)00646-2.

[50] S.S. Choi, H.S. Lim, Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO2, Journal of Power Sources. 111 (2002) 130–136. doi:10.1016/S0378-7753(02)00305-1.

[51] J.R. Belt, C.D. Ho, C.G. Motloch, T.J. Miller, T.Q. Duong, A capacity and power fade study of Li-ion cells during life cycle testing, Journal of Power Sources. 123 (2003) 241–246. doi:10.1016/S0378-7753(03)00537-8.

[52] J.R. Belt, C.D. Ho, T.J. Miller, M.A. Habib, T.Q. Duong, The effect of temperature on capacity and power in cycled lithium ion batteries, Journal of Power Sources. 142 (2005) 354–360. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.10.029.

[53] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, Main aging mechanisms in Li ion batteries, Journal of Power Sources. 146 (2005) 90–96. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.

[54] B. Markovsky, A. Rodkin, Y.S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.-J. Kim, M. Schmidt, The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role, Journal of Power Sources. 119–121 (2003) 504–510. doi:10.1016/S0378-7753(03)00274-X.

[55] R.B. Wright, J.P. Christophersen, C.G. Motloch, J.R. Belt, C.D. Ho, V.S. Battaglia, J.A. Barnes, T.Q. Duong, R.A. Sutula, Power fade and capacity fade resulting from cycle-life testing of Advanced Technology Development Program lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. 119–121 (2003) 865–869. doi:10.1016/S0378-7753(03)00190-3.

[56] E.V. Thomas, H.L. Case, D.H. Doughty, R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, E.P. Roth, Accelerated power degradation of Li-ion cells, Journal of Power Sources. 124 (2003) 254–260. doi:10.1016/S0378-7753(03)00729-8.

[57] D. Aurbach, A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries, Journal of Power Sources. 146 (2005) 71–78. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.151.

[58] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. 147 (2005) 269–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.

[59] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, Journal of Power Sources. 241 (2013) 680–689. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.

[60] Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries, Journal of Power Sources. 160 (2006) 1302–1307. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.009.

[61] J. Lamb, C.J. Orendorff, L.A.M. Steele, S.W. Spangler, Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries, Journal of Power Sources. 283 (2015) 517–523. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.081.

[62] D. Doughty, E.P. Roth, A general discussion of Li Ion battery safety, Electrochemical Society Interface. 21 (2012) 37–44.

[63] M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, J. Whitacre, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez, S. Surampudi, The effect of high temperature exposure upon the performance of lithium ion cells, in: Battery Conference on Applications and Advances, 2002. The Seventeenth Annual, 2002: pp. 53–58. doi:10.1109/BCAA.2002.986368.

[64] D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kostecki, K. McCarthy, S. MacLaren, D.H. Doughty, Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells, Journal of Power Sources. 161 (2006) 648–657. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.088.

[65] H. Joachin, T.D. Kaun, K. Zaghib, J. Prakash, Electrochemical and Thermal Studies of Carbon-Coated LiFePO4 Cathode, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A401–A406. doi:10.1149/1.3106121.

[66] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries, Electrochimica Acta. 49 (2004) 1057–1061. doi:10.1016/j.electacta.2003.10.016.

[67] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13 (2009) 318–345. doi:10.1016/j.rser.2007.10.005.

[68] P. Achard, D. Mayer, Heat sink material, US4816173 A, 1989. http://www.google.ch/patents/US4816173 (accessed April 1, 2016).

[69] P. Goli, S. Legedza, A. Dhar, R. Salgado, J. Renteria, A.A. Balandin, Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries, Journal of Power Sources. 248 (2014) 37–43. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.135.

[70] A. Mills, M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix, Applied Thermal Engineering. 26 (2006) 1652–1661. doi:10.1016/j.applthermaleng.2005.11.022.

[71] W.Q. Li, Z.G. Qu, Y.L. He, Y.B. Tao, Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials, Journal of Power Sources. 255 (2014) 9–15. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.006.

[72] P.H. Biwole, P. Eclache, F. Kuznik, Phase-change materials to improve solar panel's performance, Energy and Buildings. 62 (2013) 59–67. doi:10.1016/j.enbuild.2013.02.059.

[73] M. Malik, I. Dincer, M.A. Rosen, Review on use of phase change materials in battery thermal management for electric and hybrid electric vehicles, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 1011–1031. doi:10.1002/er.3496.

[74] G.-Q. Qi, J. Yang, R.-Y. Bao, Z.-Y. Liu, W. Yang, B.-H. Xie, M.-B. Yang, Enhanced comprehensive performance of polyethylene glycol based phase change material with hybrid graphene nanomaterials for thermal energy storage, Carbon. 88 (2015) 196–205. doi:10.1016/j.carbon.2015.03.009.

[75] P.B. Salunkhe, P.S. Shembekar, A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16 (2012) 5603–5616.
[76] L. Liu, D. Su, Y. Tang, G. Fang, Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 62 (2016) 305–317. doi:10.1016/j.rser.2016.04.057.
[77] C. Amaral, R. Vicente, P.A.A.P. Marques, A. Barros-Timmons, Phase change materials and carbon nanostructures for thermal energy storage: A literature review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 79 (2017) 1212–1228. doi:10.1016/j.rser.2017.05.093.
[78] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, J.-J. Roux, A review on phase change materials integrated in building walls, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15 (2011) 379–391. doi:10.1016/j.rser.2010.08.019.
[79] F. Souayfane, F. Fardoun, P.-H. Biwole, Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review, Energy and Buildings. 129 (2016) 396–431. doi:10.1016/j.enbuild.2016.04.006.
[80] D.N. Nkwetta, F. Haghighat, Thermal energy storage with phase change material—A state-of-the art review, Sustainable Cities and Society. 10 (2014) 87–100. doi:10.1016/j.scs.2013.05.007.
[81] S. Mondal, Phase change materials for smart textiles – An overview, Applied Thermal Engineering. 28 (2008) 1536–1550. doi:10.1016/j.applthermaleng.2007.08.009.
[82] B. Gin, M.M. Farid, The use of PCM panels to improve storage condition of frozen food, Journal of Food Engineering. 100 (2010) 372–376. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.04.016.
[83] E. Oró, L. Miró, M.M. Farid, L.F. Cabeza, Improving thermal performance of freezers using phase change materials, International Journal of Refrigeration. 35 (2012) 984–991. doi:10.1016/j.ijrefrig.2012.01.004.
[84] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Applied Thermal Engineering. 23 (2003) 251–283. doi:10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
[85] K. Pielichowska, K. Pielichowski, Phase change materials for thermal energy storage, Progress in Materials Science. 65 (2014) 67–123. doi:10.1016/j.pmatsci.2014.03.005.
[86] J.B. Manish K. Rathod, Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review. Renew Sustain Energy Rev, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 18 (2013) 246–258. doi:10.1016/j.rser.2012.10.022.
[87] B. Cárdenas, N. León, High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 27 (2013) 724–737. doi:10.1016/j.rser.2013.07.028.
[88] E. Osterman, V.V. Tyagi, V. Butala, N.A. Rahim, U. Stritih, Review of PCM based cooling technologies for buildings, Energy and Buildings. 49 (2012) 37–49. doi:10.1016/j.enbuild.2012.03.022.
[89] M. Thambidurai, K. Panchabikesan, K.M. N, V. Ramalingam, Review on phase change material based free cooling of buildings—The way toward sustainability, Journal of Energy Storage. 4 (2015) 74–88. doi:10.1016/j.est.2015.09.003.
[90] H. Zhang, X. Wang, D. Wu, Silica encapsulation of n-octadecane via sol–gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance, Journal of Colloid and Interface Science. 343 (2010) 246–255. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.036.
[91] Z. Ling, Z. Zhang, G. Shi, X. Fang, L. Wang, X. Gao, Y. Fang, T. Xu, S. Wang, X. Liu, Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 31 (2014) 427–438. doi:10.1016/j.rser.2013.12.017.
[92] L.H. Alva S, J.E. Gonzalez, N. Dukhan, Initial analysis of PCM integrated solar collectors, Journal of Solar Energy Engineering. 128 (2006) 173–177.
[93] W. Cheng, R. Zhang, K. Xie, N. Liu, J. Wang, Heat conduction enhanced shape-stabilized paraffin/HDPE composite PCMs by graphite addition: Preparation and thermal properties,

Solar Energy Materials and Solar Cells. 94 (2010) 1636–1642. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.020.

[94] J. Darkwa, T. Zhou, Enhanced laminated composite phase change material for energy storage, Energy Conversion and Management. 52 (2011) 810–815. doi:10.1016/j.enconman.2010.08.006.

[95] F. Frusteri, V. Leonardi, S. Vasta, G. Restuccia, Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers, Applied Thermal Engineering. 25 (2005) 1623–1633. doi:10.1016/j.applthermaleng.2004.10.007.

[96] C. Hasse, M. Grenet, A. Bontemps, R. Dendievel, H. Sallée, Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material, Energy and Buildings. 43 (2011) 232–238. doi:10.1016/j.enbuild.2010.09.017.

[97] A. Karaipekli, A. Sarı, K. Kaygusuz, Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications, Renewable Energy. 32 (2007) 2201–2210. doi:10.1016/j.renene.2006.11.011.

[98] H. Li, X. Liu, G.-Y. Fang, Synthesis and characteristics of form-stable n-octadecane/expanded graphite composite phase change materials, Appl. Phys. A. 100 (2010) 1143–1148. doi:10.1007/s00339-010-5724-y.

[99] A. Sarı, A. Karaipekli, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, Applied Thermal Engineering. 27 (2007) 1271–1277. doi:10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004.

[100] A. Siahpush, J. O'Brien, J. Crepeau, Phase Change Heat Transfer Enhancement Using Copper Porous Foam, J. Heat Transfer. 130 (2008) 082301–082301. doi:10.1115/1.2928010.

[101] W. Wang, X. Yang, Y. Fang, J. Ding, J. Yan, Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage, Applied Energy. 86 (2009) 1479–1483. doi:10.1016/j.apenergy.2008.12.004.

[102] H. Yin, X. Gao, J. Ding, Z. Zhang, Experimental research on heat transfer mechanism of heat sink with composite phase change materials, Energy Conversion and Management. 49 (2008) 1740–1746. doi:10.1016/j.enconman.2007.10.022.

[103] J.L. Zeng, Z. Cao, D.W. Yang, L.X. Sun, L. Zhang, Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material, J Therm Anal Calorim. 101 (2009) 385–389. doi:10.1007/s10973-009-0472-y.

[104] Y. Tomizawa, K. Sasaki, A. Kuroda, R. Takeda, Y. Kaito, Experimental and numerical study on phase change material (PCM) for thermal management of mobile devices, Applied Thermal Engineering. 98 (2016) 320–329. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.12.056.

[105] G. Peiró, J. Gasia, L. Miró, L.F. Cabeza, Experimental evaluation at pilot plant scale of multiple PCMs (cascaded) vs. single PCM configuration for thermal energy storage, Renewable Energy. 83 (2015) 729–736. doi:10.1016/j.renene.2015.05.029.

[106] K. Kitoh, H. Nemoto, 100 Wh Large size Li-ion batteries and safety tests, Journal of Power Sources. 81–82 (1999) 887–890. doi:10.1016/S0378-7753(99)00125-1.

[107] S.K. Mohammadian, Y.-L. He, Y. Zhang, Internal cooling of a lithium-ion battery using electrolyte as coolant through microchannels embedded inside the electrodes, Journal of Power Sources. 293 (2015) 458–466. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.055.

[108] R. Liu, J. Chen, J. Xun, K. Jiao, Q. Du, Numerical investigation of thermal behaviors in lithium-ion battery stack discharge, Applied Energy. 132 (2014) 288–297. doi:10.1016/j.apenergy.2014.07.024.

[109] M.-S. Wu, K.H. Liu, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, Heat dissipation design for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources. 109 (2002) 160–166. doi:10.1016/S0378-7753(02)00048-4.

[110] L. Fan, J.M. Khodadadi, A.A. Pesaran, A parametric study on thermal management of an air-cooled lithium-ion battery module for plug-in hybrid electric vehicles, Journal of Power Sources. 238 (2013) 301–312. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.050.

[111] X.M. Xu, R. He, Research on the heat dissipation performance of battery pack based on forced air cooling, Journal of Power Sources. 240 (2013) 33–41. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.004.

[112] J. Xun, R. Liu, K. Jiao, Numerical and analytical modeling of lithium ion battery thermal behaviors with different cooling designs, Journal of Power Sources. 233 (2013) 47–61. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.095.
[113] T. Wang, K.J. Tseng, J. Zhao, Z. Wei, Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies, Applied Energy. 134 (2014) 229–238. doi:10.1016/j.apenergy.2014.08.013.
[114] K. Yu, X. Yang, Y. Cheng, C. Li, Thermal analysis and two-directional air flow thermal management for lithium-ion battery pack, Journal of Power Sources. 270 (2014) 193–200. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.086.
[115] J. Zhao, Z. Rao, Y. Huo, X. Liu, Y. Li, Thermal management of cylindrical power battery module for extending the life of new energy electric vehicles, Applied Thermal Engineering. 85 (2015) 33–43. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.04.012.
[116] T. Wang, K.J. Tseng, J. Zhao, Development of efficient air-cooling strategies for lithium-ion battery module based on empirical heat source model, Applied Thermal Engineering. 90 (2015) 521–529. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.07.033.
[117] S.K. Mohammadian, Y. Zhang, Thermal management optimization of an air-cooled Li-ion battery module using pin-fin heat sinks for hybrid electric vehicles, Journal of Power Sources. 273 (2015) 431–439. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.110.
[118] S.K. Mohammadian, S.M. Rassoulinejad-Mousavi, Y. Zhang, Thermal management improvement of an air-cooled high-power lithium-ion battery by embedding metal foam, Journal of Power Sources. 296 (2015) 305–313. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.056.
[119] S.K. Mohammadian, Y. Zhang, Temperature Uniformity Improvement of an Air-Cooled High-Power Lithium-Ion Battery Using Metal and Nonmetal Foams, J. Heat Transfer. 138 (2016) 114502–114502. doi:10.1115/1.4033811.
[120] T. Yang, N. Yang, X. Zhang, G. Li, Investigation of the thermal performance of axial-flow air cooling for the lithium-ion battery pack, International Journal of Thermal Sciences. 108 (2016) 132–144. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2016.05.009.
[121] J. Zhao, Z. Rao, Y. Li, Thermal performance of mini-channel liquid cooled cylinder based battery thermal management for cylindrical lithium-ion power battery, Energy Conversion and Management. 103 (2015) 157–165. doi:10.1016/j.enconman.2015.06.056.
[122] B. Coleman, J. Ostanek, J. Heinzel, Reducing cell-to-cell spacing for large-format lithium ion battery modules with aluminum or PCM heat sinks under failure conditions, Applied Energy. 180 (2016) 14–26. doi:10.1016/j.apenergy.2016.07.094.
[123] J. Smith, M. Hinterberger, P. Hable, J. Koehler, Simulative method for determining the optimal operating conditions for a cooling plate for lithium-ion battery cell modules, Journal of Power Sources. 267 (2014) 784–792. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.001.
[124] D. Chen, J. Jiang, G.-H. Kim, C. Yang, A. Pesaran, Comparison of different cooling methods for lithium ion battery cells, Applied Thermal Engineering. 94 (2016) 846–854. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.10.015.
[125] N. Nieto, L. Díaz, J. Gastelurrutia, F. Blanco, J.C. Ramos, A. Rivas, Novel thermal management system design methodology for power lithium-ion battery, Journal of Power Sources. 272 (2014) 291–302. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.169.
[126] A. Jarrett, I.Y. Kim, Design optimization of electric vehicle battery cooling plates for thermal performance, Journal of Power Sources. 196 (2011) 10359–10368. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.090.
[127] C. Lan, J. Xu, Y. Qiao, Y. Ma, Thermal management for high power lithium-ion battery by minichannel aluminum tubes, Applied Thermal Engineering. 101 (2016) 284–292. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.02.070.
[128] A. Jarrett, I.Y. Kim, Influence of operating conditions on the optimum design of electric vehicle battery cooling plates, Journal of Power Sources. 245 (2014) 644–655. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.114.
[129] Y. Huo, Z. Rao, X. Liu, J. Zhao, Investigation of power battery thermal management by using mini-channel cold plate, Energy Conversion and Management. 89 (2015) 387–395. doi:10.1016/j.enconman.2014.10.015.

[130] Z. Qian, Y. Li, Z. Rao, Thermal performance of lithium-ion battery thermal management system by using mini-channel cooling, Energy Conversion and Management. 126 (2016) 622–631. doi:10.1016/j.enconman.2016.08.063.
[131] S. Panchal, I. Dincer, M. Agelin-Chaab, R. Fraser, M. Fowler, Experimental and theoretical investigations of heat generation rates for a water cooled LiFePO4 battery, International Journal of Heat and Mass Transfer. 101 (2016) 1093–1102. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.126.
[132] X.-H. Yang, S.-C. Tan, J. Liu, Thermal management of Li-ion battery with liquid metal, Energy Conversion and Management. 117 (2016) 577–585. doi:10.1016/j.enconman.2016.03.054.
[133] R. Zhao, S. Zhang, J. Gu, J. Liu, S. Carkner, E. Lanoue, An experimental study of lithium ion battery thermal management using flexible hydrogel films, Journal of Power Sources. 255 (2014) 29–36. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.138.
[134] H. Hirano, T. Tajima, T. Hasegawa, T. Sekiguchi, M. Uchino, Boiling Liquid Battery Cooling for Electric Vehicle, in: Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), 2014 IEEE Conference and Expo, 2014: pp. 1–4. doi:10.1109/ITEC-AP.2014.6940931.
[135] S. Zhang, R. Zhao, J. Liu, J. Gu, Investigation on a hydrogel based passive thermal management system for lithium ion batteries, Energy. 68 (2014) 854–861. doi:10.1016/j.energy.2014.03.012.
[136] R.W. van Gils, D. Danilov, P.H.L. Notten, M.F.M. Speetjens, H. Nijmeijer, Battery thermal management by boiling heat-transfer, Energy Conversion and Management. 79 (2014) 9–17. doi:10.1016/j.enconman.2013.12.006.
[137] Jang, Rhi, Battery thermal management system of future electric vehicles with loop thermosyphon., in: 2010.
[138] Gerhardus Swanepoel, Thermal management of hybrid electical vehicles using heat pipes, 2001.
[139] Andrey Belyaev, Dmitri Fedorchenko, Manap Khazhmuradov, Alexey Lukhanin, Oleksandr Lukhanin, Yegor Rudychev, Bahram Khalighi, Taeyoung Han, Erik Yen, Upendra S. Rohatgi, Investigation of Heat Pipe Cooling of Li-ion Batteries, in: 2014.
[140] N. Putra, B. Ariantara, R.A. Pamungkas, Experimental investigation on performance of lithium-ion battery thermal management system using flat plate loop heat pipe for electric vehicle application, Applied Thermal Engineering. 99 (2016) 784–789. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.01.123.
[141] Q. Wang, B. Jiang, Q.F. Xue, H.L. Sun, B. Li, H.M. Zou, Y.Y. Yan, Experimental investigation on EV battery cooling and heating by heat pipes, Applied Thermal Engineering. 88 (2015) 54–60. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.09.083.
[142] S.A. Hallaj, J.R. Selman, A Novel Thermal Management System for Electric Vehicle Batteries Using Phase-Change Material, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3231–3236. doi:10.1149/1.1393888.
[143] S. Al-Hallaj, J.R. Selman, Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications, Journal of Power Sources. 110 (2002) 341–348. doi:10.1016/S0378-7753(02)00196-9.
[144] T.-H. Tran, S. Harmand, B. Desmet, S. Filangi, Experimental investigation on the feasibility of heat pipe cooling for HEV/EV lithium-ion battery, Applied Thermal Engineering. 63 (2014) 551–558. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.11.048.
[145] Z. Rao, S. Wang, M. Wu, Z. Lin, F. Li, Experimental investigation on thermal management of electric vehicle battery with heat pipe, Energy Conversion and Management. 65 (2013) 92–97. doi:10.1016/j.enconman.2012.08.014.
[146] Z. Rao, Y. Huo, X. Liu, Experimental study of an OHP-cooled thermal management system for electric vehicle power battery, Experimental Thermal and Fluid Science. 57 (2014) 20–26. doi:10.1016/j.expthermflusci.2014.03.017.
[147] T.-H. Tran, S. Harmand, B. Sahut, Experimental investigation on heat pipe cooling for Hybrid Electric Vehicle and Electric Vehicle lithium-ion battery, Journal of Power Sources. 265 (2014) 262–272. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.130.

[148] G. Burban, V. Ayel, A. Alexandre, P. Lagonotte, Y. Bertin, C. Romestant, Experimental investigation of a pulsating heat pipe for hybrid vehicle applications, Applied Thermal Engineering. 50 (2013) 94–103. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.05.037.
[149] A. Greco, D. Cao, X. Jiang, H. Yang, A theoretical and computational study of lithium-ion battery thermal management for electric vehicles using heat pipes, Journal of Power Sources. 257 (2014) 344–355. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.004.
[150] S.A. Khateeb, M.M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter, Journal of Power Sources. 128 (2004) 292–307. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.070.
[151] S.A. Siddique A. Khateeb, Thermal management of Li-ion battery with phase change material for electric scooters: Experimental validation, Journal of Power Sources. 142 (2005) 345–353. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.09.033.
[152] A. Mills, S. Al-Hallaj, Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs, Journal of Power Sources. 141 (2005) 307–315. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.09.025.
[153] R. Sabbah, R. Kizilel, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: Limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution, Journal of Power Sources. 182 (2008) 630–638. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.082.
[154] R. Kizilel, R. Sabbah, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs, Journal of Power Sources. 194 (2009) 1105–1112. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.074.
[155] X. Duan, G.F. Naterer, Heat transfer in phase change materials for thermal management of electric vehicle battery modules, International Journal of Heat and Mass Transfer. 53 (2010) 5176–5182. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.07.044.
[156] M.Y. Ramandi, I. Dincer, G.F. Naterer, Heat transfer and thermal management of electric vehicle batteries with phase change materials, Heat Mass Transfer. 47 (2011) 777–788. doi:10.1007/s00231-011-0766-z.
[157] K. Somasundaram, E. Birgersson, A.S. Mujumdar, Thermal–electrochemical model for passive thermal management of a spiral-wound lithium-ion battery, Journal of Power Sources. 203 (2012) 84–96. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.075.
[158] N. Javani, I. Dincer, G.F. Naterer, B.S. Yilbas, Heat transfer and thermal management with PCMs in a Li-ion battery cell for electric vehicles, International Journal of Heat and Mass Transfer. 72 (2014) 690–703. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.076.
[159] N. Javani, I. Dincer, G.F. Naterer, G.L. Rohrauer, Modeling of passive thermal management for electric vehicle battery packs with PCM between cells, Applied Thermal Engineering. 73 (2014) 307–316. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.07.037.
[160] Z. Ling, J. Chen, X. Fang, Z. Zhang, T. Xu, X. Gao, S. Wang, Experimental and numerical investigation of the application of phase change materials in a simulative power batteries thermal management system, Applied Energy. 121 (2014) 104–113. doi:10.1016/j.apenergy.2014.01.075.
[161] C.-V. Hémery, F. Pra, J.-F. Robin, P. Marty, Experimental performances of a battery thermal management system using a phase change material, Journal of Power Sources. 270 (2014) 349–358. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.147.
[162] H. Fathabadi, High thermal performance lithium-ion battery pack including hybrid active–passive thermal management system for using in hybrid/electric vehicles, Energy. 70 (2014) 529–538. doi:10.1016/j.energy.2014.04.046.
[163] A. Babapoor, M. Azizi, G. Karimi, Thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber-PCM composites, Applied Thermal Engineering. 82 (2015) 281–290. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.02.068.
[164] F. Samimi, A. Babapoor, M. Azizi, G. Karimi, Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers, Energy. 96 (2016) 355–371. doi:10.1016/j.energy.2015.12.064.

[165] Z. Ling, F. Wang, X. Fang, X. Gao, Z. Zhang, A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling, Applied Energy. 148 (2015) 403–409. doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.080.
[166] Z. Rao, Y. Huo, X. Liu, G. Zhang, Experimental investigation of battery thermal management system for electric vehicle based on paraffin/copper foam, Journal of the Energy Institute. 88 (2015) 241–246. doi:10.1016/j.joei.2014.09.006.
[167] Z. Rao, Q. Wang, C. Huang, Investigation of the thermal performance of phase change material/mini-channel coupled battery thermal management system, Applied Energy. 164 (2016) 659–669. doi:10.1016/j.apenergy.2015.12.021.
[168] N.O. Moraga, J.P. Xamán, R.H. Araya, Cooling Li-ion batteries of racing solar car by using multiple phase change materials, Applied Thermal Engineering. 108 (2016) 1041–1054. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.07.183.
[169] Y. Lv, X. Yang, X. Li, G. Zhang, Z. Wang, C. Yang, Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins, Applied Energy. 178 (2016) 376–382. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.058.
[170] M. Alipanah, X. Li, Numerical studies of lithium-ion battery thermal management systems using phase change materials and metal foams, International Journal of Heat and Mass Transfer. 102 (2016) 1159–1168. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.07.010.
[171] G. Jiang, J. Huang, Y. Fu, M. Cao, M. Liu, Thermal optimization of composite phase change material/expanded graphite for Li-ion battery thermal management, Applied Thermal Engineering. 108 (2016) 1119–1125. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.07.197.
[172] Q. Wang, Z. Rao, Y. Huo, S. Wang, Thermal performance of phase change material/oscillating heat pipe-based battery thermal management system, International Journal of Thermal Sciences. 102 (2016) 9–16. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2015.11.005.
[173] R. Nasehi, A. Alamatsaz, M. Salimpour, Using multi-shell phase change materials layers for cooling a lithium-ion battery, ResearchGate. 20 (2016) 391–403. doi:10.2298/TSCI130515033N.
[174] J. Yan, Q. Wang, K. Li, J. Sun, Numerical study on the thermal performance of a composite board in battery thermal management system, Applied Thermal Engineering. 106 (2016) 131–140. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.05.187.
[175] www.allcelltech.com, (n.d.). https://www.allcelltech.com/ (accessed October 26, 2015).
[176] S. Choi, H.-K. Park, Battery system containing phase change material-containing capsules in interior configuration thereof, US20120135281 A1, 2012. http://www.google.dj/patents/US20120135281 (accessed October 28, 2015).
[177] S.A.K. Razack, M.F. Alzoubi, K. Cloutier, S. Al-Hallaj, Flexible phase change material composite for thermal management systems, WO2015095271 A1, 2015. http://www.google.ro/patents/WO2015095271A1 (accessed October 28, 2015).
[178] D.J. Czarnecki, J.T. Kinscher, J.A. Robinson, Phase change material with inhibitor and a method of making the same, US6784356 B1, 2004. http://www.google.ne/patents/US6784356 (accessed October 28, 2015).
[179] S.A. Hallaj, J.R. Selman, Thermal management of battery systems, US6468689 B1, 2002. http://www.google.fr/patents/US6468689 (accessed October 28, 2015).
[180] M.R. Cosley, M.P. Garcia, Battery thermal management system, in: INTELEC 2004. 26th Annual International Telecommunications Energy Conference, 2004: pp. 38–45. doi:10.1109/INTLEC.2004.1401442.
[181] V.R. Voller, A.D. Brent, C. Prakash, Modelling the mushy region in a binary alloy, Applied Mathematical Modelling. 14 (1990) 320–326. doi:10.1016/0307-904X(90)90084-I.
[182] K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, Performance evaluation of fatty acids as phase change material for thermal energy storage, Journal of Energy Storage. 6 (2016) 153–162. doi:10.1016/j.est.2016.04.002.
[183] P.H. Biwole, D. Groulx, F. Souayfane, T. Chiu, Influence of fin size and distribution on solid-liquid phase change in a rectangular enclosure, International Journal of Thermal Sciences. 124 (2018) 433–446. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2017.10.038.

[184] O. Bertrand, B. Binet, H. Combeau, S. Couturier, Y. Delannoy, D. Gobin, M. Lacroix, P. Le Quéré, M. Médale, J. Mencinger, H. Sadat, G. Vieira, Melting driven by natural convection A comparison exercise: first results, International Journal of Thermal Sciences. 38 (1999) 5–26. doi:10.1016/S0035-3159(99)80013-0.

[185] K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, P.H. Biwole, Melting and solidification behaviour of phase change materials with cyclic heating and cooling, Journal of Energy Storage. 15 (2018) 274–282. doi:10.1016/j.est.2017.12.005.

[186] L. Ianniciello, P.H. Biwole, P. Achard, Gestion thermique des batteries Li-ion par l'utilisation de matériaux à changement de phase et d'air en convection forcée, in: Congrès Français de Thermique 2017 Thermique Mer et Océans, Marseille, France, 2017. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01652216.

[187] Telkes, M., Trombe wall with phase change storage material, in: PA, USA, 1978.

[188] Y. Berthou, P.H. Biwole, P. Achard, H. Sallée, M. Tantot-Neirac, F. Jay, Full scale experimentation on a new translucent passive solar wall combining silica aerogels and phase change materials, Solar Energy. 115 (2015) 733–742. doi:10.1016/j.solener.2015.03.038.

[189] M. Mazman, L.F. Cabeza, H. Mehling, M. Nogues, H. Evliya, H.Ö. Paksoy, Utilization of phase change materials in solar domestic hot water systems, Renewable Energy. 34 (2009) 1639–1643. doi:10.1016/j.renene.2008.10.016.

[190] A.F. Emery, C. Finley, Opportunities for Ice Storage to Provide Ancillary Services to Power Grids Incorporating Wind Turbine Generation, in: 2012: pp. 311–321. doi:10.1115/HT2012-58349.

[191] K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, P.H. Biwole, Heat transfer studies of photovoltaic panel coupled with phase change material, Solar Energy. 140 (2016) 151–161. doi:10.1016/j.solener.2016.11.006.

[192] A. Shukla, A. Sharma, M. Shukla, C.R. Chen, Development of thermal energy storage materials for biomedical applications, J Med Eng Technol. 39 (2015) 363–368. doi:10.3109/03091902.2015.1054523.

[193] Y.-T. Yang, Y.-H. Wang, Numerical simulation of three-dimensional transient cooling application on a portable electronic device using phase change material, International Journal of Thermal Sciences. 51 (2012) 155–162. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2011.08.011.

[194] K. Kant, A. Shukla, A. Sharma, A. Kumar, A. Jain, Thermal energy storage based solar drying systems: A review, Innovative Food Science & Emerging Technologies. 34 (2016) 86–99. doi:10.1016/j.ifset.2016.01.007.

[195] Y. Shin, D.-I. Yoo, K. Son, Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules, J. Appl. Polym. Sci. 96 (2005) 2005–2010. doi:10.1002/app.21438.

[196] L. Dongliang, P. Hao, L. Deqing, Thermal conductivity enhancement of clathrate hydrate with nanoparticles, International Journal of Heat and Mass Transfer. 104 (2017) 566–573. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.081.

[197] M.M. Tawfik, Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 75 (2017) 1239–1253. doi:10.1016/j.rser.2016.11.111.

[198] Z. Li, J. Kong, D. Ju, Z. Cao, L. Han, L. Dong, Thermal conductivity enhancement of poly(3-hydroxylbutyrate) composites by constructing segregated structure with the aid of poly(ethylene oxide), Composites Science and Technology. 149 (2017) 185–191. doi:10.1016/j.compscitech.2017.06.028.

[199] Z.-Z. Lin, C.-L. Huang, W.-K. Zhen, Z. Huang, Enhanced thermal conductivity of metallic nanoparticle packed bed by sintering treatment, Applied Thermal Engineering. 119 (2017) 425–429. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.03.087.

[200] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, G. Fang, Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage, Renewable and Sustainable Energy Reviews. (2017). doi:10.1016/j.rser.2017.10.002.

[201] X. Huang, Y. Lin, G. Alva, G. Fang, Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal

storage, Solar Energy Materials and Solar Cells. 170 (2017) 68–76. doi:10.1016/j.solmat.2017.05.059.

[202] J. Krishna, P.S. Kishore, A.B. Solomon, Heat pipe with nano enhanced-PCM for electronic cooling application, Experimental Thermal and Fluid Science. 81 (2017) 84–92. doi:10.1016/j.expthermflusci.2016.10.014.

[203] Z. Wang, Z. Zhang, L. Jia, L. Yang, Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery, Applied Thermal Engineering. 78 (2015) 428–436. doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.01.009.

[204] S.-T. Hong, D.R. Herling, Open-cell aluminum foams filled with phase change materials as compact heat sinks, Scripta Materialia. 55 (2006) 887–890. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.07.050.

[205] J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, O. Miyatake, Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers, Energy Conversion and Management. 41 (2000) 1543–1556. doi:10.1016/S0196-8904(99)00166-1.

[206] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, O. Miyatake, Improvement of thermal characteristics of latent heat thermal energy storage units using carbon-fiber brushes: experiments and modeling, International Journal of Heat and Mass Transfer. 46 (2003) 4513–4525. doi:10.1016/S0017-9310(03)00290-4.

[207] Y.-J. Chen, D.-D. Nguyen, M.-Y. Shen, M.-C. Yip, N.-H. Tai, Thermal characterizations of the graphite nanosheets reinforced paraffin phase-change composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 44 (2013) 40–46. doi:10.1016/j.compositesa.2012.08.010.

[208] V. Kumaresan, R. Velraj, S.K. Das, The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification, Heat Mass Transfer. 48 (2012) 1345–1355. doi:10.1007/s00231-012-0980-3.

[209] G. Raam Dheep, A. Sreekumar, Influence of nanomaterials on properties of latent heat solar thermal energy storage materials – A review, Energy Conversion and Management. 83 (2014) 133–148. doi:10.1016/j.enconman.2014.03.058.

[210] Z.-T. Yu, X. Fang, L.-W. Fan, X. Wang, Y.-Q. Xiao, Y. Zeng, X. Xu, Y.-C. Hu, K.-F. Cen, Increased thermal conductivity of liquid paraffin-based suspensions in the presence of carbon nano-additives of various sizes and shapes, Carbon. 53 (2013) 277–285. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.059.

[211] Y. Cui, C. Liu, S. Hu, X. Yu, The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials, Solar Energy Materials and Solar Cells. 95 (2011) 1208–1212. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.021.

[212] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes, Thermochimica Acta. 488 (2009) 39–42. doi:10.1016/j.tca.2009.01.022.

[213] A. Elgafy, K. Lafdi, Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials, Carbon. 43 (2005) 3067–3074. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.042.

[214] L.-W. Fan, Z.-Q. Zhu, Y. Zeng, Y.-Q. Xiao, X.-L. Liu, Y.-Y. Wu, Q. Ding, Z.-T. Yu, K.-F. Cen, Transient performance of a PCM-based heat sink with high aspect-ratio carbon nanofillers, Applied Thermal Engineering. 75 (2015) 532–540. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.10.050.

[215] H. Babaei, P. Keblinski, J.M. Khodadadi, Thermal conductivity enhancement of paraffins by increasing the alignment of molecules through adding CNT/graphene, International Journal of Heat and Mass Transfer. 58 (2013) 209–216. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.013.

[216] X. Fang, L.-W. Fan, Q. Ding, X. Wang, X.-L. Yao, J.-F. Hou, Z.-T. Yu, G.-H. Cheng, Y.-C. Hu, K.-F. Cen, Increased Thermal Conductivity of Eicosane-Based Composite Phase Change Materials in the Presence of Graphene Nanoplatelets, Energy Fuels. 27 (2013) 4041–4047. doi:10.1021/ef400702a.

[217] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Y. Li, Increasing the thermal conductivity of palmitic acid by the addition of carbon nanotubes, Carbon. 48 (2010) 3979–3986. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.044.

[218] T. Li, J.-H. Lee, R. Wang, Y.T. Kang, Enhancement of heat transfer for thermal energy storage application using stearic acid nanocomposite with multi-walled carbon nanotubes, Energy. 55 (2013) 752–761. doi:10.1016/j.energy.2013.04.010.
[219] M. Xing, J. Yu, R. Wang, Experimental study on the thermal conductivity enhancement of water based nanofluids using different types of carbon nanotubes, International Journal of Heat and Mass Transfer. 88 (2015) 609–616. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.05.005.
[220] M. Zimmer, X. Fan, J. Bao, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, J. Brooks, Through-Thickness Thermal Conductivity Prediction Study on Nanocomposites and Multiscale Composites, Materials Sciences and Applications. 3 (2012) 131. doi:10.4236/msa.2012.33021.
[221] J.C.H. Affdl, J.L. Kardos, The Halpin-Tsai equations: A review, Polym Eng Sci. 16 (1976) 344–352. doi:10.1002/pen.760160512.
[222] E.W. Tiedje, P. Guo, Modeling the influence of particulate geometry on the thermal conductivity of composites, J Mater Sci. 49 (2014) 5586–5597. doi:10.1007/s10853-014-8268-2.
[223] J. C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism., 3rd Ed, Oxford University Press, 1904.
[224] K. Pietrak, T.S. Wiśniewski, A review of models for effective thermal conductivity of composite materials, Journal of Power Technologies. 95 (2014) 14–24.
[225] L.R.S. R.S, LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 34 (1892) 481–502. doi:10.1080/14786449208620364.
[226] R.L. Hamilton, O.K. Crosser, Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems, Ind. Eng. Chem. Fund. 1 (1962) 187–191. doi:10.1021/i160003a005.
[227] G.S. Springer, S.W. Tsai, Thermal Conductivities of Unidirectional Materials, Journal of Composite Materials. 1 (1967) 166–173. doi:10.1177/002199836700100206.
[228] S.C. Cheng, R.I. Vachon, The prediction of the thermal conductivity of two and three phase solid heterogeneous mixtures, International Journal of Heat and Mass Transfer. 12 (1969) 249–264. doi:10.1016/0017-9310(69)90009-X.
[229] C. Barreneche, R. Mondragon, D. Ventura-Espinosa, J. Mata, L.F. Cabeza, A.I. Fernández, J. Enrique Julia, Influence of nanoparticle morphology and its dispersion ability regarding thermal properties of water used as phase change material, Applied Thermal Engineering. 128 (2018) 121–126. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.09.014.
[230] Z. Ling, X. Wen, Z. Zhang, X. Fang, X. Gao, Thermal management performance of phase change materials with different thermal conductivities for Li-ion battery packs operated at low temperatures, Energy. 144 (2018) 977–983. doi:10.1016/j.energy.2017.12.098.
[231] W. Wu, X. Yang, G. Zhang, X. Ke, Z. Wang, W. Situ, X. Li, J. Zhang, An experimental study of thermal management system using copper mesh-enhanced composite phase change materials for power battery pack, Energy. 113 (2016) 909–916. doi:10.1016/j.energy.2016.07.119.
[232] W. Situ, G. Zhang, X. Li, X. Yang, C. Wei, M. Rao, Z. Wang, C. Wang, W. Wu, A thermal management system for rectangular LiFePO4 battery module using novel double copper mesh-enhanced phase change material plates, Energy. 141 (2017) 613–623. doi:10.1016/j.energy.2017.09.083.
[233] K. Boomsma, D. Poulikakos, On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam, International Journal of Heat and Mass Transfer. 44 (2001) 827–836. doi:10.1016/S0017-9310(00)00123-X.
[234] S. Shaikh, K. Lafdi, K. Hallinan, Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials, Journal of Applied Physics. 103 (2008) 94302. doi:10.1063/1.2903538.
[235] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, The Effective Thermal Conductivity of High Porosity Fibrous Metal Foams, J. Heat Transfer. 121 (1999) 466–471. doi:10.1115/1.2826001.
[236] R. Zhao, J. Gu, J. Liu, Optimization of a phase change material based internal cooling system for cylindrical Li-ion battery pack and a hybrid cooling design, Energy. 135 (2017) 811–822. doi:10.1016/j.energy.2017.06.168.
[237] Z. Ling, X. Wen, Z. Zhang, X. Fang, X. Gao, Thermal management performance of phase change materials with different thermal conductivities for Li-ion battery packs operated at low temperatures, Energy. 144 (2018) 977–983. doi:10.1016/j.energy.2017.12.098.

[238] Y. Xie, J. Tang, S. Shi, Y. Xing, H. Wu, Z. Hu, D. Wen, Experimental and numerical investigation on integrated thermal management for lithium-ion battery pack with composite phase change materials, Energy Conversion and Management. 154 (2017) 562–575. doi:10.1016/j.enconman.2017.11.046.

Résumé

La gestion thermique des batteries Li-ion pour le véhicule électrique est essentielle, pour assurer une autonomie et une durée de vie optimales de ces batteries. Habituellement, des circuits d'air ou de liquide de refroidissement sont utilisés comme systèmes de gestion thermique. Cependant, ces systèmes sont coûteux en termes d'investissement et d'exploitation et doivent être dimensionnés sur la puissance maximale à extraire. L'utilisation de matériaux à changement de phase (MCP) pour l'absorption sous forme de chaleur latente de la chaleur à dissiper peut représenter une alternative moins coûteuse et plus facile à utiliser. En effet, les MCP peuvent stocker passivement la chaleur excédentaire produite et être utilisés en tant que systèmes passifs. Cependant, les MCP présentent de nombreux inconvénients comme la difficulté de décharger l'énergie thermique stockée, ce qui limite l'aptitude du système au cyclage, ou encore leur conductivité thermique peu élevée qui limite les capacités d'échange. Pour résoudre le problème de la régénération des MCP, un système actif supplémentaire peut être ajouté, dimensionné sur une puissance modérée; l'ensemble devient alors un système semi-passif. Dans cette étude, un système de gestion thermique composé d'un MCP et d'air en convection forcée est évalué. Ce système permet de coupler les avantages de ces deux techniques. Une modélisation du système est développée pour une cellule de batterie. Une comparaison avec de l'air uniquement, en convection forcée, montre l'utilité du MCP. Pour augmenter la capacité d'échange du MCP, un matériau à haute conductivité thermique peut être ajouté au MCP, ce qui permet d'obtenir un composite ayant une conductivité thermique plus élevée. Des composites basés sur les MCP étudiés et des nanostructures de carbone sont élaborés, leur conductivité thermique est mesurée. Ensuite, un système expérimental simulant la dissipation d'une cellule de batterie est construit et utilisé pour évaluer le MCP seul, le MCP inclus dans une mousse métallique et le meilleur composite obtenu. Enfin, pour se rapprocher des conditions réelles, un modèle représentant un stack entier de batterie est développé, des simulations sont produites et les résultats obtenus sont commentés.

Mots Clés

Stack de batterie pour le véhicule électrique, système de gestion thermique, matériau à changement de phase, air en convection forcée, modélisation des transferts thermiques, augmentation de la conductivité thermique.

Abstract

Li-ion battery thermal management is essential for electric vehicles (EVs), to ensure an optimal autonomy and lifespan of those batteries. Usually, air or coolant circuits are employed as thermal management systems. However, those systems are expensive in terms of investment and operating costs and must be dimensioned on the maximal power to be extracted. The use of phase change materials (PCMs) as latent heat storage medium allowing the absorption of the heat to be dissipated as latent heat may represent an alternative cheaper and easier to operate. In fact, PCMs can passively store the excess heat produced by a device and be used as passive systems. However, PCMs have several drawbacks like the difficulty to discharge the stored thermal load which limits the system's cyclability or their low thermal conductivity which limits their heat transfer capacity. To solve the problem of the PCM regeneration, an additional active system can be added, dimensioned on a moderate power; the whole becomes a semi-passive system. In this study, a thermal management system composed of a PCM and forced air convection is evaluated. This system permits to combine the respective advantages of the two techniques. A model of the system is developed for one battery cell. A comparison with forced air convection only points out the usefulness of the PCM. To overcome the PCM low thermal conductivity, a highly conductive material can be added to the PCM permitting to obtain a composite with a higher thermal conductivity. Composites based on the PCMs studied and carbon nanostructures are elaborated, and their thermal conductivity is measured. Then, an experimental system permitting to simulate the dissipation of a battery cell is build and used to evaluate the PCM alone, the PCM embedded in metal foam and the better obtained composite. Finally, to be closer to the real conditions, a model representing an entire battery stack is developed, simulations are produced and the obtained results are discussed.

Keywords

Electric vehicle battery stack, thermal management system, phase change material, forced air convection, heat transfers modelling, thermal conductivity enhancement.