



HAL
open science

Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride

Akram Eddahech

► **To cite this version:**

Akram Eddahech. Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14992 . tel-00957678

HAL Id: tel-00957678

<https://theses.hal.science/tel-00957678>

Submitted on 10 Mar 2014

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.

N° d'ordre : 4992



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Akram EDDAHECH

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Electronique

**MODELISATION DU VIEILLISSEMENT ET
DETERMINATION DE L'ETAT DE SANTE DE BATTERIES
LITHIUM-ION POUR APPLICATION VEHICULE
ELECTRIQUE ET HYBRIDE**

Directeur de thèse : Jean-Michel VINASSA

Soutenue le : 12 décembre 2013

Après avis de :

M. Gérard COQUERY

M. Pascal VENET

Directeur de Recherche, IFSTTAR Versailles

Professeur, Université Lyon 1, AMPERE

Devant la commission d'examen formée de :

M. Xavier ROBOAM

M. Bernard SAHUT

M. Olivier BRIAT

M. Jean-Michel VINASSA

Directeur de Recherche CNRS, LAPLACE Toulouse

Expert batterie, PSA Peugeot Citroën

Maître de conférences, Université Bordeaux 1

Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux

Remerciements

Je suis très honoré que Monsieur Gérard COQUERY, Directeur de Recherche à l'IFSTTAR-Satory, co-responsable du LTN et Monsieur Pascal VENET, Professeur à l'Université de Lyon 1, responsable du groupe fiabilité, diagnostic, supervision à AMPERE-Lyon, aient accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les remarques constructives sur la poursuite de mes travaux.

Je remercie vivement Monsieur Xavier ROBOAM, Directeur de Recherche CNRS, responsable du groupe Genesys au LAPLACE Toulouse et Monsieur Bernard SAHUT, responsable de l'équipe stockage d'énergie, expert batterie, chez PSA Peugeot Citroën, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Jean-Michel VINASSA, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux et responsable de l'équipe puissance du groupe fiabilité au laboratoire IMS Bordeaux, pour m'avoir donné des conditions très favorables au développement et à la valorisation de mes travaux de recherches au sein de son équipe, pour ses qualités humaines et pour ses nombreux encouragements et conseils.

Je tiens à remercier également Monsieur Olivier BRIAT, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour son soutien, sa motivation et sa forte implication dans la direction de ces travaux de thèse.

Je remercie très chaleureusement tous les partenaires du projet SIMCAL : les comités techniques ont représenté pour moi des moments d'échanges très fructueux et très agréables.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas l'ensemble des membres du laboratoire IMS, en particulier les membres de l'équipe puissance pour leur aide: Jean-Yves, Hervé, Stéphane, Nicolas, Ramzi, Mohamed et Fédia.

Mes remerciements vont également à mes amis et collègues doctorants pour leur convivialité au quotidien : Issam, Kamel, Wissam, Massar, George, Sahbi, Moez, Hassen, Riadh, Medi, Wijden et Alâ.

Un grand merci à tous mes professeurs de l'école, du collège, du lycée, de la classe préparatoire et de l'école d'ingénieur ENIS, parmi lesquels M^{me} Emna GHANOUCI, M. Khelifa TOUMI, M. Youssef SOUAÏH, M. Hcine BAATI et M. Mohamed CHTOUROU.

Enfin j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents, ma chère mère Zohra qui a consacré toute sa vie à mon éducation et celle de mes trois chers frères Saâdi, Salem et Aymen, mon cher père Bachir, pour ses efforts et ses conseils.

Je dédie également cette thèse à ma femme Rihab, qui a toujours été présente pour m'encourager tout au long de ces années de thèse sans oublier, mes oncles Mohamed et Kraiem, ma belle famille ainsi que mes amis Naoufel, Khadimo, Lassaâd, Afif, Fadhel et Lazhar qui m'ont beaucoup soutenu.

Pour terminer, je réserve une pensée toute particulière à la mémoire de ma grand-mère Dhawia et ma tante Fafani.

A ma fille Elâ que j'embrasse très fort.

Sommaire

Introduction générale.....	5
Chapitre 1 Batteries lithium-ion pour applications automobile	7
1.1. Introduction	9
1.2. Les accumulateurs électrochimiques ou batteries	9
1.2.1. Principe de fonctionnement.....	9
1.2.2. Les différents types d'accumulateurs	10
1.3. Les batteries lithium	11
1.3.1. Technologie lithium-ion.....	12
1.3.2. Évolution de la technologie et chimies du lithium-ion.....	13
1.3.3. Les futures batteries lithium	14
1.4. Assemblage des packs batteries.....	15
1.4.1. Format de la cellule: cylindrique, prismatique, poche	15
1.4.2. Assemblage de la batterie en module, en pack.....	16
1.4.3. Système de gestion batterie	17
1.4.4. Batteries de type énergie, de type puissance	20
1.4.5. Applications automobiles des batteries lithium-ion.....	21
1.5. Grandeurs caractéristiques des batteries	23
1.5.1. Régime de décharge	23
1.5.2. Capacité.....	23
1.5.3. Résistance interne.....	24
1.5.4. Tension en circuit ouvert.....	24
1.5.5. Etat de charge	24
1.5.6. Etat de santé	24
1.6. Vieillessement des batteries lithium-ion	25
1.6.1. Modes de vieillissement des batteries lithium-ion	25
1.6.2. Mécanismes de dégradation	25
1.7. Conclusion	30

Chapitre 2	Modélisation et estimation d'états des batteries lithium-ion.....	31
2.1.	Introduction	33
2.2.	Modélisation des batteries Lithium-ion.....	33
2.3.	Modèle à base de circuit équivalent basé sur la spectroscopie d'impédance	34
2.3.1.	Avant propos	34
2.4.	Application à la modélisation du vieillissement en cyclage actif.....	36
2.4.1.	Tests de vieillissement accéléré	36
2.4.2.	Caractérisation périodique.....	37
2.4.3.	Modélisation fréquentielle de la batterie	39
2.4.4.	Discussion	40
2.5.	Estimations des états de la batterie	41
2.6.	Estimation de l'état de santé d'une batterie lithium-ion à partir d'un estimateur neuronal d'état de charge.....	42
2.6.1.	Expérimentations.....	43
2.6.2.	Estimation neuronale de l'état de charge	45
2.6.3.	Modèle dynamique de la batterie	50
2.6.4.	Détermination de l'état de santé de la batterie	54
2.7.	Conclusion	55
Chapitre 3	Etude du vieillissement calendaire des batteries Lithium-ion.....	57
3.1.	Introduction	59
3.2.	Expérimentations et caractérisations de performances.....	60
3.2.1.	Plan d'expérience	60
3.2.2.	Caractérisations périodiques	60
3.2.3.	Analyse des premiers résultats du vieillissement calendaire	61
3.3.	Modélisation du vieillissement (techno NMC)	63
3.3.1.	Évolution des performances en temporel et fréquentiel.....	63
3.3.2.	Identification de paramètres à partir d'un circuit électrique équivalent.....	64
3.3.3.	Prédiction des performances à partir de $Re(Z)$	66
3.4.	Méthode d'évaluation de l'état de santé de batteries lithium-ion basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante	70
3.4.1.	Introduction	70
3.4.2.	Recharge de batterie lithium-ion en mode CC-CV	71

3.4.3.	Exploitation de la recharge à tension constante	72
3.4.4.	Détermination du SOH basée sur la cinétique du courant en phase de recharge à tension constante	76
3.4.5.	Etude du cas particulier de la technologie LFP	81
3.4.6.	Intégration de la méthode proposée dans un BMS	82
3.5.	Conclusion	82
Chapitre 4	Stratégies de gestion adaptées pour prolonger la durée de vie des batteries Lithium-ion	85
4.1.	Introduction	87
4.2.	Régénération des performances des batteries Lithium-ion.....	87
4.2.1.	Essais de vieillissement combinés: cyclage actif/calendaire.....	88
4.2.2.	Phénomène de régénération de la capacité.....	91
4.2.3.	Impact de la température sur le cyclage actif.....	100
4.3.	Etude du comportement thermique de batteries Lithium-ion	102
4.3.1.	Introduction	102
4.3.2.	Première caractérisation thermique	103
4.3.3.	Caractérisation thermique à l'aide du calorimètre ARC	105
4.3.4.	Mesure de changement d'entropie par les méthodes potentiométrique et calorimétrique	107
4.4.	Conclusion	112
Conclusion générale		113
Références bibliographiques		115
Table des illustrations.....		127

Introduction générale

Compte tenu du prix des carburants et de l'engagement des politiques en matière d'environnement, les constructeurs automobiles ont fait le choix de développer les véhicules propres à très faible émission en CO₂. On ne peut s'empêcher de citer l'exemple de la Toyota Prius dont la dernière version, hybride électrique rechargeable, s'est vendue cette année à plus de 20724 exemplaires jusqu'en septembre 2013 [1]. De récentes prévisions annoncent un objectif pour les Etats Unis de plus d'un million de véhicules électriques (VE) devant être mis sur le marché d'ici 2015 [2]. De son côté, l'Europe devrait totaliser plus que 300,000 véhicules électrifiés d'ici 2015 [3]. En France, les ventes de voitures électriques et hybrides (VEH) ont progressé de 200 % au premier semestre de 2013. Cela revient particulièrement aux bons chiffres de vente réalisés par la voiture électrique Renault Zoé et la voiture hybride Peugeot 3008 HYbrid4 [4].

Les véhicules électriques ont un très bon rendement. Leur besoin énergétique, en incluant les pertes liées à la recharge de la batterie, peut se situer entre 150 et 250Wh/km [5][6]. En comparaison, un véhicule à moteur à combustion interne dont la consommation moyenne est de 7l/100km, compte tenu de l'énergie spécifique du carburant de 11kWh/kg, a un besoin énergétique d'environ 1000Wh/km. Aussi, le système de stockage d'énergie embarquée joue un rôle clé dans ces véhicules puisqu'il conditionne directement les performances et surtout l'autonomie. La technologie très majoritairement retenue, l'accumulateur lithium-ion, offre actuellement des caractéristiques satisfaisantes mais le prix de telles batteries reste un facteur limitant la progression des véhicules propres. On considère d'ailleurs que le coût du pack batterie est d'environ la moitié de celui d'un véhicule électrique actuel, ce qui explique les propositions de location plutôt que d'achat. Dans l'optique de rendre les VEH compétitifs vis-à-vis des véhicules conventionnels, en plus de l'allègement du châssis et de l'amélioration du système de traction, un effort important de recherche est consacré aux batteries, notamment sur la réduction de coût et sur l'aspect fiabilité [7].

Concernant les travaux sur le vieillissement des batteries, l'identification et la compréhension des modes de dégradation peuvent aider au développement des stratégies d'usage adaptées. En outre, en plus de la planification de la maintenance pour se prémunir des dysfonctionnements, la détermination précise de l'état de santé de la batterie est essentielle à l'optimisation de sa durée d'utilisation. Cette tâche incombe au système de gestion batterie (BMS) présent dans tous les véhicules électriques et hybrides. Au sein de ces véhicules, les batteries vieillissent au cours de l'utilisation c'est-à-dire en conduite, mode de vieillissement connu sous le nom de cyclage actif. En dehors de cet usage, les batteries vieillissent également en mode calendaire, c'est à dire lorsqu'elles sont au repos. D'ailleurs, les statistiques montrent que les véhicules passent plus que 90% de leur vie dans un parking [8]. D'où l'intérêt d'étudier ce mode de vieillissement.

La thèse exposée dans ce manuscrit s'appuie sur le projet national SIMCAL (ANR-VTT), projet de recherche collaborative constitué par un consortium associant les laboratoires académiques (IMS, EIGSI, LRCS, UTC), les grands centres de recherche et d'expertise (CEA, EDF, IFPE, IFSTTAR, MTA Plateforme d'essais) et les industriels concernés par le secteur automobile (Renault, PSA, Valeo, SAFT, LMS). Ce projet porte sur l'étude et la modélisation du vieillissement calendaire des batteries NiMH et Li-Ion embarquées dans des véhicules routiers.

Les travaux de thèse se concentrent sur la fiabilité des batteries lithium pour des applications véhicules à faible émission en CO₂. Pour cela, des méthodologies de caractérisation électriques et thermiques, des protocoles et des tests de vieillissement de batteries lithium-ion sous différents modes (cyclage actif, calendaire simple et cyclage/calendaire) ont été mis en œuvre. Ce manuscrit, intitulé « *Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride* », s'articule autour de quatre chapitres.

Dans une première partie, nous présentons une étude bibliographique sur les batteries lithium-ion destinées aux applications automobiles tout en incluant leur origine, leur principe de fonctionnement, les différents packagings et typages existants, les systèmes de gestion associés au sein d'un pack pour finir par l'application automobile détaillée par familles de véhicules et fonctionnalités. Ensuite, après avoir énoncé leurs grandeurs caractéristiques, nous faisons également l'état des principaux mécanismes de vieillissement de ces batteries.

Les travaux présentés dans le deuxième chapitre s'attachent à la modélisation et à l'estimation des états de charge et de santé de la batterie. Dans un premier temps, l'utilité de la modélisation à base de circuits électriques équivalents et l'utilisation de la spectroscopie d'impédance sont évaluées dans le cadre de tests de vieillissement en cyclage actif. Par la suite, un estimateur neuronal d'état de charge utilisant les réseaux de neurones récurrents est présenté. Nous proposons enfin dans ce chapitre, une méthode de détermination de l'état de santé grâce à un algorithme récursif d'identification paramétrique donnant principalement une indication sur la résistance interne.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du vieillissement calendaire des batteries lithium-ion en utilisant tout d'abord la spectroscopie d'impédance comme méthode de caractérisation. Ensuite, une méthode originale pour l'évaluation de l'état santé de la batterie est proposée. Elle est basée sur l'exploitation de l'étape de charge à tension constante lors d'une recharge complète et est donc bien adaptée à une intégration au sein d'un système de gestion de batterie. L'approche introduite est validée sur des données réelles de vieillissement allant jusqu'à deux ans de test.

Enfin le chapitre quatre constitue une ouverture sur les stratégies d'utilisation des batteries à travers l'étude du phénomène de la régénération lié principalement à un mode de vieillissement combiné type cyclage/calendaire. L'impact de la température sur les performances de la batterie est discuté et par la suite une étude du comportement thermique est présentée.

Chapitre 1

Batteries lithium-ion pour applications automobile

1.1. Introduction

Nous nous focalisons dans ce chapitre sur la présentation des généralités sur les accumulateurs électrochimiques, notamment les batteries lithium-ion destinées aux applications automobiles.

Par ailleurs, l'évolution de la technologie lithium-ion ainsi que la variété de ces batteries seront détaillées en fonction de leurs chimies, leurs packagings et leurs applications. Le système de gestion de batterie et ses fonctionnalités seront ensuite introduits.

Nous nous intéressons également à présenter les grandeurs caractéristiques, les modes et les mécanismes de vieillissement de ces batteries.

1.2. Les accumulateurs électrochimiques ou batteries

1.2.1. Principe de fonctionnement

Un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet la conversion réversible d'énergie chimique en énergie électrique. En charge, l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique à travers des réactions d'oxydoréduction. En décharge, l'élément fonctionne en mode générateur. Dans ce cas, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique, et les réactions inverses se produisent aux électrodes.

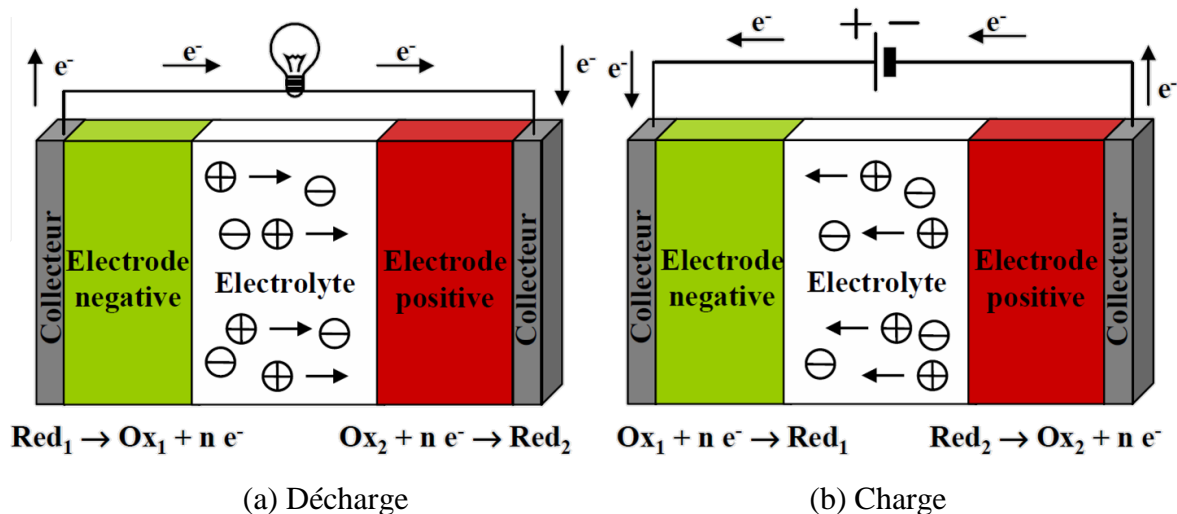


Figure 1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge, en charge [9].

Un accumulateur est constitué principalement, de deux électrodes qui permettent de stocker les électrons à l'issue des réactions électrochimiques d'oxydoréduction. Ces électrodes sont immergées dans l'électrolyte qui permet le transport des espèces ioniques d'une électrode à l'autre. Le séparateur permet l'isolation électrique pour assurer le passage des électrons via le circuit électrique extérieur. Enfin, pour assurer le contact avec ce circuit extérieur, des collecteurs de courant, bons conducteurs électroniques, sont présents à chaque électrode.

La figure 1.1 présente le schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur pour les modes de décharge (a) et de charge (b).

Généralement, on entend par accumulateur la cellule électrochimique composée de deux électrodes et de l'électrolyte. La dénomination batterie désigne plutôt l'ensemble de cellules connectées en série ou/et en parallèle, d'où le nom de batterie d'accumulateur. Néanmoins, le terme de batterie est souvent appliqué à la cellule seule ou élément.

Pour distinguer les électrodes, en considérant la décharge, l'électrode négative est appelée anode car elle est le siège de réactions d'oxydation et l'électrode positive, siège de réactions de réduction, est appelée cathode. En revanche, en charge, les réactions aux électrodes sont inversées: oxydation à la positive et réduction à la négative.

Avec les avancées technologiques, plusieurs batteries ont été développées dans l'histoire, des premières batteries plomb jusqu'aux fameuses batteries lithium d'aujourd'hui.

1.2.2. Les différents types d'accumulateurs

L'histoire des premières batteries commence avec l'italien Alessandro Volta qui découvre, en 1800, la présence d'un flux d'électrons suite à la réaction électrochimique entre deux métaux et une solution [10]. C'est la cellule primaire non rechargeable couramment appelé pile.

En 1859, la première batterie rechargeable, appelée aussi secondaire, est inventée par le physicien français Gaston Planté qui met en évidence les réactions réversibles chimiques/électriques suite à l'inversion du sens de flux de courant. Cette technologie, toujours utilisée aujourd'hui, comprend deux électrodes au plomb baignant dans une solution d'acide sulfurique [11].

Quelques années plus tard, en 1899, le suédois Waldemar Junger [10] invente la première batterie rechargeable nickel-cadmium (NiCd) en utilisant une électrode au nickel, une autre au cadmium et une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) comme électrolyte. Avec le NiCd, même si un gain notable en compacité est obtenu par rapport au plomb, on peut déplorer un fort effet mémoire.

Viennent ensuite les batteries Ni-MH (Nickel Hydrure Métallique). Commercialisée en 1990 [12], cette technologie a permis d'augmenter la densité d'énergie de 30 à 40% comparées aux anciennes technologies et de s'affranchir des problèmes liés à la toxicité du cadmium, maintenant majoritairement interdit. Cette technologie présente un certain nombre d'atouts comme sa densité d'énergie volumique (Wh/l) élevée, un fonctionnement possible à basse température, un faible coût et une bonne sureté de fonctionnement. Elle équipe par exemple la Toyota Prius standard. Toutefois, par exemple dans le cas de l'électrification des véhicules et vue la croissance de l'électronique embarquée, elle n'est plus à même de répondre au besoin demandé vue son énergie spécifique appelée aussi densité d'énergie massique (Wh/kg) très modérée. Pour cette raison, les constructeurs ont opté de plus en plus pour l'utilisation des batteries lithium-ion tel est le cas de la Toyota Prius rechargeable.

La première batterie rechargeable à base de lithium a été commercialisée en 1991 par le constructeur japonais Sony [10]. Cette technologie a vite supplanté les autres technologies compte tenue de ses meilleures caractéristiques.

Le tableau 1.1 récapitule les principales technologies d'accumulateurs avec quelques unes de leurs spécificités.

Tableau 1.1. Caractéristiques des principales technologies d'accumulateurs [13].

	Li-ion	Ni-MH	Ni-Cd	Pb-Acide
Tension nominale	3.7	1.2	1.2	2
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	200-600	140-435	60-150	50-80
Densité d'énergie massique (Wh/Kg)	75-250	30-110	50-75	30-50
Densité de puissance (W/Kg)	100-5000	250-2000	150-230	75-300
Cycle de vie	1000-10,000	200-1500	1000-2500	500-1200
Coût (\$/kWh)	600-2500		800-1500	200-400

1.3. Les batteries lithium

Les batteries lithium représentent une solution attractive pour les systèmes de stockage d'énergie en termes de performances, notamment d'énergie spécifique et de densité d'énergie. En effet, puisque ce type de batterie possède la tension de fonctionnement la plus élevée (3.7V) et est en même temps, selon la classification périodique des éléments, le métal le plus léger avec une masse molaire atomique de 6,94 g. La figure 1.2 montre le positionnement avantageux des batteries lithium par rapport aux autres technologies relativement aux densités d'énergie massique et volumique. Ceci explique sa pénétration actuelle des marchés dans les différents domaines (électronique portable, aéronautique, transport terrestre, électronique domestique..).

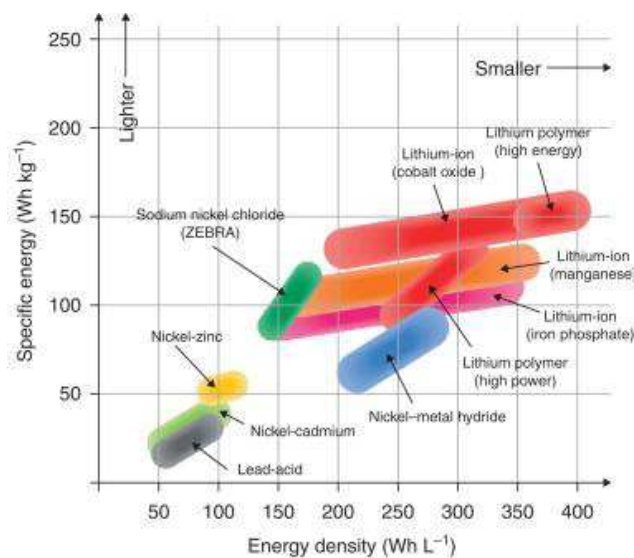


Figure 1.2. Positionnement en densités d'énergie massique et volumique des batteries lithium [14].

Il à noter que les batteries lithium actuelles sont de plus en plus sécurisantes en comparaison des premières batteries à électrodes en lithium métal. Ces dernières, à cause de la réaction violente du lithium métal en présence d'oxygène, induisent le problème de la formation de dendrites qui provoque une instabilité thermique conduisant parfois à l'enflamment et même à l'explosion de la batterie.

1.3.1. Technologie lithium-ion

Les batteries lithium-ion actuelles sont constituées d'une électrode négative au carbone (graphite), d'un électrolyte à solvant organique (généralement des carbonates d'alkyles) dans lequel on dissout du sels de lithium et d'une électrode positive à base d'oxyde de métal constituée de composés d'insertion.

On distingue les batteries lithium-ion et les batteries lithium-ion polymère. Les batteries lithium-ion polymère ont la particularité d'être composées d'un électrolyte en gel de polymère (oxyde de polyéthylène ou poly-acrylonitrile) contenant des sels de lithium ce qui limite les fuites d'électrolyte. Elles sont plus résistantes à la surcharge et ont un plus long cycle de vie. Néanmoins, pour une température équivalente, leur conductivité ionique est inférieure à celle d'un électrolyte liquide. Dans le cas des batteries lithium-ion, l'électrolyte le plus largement utilisé est constitué de sel LiPF_6 dissout dans un solvant, généralement issu d'un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC) [15].

L'appellation lithium-ion ou Li-ion provient du fait que la technologie est basée sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium des deux électrodes dans les deux sens selon l'état de charge ou de décharge. Pendant la décharge, un électron est libéré à l'électrode négative (anode) et est acheminé par l'intermédiaire du circuit externe vers l'électrode positive (cathode). Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de la cathode et un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électro-neutralité de l'électrolyte. Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure 1.3 dans le cas d'une cathode lamellaire type NMC.

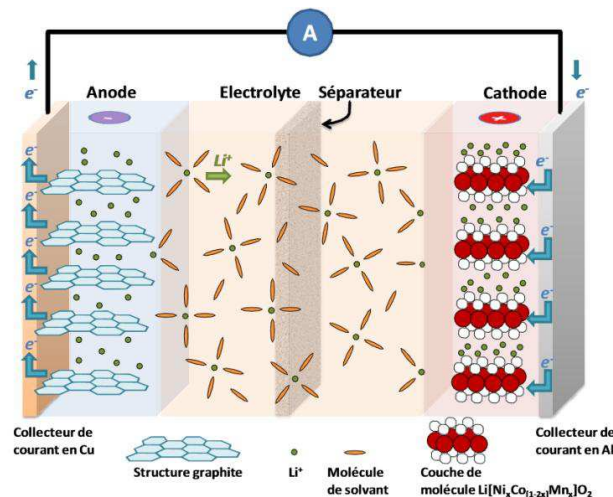


Figure 1.3. Structure et principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (décharge)[16].

Le coût élevé dû à la matière première et à la fabrication, reste un des principaux inconvénients de la technologie lithium, même si une production à grande échelle pourrait permettre d'abaisser sensiblement le prix. Compte tenu de l'augmentation des besoins en stockage d'énergie dans un grand nombre d'applications, le marché actuel présente différentes technologies de batteries lithium-ion distinguées par leur taille, leur chimie (composition des

anodes et cathodes) et leur forme [17]. Le développement de matériaux et composants moins chers conduisant à des batteries plus performantes est donc essentiel.

1.3.2. Évolution de la technologie et chimies du lithium-ion

Idéalement, on recherche des batteries moins chères, plus sécuritaires, de meilleure autonomie, avec une durée de vie plus longue et également hautement recyclables. Malheureusement, cette batterie idéale n'existe pas encore. En pratique, les technologies lithium se différenciant par leur chimie, notamment leur électrode positive, selon le cahier des charges de l'application visée, une chimie particulière conviendra mieux qu'une autre.

La figure 1.4 montre une comparaison entre les plus importantes chimies de batterie lithium-ion présentes dans les véhicules électriques et hybrides. La comparaison est faite sur la base des principales caractéristiques suivantes : énergie spécifique, puissance spécifique, sécurité, performance, durée de vie et coût. Selon cette représentation, la batterie idéale aura une surface hexagonale dont le périmètre passera par le maximum de chaque axe.

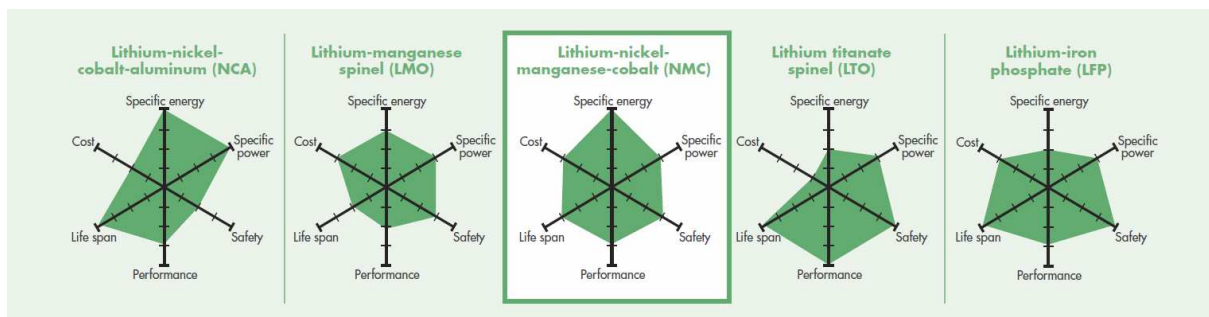


Figure 1.4. Caractéristiques de différentes technologies de batterie lithium-ion [18].

Actuellement, on trouve sur le marché trois types de cathodes pour les batteries lithium-ion. Le premier type correspond aux cathodes à base de dioxyde de métal, comme le dioxyde de cobalt (LiCoO_2) dont la densité d'énergie est la plus élevée, ou bien de dioxyde de métaux composés comme le nickel-manganèse LiMnNiO_4 , nickel-cobalt-aluminium LiNiCoAlO_2 (NCA) ou encore le nickel-manganèse-cobalt LiNiMnCoO_2 (NMC). Le deuxième type correspond aux cathodes dites « spinelle » comme le lithium manganèse LiMn_2O_4 (LMO). Le troisième type de cathode utilise les métaux de transition de phosphate comme le phosphate de fer LiFePO_4 (LFP).

La cathode au dioxyde de cobalt LiCoO_2 (LCO), a été la première alternative pour les batteries lithium-ion et elle est toujours utilisée pour des applications d'électronique portable (téléphone mobile, MP3) à cause de sa densité d'énergie très élevée [19]. Cependant, à cause du coût très élevé du cobalt et de son instabilité, d'autres batteries comme les NCA et les NMC ont été développées. Ces deux dernières technologies sont moins chères, plus stables thermiquement même si elles présentent une densité d'énergie un peu inférieure. Le manganèse a été choisi pour sa disponibilité en grande quantité, ce qui est particulièrement important dans le développement de grosses cellules pour les véhicules électriques par exemple. Dans cette optique, les batteries spinelles LMO, utilisant essentiellement le manganèse, ont été plus développées même si les NMC présentent plus de densité d'énergie en raison de la présence du cobalt.

Par la suite, une autre alternative, la batterie LFP, a été développée. Cette technologie est prometteuse en termes de sécurité puisqu'elle n'utilise pas d'élément toxique. Elle est également moins chère grâce à la disponibilité dans la nature de sa matière primaire, le phosphate et le fer. De plus, elle présente une stabilité thermique très importante puisque les phosphates sont stables jusqu'à 600°C, contre environ 250°C pour les oxydes métalliques [20]. De ce fait, elle est très adaptée aux applications demandant de forts courants. Par contre, les deux principaux inconvénients de cette batterie concernent sa densité d'énergie faible liée à son faible potentiel d'environ 3.4V (comparé à 3.8V pour les LCO) ainsi que la platitude de sa courbe de tension à vide en fonction de l'état de charge.

1.3.3. Les futures batteries lithium

Face à l'augmentation des exigences des applications telles que le véhicule électrique (VE), l'amélioration des performances des batteries Li-ion est devenue nécessaire. Le tableau 1.2 montre l'écart actuel entre les performances existantes et celles souhaitées pour une application VE.

Tableau 1.2. Comparaison entre les performances actuelles des batteries Li-ion et celles ciblées pour une application véhicule électrique EV [21].

	Performances Li-ion	Cible VE
Densité d'énergie massique	100-250Wh/kg	500 Wh/kg
Densité d'énergie volumique	300-600 Wh/L	1000 Wh/L
Nombres de cycles	1000	1000
Durée de vie	5-8 ans	10-15 ans
Plage de température	-40/+60°C	-40/+85°C
Prix (Pack 40kWh)	1000-2000 US\$ kWh ⁻¹	125 US\$ kWh ⁻¹

Dans ce sens, des recherches académiques aussi bien qu'industrielles sont en cours pour trouver des nouveaux matériaux de cathodes comme dans le cas de l'accumulateur lithium/soufre (Li/S) qui devrait, selon les prévisions, étendre l'énergie spécifique de la batterie lithium-ion à 600 Wh/kg [22]. En outre, de nouveaux matériaux capables d'insérer réversiblement les ions lithium et de remplacer l'anode en carbone par du silicium, du titane, de l'étain, de l'aluminium ou du germanium, sont en voie de développement [23]. D'autre part, les recherches visent également à trouver des électrolytes stables et plus performants en termes de conductivité et de plage de potentiel d'utilisation comme les gels de polymère à base de liquide ionique [24].

Des solutions alternatives pour les systèmes de stockage d'énergie se tournent également vers d'autres structures d'accumulateurs, comme les batteries air-métal. Cette technologie future, basée sur une anode en métal et une cathode à l'oxygène, profite de l'oxygène disponible dans l'air sans besoin d'être stocké à l'intérieur de la cellule, ce qui participe donc à l'amélioration de l'énergie spécifique. Parmi ces batteries air-métal, les deux technologies les plus avancées sont les batteries lithium-air et zinc-air. La figure 1.5 illustre la structure et le fonctionnement d'une cellule lithium-air.

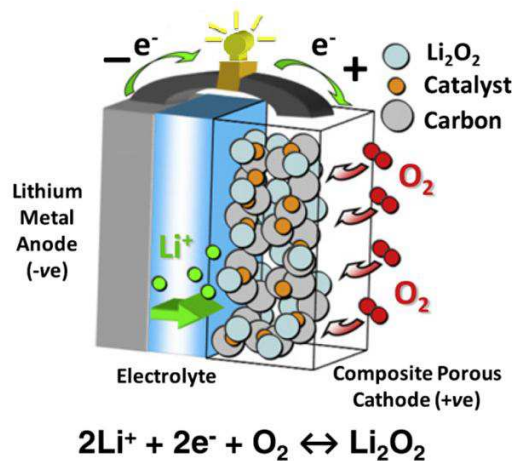


Figure 1.5. Structure schématique et fonctionnement de la cellule Lithium-air [25].

Ces technologies présentent une densité d'énergie massique très élevée comparée aux systèmes de stockage d'énergie conventionnels, notamment les lithium-air avec une énergie spécifique théorique de 12 kWh/kg (similaire à celle du gasoil) comparée à 2 kWh/kg pour les zinc-air selon les travaux publiés dans [26]. Cependant, ces valeurs, très nettement supérieures à celles des batteries lithium-ion actuelles, devront être confirmées dans la pratique. Enfin, avant d'être commercialisée, la technologie lithium-air devra s'affranchir des dangers liés à la formation de produits de réaction entre l'air et les composés formant les électrodes, comme le dégagement de gaz inflammable suite à la réaction du lithium métal avec les molécules d'eau présentes dans l'air.

1.4. Assemblage des packs batteries

1.4.1. Format de la cellule: cylindrique, prismatique, poche

Les technologies batteries actuelles se présentent sous différents formats de cellule. Pour une application donnée, cela influence directement le packaging global du système de stockage d'énergie (SSE) en raison des propriétés mécaniques, de la masse résultante et de la gestion thermique liées à ce format. Finalement, le format de la cellule aura une influence sur la durée de vie de la batterie.

Le format cylindrique est généralement utilisé pour les cellules de petite taille. Sa réalisation est basée sur la superposition de bandes anode-séparateur-cathode-séparateur qui est bobinée autour d'un pivot central, le mandrin. Ce bobinot est typiquement constitué de quelques dizaines à plusieurs centaines de tours. Les connections électriques entre les multiples tours sont ensuite réalisées d'un seul ou de chaque côté du bobinage. Enfin, l'ensemble est introduit dans une enveloppe qui est le plus souvent faite en acier. Ce type de cellule est équipé d'éléments de protection comme une valve de sécurité qui s'ouvre en cas de surpression interne.

Le format prismatique est utilisé pour des capacités supérieures à 10Ah. Son enveloppe est rigide et contient aussi des éléments de protection. Il présente l'intérêt de pouvoir atteindre une meilleure densité énergétique volumique [27].

Les cellules « poches » (pouch en anglais) utilisent une enveloppe souple qui est scellée au plus près de l'empilement électrodes-séparateurs et autorise une éventuelle déformation liée à la pression interne à la cellule. Contrairement aux formats précédents, elles ne contiennent aucun élément sécuritaire. En revanche, son avantage est de pouvoir ajuster facilement la taille de la cellule selon l'application. On le rencontre pour des cellules de faibles à très hautes capacités.

La figure 1.6 montre un exemple de chaque format de cellules lithium de capacité importante, exception faite du format pile bouton généralement réservé aux applications très basse puissance (montres, pacemakers, appareillage auditif,...).



Figure 1.6. Différents formats de cellules lithium : cylindrique, prismatique et poche.

1.4.2. Assemblage de la batterie en module, en pack

Dans les véhicules électriques et hydriques, le système de stockage d'énergie (SSE) est constitué d'un pack de batterie généralement haute tension (quelques centaines de V). Le pack batterie est formé de plusieurs modules à leur tour formés de plusieurs cellules unitaires connectées en série ou en parallèle selon que l'on veut avoir, respectivement, plus de puissance ou plus d'énergie. La cellule ou élément constitue donc la base d'un SSE et est le plus petit format qu'une batterie peut prendre [28].

La figure 1.7 montre un pack de batterie lithium-ion utilisé dans le véhicule électrique Nissan LEAF [29]. Ce pack est formé de 48 modules, chaque module contient quatre cellules. Sa capacité est de 66.2 Ah et il est prévu pour alimenter, via l'onduleur, un moteur alternatif synchrone de 80kW.





Figure 1.7. Pack de batterie Li-ion de 24kWh pour le véhicule électrique Nissan LEAF.

La mise en série de cellules permet d'obtenir plus d'énergie embarquée en ajoutant les tensions. De son côté, la mise en parallèle permet d'avoir plus de capacité grâce à la sommation des courants de chaque cellule. Ce dernier assemblage permet la division de l'impédance totale par le nombre de branches en parallèle, comparée au cumul des effets résistifs dans l'assemblage série. Cependant, d'une part, la mise en série des cellules peut provoquer des déséquilibres de charge à cause des différences de température entre cellules. D'autre part, la mise en parallèle peut être très dangereuse en cas de court-circuit de cellule où est en le module encourt le risque d'incendie.

Quel que soit le type d'assemblage, pour se prémunir des problèmes tels que les surtensions en décharge et en charge, des circuits électriques de protection sont nécessaires pour contrôler le fonctionnement du SSE.

1.4.3. Système de gestion batterie

Le système de gestion batterie BMS (Battery Management System) est un système électronique qui contrôle le fonctionnement de la batterie pour une application donnée. Son rôle est de surveiller tous les paramètres du SSE et à agir quand cela est nécessaire. Cette gestion concerne les points suivants :

- la supervision de tous les composants du SSE qui peut être composé d'une ou plusieurs cellules (mesure des tensions, courants, températures, etc.),
- les estimations d'états : état de charge SOC (State Of Charge), état de santé (SOH, State of Health), et état de fonctionnement SOF (State Of Function),
- la sécurité de l'utilisation en s'assurant que le SSE est dans la zone de fonctionnement sûre SOA (Safe Operating Area) ; Ceci passe par le contrôle des charges/décharges, l'équilibrage entre les cellules en série ainsi que la gestion thermique du SSE pour le maintenir dans une gamme de température convenable,
- l'optimisation de la durée de vie du SSE en contrôlant les facteurs d'accélération du vieillissement des cellules.

1.4.3.1. Système d'équilibrage

La variation des caractéristiques électriques, capacité et résistance interne, due à la dispersion de production, au vieillissement et à la distribution thermique inhomogène peut provoquer des différences de l'état de charge entre cellules au sein d'un pack batterie. En conséquence, si l'état de charge n'est pas périodiquement équilibré, certaines cellules seront exposées à des surcharges ou des sur-décharges causant donc leur dégradation irréversible et probablement la défaillance totale du pack. Pour remédier à ce problème deux solutions sont proposées :

- L'équilibrage passif, conventionnel, consiste à placer une résistance en parallèle de chaque cellule en surcharge par rapport aux autres, afin de la décharger individuellement. Cette méthode est convenable uniquement dans le cas de la charge pour éviter la surtension des cellules de plus faibles capacités. Elle peut être également utilisée pour un équilibrage périodique du pack.
- L'équilibrage actif consiste à transférer de l'énergie entre deux cellules au lieu de la dissiper, d'où le nom d'équilibrage non dissipatif. On y distingue trois topologies : charge, décharge et charge/décharge. La topologie « charge » utilise généralement des transformateurs à simple ou à double enroulements. Les topologies « décharge » et « charge/décharge » utilisent quant à elles des convertisseurs DC/DC unidirectionnel et bidirectionnel, respectivement.

1.4.3.2. Système de gestion thermique

La gestion thermique d'un pack batterie est un aspect essentiel dans son développement. En effet, malgré le faible niveau des pertes par auto-échauffement de la technologie lithium-ion, la dissipation à hautes températures peut limiter ses performances. Selon Dubarry [30], le fonctionnement à haute température peut causer un vieillissement prématuré des batteries à travers des phénomènes irréversibles et même parfois des problèmes de sécurité. Aux températures basses, le pack batterie doit être réchauffé pour garantir son bon fonctionnement.

Dans tous les cas, l'air libre est rarement utilisé pour le refroidissement des batteries. Leur gestion thermique est souvent assurée par des circulations de liquides caloporteurs et par des échangeurs thermiques.

Pour toutes ces raisons, le système BMS doit inclure un système de gestion thermique afin de préserver les performances des batteries et donc optimiser leur durée de vie.

1.4.3.3. Communication et architecture du BMS

Le système BMS est équipé de moyens de communication internes pour l'envoi et la réception de mesures et grandeurs de contrôle entre ses différents constituants mais également externes pour assurer le lien du SSE avec le chargeur ou les convertisseurs statiques.

La figure 1.8 montre une décomposition matérielle d'un système de gestion de batterie utilisé dans des véhicules.

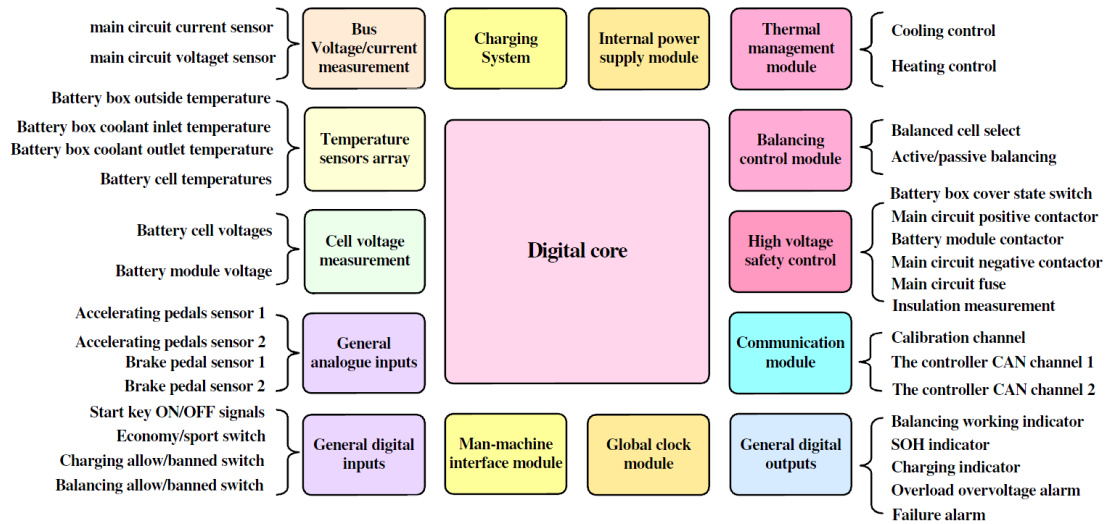


Figure 1.8. Architecture d'un BMS de véhicule [31].

Les BMS sont généralement classés selon leur architecture c'est-à-dire selon qu'ils sont directement installé sur chaque cellule ou centralisé dans un seul composant, ou à un niveau intermédiaire. Selon Väyrynen et al. [32], les différentes topologies des BMS sont:

- La topologie centralisée: le BMS est réduit à un unique composant, le maître, connecté aux cellules à l'aide d'un faisceau de câbles. Cette topologie ne nécessite pas de protocole de communication interne puisque toutes les cellules sont gérées par un seul composant électronique. Cette solution est peu coûteuse en composant mais peut être très compliquée selon le nombre et la disposition des cellules utilisées.
- La topologie distribuée: la tension et la température de chaque cellule sont mesurées par une carte (esclave) connectée directement à la cellule. L'ensemble de ces cartes est ensuite connecté via une liaison de donnée à un contrôleur qui s'occupe des communications et du traitement. Cette topologie est versatile convient pour plusieurs applications puisqu'elle est adaptable aux changements potentiels du SSE. De plus, elle présente moins de difficultés au niveau construction comme chaque esclave est lié directement à la cellule. Par contre, l'inconvénient majeur de cette architecture est son coût très élevé.
- La topologie modulaire peut être considérée comme une combinaison des deux premières. Dans ce cas, le BMS contient plusieurs cartes identiques (esclaves). Chaque carte mesure les tensions d'un groupe de cellules (généralement entre 4 et 12 cellules). Il comporte aussi un maître séparé qui gère les communications et le traitement. Les cartes communiquent, dans ce cas, à travers une liaison de données. Cette topologie est sensible au nombre de cellules connectées aux cartes esclaves.

Concernant la communication, un BMS utilise des signaux numériques pour informer le système sur l'état du pack batterie. Ces signaux on/off indique les défauts, les alarmes et signalent l'activation de certaines fonctions comme la charge ou la décharge. Dans une configuration plus complexe, l'unité maître du BMS communique avec le système général via une liaison de données. Cette dernière peut être exclusive ou utiliser un protocole normalisé

tel que les liaisons RS232, RS485, Ethernet, USB et Bus CAN. Ce dernier est fréquemment utilisé pour des applications industrielles, en particulier dans les véhicules.

1.4.4. Batteries de type énergie, de type puissance

Les batteries lithium-ion présentes dans le marché actuel ne sont pas toutes équivalentes même si elles sont issues du même constructeur ou si elles ont la même chimie. Selon que le besoin de l'application visée est plutôt en énergie ou plutôt en puissance, le choix se portera sur un des deux types de batterie : haute énergie (HE) ou haute puissance (HP). De plus, on classera des batteries équivalentes selon leurs performances ou selon leur coût.

Généralement, outre les gammes de fonctionnement en température, les fiches des constructeurs batteries spécifient des limites de courant de charge et de décharge en mode continu aussi bien qu'en mode d'impulsion d'un niveau exprimé en fonction du régime et d'une durée de quelques secondes. Globalement, le maximum du régime de décharge acceptable diminue avec l'augmentation de la capacité.

Dans [21], Conte et al. ont présenté un modèle estimant l'évolution du courant maximum en décharge en fonction de la capacité de la batterie basé sur des spécifications réelles d'une sélection de véhicules électriques et hybrides reportée dans le tableau 1.3 (cf. figure 1.9).

Tableau 1.3. Spécifications de véhicules HEVs et EVs existants (2010) [21].

Symbole du Véhicule	Puissance du moteur (kW)	Tension batterie (V)	Capacité de la batterie (Ah)	Courant max. en décharge (A)	Crate Max. de décharge
HEV1	17	346	3	54.6	18.2
HEV2	29	346	5.5	93.1	16.9
HEV3	35	346	5.5	112.4	20.4
EV1	40	346	27	128.5	4.8
EV2	47	330	50	158.2	3.2
EV3	100	355	95	313	3.3
EV4	24	120	90	222.2	2.5
EV5	30	370	70	90.1	1.3

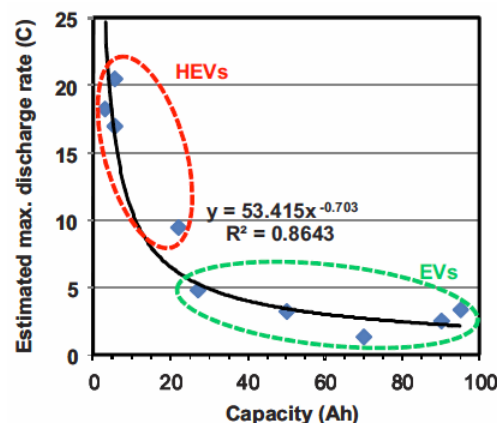


Figure 1.9. Courant maximum de décharge estimé en fonction de la capacité de la batterie [21].

Enfin, un besoin intensif en puissance sera comblé par des batteries HP de petite capacité utilisées à des régimes de charge/décharge importants. A l’opposé, les batteries HE de capacité bien supérieures seront déchargées à des régimes faibles.

1.4.5. Applications automobiles des batteries lithium-ion

Pour répondre aux contraintes environnementales et en particulier minimiser les émissions de CO₂, un effort de recherche important a été consenti ces dernières années sur les solutions de transport. Concernant le transport routier pour les particuliers, les constructeurs automobiles proposent plusieurs types de véhicules dont la part d’électrification est variable, allant de l’électrique pur (absence totale de moteur à combustion interne) au micro-hybride (puissance électrique très faible), en passant par plusieurs types de véhicules hybrides combinant de manière variable le moteur électrique et thermique, ainsi que le stockage d’énergie associé. La figure 1.10 montre quelques exemples d’électrification de véhicules.

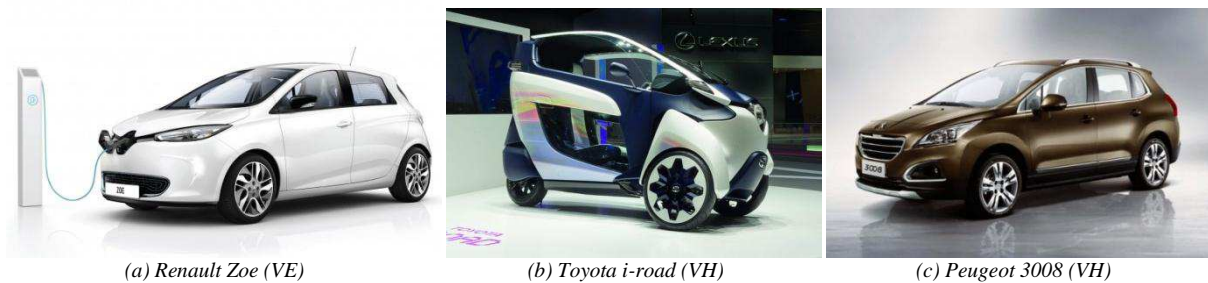


Figure 1.10. Exemples de véhicules électrifiés : 100% électrique (a), hybrides(b) (c).

On distingue plusieurs degrés d’électrification en fonction de l’importance du système électrique dans la traction du véhicule [33].

- Le véhicule électrique hybride HEV (Hybrid Electric Vehicle) : il peut améliorer significativement la consommation de carburant en cantonnant le moteur à combustion interne à un régime constant. Les HEV disposent d’un degré d’électrification plus ou moins important, allant de la simple aide au démarrage à un mode tout électrique très limité en passant par le freinage récupératif et l’aide au décollage. Ce type de véhicule peut être considéré plus compétitif que les EV et les PHEV puisqu’elle ne dispose d’aucune structure supplémentaire pour la recharge [34].
- Le véhicule électrique hybride rechargeable PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) : il combine les caractéristiques d’un HEV et d’un EV. Il est capable de rouler uniquement en utilisant l’énergie électrique quand le niveau de charge est élevé sur de petites distances (inférieures à 50km). En même temps, il peut basculer facilement en mode hybride complet lorsque le niveau de charge devient faible. Le pack batterie, rechargé par une prise classique, est d’une capacité beaucoup plus importante que pour un HEV.

- Le véhicule électrique EV (Electric Vehicle) ou tout électrique : il utilise uniquement une batterie et un motovariateur pour rouler demandant ainsi une énergie stockée très importante (10 à 40 kWh). Sa recharge peut être classique (3kVA) ou rapide (6 à 43kVA). Les émissions sont alors nulles lors du roulage du véhicule, on parle de véhicule à zéro émission ZEV [35].

Comparés aux véhicules traditionnels à moteur à combustion interne, les véhicules électriques et hybrides proposent des fonctionnalités supplémentaires parmi lesquelles on peut citer [36]:

- Le Stop & Start : dans une circulation très congestionnée, à l'arrêt, le moteur à combustion interne est coupé puis redémarré à la demande grâce à un démarreur puissant, rapide, sans vibrations donc plus efficace.
- La récupération d'énergie au freinage : en décélération ou en freinage, une partie de l'énergie cinétique du véhicule est récupérée grâce au mode alternateur de la machine électrique qui recharge la batterie. Cette énergie peut également servir à d'autres fonctions comme le mode booster, le mode ZEV.

L'ensemble de ces deux fonctionnalités constitue le taux d'hybridation le plus bas (Micro-HEV) dont la puissance est inférieure à 10kW.

- L'assistance électrique à la traction ou « booster » : lors des accélérations et des reprises, le moteur thermique est assisté par le moteur électrique. Cette option est présente pour des taux d'hybridation supérieurs comme le Mild-HEV pour une assistance à la traction à faible vitesse ainsi que pour le Medium-HEV pour des vitesses plus importantes. Dans ces cas, le niveau de puissance est supérieur à 10kW.
- Le mode « Zéro Émission » : en plus d'une assistance très importante, le moteur électrique peut remplacer totalement le moteur à combustion interne pour la traction du véhicule à faible vitesse. Le véhicule est alors en mode tout électrique tant que la batterie le permet.
- Pour disposer de ces quatre fonctionnalités, la puissance électrique embarquée dépasse 20kW et on parle alors d'un taux d'hybridation maximum ou complet (Full-HEV). Pour étendre l'autonomie en mode électrique pur, il faut encore augmenter la capacité batterie comme dans les PHEV qui sont périodiquement reliés à une borne de recharge.

Plus le nombre de fonctionnalités souhaitées est grand, plus l'énergie et la puissance requises sont importantes. La figure 1.11 montre une classification de l'hybridation des véhicules selon le cumul des options proposées.

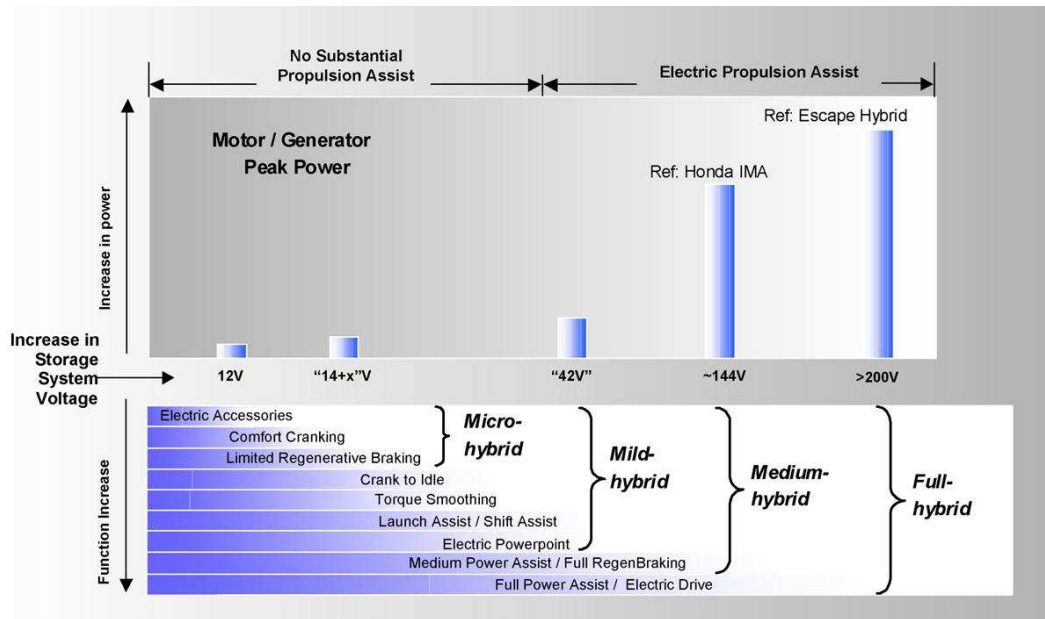


Figure 1.11. Classification des hybridations de véhicules [36].

Dans toutes ces innovations technologiques, les systèmes de stockage d'énergie, en particulier les batteries, jouent un rôle primordial. Leur durée de vie, leur sécurité et leur coût sont considérés comme les facteurs déterminants pour la propagation de ces technologies. Dans le cas des véhicules électriques, il convient de rajouter la structure de recharge comme élément clé.

1.5. Grandeurs caractéristiques des batteries

1.5.1. Régime de décharge

Dans la description des batteries, les courants de décharge sont généralement exprimés en fonction du régime de décharge (C-rate). Il est considéré comme une normalisation vis-à-vis de la capacité de la batterie. Il correspond donc à une mesure du taux auquel la batterie est déchargée relativement à sa capacité maximale en guise de fraction et qui donne aussi une indication sur la durée de la décharge. Par exemple, le régime de décharge 1C signifie que la batterie sera complètement déchargée en une heure. Une batterie de 100Ah déchargée à un régime de C-rate 1C sera complètement déchargée après une heure à un courant de 100A. A un régime de 5C, le courant de décharge sera de 500A et la batterie sera déchargée en 1/5 d'une heure.

1.5.2. Capacité

La capacité est une quantité d'électricité, exprimée en Ah, pour un régime donné. Elle correspond au total des Ah disponibles lorsque la batterie est déchargée à un certain régime (ou à un certain courant) à partir de 100% d'état de charge jusqu'à la tension limite de fin de décharge. Généralement, la capacité est calculée en multipliant le courant de décharge par le temps de décharge. Elle dépend de la température ainsi que du régime et elle est maximale quand la batterie est neuve.

Les fabricants de batteries fournissent souvent la capacité nominale qui est obtenue à un courant de décharge nominal, respectant les limites de tensions spécifiées et dans des conditions de température données.

1.5.3. Résistance interne

La résistance interne de la batterie est liée aux matériaux constituant la batterie et aux réactions au sein de celle-ci. Elle dépend du régime de charge/décharge, de la température, de l'état de santé et de l'état de charge. Elle donne une indication du rendement énergétique de la batterie. En effet, avec la résistance, les pertes par effet Joule augmentent ce qui diminue le rendement.

Il à noter que la capacité et la résistance interne d'une batterie sont deux données particulièrement importantes pour quantifier son état de santé. Elles sont également liées à l'état de fonction SOF (State Of Function) puisque la résistance est l'image de la puissance maximale disponible et la capacité celle de l'énergie maximale pouvant être exploitée.

1.5.4. Tension en circuit ouvert

La tension à vide ou en circuit ouvert OCV (Open Circuit Voltage) d'une batterie correspond à son potentiel d'équilibre i.e. la différence de potentiel entre les deux électrodes quand la batterie est au repos. Cette tension d'équilibre dépend directement des activités des espèces actives qui varient avec l'état de charge et la température.

1.5.5. Etat de charge

L'état de charge SOC (State Of Charge) est une expression de la capacité disponible de la batterie à un instant donné exprimée en un pourcentage de sa capacité maximale. Cette quantité est généralement calculée en intégrant le courant et ainsi en suivant l'évolution de la quantité de charge tout au long de la sollicitation électrique de la batterie.

1.5.6. Etat de santé

L'état de santé SOH (State Of Health) est une grandeur qui quantifie les pertes de performances dues à la dégradation de la batterie [37]. Il peut être défini comme le rapport entre la capacité totale actuelle et la capacité maximale obtenue lorsque la batterie était neuve. Cependant, de notre point de vue, une évaluation correcte de l'état de santé de la batterie doit aussi prendre en considération l'augmentation de sa résistance interne surtout dans le cas des régimes de décharge importants donc avec de forts échauffements.

1.6. Vieillissement des batteries lithium-ion

1.6.1. Modes de vieillissement des batteries lithium-ion

1.6.1.1. Vieillissement calendaire

Le mode de vieillissement calendaire correspond à la dégradation des performances en fonction du temps quand la batterie n'est pas sollicitée électriquement, c'est-à-dire lorsqu'elle est uniquement contrainte par la température et par le niveau de charge, qui constituent les deux facteurs influant la durée de vie en mode calendaire.

Les fortes températures accélèrent la dégradation des matériaux mais les faibles températures aussi peuvent également être défavorables en limitant la conductivité. De même, les états de charge élevés augmentent fortement le vieillissement.

1.6.1.2. Vieillissement en cyclage actif

Ce mode de vieillissement est plus sévère que le précédent puisqu'il intègre d'autres paramètres de dégradation tels que les courants de charge/décharge et la quantité de charge échangée CT (Charge Throughput).

Dans ce cas de vieillissement qui est fonction du nombre de cycles et non du temps, on ne parle plus de l'état de charge mais plutôt de la fenêtre de l'état de charge (Δ SOC). En effet, les sollicitations électriques de charge et de décharge périodiques qui caractérisent le cyclage actif conduisent à un régime dynamique de SOC.

La température demeure un facteur déterminant de l'état de santé de la batterie. A la température ambiante vient s'ajouter l'auto-échauffement dû à l'excitation électrique en charge/décharge.

1.6.2. Mécanismes de dégradation

Le vieillissement des batteries lithium-ion se manifeste par une dégradation des performances traduite par une perte de capacité en fonction des cycles ainsi qu'une augmentation de l'impédance. Cette évolution de l'impédance est fortement liée à l'augmentation de la résistance de surface de l'anode et de la cathode. Selon l'étude présentée par Nagpure [38], cette surface affecte directement le fonctionnement de la batterie puisque les réactions électrochimiques se déroulent à ce niveau.

Pour comprendre l'origine des mécanismes de vieillissement il est utile de se rappeler la constitution et le principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion (cf figure 1.12). Le principe d'intercalation et de dé-intercalation de l'ion lithium, également appelé « rocking chair » y est illustré.

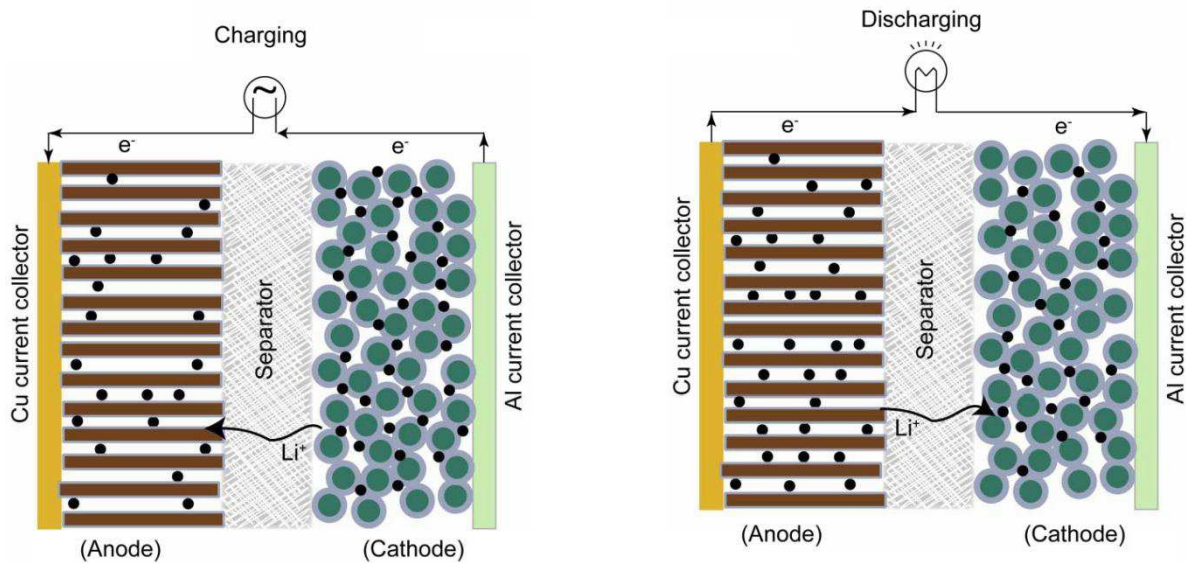


Figure 1.12. Fonctionnement d'une batterie lithium en charge et en décharge respectivement [38].

Les mécanismes de vieillissement des batteries lithium-ion dépendent fortement des paramètres des matériaux utilisés. Mais la complexité des processus physico-chimiques de dégradation des composants de ces batteries rend difficile une compréhension globale du vieillissement qui n'existe pas encore. Dans ce sens, une analyse microscopique telle qu'une autopsie à différents états de santé de la batterie peut être d'une grande utilité.

Aussi, nous proposons d'analyser les causes de dégradation en les classant selon les différents éléments constituant la batterie : électrode négative, électrode positive et l'électrolyte.

1.6.2.1. Mécanismes de vieillissement de l'électrode négative

La formation et la croissance de l'interface solide-électrolyte SEI (Solid Electrolyte Interface ou Interphase) est considérée comme la source principale de vieillissement de l'anode en graphite.

➤ *Formation de la couche de passivation SEI*

La couche SEI, appelée aussi couche de passivation, résulte de la réaction de l'anode avec l'électrolyte pendant l'étape de formation. En effet, cette réaction forme des espèces telles que le ROCO_2Li et le CO_2OLi qui constituent cette couche [39]. Ces espèces sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone (CO_2) et les traces d'eau (H_2O) présents dans l'électrolyte, pour former des carbonates de lithium pouvant réagir à leur tour avec les solvants de l'électrolyte tel que le carbonate d'éthylène (EC).

De plus, les anions contaminés comme F^- de l'acide fluorhydrique (HF) et PF_5 réagissent facilement avec le lithium et forment en conséquence, des produits insolubles qui sont non uniformes, isolant électronique et instables sur la surface des particules de graphite [40][41].

Par ailleurs, ces impuretés, comme les traces d'acide fluorhydrique, participent à la dissolution des métaux de la cathode, du réseau cristallin vers l'électrolyte. Le produit dissout sera déposée à l'anode par migration.

La présence des produits de ces réactions sur la surface de l'anode retarde le processus de l'intercalation. L'épaisseur de la couche SEI augmente au fur et à mesure que les réactions de décomposition auront lieu. De plus, elle devient instable et se fissure en raison de la dilatation et de la contraction du réseau de graphite lors de l'insertion et de désinsertion des ions lithium [42]. En conséquence, il y a plus de réactions à l'anode ce qui isole éventuellement les particules du graphite du collecteur de courant.

La formation de cette surface est la source prédominante de perte d'ion lithium. Elle conduit également à l'augmentation de la résistance de transfert de charge, de l'impédance et au bouchage de pores de l'anode en graphite [43]. Cette limitation de l'accès des ions lithium à la surface de l'anode se traduit par une augmentation de la capacité irréversible [44].

➤ *Dégradation due à la perte des ions lithium cyclables*

La consommation irréversible des ions lithium est due à deux facteurs :

- i. la formation de la couche SEI à travers la décomposition de l'électrolyte pendant la phase de formation.
- ii. La réaction de l'ion lithium avec les entités de l'électrolyte décomposé et l'eau présente dans celui-ci pendant le fonctionnement de la batterie.

La perte et/ou la consommation des ions lithium cyclables à l'anode due à la formation de la couche de passivation est la cause majeure de la perte de la capacité réversible d'une batterie lithium-ion [39][45].

Au fur et à mesure que cette couche se développe, le lithium est consommé dans les réactions et l'épaisseur croissante rend plus difficile le transfert des ions Li^+ . La surface de cette couche formée, devenue isolante électriquement, bouche les pores et isole certaines particules du graphite.

La perte irréversible du lithium cyclable dépend également de la surface spécifique des particules du graphite puisque l'augmentation de celle-ci augmente le volume des produits issus des réactions [46]. La perte de capacité est donc plus faible pour une anode en graphite de faible surface spécifique.

Des additifs de l'électrolyte, tel que le carbonate de vinyle (VC), peuvent accélérer la croissance de la couche SEI, donc la perte du lithium cyclable, en raison de leur sensibilité à la température ambiante. En revanche, pour des températures plus élevées (30-50°C), ils sont plutôt bénéfiques en ralentissant les réactions au niveau de la surface de l'anode en graphite.

➤ *Dégradation de l'anode due au changement de structure*

Suite à l'utilisation fréquente de la batterie, la structure ordonnée et radiale de l'anode en graphite a tendance à devenir moins régulière. De plus, le cyclage des batteries lithium-ion à des courants et états de charge élevés induit une contrainte mécanique sur le réseau de graphite en raison du fort gradient de concentration en ions Li^+ . Cette contrainte mécanique, due à l'insertion/désinsertion des ions lithium, fissure et divise les particules du graphite [39].

➤ *Influence de la taille des particules, de la surface active et de la porosité*

La taille des particules de l'anode en graphite influe beaucoup sur ses performances. En effet, les particules de petite taille ont un chemin court de diffusion entre elles, ce qui facilite la charge/décharge rapide.

Les petites surfaces des particules de graphite sont sujettes à la génération de chaleur interne. Les ions lithium sont ainsi consommés au cours de la réaction exothermique à des températures élevées supérieures à 60°C, ce qui cause la perte de capacité [47].

Concernant la porosité, son augmentation diminue la surface active, réduit le chemin électrique entre les particules de l'anode ainsi que l'accès des ions lithium au collecteur de courant. Bien que l'augmentation des pores favorise l'absorption d'un grand volume d'électrolyte et donc augmente la capacité de stockage de charge, elle accélère la dégradation en offrant un plus grand support de réaction durant le processus de décomposition de l'électrolyte.

➤ *Electrodéposition du lithium*

Le dépôt du lithium en surface de l'anode en graphite est un processus parasite qui accompagne l'intercalation du lithium dans le réseau du carbone lors des charges à des conditions sévères notamment à forts niveaux de courant ou à basses températures [48]. Ce processus dégrade les performances de la batterie et diminue sa sécurité à cause de la formation de dendrite en lithium sous forme métallique. Il est très dépendant de la nature des matériaux des électrodes et de l'électrolyte et se manifeste par la présence d'un plateau dans la courbe de la tension de décharge en fonction du temps.

La figure 1.13 récapitule les changements dus aux réactions à l'interface anode-électrolyte avec le vieillissement qui ont été passés en revue précédemment.

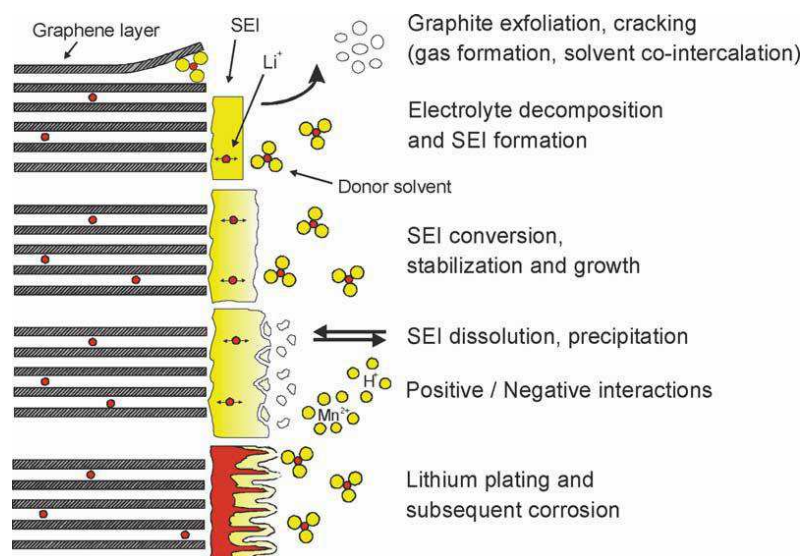


Figure 1.13. Changements à la surface anode/électrolyte [49].

1.6.2.2. Mécanismes de vieillissement de l'électrode positive

Dans [49], les auteurs ont donné une analyse détaillée des problèmes du vieillissement de la cathode formé à partir d'oxydes de métaux lithiés. Ces problèmes peuvent se résumer à :

- la perte de la matière active,
- le changement de phase suite aux multiples intercalations/dé-intercalations du lithium,
- le désordre de la structure cristalline

L'insertion et la désinsertion des ions lithium conduit à un changement du volume molaire des matériaux, ce qui peut provoquer des contraintes mécaniques pour les particules des oxydes et donc pour la cathode aussi. Un changement de phase peut également déformer la structure cristalline ce qui augmente encore les contraintes mécaniques.

- La durée de vie des cellules est également dépendante de la solubilité des matériaux constituant l'électrode positive. Certaines cellules peuvent subir une dissolution du métal au niveau de la cathode qui cause un dépôt pouvant s'étendre jusqu'à l'anode par migration.
- Diminution de la porosité et donc de la surface efficace par unité de volume ce qui conduit à une perte de capacité.

La figure 1.14 résume les principaux mécanismes de vieillissement des matériaux de la cathode.

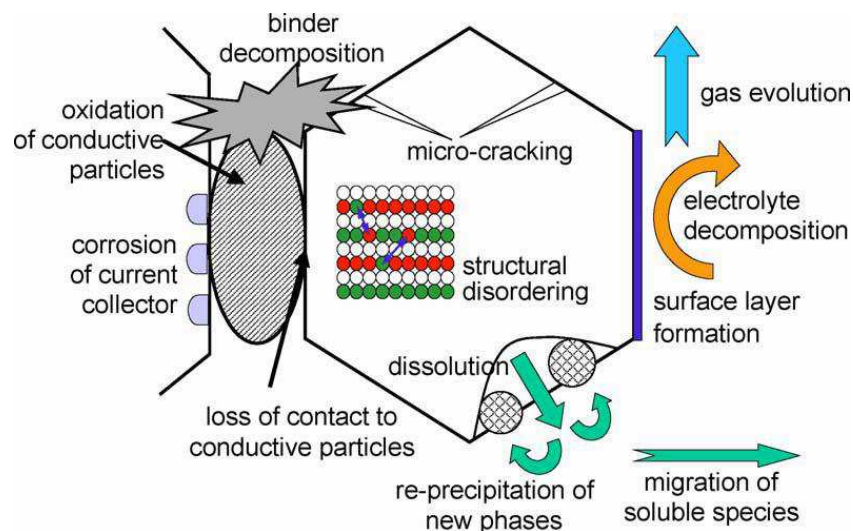


Figure 1.14. Principaux mécanismes de vieillissement des matériaux de la cathode [49].

La sensibilité du vieillissement aux conditions extrêmes comme les états de charge élevés, les hautes températures et les forts régimes de charge/décharge dépend du matériau de la cathode.

1.6.2.3. Dégradation de l'électrolyte, du séparateur, des collecteurs de courant

Quelle que soit la nature de l'électrolyte, d'une manière générale, la gamme de potentiel usuelle des batteries lithium-ion est au-delà de la fenêtre de stabilité thermodynamique des électrolytes [17]. Par exemple, pour des faibles tensions, au niveau de l'anode, l'oxydation de l'électrolyte participe à la formation du film de passivation. Par contre, pour une tension supérieure à 3.6V, l'oxydation de l'électrolyte au niveau de la cathode peut induire un dépôt qui couvre sa surface active. Cet espace couvert est isolant, ce qui amène à une distribution non-homogène du courant local dans la cathode. Finalement, les interactions avec les électrodes provoquent souvent la présence d'impuretés dans l'électrolyte, ce qui diminue sa conductivité.

Le séparateur ne fait pas partie des éléments considérés comme critiques. D'ailleurs, il ne constitue pas une voie d'amélioration très riche pour la durée de vie des accumulateurs Li-ion du futur.

Les collecteurs de courant, même s'ils ne rentrent pas en jeu au niveau des réactions électrochimiques, ont un rôle important dans la fiabilité du composant. Ils sont principalement affectés par la corrosion à cause des potentiels balayés élevés et des fortes interactions avec les matériaux des électrodes. En conséquence, leur intégrité mécanique, mais également leur conductivité électronique se dégrade. Ce qui leur empêche de bien acheminer les électrons vers le circuit externe à cause des répartitions non uniformes des densités de courant ainsi que des potentiels.

1.7. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une étude bibliographique concernant les batteries lithium-ion pour des applications automobiles. Dans un premier temps, nous avons présenté leur origine, leur principe de fonctionnement, les différents packagings et typages existant, les systèmes de gestion associés au sein d'un pack pour finir par l'application automobile détaillée par familles de véhicule et fonctionnalités. Ensuite, après avoir énoncé leurs grandeurs caractéristiques, le vieillissement des batteries lithium-ion a été abordé en s'intéressant au comportement de chaque élément constitutif de la cellule.

Nous avons également mentionné que, compte tenu de la constante évolution et des progrès réalisés au niveau de la technologie des batteries, il est essentiel de maintenir les efforts de compréhension des modes de fonctionnement, des mécanismes de vieillissement ainsi que des stratégies d'usage.

Chapitre 2

Modélisation et estimation d'états des batteries lithium- ion

2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à un ensemble de travaux portant sur la modélisation et les estimations d'états de la batterie (état de charge et état de santé) et ce suivant plusieurs approches différentes.

Dans une première partie, à l'aide d'un modèle de type circuit électrique équivalent et utilisant les données de caractérisation périodique issues de spectroscopie d'impédance électrochimique, nous présentons une étude du vieillissement en cyclage actif de batteries lithium-ion.

Par la suite, nous proposons un prédicteur neuronal d'état de charge d'une batterie Kokam de forte capacité (100Ah). Ce prédicteur sera validé à l'aide de mesures réelles recueillies en excitant la batterie par un profil représentatif d'usage véhicule électrique. L'optimisation des performances de ce prédicteur sera discutée.

Finalement, nous présentons une méthode d'évaluation de l'état de santé de la batterie utilisant un modèle dynamique associé à un algorithme d'estimation paramétrique. Parmi ces paramètres, nous choisirons la résistance interne comme indicateur du vieillissement de la batterie. La méthode est validée avec des essais conduits sur une batterie Kokam 100Ah mais également sur d'autres batteries.

2.2. Modélisation des batteries Lithium-ion

La modélisation de la batterie lithium-ion n'est pas une tâche simple car celle-ci s'apparente à un système complexe basé sur des interactions entre différents domaines tels que la physique, l'électrochimie et la thermique.

Par ailleurs, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour représenter une batterie, simuler ses performances et estimer ses états (état de charge, état de santé, etc.).

Généralement, c'est l'exigence de l'application visée qui fixe le degré de complexité du modèle. Le modèle peut favoriser la simplicité en tenant compte de plusieurs hypothèses simplificatrices, soit exiger plus de performance en intégrant la quasi-totalité des caractéristiques physico-chimique de la batterie.

On distingue plusieurs types de modèles qui peuvent être classés selon leur conception :

Des modèles électrochimiques qui tiennent compte des réactions régissant le fonctionnement des batteries associés à des paramètres très physicochimiques tels que la conductivité des ions, la géométrie et les dimensions réelles des électrodes. Ne donnant généralement pas accès aux grandeurs électriques, le développement et l'utilisation de ces modèles nécessitent un grand niveau d'expertise dans le domaine de l'électrochimie.

Des modèles de type « boîte noire » qui traitent la batterie comme un processus accessible uniquement via ses entrées-sorties et ne tenant compte que des mesures externes prises sur la batterie comme le courant, la tension et la température en termes d'excitation et de réponse respective. Parmi ces modèles, on peut citer les modèles à base de réseaux de neurones artificiels et les modèles de type logique floue.

Des modèles à base de circuit électriques équivalents de type Randles [50] : ces modèles considèrent les phénomènes physico-chimiques tels que par exemple le transfert de charge, la capacité de double couche et la diffusion via des associations de composants électriques de type résistance et capacité.

Des modèles numériques dits aussi dynamiques vu les variations éventuelles des paramètres. Ces modèles sont basés généralement sur des algorithmes d'estimation paramétrique pouvant être exécutés en ligne dans le but de suivre le comportement de la batterie en temps réel. Par rapport aux modèles à bases de circuits équivalents, ceux-ci peuvent être considérés comme des modèles de type "soft".

Dans la suite de nos travaux, plusieurs de ces approches sont utilisées en fonction de l'objectif visé.

2.3. Modèle à base de circuit équivalent basé sur la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique très utilisée dans de nombreux domaines scientifiques [51]. En particulier, dans le cadre de l'investigation du vieillissement des batteries lithium-ion utilisées dans des applications automobiles, l'EIS est une source riche en information sur l'état de santé de ces batteries pour différentes conditions de tests (état de charge SOC, température T et courant I) [52].

Basée sur une analyse fréquentielle, cette technique permet de séparer les différentes cinétiques associées aux phénomènes et réactions électrochimiques.

De plus, c'est une méthode qui sollicite très peu la batterie comparée à des tests d'excitation temporels avec des impulsions à fort niveau de courant.

2.3.1. Avant propos

Les modèles qui utilisent les circuits électriques équivalents (CEE) se basent sur une analogie électrique des phénomènes physiques et chimiques qui apparaissent au sein des batteries au travers d'associations d'éléments d'impédance bien déterminée. Parmi ces éléments, on trouve les éléments résistifs, capacitifs, inductifs, les forces électromotrices ainsi que les impédances de diffusion. On note que le choix effectué de ces paramètres fixe le degré de complexité du modèle développé.

Principalement, les CEEs tentent d'intégrer tous les phénomènes statiques (comportement ohmique) et dynamiques (transfert de charge et capacité double couche) se déroulant au sein d'une batterie. De plus, ces modèles deviennent complexes lorsqu'ils intègrent les non linéarités et les dépendances des facteurs qui agissent directement sur le comportement d'une batterie tels que le SOC, la température, le courant et le vieillissement [53].

Dans la littérature, plusieurs CEEs décrivant le comportement des batteries lithium-ion ont été discutés. En effet, selon la spécificité de l'application et en particulier selon la précision souhaitée, ces modèles peuvent s'appuyer sur des simplifications comme la prise en compte

ou pas d'une non-linéarité liée à un phénomène particulier. De plus, dans certains cas, le gain en temps et en ressources de calcul est plus important que la précision [54].

Liaw et al. [55] ont présenté un modèle simple pour simuler la charge et la décharge des batteries lithium-ion. Ce modèle est constitué d'une résistance décrivant les pertes ohmiques en série avec une branche RC parallèle modélisant la partie non linéaire faradique. Ce modèle, bien qu'il soit simple, atteint toutefois très rapidement ses limites.

Andre et al. [56] ont développé deux CEEs pour modéliser une batterie typée puissance, de capacité 6.5 Ah. Le premier modèle contient trois branches RC, par contre le deuxième utilise des éléments plus complexes comme l'impédance de Warburg et l'élément à phase constante CPE (Constant Phase Element en anglais). Les auteurs confirment que le premier modèle était incapable de représenter correctement les mesures d'une EIS même en optimisant les paramètres du modèle. Par contre, le deuxième s'est révélé plus représentatif pour le comportement de la batterie.

Par ailleurs, en électrochimie, les comportements capacitifs sont souvent modélisés par des éléments à phase constante de symbole Q (ou q) et dont l'impédance, qui dépend de deux paramètres Q et α , est donnée par :

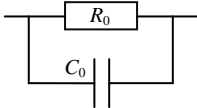
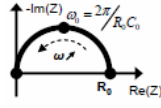
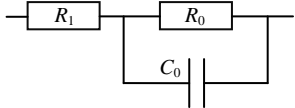
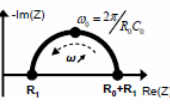
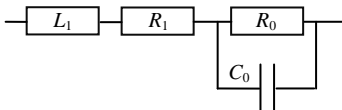
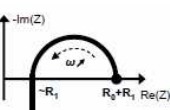
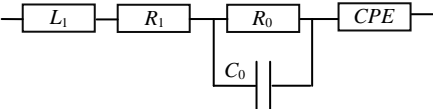
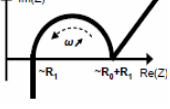
$$Z_{CPE}(p) = \frac{1}{Qp^\alpha} \quad (1)$$

avec $0 < \alpha \leq 1$.

En particulier, si α vaut 1, on retrouve l'impédance d'une capacité pure.

Le tableau 2.1 montre les principaux dipôles utilisés dans la modélisation des batteries.

Tableau 2.1. Eléments d'impédance utilisés dans les modèles à base de CEE.

Dipôle	Impédance	Spectre d'impédance	Remarque
	$\frac{R_0}{1 + jR_0C_0\omega}$		Modélisation de la capacité double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge.
	$R_1 + \frac{R_0}{1 + jR_0C_0\omega}$		L'ajout d'une résistance purement ohmique R_1 décale le spectre vers la droite.
	$jL_1\omega + R_1 + \frac{R_0}{1 + jR_0C_0\omega}$		L'inductance modélise le comportement à hautes fréquences.
	$jL_1\omega + R_1 + \frac{R_0}{1 + jR_0C_0\omega} + \frac{1}{Qp^\alpha}$		Le CPE est utilisé pour fitter correctement le spectre en basses fréquences et pour tenir compte de la diffusion.

Dans la suite de nos travaux, nous avons sélectionné le modèle décrit par la figure 2.1 avec une éventuelle adaptation selon la technologie lithium considérée. Cette adaptation consiste à

rajouter une deuxième boucle R//CPE pour représenter convenablement le comportement en moyenne fréquence.

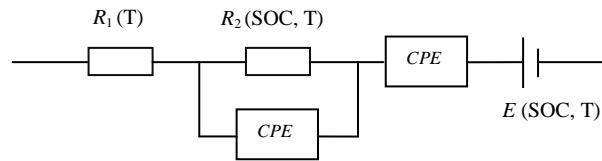


Figure 2.1. Circuit électrique équivalent d'une batterie lithium-ion.

2.4. Application à la modélisation du vieillissement en cyclage actif

La modélisation à base de CEE utilisant des données de caractérisation riches en information sur le vieillissement des cellules lithium et balayant tout le plan d'expérience reste un moyen efficace pour leur diagnostic. En effet, le suivi des paramètres du modèle en fonction du nombre de cycles ou en fonction du nombre de jours de vieillissement permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation [57].

Dans cette partie, on s'intéresse à la mise en œuvre de l'approche de modélisation par CEE pour étudier le vieillissement en cyclage actif des batteries lithium-ion. Cette méthodologie a été développée notamment dans le cadre du projet Simstock. Dans un premier temps, une description des tests de vieillissement est réalisée et les premiers résultats de caractérisation en mode temporel sont présentés. Dans un deuxième temps, une étude fréquentielle basée sur l'EIS est détaillée sur la base des résultats de caractérisation et de modélisation.

2.4.1. Tests de vieillissement accéléré

Des tests de vieillissement accéléré ont été conçus dans le but de réduire la durée totale des essais tout en gardant, en même temps, un lien avec les applications pratiques des batteries et en respectant leur zone de fonctionnement utile et sûre d'un point de vue thermique et électrique. En effet, les tests accélérés sont considérés comme un moyen performant pour étudier le vieillissement [58].

En outre, dans le cadre du projet Simstock, plusieurs technologies de batterie lithium-ion ont été testées. Cependant, dans cette partie, on ne s'intéressera qu'aux résultats de la technologie VL6P (7Ah) de chez SAFT. La figure 2.2 montre le module testé, qui est formé de trois cellules connectées en série, dans son environnement de test.

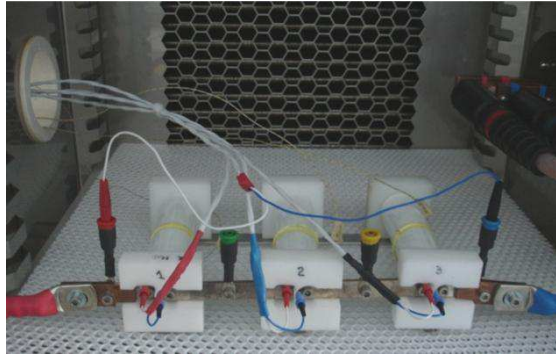


Figure 2.2. Module de batterie VL6P constitué de trois cellules 7 Ah.

Le profil de cyclage est composé d'une succession de plusieurs macrocycles constitués de plusieurs microcycles avec des pulses de charge et de décharge et des phases de pause. Durant le cyclage, les microcycles sont répétés de façon à ce que les macrocycles respectifs gardent la batterie dans une fenêtre de SOC donnée.

Par ailleurs, selon la littérature, les facteurs les plus influant sur la santé de la batterie en cyclage actif sont : la fenêtre de variation de l'état de charge ΔSOC , la quantité de charge échangée CT , l'amplitude du courant I et la température T [59][60][61][62]. La figure 2.3 et la figure 2.4 montrent le profil d'excitation en courant et la réponse en tension.

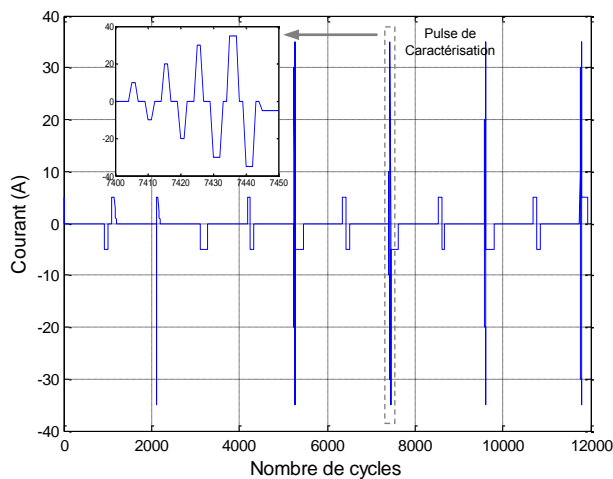


Figure 2.3. Profil de cyclage en courant.

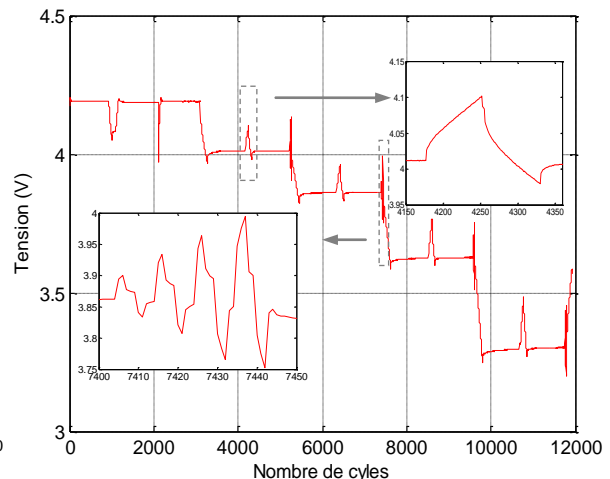


Figure 2.4. Réponse en tension.

Tout au long des tests de cyclage actif, des caractérisations périodiques, en mode temporel et fréquentiel, sont programmées chaque 6 semaines afin d'évaluer l'état de santé des batteries.

2.4.2. Caractérisation périodique

2.4.2.1. Caractérisation temporelle

Les tests de caractérisation temporelle consistent à mesurer la capacité déchargée de la batterie à 1C et la résistance interne de la batterie à différents états de charge et pour différents niveaux de courant (1C, 3C, 5C et 7C). La figure 2.5 et la figure 2.6 montrent l'évolution de

la capacité en fonction du nombre de cycles ainsi que celle de la résistance interne à SOC 80% pour les pulses de 1C et 7C dans le cas d'une batterie vieillie à 45°C.

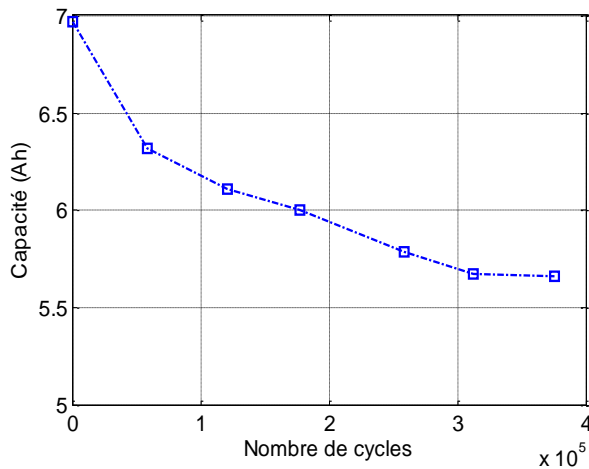


Figure 2.5. Evolution de la capacité avec le vieillissement.

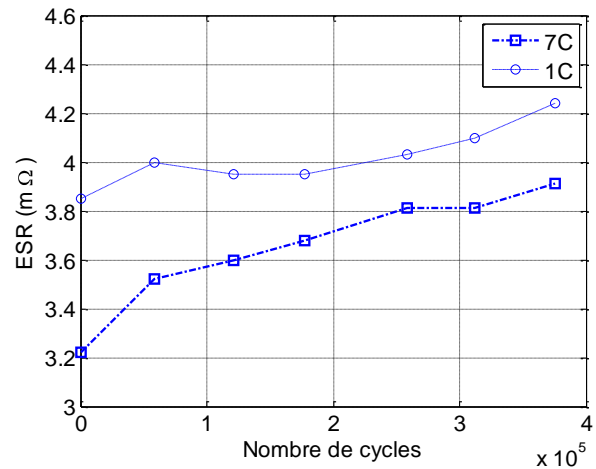


Figure 2.6. Evolution de la résistance à SOC 80% pour les pulses de 1C et 7C.

On remarque qu'après 376000 cycles, la batterie perd 18.7% de sa capacité. Cette perte est directement liée à des dégradations au niveau de la cathode, de l'anode et de l'électrolyte [57]. Plusieurs analyses électrochimiques ont confirmé le rôle de la croissance de la couche SEI dans cette dégradation. Selon ces analyses, cette augmentation est due à la consommation continue et irréversible du lithium et est considérée comme source de réduction de la capacité surtout au niveau de l'électrode négative [61].

Pour la résistance, on note que celle-ci est plus importante à 1C qu'à 7C. Par contre, son augmentation liée au vieillissement est de 21.4% à 7C comparée à 10.1% à 1C après le même nombre de cycles. En effet, d'un point de vue électrochimique, la résistance interne augmente suite à une décomposition de l'électrolyte qui se traduit par une baisse de la conductivité et par conséquent une augmentation de la résistance [63].

Les caractérisations temporelles ont permis, dans un premier temps, de quantifier l'impact des paramètres influant le vieillissement. Ce type de caractérisation est aussi très utile pour des comparaisons entre technologies.

Cependant, afin d'aller plus loin dans la compréhension des modes de vieillissement et/ou établir des lois de vieillissement intégrées dans des modèles de simulation, d'autres techniques de caractérisation peuvent être utilisées dont la spectroscopie d'impédance qui fait l'objet de la partie suivante.

2.4.2.2. Caractérisation fréquentielle : EIS

Les tests d'EIS sont conduits en mode galvano-statique à 25°C dans une gamme large de fréquences [10mHz ; 10kHz] à différents SOC et différents états de santé.

Les figure 2.7 et figure 2.8 présentent les courbes d'impédance issues de ces tests dans le plan de Nyquist.

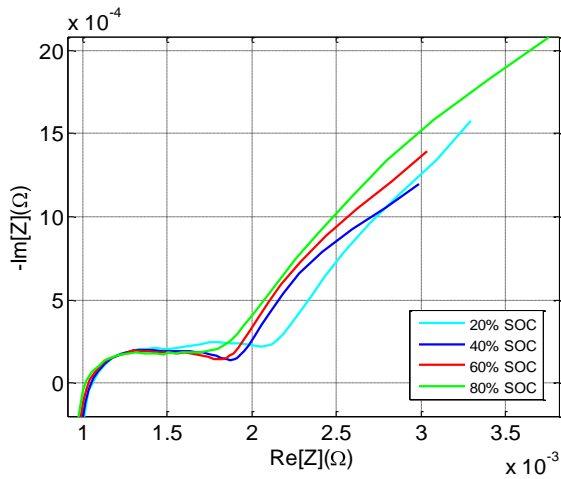


Figure 2.7. Impédance dans le plan de Nyquist d'une batterie à 25°C et différents SOC à un SOH donné.

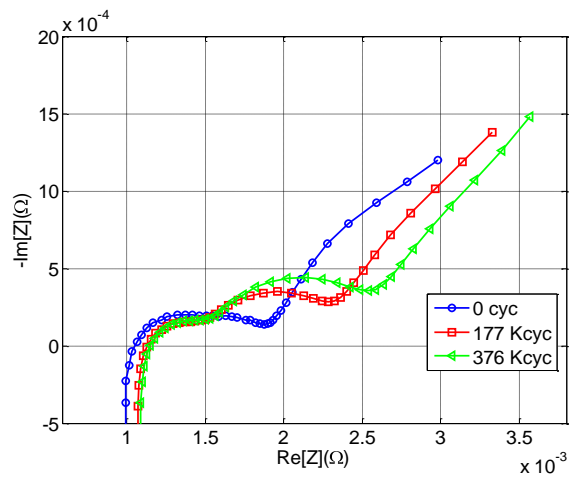


Figure 2.8. Impédance dans le plan de Nyquist d'une batterie à 25°C et SOC 40% pour différents états de santé.

L'influence de l'état de charge sur l'impédance est observée surtout dans la gamme des moyennes et faibles fréquences qui correspondent à des réactions électrochimiques présentant une cinétique lente comme le transfert et la migration de charge et la diffusion.

Les résultats de la figure 2.8 mettent en évidence l'apparition d'un deuxième demi-cercle dans la gamme des moyennes fréquences dont la largeur augmente avec le vieillissement. Cependant, la partie ohmique de l'impédance correspondant à l'intersection avec l'axe des imaginaires nuls et la pente de la partie basse fréquence qui est associée au phénomène de diffusion varient très peu.

2.4.3. Modélisation fréquentielle de la batterie

2.4.3.1. Description du modèle

Basé sur les circuits électriques équivalents, le modèle de la batterie déjà présenté dans la première section est utilisé pour simuler le comportement de la batterie et pour tenter de dégager des informations sur les mécanismes de dégradations des performances à partir de l'évolution de l'impédance. Ce modèle est illustré sur la figure 2.9.

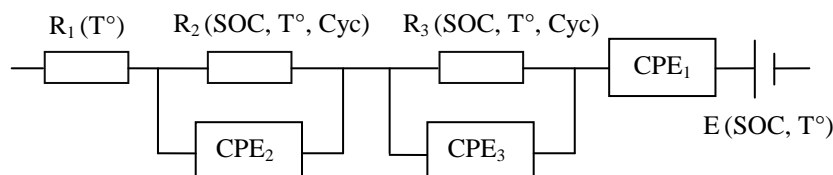


Figure 2.9. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie.

Ce modèle est formé de :

- une source de tension continue qui représente la tension à vide de la batterie en mode statique (absence de sollicitation) [55].
- une résistance ohmique R_1 représentant la résistance des collecteurs de courant, des interconnexions et de l'électrolyte [64].
- deux boucles formées d'une mise en parallèle d'une résistance et d'un élément à phase constante (CPE) représentant le comportement dynamique lié aux surtensions en charge ou en décharge engendrées par les transferts de charge, la capacité de double couche (R_2, CPE_2) et l'interface SEI (R_3, CPE_3) prépondérante dans la gamme des moyennes fréquences [54][65].
- un élément à phase constante CPE_1 qui permet d'intégrer la diffusion dans le domaine des basses fréquences.

2.4.3.2. Identification des paramètres

L'identification des paramètres de ce modèle est basée sur les données des EIS. Par ailleurs, en utilisant les données des EIS et la forme du modèle, un algorithme d'optimisation se charge d'identifier correctement les paramètres. La figure 2.10 illustre la comparaison entre l'impédance mesurée à SOC 40% et 25°C après 376000 cycles et celle simulée par le modèle.

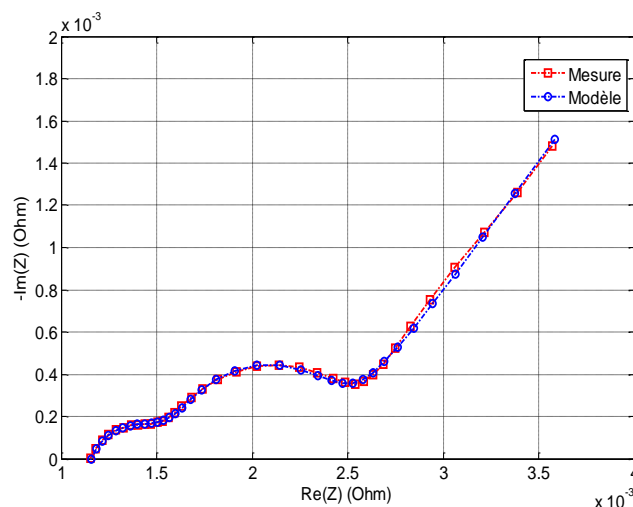


Figure 2.10. Comparaison entre l'impédance mesurée et simulée pour SOC 40% après 376k cycles.

Le résultat montre un bon accord entre mesure et simulation (erreur relative très faible).

2.4.4. Discussion

Afin d'investiguer le vieillissement des batteries, le modèle développé a été utilisé pour faire des identifications à différents états de santé de la batterie. Un jeu de paramètres est obtenu pour différentes valeurs de SOC, de la température et du nombre de cycles. Les premiers résultats mettent en évidence un impact significatif du vieillissement en cyclage actif sur les paramètres R_2 et R_3 comme illustré sur les figure 2.11 et figure 2.12.

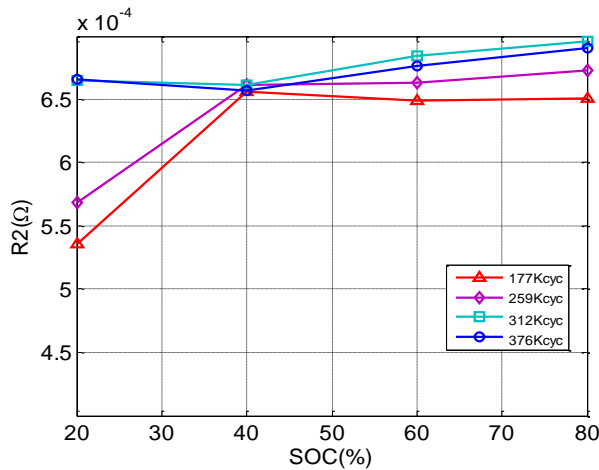


Figure 2.11. Evolution du paramètre R_2 avec le SOC et le vieillissement.

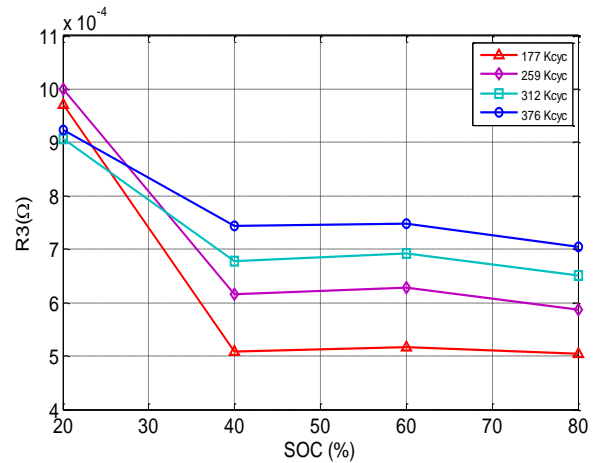


Figure 2.12. Evolution du paramètre R_3 avec le SOC et le nombre de cycles.

Le principe des batteries lithium-ion est basé sur le transport bidirectionnel des ions lithium entre les deux électrodes. En théorie, ce phénomène n'est pas affecté par le vieillissement. Cependant, en pratique, les conditions d'utilisation et le cyclage affecte les performances de la batterie.

Les résultats de modélisation ont montré une augmentation importante de l'impédance au cours du vieillissement. Cette augmentation de l'impédance est liée en premier lieu à la décomposition de l'électrolyte. Par ailleurs, en se basant sur les résistances identifiées, on note une augmentation plus importante de la résistance R_3 surtout dans la gamme de SOC [40%, 80%]. En conséquence, la modification des caractéristiques physico-chimiques de la couche SEI (épaisseur et conductivité) durant le cyclage est identifiée comme cause majeure de l'augmentation de l'impédance de la batterie [65]. La croissance continue de cette couche correspond donc au mécanisme de vieillissement prépondérant.

2.5. Estimations des états de la batterie

L'objectif des recherches sur les systèmes de gestion batterie (Battery Management System, BMS) est d'acquérir des connaissances sur le comportement dynamique des batteries, sur les modes de dégradation et également de développer des algorithmes fiables et robustes d'estimation de l'état de charge et de l'état de santé [66].

En effet, une prédiction précise de la durée de vie de la batterie est très intéressante compte tenu de son prix. D'autre part, la possibilité de prédire cette durée de vie permet aux constructeurs de prolonger leurs garanties et aux utilisateurs d'empêcher les défaillances du système [67][68].

Dans la littérature, plusieurs travaux se consacrent à l'étude du vieillissement des batteries lithium-ion. Ces travaux peuvent être classés selon la technique mise en œuvre. A titre d'exemple, on trouve des études basées sur des identifications fréquentielles à partir de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique qui utilisent les circuits électriques équivalents. Cette technique a montré son efficacité dans l'identification de causes de

dégradation des performances [69][70]. En utilisant cette technique et grâce au mode fréquentiel, les réactions électrochimiques (transfert de charge, interface solide/électrolyte, diffusion,...) peuvent être découplées. En revanche, elle reste peu compatible avec des systèmes embarqués.

D'autres travaux portent sur des techniques plus avancées, basées sur des concepts d'intelligence artificielle, comme les réseaux de neurones, la logique floue et les algorithmes génétiques qui offrent certains avantages pour traiter des systèmes complexes [71][72]. Les limitations de ces techniques sont la lourdeur de la phase d'apprentissage et sa spécificité, le problème de mise à jour des paramètres et l'exigence de moyens de calcul performants.

Il existe également des travaux basés sur une exploitation des caractérisations en mode temporel c'est-à-dire sur le suivi de l'évolution de la capacité et la résistance interne au cours du vieillissement [73][74][75]. Ces techniques s'appuient essentiellement sur des bases de données expérimentales riches, généralement issues d'essais de vieillissement accélérés et qui permettent de développer, par interpolation, des lois de variation des performances des batteries pour différentes conditions d'usage.

Récemment, d'autres techniques ont été développées pour estimer les états de la batterie et plus particulièrement son état de santé. Ces méthodes sont destinées à des applications temps-réel embarquées et utilisent la variation des paramètres dynamiques d'un modèle de batterie pour estimer en ligne les performances. Ainsi, selon les conditions de test, ces méthodes adaptent les paramètres du modèle grâce à une optimisation de variables d'états basée sur des algorithmes de type moindres carrés récursif ou filtres de Kalman. Ces paramètres permettent de quantifier les performances de la batterie et d'en déduire son état de santé [76][77].

2.6. Estimation de l'état de santé d'une batterie lithium-ion à partir d'un estimateur neuronal d'état de charge

Dans cette section, on s'intéresse au développement d'un processus d'évaluation de l'état de santé d'une batterie lithium-ion. L'objectif est d'aboutir à une quantification de l'état de santé en ligne en se basant sur un modèle dynamique de batterie renseigné par un estimateur neuronal d'état de charge.

Dans une première partie, une base de données expérimentale riche est constituée à partir de résultats de cyclage actif d'une batterie Kokam 100Ah utilisée dans des véhicules électriques. Cette base de données a servi par la suite à élaborer un prédicteur d'état de charge basé sur des réseaux de neurones récurrents. En tenant compte des conditions environnementales dans lesquelles la batterie est utilisée, le prédicteur neuronal fournit une estimation de l'état de charge à partir de valeurs antérieures.

D'autre part, ce prédicteur doit permettre de s'affranchir des inconvénients des méthodes classiques telles que le comptage des ampèreheures et la méthode d'OCV. Ces méthodes présentent un cumul d'erreur d'estimation très important et une forte dépendance au SOC initial [78].

Dans un deuxième temps, les estimations de l'état de charge serviront à alimenter un modèle adaptatif représentant le comportement dynamique de la batterie avec des paramètres variables au cours du temps et qui tient compte de l'état de charge. L'identification des paramètres de ce modèle est basée sur l'élimination de l'erreur d'estimation de l'état de charge et du bruit de mesure de la tension. Pour ce faire, l'algorithme des moindres carrés récursif (RLS) est utilisé avec un facteur d'oubli variable.

Finalement, les paramètres identifiés et plus particulièrement la résistance interne indiquera en ligne l'état de santé de la batterie.

Une batterie Kokam de type NMC, Oxyde de Nickel Manganèse Cobalt, de tension nominale 4.2V et de capacité 100Ah est utilisée pour les essais.

2.6.1. Expérimentations

Les essais sont réalisés sur un banc de charge/décharge Digatron. Ce banc est équipé d'un logiciel de contrôle (BTS 600) capable de simuler des cycles de conduite réels et possède un calibre en courant de 400A permanent et $\pm 1000A$ crête. Durant les tests, les mesures de tension, de courant et de température sont assurées par le BTS 600. En plus de ces mesures, le logiciel fournit la valeur des ampèreheures (Ah) cumulés. La batterie est placée dans une enceinte climatique et est instrumentée en température à l'aide d'un thermocouple placé à sa surface. La température de 30°C a été retenue pour ces essais.

Le profil de cyclage est composé d'une succession de phases de pause, charge et décharge à différents niveaux de courant afin de simuler l'usage d'un véhicule électrique qui comporte des phases d'accélération, de roulage, de freinage et d'arrêt.

Le profil utilisé est une adaptation du cycle de conduite européen ECE 15, défini sur la base de conditions de conduite dans des villes européennes (e.g. Paris et Rome) [79]. En effet, le cycle ECE 15 simule un trajet urbain de 1.013 Km avec une vitesse moyenne de 18.7 Km/h. Il est caractérisé par une vitesse faible (max. 50Km/h), une faible charge pour le moteur et donc une faible émission de gaz et une durée de 195 secondes [80].

Les tests débutent par une charge complète selon le mode standard CC-CV (constant current–constant voltage). Pour cela, la batterie est chargée avec un courant de 100A (1C) jusqu'à la tension maximale de 4.2 V. Ensuite, la tension est maintenue constante à cette valeur jusqu'à ce que le courant atteigne le seuil de 5A, équivalent à C/20. Il faut noter que durant un cycle ECE 15, la batterie est déchargée de 450mAh. Par conséquent, ce cycle sera répété 145 fois afin de décharger suffisamment la batterie et atteindre environ 30% de SOC.

Les figure 2.13, figure 2.14 et figure 2.15 représentent les résultats expérimentaux, respectivement courant, tension et état de charge.

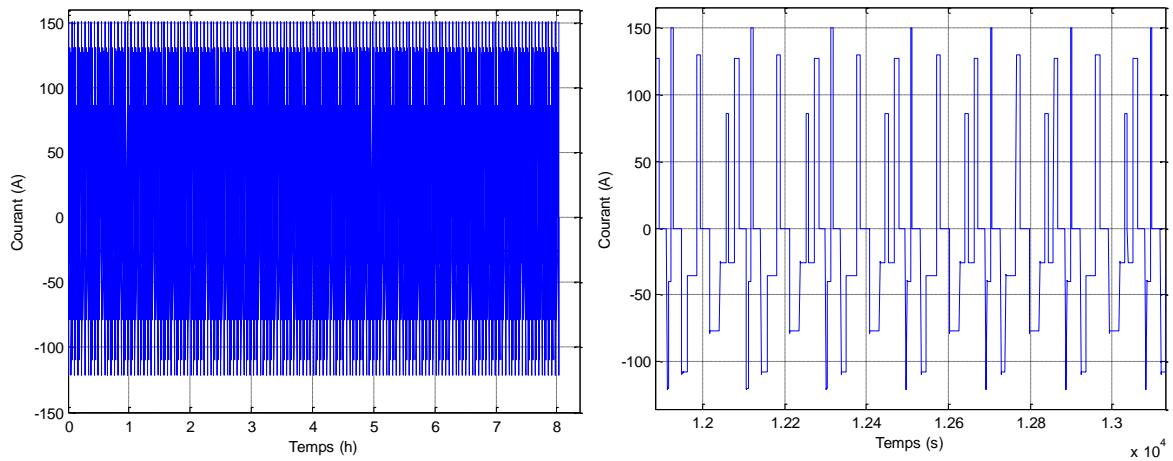


Figure 2.13. Profil de cyclage en courant (zoom à droite).

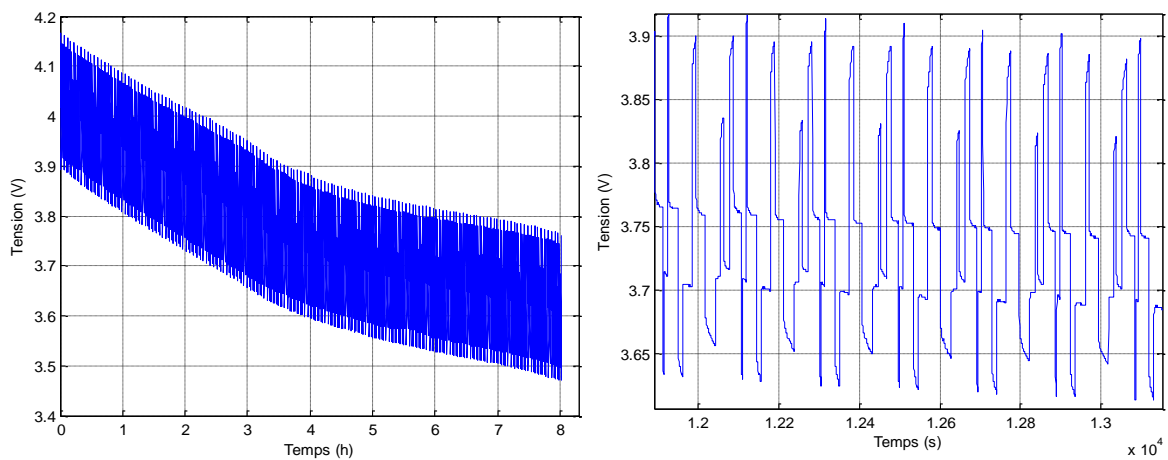


Figure 2.14. Réponse en tension de la batterie (zoom à droite).

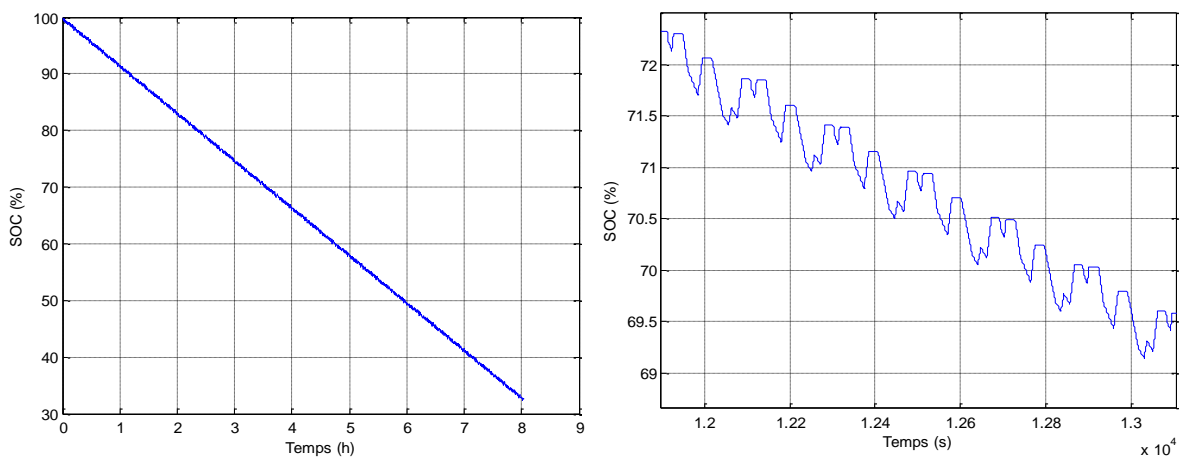


Figure 2.15. Evolution de l'état de charge (zoom à droite).

Ces résultats constituent la base de données utilisée pour le développement du prédicteur de l'état de charge et le test de processus d'évaluation de l'état de santé qui sont décrits dans les sections suivantes.

2.6.2. Estimation neuronale de l'état de charge

L'estimation de l'état de charge est l'une des tâches les plus importantes dans un système de gestion batterie. Par analogie, avec un réservoir de carburant pour un véhicule à moteur thermique, l'état de charge de la batterie peut être vu comme une quantité thermodynamique liée à la quantité d'énergie restante. Il est donné par l'expression suivante :

$$SOC(t) = SOC(0) - \int_0^t \frac{\eta \cdot I(t)}{C_n} dt \quad (2)$$

avec $SOC(t)$ l'état de charge à l'instant t , $I(t)$ le courant instantané (choisi positif en décharge et négatif en charge), C_n la capacité nominale de la batterie, $SOC(0)$ l'état de charge initial et η le rendement faradique de la batterie ($\eta = 1$ en décharge et $\eta \leq 1$ en cas de charge) [81].

Les méthodes d'estimation de l'état de charge des batteries lithium-ion sont relativement bien détaillées dans [82][83]. Le tableau 2.2 rappelle les avantages et inconvénients des principales méthodes utilisées pour estimer l'état de charge des batteries lithium-ion.

Tableau 2.2. Méthodes d'estimation de l'état de charge, avantages et inconvénients [84].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Intégration des Ampères-heures	<ul style="list-style-type: none"> • Simple • Précise si le SOC initial est connu 	<ul style="list-style-type: none"> • Dépend du SOC initial, • Cumul de la dérive de la mesure du courant
OCV	<ul style="list-style-type: none"> • Implémentation facile 	<ul style="list-style-type: none"> • Pour les batteries de type LFP, elle n'est pas valide en dehors d'une certaine plage de SOC • Sensible au bruit de mesure
Logique floue	<ul style="list-style-type: none"> • Basée sur des règles heuristiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Peu précise
Réseau de neurones	<ul style="list-style-type: none"> • Applicable à tous types de batterie • Facile 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un apprentissage lourd
Filtrage de Kalman	<ul style="list-style-type: none"> • Précise et dynamique • Insensible au bruit et au SOC initial 	<ul style="list-style-type: none"> • Compliquée • Beaucoup de traitement (coût en temps et ressources)

En outre, récemment plusieurs travaux de recherches ont porté sur des méthodes avancées d'estimation de SOC parmi lesquelles on peut citer le filtrage de Kalman dans ses versions étendues (EKF, DEKF extended Kalman filter et dual extended Kalman filter). Développé pour des estimations d'états pour des systèmes non-linéaires, l'avantage de cette technique réside dans le fait que les équations d'état sont linéarisées autour de chaque point de fonctionnement [85][86]. Par contre, sa précision dépend fortement des valeurs prédéterminées des paramètres du modèle qui varient beaucoup en fonction des caractéristiques électrochimiques. Dans ce cas, une répétition de la mesure des valeurs des paramètres peut réduire l'erreur d'estimation mais celle-ci reste une solution très coûteuse en termes de puissance de calcul et se révèle parfois inefficace.

Quelle que soit la méthode mise en œuvre, le défi reste donc souvent le même ; comment à partir de mesures directes de tension, courant et température peut-on déterminer l'état de charge d'une batterie ?

Par ailleurs, les réseaux de neurones artificiels (RNA) occupent une place de plus en plus importante dans le domaine de l'électronique de puissance [87]. Cette technique est employée en vue de surmonter la complexité du processus étudié et trouver des solutions pour s'affranchir des limitations inhérentes aux techniques traditionnelles [88][89].

En effet, il est extrêmement délicat d'intégrer toutes les dépendances et les incertitudes concernant la détermination de l'état de charge et l'état de santé des batteries lithium-ion [90]. Cependant, les RNA présentent une alternative particulièrement intéressante pour comprendre et prévoir leurs comportements [91].

2.6.2.1. Simulations

Les réseaux de neurones récurrents forment une classe spéciale des réseaux de neurones ayant la possibilité de générer des réponses en se basant sur non seulement des données d'entrée mais également sur le retour des sorties du réseau. Leur utilisation est justifiée par leur capacité à résoudre des problèmes complexes et leur structure de traitement assez riche [92]. La figure 2.16 montre un exemple d'un réseau de neurones récurrent. Il s'agit du réseau NARX (Nonlinear AutoRegressive model with eXogenous input) [93] utilisé dans ce travail. En fait, contrairement aux autres architectures récurrentes, l'architecture d'un modèle NARX présente une récurrence limitée reliant la sortie du réseau à sa couche d'entrée. Malgré cette limitation, cette architecture présente un modèle de calcul puissant. La figure 2.17 détaille l'architecture du prédicteur neuronal utilisé pour estimer l'état de charge de la batterie.

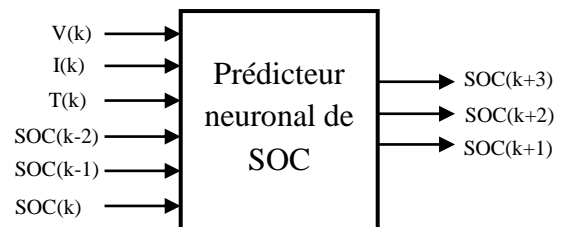
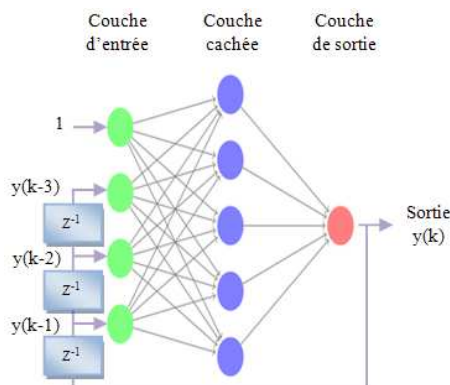


Figure 2.16. Réseau de neurones récurrent.

Figure 2.17. Structure du prédicteur neuronal.

En pratique, et contrairement aux autres réseaux récurrents, l'apprentissage d'un réseau de type NARX est simple et s'effectue au travers d'un algorithme de retro propagation du gradient. En plus, par rapport à un réseau de neurone classique, cette technique présente un modèle dynamique plus efficace surtout dans la résolution de problèmes de prédiction.

En analysant la structure de l'architecture NARX, nous remarquons qu'elle repose sur la l'interconnexion de n réseaux de neurones multicouches (n désigne l'horizon de prédiction). La figure 2.18 présente la décomposition du NARX en plusieurs réseaux multicouches dans le cas où $n=3$.

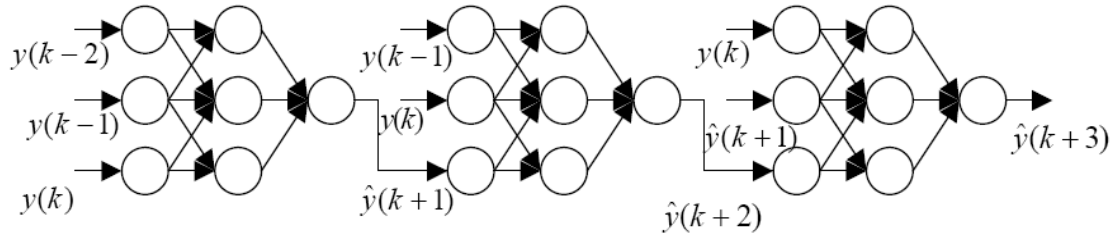


Figure 2.18. Structure décomposée du réseau de neurones récurrent (n=3).

➤ *Etape d'apprentissage*

Le critère à minimiser lors de la phase d'apprentissage est donné par l'expression suivante :

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [Y^e(k+i) - Y^r(k+i)]^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N A_i \quad (3)$$

Où $y^e(k+i)$ désigne la sortie prédite à l'instant discret $k+i$ et $y^r(k+i)$ désigne la mesure au même instant et N étant l'horizon de prédiction. La phase d'apprentissage est effectuée en se basant sur l'algorithme de retro-propagation du gradient de l'erreur au cours du temps. Cet algorithme fournit une façon de modifier les poids des connexions de toutes les couches du réseau NARX. L'algorithme de rétro propagation standard est appliqué sur le réseau NARX assimilé à une connexion en cascade de n réseaux de neurones multicouches.

L'adaptation des poids θ_{ij} est donnée par l'expression suivante :

$$\theta_{new} = \theta_{old} - \varepsilon \frac{\partial J}{\partial \theta} \quad (4)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial A_i}{\partial Y^e(k+i)} \frac{\partial Y^e(k+i)}{\partial \theta} \quad (5)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta} = \sum_{i=1}^N [Y^e(k+i) - Y^r(k+i)] \left[\sum_{j=1}^n \frac{\partial Y^e(k+i)}{\partial Y^e(k+i-j)} \frac{\partial Y^e(k+i-j)}{\partial \theta} + \frac{\partial Y^e(k+i)}{\partial \theta} \right] \quad (6)$$

Où N représente le nombre des entrées réinjectées dans le réseau.

La prédiction de l'état de charge à l'instant actuel tient compte des anciennes valeurs du SOC ($SOC(k-2)$, $SOC(k-1)$ et $SOC(k)$), de la température (T), de l'amplitude du courant (I) et de la tension batterie (V), ceci dans le but d'intégrer tous les facteurs influant la valeur du SOC.

La fonction d'activation utilisée est la fonction sigmoïde définie par :

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (7)$$

De ce fait, les données d'apprentissage doivent subir une étape de normalisation pour qu'elles appartiennent au domaine de variation de la fonction sigmoïde.

En outre, la convergence de l'algorithme de rétro-propagation dépend de plusieurs facteurs. Pour cela, et sur la base d'un compromis entre qualité de prédiction et temps de convergence, plusieurs essais d'apprentissage ont été réalisés pour déterminer la valeur du pas d'itération ε et le nombre des neurones de la couche cachée N_c . Les meilleurs résultats ont été obtenus pour $\varepsilon = 0.4$ et un nombre de neurones de la couche cachée égal à 7.

Une base de données complète, couvrant la gamme de variation de l'état de charge de la batterie et formée de couples (entrée, sortie) issus des expérimentations, a été utilisée pour les deux étapes, l'apprentissage et la validation du réseau.

La convergence de l'algorithme est testée après un certain nombre d'itérations. Par la suite nous arrêtons l'apprentissage et nous traçons les évolutions des valeurs mesurées et des valeurs prédites de l'état de charge. La figure 2.19 et la figure 2.20 montrent une comparaison entre ces deux valeurs ainsi que l'erreur relative résultante.

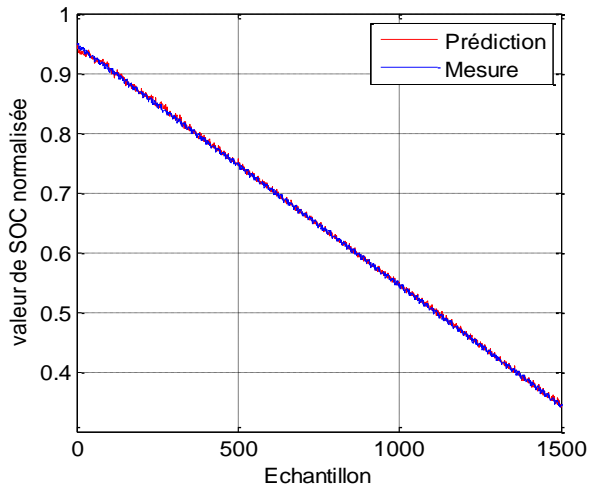


Figure 2.19. Comparaison entre valeurs estimées et prédites du SOC.

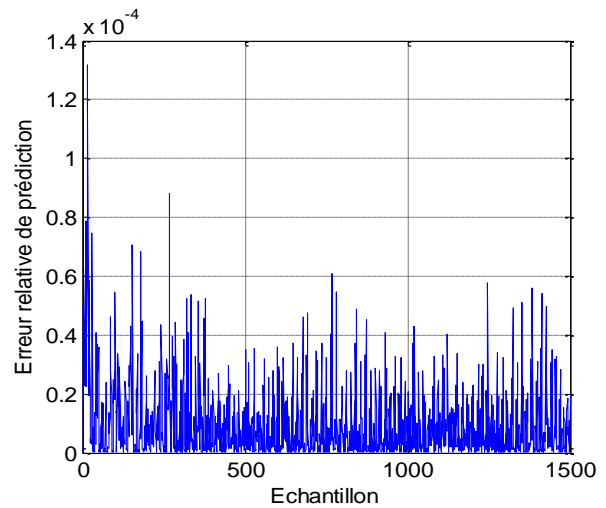


Figure 2.20. Erreur relative de prédiction

➤ *Etape de validation*

Pour la validation, la performance du prédicteur neuronal est testée en comparant sa réponse à des données qui n'ont pas servies pour l'apprentissage avec les mesures réelles équivalentes.

Cette comparaison a donné une erreur faible. Les figure 2.21 et figure 2.22 montrent les évolutions des états de charge prédites et celles mesurés pendant la validation ainsi que l'erreur de validation.

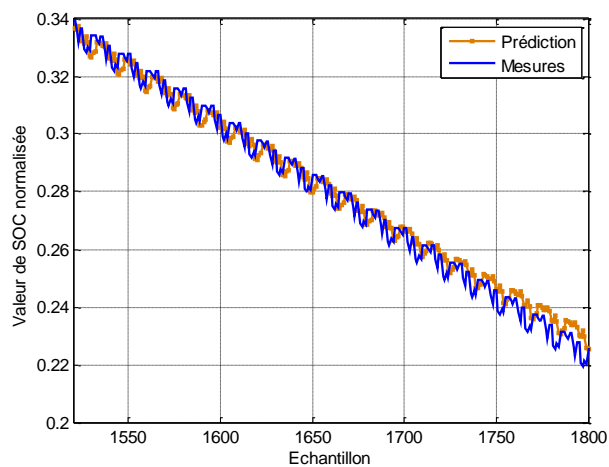


Figure 2.21. Comparaison entre valeur estimée et prédites du SOC.

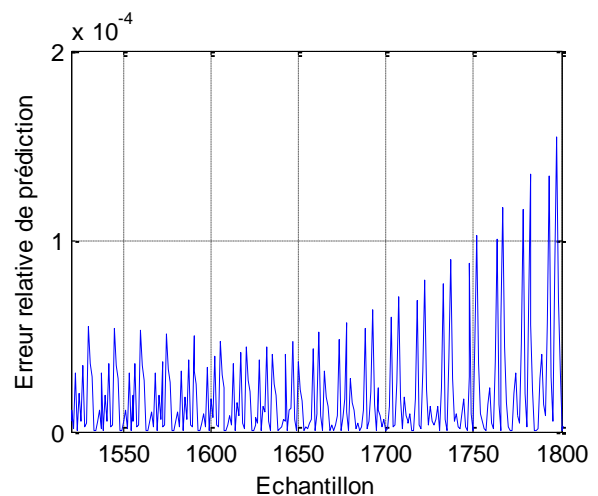


Figure 2.22. Erreur relative de prédiction.

Une estimation précise de l'état de charge permet au système de gestion batterie d'optimiser ses contrôles sans craintes de surcharge ou de décharge profonde. Par ailleurs, ce prédicteur neuronal peut être intégré dans un modèle de batterie pour prendre en compte la dépendance de certains paramètres à l'état de charge. La figure 2.23 représente les deux objectifs principaux du prédicteur neuronal d'état de charge.

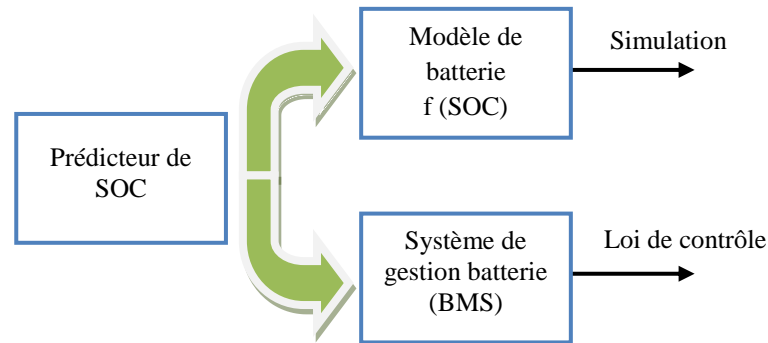


Figure 2.23. Utilité d'un prédicteur neuronal de l'état de charge.

2.6.2.2. Commentaires

Les paramètres du prédicteur neuronal doivent être soigneusement ajustés pour améliorer la qualité de la prédiction. A titre d'exemple, le nombre de neurones dans la couche d'entrée du réseau peut être augmenté afin d'intégrer tous les facteurs influant la sortie prédite. Également, une augmentation du nombre de neurones dans la couche cachée peut améliorer l'apprentissage du modèle neuronal. Néanmoins, selon l'application visée, un compromis doit être fait entre performance de prédiction et puissance de calcul [94]. Par exemple, dans les applications aérospatiales, la sécurité est plus importante que la précision. Dans ce cas, on peut tolérer une erreur importante de précision mais on n'admettra pas de défaillance.

En outre, pour plusieurs applications, le gain en temps de calcul peut aussi être plus important que la précision [95].

Le tableau 2.3 montre l'erreur globale de prédiction pour différents tests de simulation. Cette erreur est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$err = \frac{1}{2} \sum_1^n [y^e(k) - y^r(k)]^2 \quad (8)$$

avec n le nombre d'échantillons présenté au réseau, $y^r(k)$ la valeur mesurée du SOC à l'instant discret k et $y^e(k)$ la valeur prédite du SOC au même instant.

Tableau 2.3. Erreur de prédiction simulée pour différentes structures du prédicteur neuronal.

Structure du prédicteur neuronal	Vecteur d'entrée	Nb de neurones dans la couche cachée	Erreur de prédiction globale (Err)
RNN	Xe = [V, SOC]	Nc=4	0.0108
		Nc=5	0.0112
		Nc=6	0.0105
		Nc=7	0.0105
		Nc=8	0.0107
		Nc=9	0.0112
		Nc=10	0.0114
	Xe = [V, I, SOC]	Nc=7	0.0082
	Xe = [V, I, T, SOC]	Nc=7	0.0073

Les résultats de simulation ont confirmé l'influence des conditions opérationnelles dans la prédiction de l'état de charge de la batterie. En effet, le prédicteur donne un meilleur résultat quand le vecteur d'entrée renferme toutes ces conditions à savoir la tension, le courant, la température et le SOC.

Dans la suite, le prédicteur neuronal va être associé à un modèle dynamique de batterie utilisant des paramètres variables au cours du temps pour aboutir à un processus d'évaluation de l'état de santé de la batterie.

2.6.3. Modèle dynamique de la batterie

D'une part, l'obtention d'un modèle dynamique électrochimique de la batterie est compliquée, et d'autre part, le comportement de la batterie présente des dynamiques variables au cours des tests. Pour cette raison, on a choisi un modèle à paramètres variables et on a opté pour une estimation adaptative de ces paramètres qui évoluent au cours du temps [96]. La figure 2.24 illustre le processus de modélisation adaptative de la batterie.

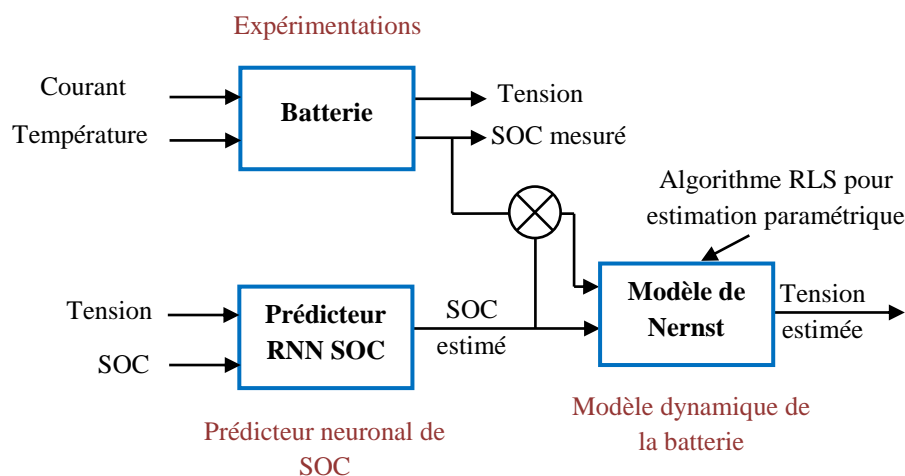


Figure 2.24. Processus adaptif de modélisation d'une batterie lithium-ion.

2.6.3.1. Le modèle

En se basant sur l'état de charge estimé fourni par le prédicteur neuronal, plusieurs estimations adaptatives de la tension batterie basées sur des modèles existants issus de la littérature ont été réalisées. L'objectif est de sélectionner la formulation de modèle la plus appropriée qui permet de lier directement la tension, l'état de charge et le courant.

Le travail présenté dans [82] détaille ses modèles :

- Modèle de Shepherd:
$$y(k) = y_0 - R i(k) - \frac{K_1}{(1-SOC(k))} \quad (9)$$

- Modèle de Unnewehr universal:
$$y(k) = y_0 - R i(k) - K_1 SOC(k) \quad (10)$$

- Modèle de Nernst:
$$y(k) = y_0 - R i(k) + K_2 \ln(SOC(k)) + K_3 \ln(1 - SOC(k)) \quad (11)$$

Des combinaisons de ces modèles ont permis d'obtenir des résultats plus précis [97][98] et correspondent aux expressions suivantes :

$$y(k) = K_0 + K_1 T(k) - R i(k) - K_2 SOC(k) - \frac{K_3}{(1-SOC(k))} + K_4 \ln(SOC(k)) + K_5 \ln(1 - SOC(k)) \quad (12)$$

$$y(k) = K_0 - R i(k) - \frac{K_1}{SOC(k)} - K_2 SOC(k) + K_3 \ln(SOC(k)) + K_4 \ln(1 - SOC(k)) \quad (13)$$

Par ailleurs, en utilisant l'algorithme RLS, on a simulé plusieurs modèles de batteries de différents ordres dans le but de sélectionner celui qui représente le mieux le comportement dynamique de la batterie. Certes, il y a une corrélation entre la tension, le courant qui l'excite et son état de charge. Cependant, les tests sur les batteries lithium-ion ont démontré que leur tension dépend également de leur historique d'utilisation (i.e. si la charge intervient juste après la décharge, combien de temps passe la batterie en pause, etc...). Pour cela, on a rajouté des valeurs pondérées de la tension aux instants antérieurs ($y(k-1)$) dans l'expression globale du modèle. Les résultats de simulation ont confirmé cette solution et ont permis d'obtenir des erreurs relatives d'estimation plus faibles en utilisant la forme suivante :

$$y(k) = K_0(k)y(k-1) - R(k)I(k-1) - \frac{K_1(k)}{SOC(k)} - K_2(k)SOC(k) + K_3(k) \ln(SOC(k)) + K_4(k) \ln(1 - SOC(k)) + e(k) \quad (14)$$

avec $y(k)$ et $I(k)$ représentant respectivement la tension et le courant de la batterie à l'instant discret (k), R sa résistance interne, $SOC(k)$ et $e(k)$ son état de charge et le bruit de mesure de la tension.

2.6.3.2. Algorithme d'estimation paramétrique

L'estimation des paramètres du modèle de la batterie est basée sur l'algorithme des moindres carrés récursif (RLS) avec facteur d'oubli ($\lambda(k)$). Les valeurs mesurées de la tension sont utilisées comme référence pour l'analyse des performances de l'estimateur. L'algorithme est défini par les relations suivantes:

$$\theta(k) = [K_0(k), -R(k), -K_1(k), -K_2(k), K_3(k), K_4(k)] \quad (15)$$

$$\psi(k) = \left[y(k-1), I(k-1), \frac{1}{SOC(k)}, SOC(k), \ln(SOC(k)), \ln(1 - SOC(k)) \right] \quad (16)$$

$$\lambda(k) = \lambda_0 \lambda(k-1) + \lambda_1 \lambda(1 - \lambda_0) \quad (17)$$

avec λ_0 la valeur minimale de $\lambda(k)$ et λ_1 sa valeur maximale.

$$\hat{\theta}(k) = \hat{\theta}(k-1) + P(k)\psi(k)\varepsilon(k) \quad (18)$$

$$P(k) = \frac{1}{\lambda(k)} \left[P(k-1) - \frac{P(k-1)\psi(k)\psi^T(k)P(k-1)}{\lambda(k) + \psi^T(k)P(k-1)\psi(k)} \right] \quad (19)$$

$$\varepsilon(k) = y(k) - \hat{\theta}(k-1)\psi(k) \quad (20)$$

avec $\hat{\theta}(k)$ le vecteur des paramètres estimés et $P(k)$ l'inverse de la matrice de corrélation.

Lors de la résolution de l'algorithme RLS, on vise à éliminer l'erreur relative d'estimation du SOC et le bruit de mesure de la tension, assimilé à un bruit blanc de valeur moyenne nulle.

2.6.3.3. Résultats de la modélisation

Plusieurs tests ont été faits pour déterminer un facteur d'oubli fixe qui donne les meilleurs résultats d'estimation. Finalement, celui-ci a été fixé à 0.986. Néanmoins, on note que l'utilisation d'un facteur d'oubli variable au cours du temps, tel que décrit par l'expression (17), a permis d'améliorer la qualité d'estimation. Les figure 2.25 et figure 2.26 montrent une comparaison entre tension estimée et mesurée ainsi que l'erreur relative de l'estimation.

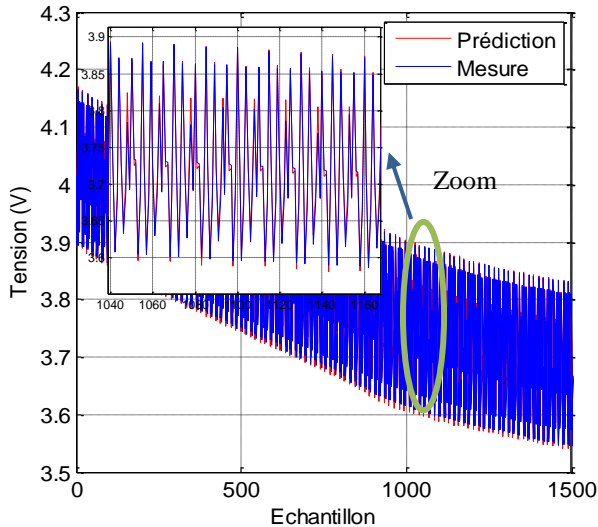


Figure 2.25. Comparaison entre la tension estimée et la tension mesurée.

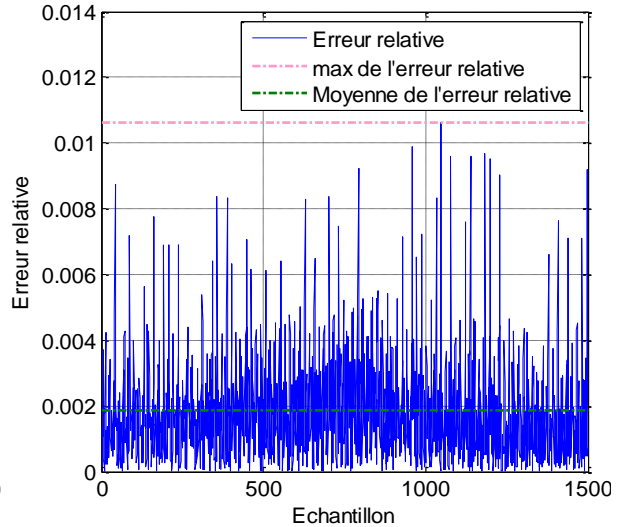


Figure 2.26. Erreur relative de modélisation.

Le modèle montre de bonnes performances. Par ailleurs, le maximum de l'erreur relative et sa moyenne sont de l'ordre de 1,03 % et 0,17 % respectivement.

En pratique, la tension peut être mesurée simplement. Ceci dit, l'objectif de cette modélisation est l'identification d'un paramètre qui reflète l'état de santé de la batterie comme la résistance interne par exemple. Ainsi, en suivant l'évolution des paramètres identifiés en ligne au cours du vieillissement et en fixant des critères de fin de vie de la batterie, on peut évaluer le temps de vie utile restant [99].

La figure 2.27 représente la valeur estimée de la résistance interne. On note que sa valeur reste comparable à celle fournie par la fiche constructeur (environ 1mΩ) avec une légère augmentation due au vieillissement de 5%. Cependant, pour ce qui concerne sa variation au cours du temps, elle est due principalement à l'évolution de la résistance avec le SOC, la température étant quasi constante au cours du test comme l'indique la figure 2.28 (+/-1%).

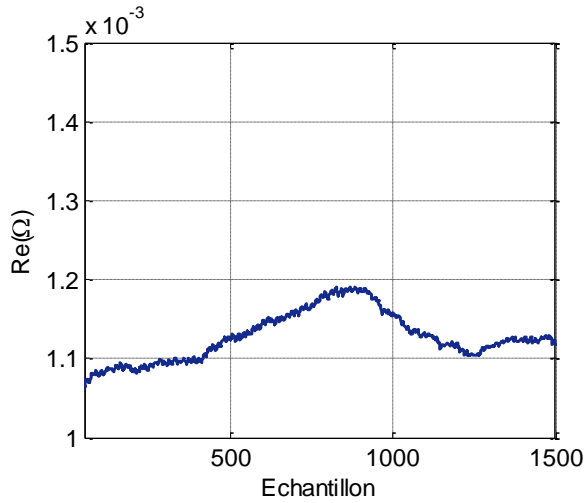


Figure 2.27. Résistance interne estimée Re .

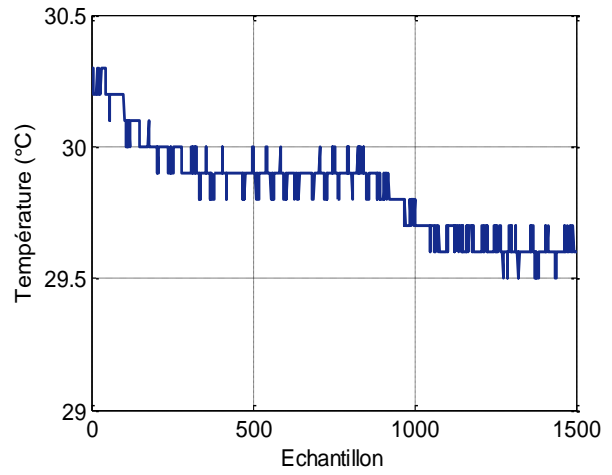


Figure 2.28. Température de la batterie au cours du test.

La figure 2.29 montre la variation des autres paramètres du modèle. Ces résultats confirment l'inconvénient de l'utilisation de paramètres fixes et la nécessité d'un processus adaptatif.

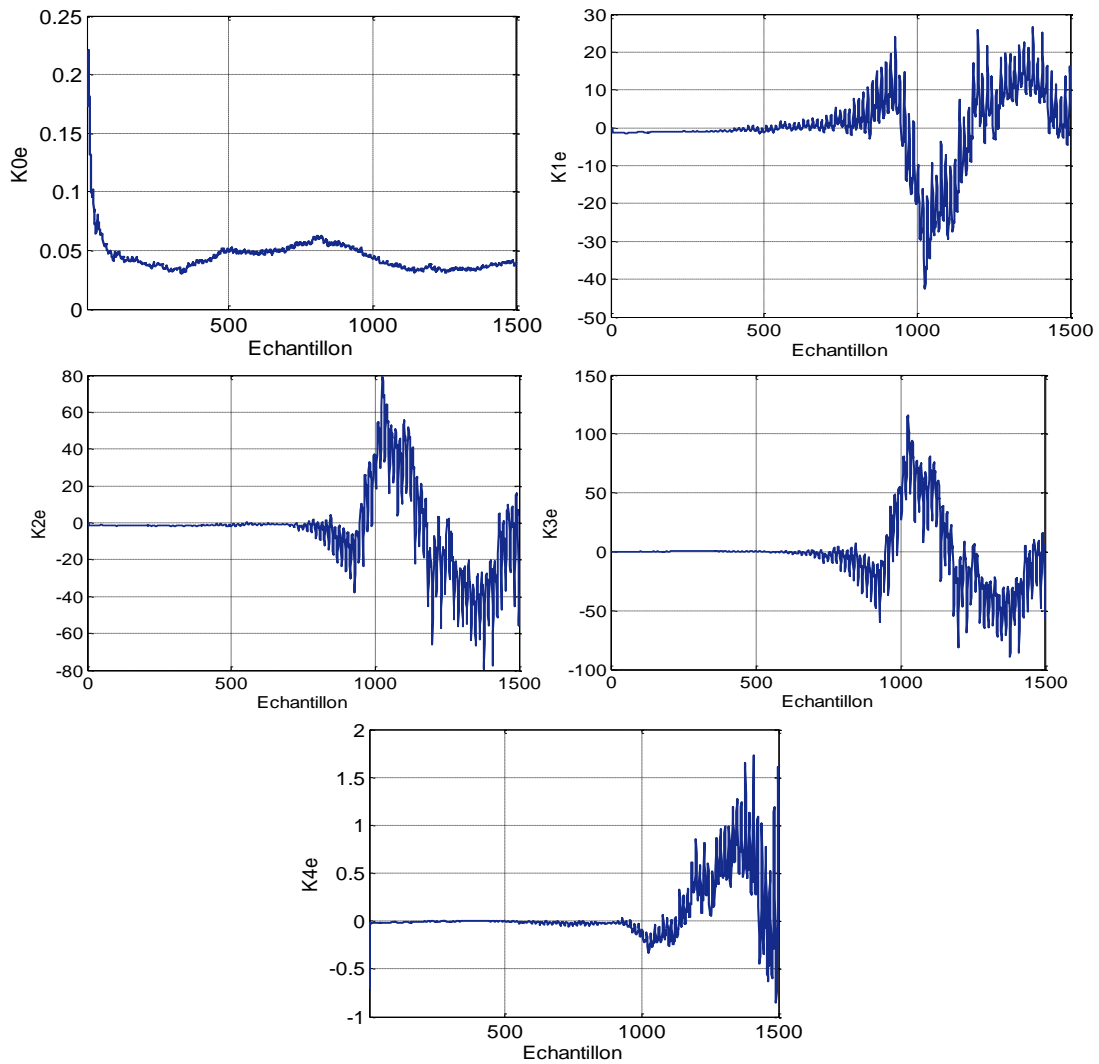


Figure 2.29. Paramètres k_0, k_1, k_2, k_3, k_4 estimés.

2.6.4. Détermination de l'état de santé de la batterie

Afin de tester le processus adaptatif d'évaluation de l'état de santé de la batterie illustré sur la figure 2.30, le modèle dynamique ainsi décrit a été utilisé pour simuler le comportement des batteries Kokam 12Ah testées dans le cadre du projet Simcal.

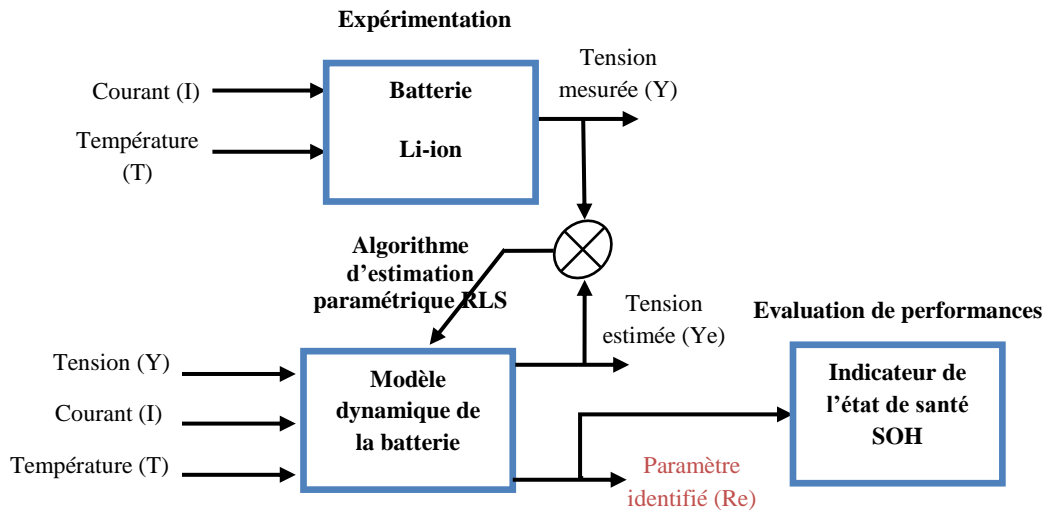


Figure 2.30. Processus de détermination de l'état de santé à partir du modèle dynamique.

Ici, on s'intéresse principalement à la résistance interne identifiée à différents états de charge et différents états de santé à partir des protocoles de caractérisation périodique. Un exemple de l'évolution de la tension de la batterie lors du troisième contrôle périodique est illustré sur la figure 2.31, après 119 jours de vieillissement.

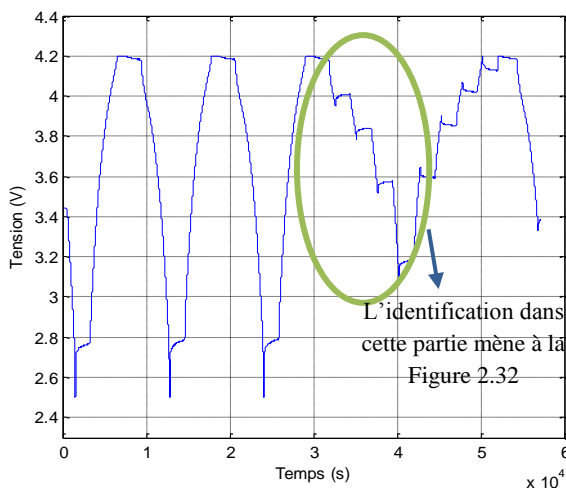


Figure 2.31. Evolution de la tension batterie pendant le protocole de caractérisation périodique.

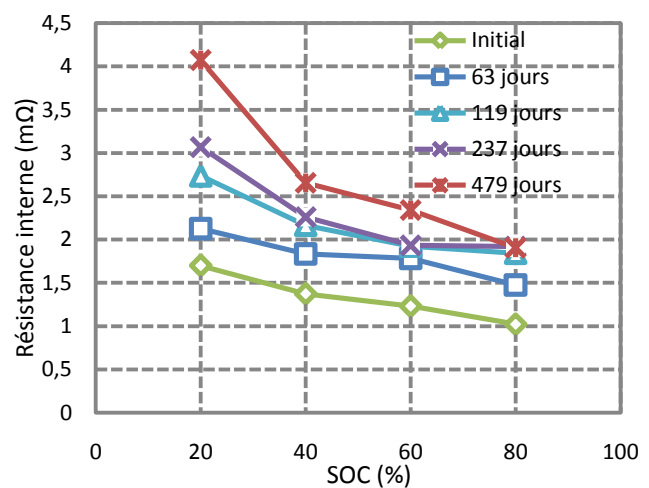


Figure 2.32. Résistance interne identifiée vs. vieillissement à différents SOC.

Une base de données formée de 5 caractérisations conduites sur des batteries stockées à 45°C et SOC 65% a servi à valider notre processus d'évaluation de l'état de santé. En effet, le modèle dynamique a permis de simuler correctement le comportement des batteries sur les 5 caractérisations. Finalement, la figure 2.32 montre le résultat issu de l'ensemble des identifications du paramètre R_e sur les pulses de décharge à différents état de charge.

Cette méthode a confirmé son intérêt puisque les résultats obtenus sont équivalents à ceux de la norme IEC. Par contre, l'avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'être implémentée en ligne et selon la période d'identification une information continue sur l'évolution de l'état de santé de la batterie peut être obtenue grâce à la détermination de la résistance interne.

D'autre part, comme on cherche à avoir un modèle simple et facilement implémentable dans un système de gestion batteries pour véhicules électriques, d'autres tests ont été établis dans le but de simplifier le modèle dynamique. Dans ce sens, un modèle simple de deuxième ordre a donné de bons résultats mais il a fallu adapter correctement les paramètres de l'algorithme d'estimation avec une mise à jour très fréquente pour effectuer une linéarisation autour des différents points de fonctionnement

2.7. Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre portent sur la modélisation et les estimations des états de la batterie, c'est à dire l'état de charge et l'état de santé.

Dans la première partie, ces travaux décrivent les avantages de la spectroscopie d'impédance électrochimique en tant qu'outil de quantification du vieillissement des batteries lithium-ion. L'approche a été validée grâce à des données de caractérisations périodiques issues du programme SIMSTOCK qui a porté sur l'étude du vieillissement en cyclage actif de batteries lithium-ion. Le résultat de cette validation a bien confirmé l'influence majeure de la croissance de la couche SEI sur le vieillissement des batteries.

Dans une deuxième partie, un estimateur d'état de charge utilisant les réseaux de neurones artificiels est mis en œuvre. Pour cela, un réseau dynamique récurrent de type NARX a été développé. La validation a été faite sur une batterie de forte capacité destinée à des applications véhicule électrique.

Enfin, nous avons proposé une méthode originale pour la détermination en ligne de l'état de santé d'une batterie lithium-ion utilisant un algorithme récursif d'estimation paramétrique. En se basant sur l'analyse de plusieurs modèles, cet algorithme permet d'identifier les paramètres d'un modèle dynamique de batterie en particulier sa résistance interne qui constitue un indicateur de son état de santé.

Chapitre 3

Etude du vieillissement calendaire des batteries Lithium-ion

3.1. Introduction

Les batteries lithium-ion constituent une technologie de choix pour l'alimentation des véhicules électriques et hybrides. Cependant, avec le vieillissement, elles présentent une dégradation de leurs performances, notamment de leur capacité. Par conséquent, l'estimation de l'état de santé de ces batteries, quantifié par la capacité actuelle rapportée soit à sa valeur affichée (« commerciale »), soit à sa valeur mesurée à l'état neuf, constitue une des tâches les plus importantes du système de gestion batterie présent dans tous les véhicules électriques et hybrides.

Pour une application donnée, la durée de vie des batteries est fixée par le constructeur et consiste en une limite pour laquelle la baisse de performance est considérée comme intolérable. Généralement, une perte de 20% de la capacité nominale et/ou une augmentation de 100% de la résistance interne fixent la fin de vie de la batterie ou son passage à une deuxième vie dans des applications moins exigeantes en puissance.

Au sein d'un véhicule électrique ou hybride, les batteries vieillissent au cours de son utilisation répétitive en conduite selon un mode qu'on nomme en cyclage actif. D'autre part, les batteries vieillissent également en mode calendaire, c'est-à-dire au repos. D'ailleurs, les statistiques montrent que les véhicules passent plus que 90% de leur vie dans un parking [100], ce qui prouve l'intérêt d'étudier ce mode de vieillissement.

Dans le cas du vieillissement calendaire, en l'absence de courant de charge-décharge, les seuls paramètres qui influent sur l'état de santé de la batterie sont la température et l'état de charge.

Ce chapitre présente une étude détaillée du vieillissement calendaire des batteries lithium-ion utilisées pour des VE et VEH.

Une première méthode est basée sur l'application du modèle déjà présenté à base de circuits électriques équivalents et l'identification des paramètres à différent état de santé de la batterie. Par la suite, une méthode plus simple est proposée pour quantifier le vieillissement calendaire des batteries. Partant d'une spectroscopie d'impédance, cette méthode se base sur l'identification de la partie réelle de l'impédance à la fréquence 100 mHz. L'augmentation continue de l'interface solide - électrolyte SEI a été identifiée comme cause majeure du vieillissement de la batterie.

Dans un deuxième temps, nous présentons une approche d'évaluation de l'état de santé de la batterie basée sur l'exploitation des dynamiques de recharge en mode CC-CV, où le temps et le courant de charge à tension constante sont utilisés comme indicateurs des performances de la batterie.

Les résultats de cette approche sont présentés pour les différentes technologies de batterie lithium-ion et pour différents conditions de vieillissement.

3.2. Expérimentations et caractérisations de performances

3.2.1. Plan d'expérience

Les essais de vieillissement rentrent dans le cadre du projet ANR SIMCAL pour lequel plusieurs technologies lithium ont été testées avec différentes conditions de stockage (température et état de charge). Ces batteries sont majoritairement utilisées pour des applications de haute puissance véhicule hybride).

Les technologies retenues, différenciées par le matériau actif de l'électrode positive, sont le Nickel Manganèse Cobalt (12Ah Kokam), le Nickel Cobalt Aluminium (7Ah SAFT), Manganèse spinelle (5.3Ah LGChem) et le Fer Phosphate (8Ah LiFeBATT). Les caractéristiques des cellules testées dans SIMCAL sont récapitulées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Caractéristiques des batteries lithium-ion testées en mode de vieillissement calendaire.

Constructeur	Chimie	Capacité nominale (Ah)	Tension nominale (V)	Tension minimale (V)	Format	Type
Kokam	NMC	12	4.2	2.7	prismatique	Puissance
LGChem	LMO-NMC	5.3	4.2	2.5	prismatique	Energie
SAFT	NCA	7	4	2.3	cylindrique	Puissance
LiFeBATT	LFP	8	3.65	2	cylindrique	Puissance

Ces batteries ont été soumises à des vieillissements calendaires à trois températures (T 30, 45 et 60°C) et à trois états de charge (SOC 30%, 65% et 100%). En conséquence, nous avons un total de neuf conditions de test. Enfin, pour chaque condition, trois batteries identiques subissent le même test ce qui constitue la taille minimale pour un échantillon représentatif jusqu'à ce que des autopsies soient pratiquées sur certaines batteries au cours du vieillissement.

3.2.2. Caractérisations périodiques

Selon le plan d'expérience fixé au préalable, des caractérisations périodiques sont prévues pour déterminer l'état de santé des batteries. Ces check-up se déroulent à 25°C et consistent en une mesure de la capacité à 1C et une série de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) chaque 20% de SOC en décharge, donc aux valeurs de SOC de 20, 40, 60, 80 et 100%.

L'obtention du SOC désiré et bien sûr les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées à l'aide d'une station électrochimique multivoies (Biologic VMP3 associée à trois amplificateurs 20A/20V. Pour l'EIS, nous avons retenu le mode galvano-statique et un balayage de fréquence large de 10mHz à 10kHz. Avant le lancement d'un test de caractérisation, la batterie est sortie de l'enceinte et est mise à 25°C pendant 6 heures afin d'assurer sa stabilité thermique. La figure 3.1 illustre le protocole détaillé d'une caractérisation périodique.

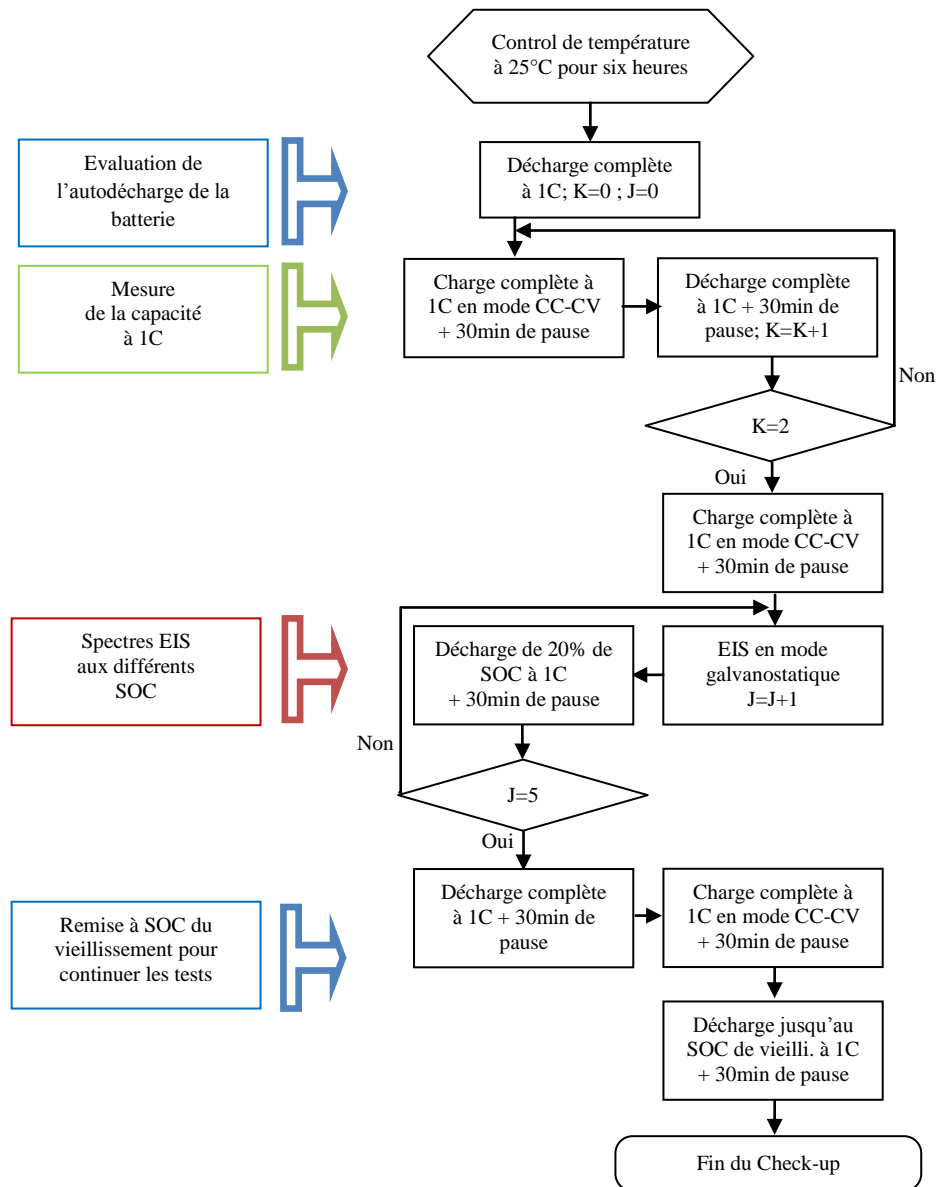


Figure 3.1. Protocole détaillé de la caractérisation périodique (check-up).

3.2.3. Analyse des premiers résultats du vieillissement calendaire

D'après les premières analyses des résultats du vieillissement calendaire issus des caractérisations périodiques, l'influence de l'état de charge et de la température est notable. L'augmentation de température et/ou du SOC accélère significativement la perte de capacité et l'augmentation de l'impédance des batteries, l'effet de la température étant prépondérant.

Par ailleurs, le comportement des batteries en vieillissement varie suivant la technologie. Par exemple, en se focalisant sur les courbes de Nyquist issues des tests EIS à différents âges, certaines batteries comme les Kokam et les LiFeBATT présentent un seul demi-cercle en moyenne fréquence tandis que d'autres batteries, comme les SAFT et les LGChem, en présentent deux, une fois la batterie vieillie.

En outre, tous ces demi-cercles grandissent avec le vieillissement. Ceci peut être expliqué par le changement des phénomènes électrochimiques au sein de la batterie au cours du vieillissement à savoir le transfert de charge, la capacité double couche et l'interface solide électrolyte. Ceci confirme en même temps la dépendance de ces réactions aux matériaux d'électrodes et à la composition de l'électrolyte. Par exemple, la résistance ohmique, définie par le point d'interception avec l'axe des réels, augmente fortement pour les technologies NMC et LMO, comparées aux technologies NCA et LFP qui semblent être plus stables avec le vieillissement.

La figure 3.2 montre l'évolution de l'impédance dans le plan de Nyquist issues des mesures de spectroscopie d'impédance à T 25°C et SOC 60% pour les quatre technologies. On a choisi de représenter les conditions de vieillissement extrêmes à savoir T 60°C et SOC 100%.

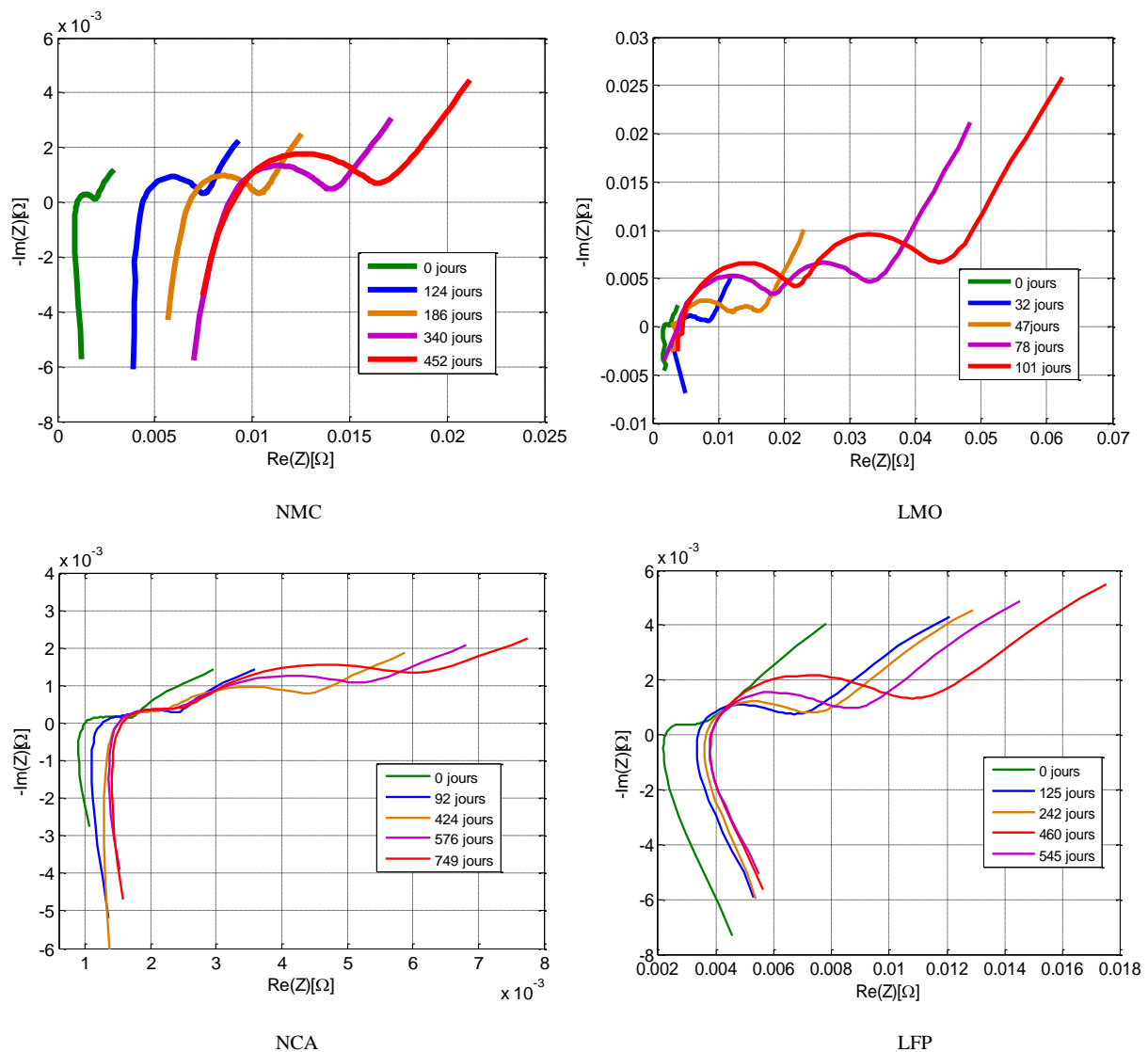


Figure 3.2. Impédance dans le plan de Nyquist à différents états de vieillissement pour quatre technologies.

3.3. Modélisation du vieillissement (techno NMC)

3.3.1. Évolution des performances en temporel et fréquentiel

Dans cette partie, nous visons à développer un estimateur d'état de santé (SOH) de la batterie Kokam 12Ah. Cet estimateur s'appuie sur une base de données constituée à partir des campagnes de tests de spectroscopie d'impédance. En plus de la détermination de l'ensemble des paramètres d'un circuit électrique équivalent, une alternative est proposée. Elle consiste à utiliser directement la partie réelle de l'impédance mesurée au cours des tests d'EIS. Par la suite, la méthode est vérifiée par une comparaison entre les valeurs de SOH mesurées et celles estimées.

L'évolution de la capacité de la batterie pour plusieurs conditions de test (SOC et T) est représentée sur la figure 3.3. Cette capacité peut indiquer l'état de santé comme le montre l'expression (1) :

$$C(t) = 100 [C_{ini} - C_{loss}(t)] / C_{ini} \quad (1)$$

avec $C(t)$ la capacité relative, C_{ini} la valeur de la capacité quand la batterie est neuve et $C_{loss}(t)$ la perte de capacité après t jours de vieillissement.

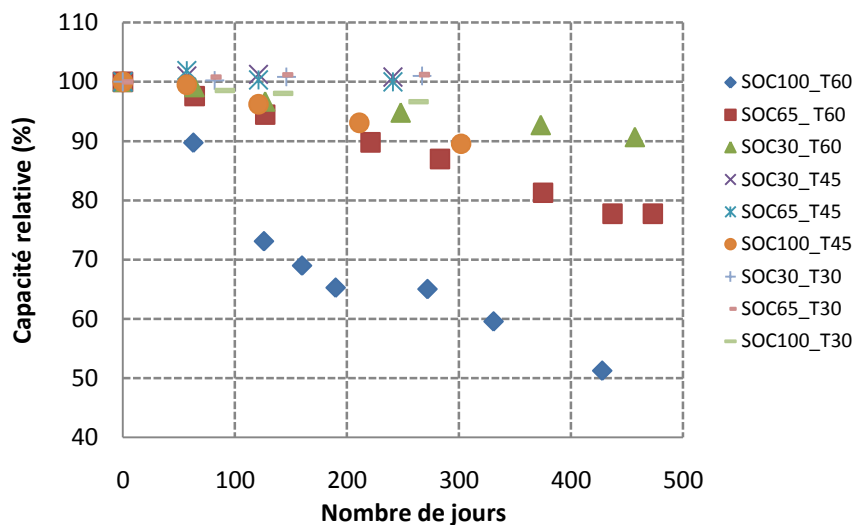


Figure 3.3. Evolution de la capacité au cours du vieillissement pour différentes conditions (SOC et T).

Comme dans cette partie nous nous consacrons plutôt à l'analyse des résultats de l'EIS pour développer les lois de vieillissement, nous avons choisi de représenter l'impédance dans le plan de Nyquist pour différentes caractérisations périodiques. A titre d'exemple, les figure 3.4 et figure 3.5 montrent ces diagrammes pour les batteries vieilles à la température de 45°C et à des états de charge SOC 30% et SOC 100% respectivement. Ces diagrammes sont relevés à SOC 60% et T 25°C.

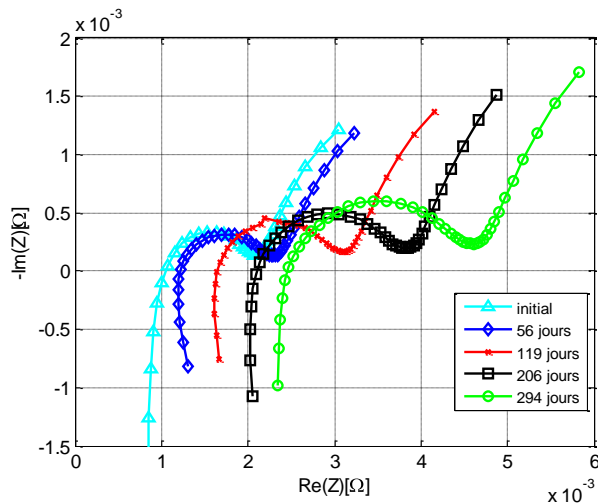


Figure 3.4. Impédance à différents SOH pour un vieillissement à SOC 100% et T 45°C.

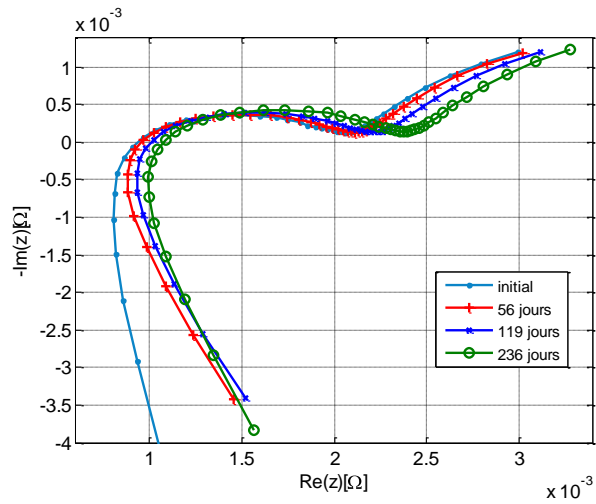


Figure 3.5. Impédance à différents SOH pour un vieillissement à SOC 30% et T 45°C.

La figure 3.6 montre, dans le plan de Nyquist, l'impédance des batteries vieilles à SOC 100 % et à différentes températures (30, 45 et 60°C) après 400 jours de vieillissement. Ces diagrammes sont relevés à SOC 80% et T 25°C.

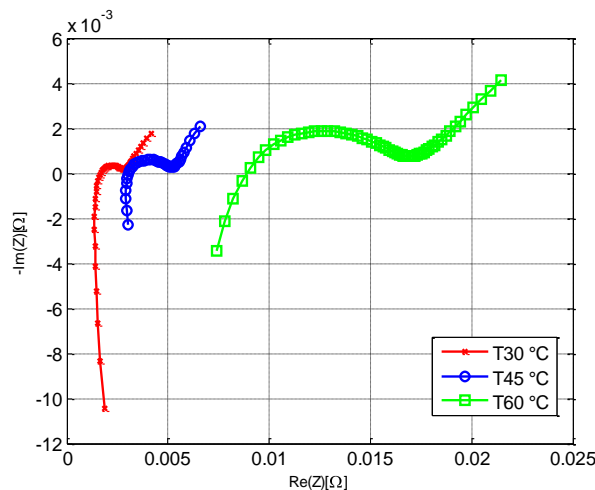


Figure 3.6. Impédance dans le plan de Nyquist de trois batteries vieilles à trois températures et à SOC 100%.

Les résultats des caractérisations périodiques confirment l'impact de la température et de l'état de charge sur le vieillissement calendaires des batteries lithium-ion [101]. Principalement, l'augmentation de l'impédance et la perte de la capacité se sont accélérées à haute température et pour un état de charge élevé.

3.3.2. Identification de paramètres à partir d'un circuit électrique équivalent

Parmi les modèles existants, les modèles d'impédance sont très utilisés pour les études du vieillissement des batteries lithium-ion. En effet, un suivi des paramètres identifiés à partir des EIS et à différents états de santé peut permettre d'élaborer une loi de vieillissement [102][103]. Nous avons d'ailleurs, dans un premier temps, utilisé cette méthode avec le modèle représenté sur la figure 3.7.

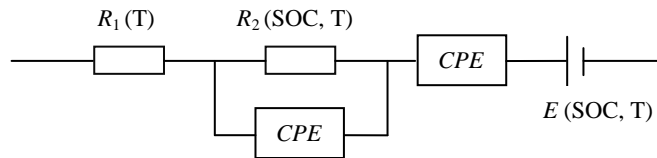


Figure 3.7. Circuit électrique équivalent représentant la batterie lithium-ion.

En négligeant l'inductance haute fréquence, le modèle de l'impédance est formé de :

- une source de tension (E) continue qui représente la tension à vide de la batterie en mode statique (en l'absence de sollicitation),
- une résistance ohmique (R_1) représentant la résistance des collecteurs de courant et des matériaux actifs,
- une seconde résistance (R_2) en parallèle avec un élément à phase constant (CPE_1) représentant le comportement dynamique de la batterie dû aux surtensions en charge ou en décharge liées au transfert de charge et à la capacité de double couche,
- un second élément à phase constant (CPE_2) pour intégrer la diffusion dans les basses fréquences.

Les valeurs des résistances et des paramètres des CPE dépendent du point de fonctionnement. Ils sont donc variables en fonction de l'état de charge, de la température et du vieillissement. Les figure 3.8 et figure 3.9 montrent l'évolution des paramètres R_1 et R_2 en fonction du vieillissement quantifié en nombre de jour de stockage pour les différentes conditions de test.

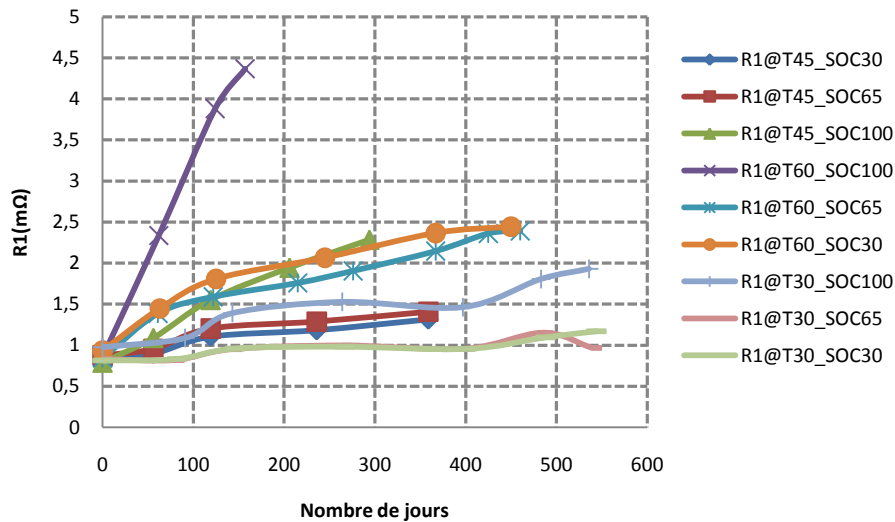


Figure 3.8. Evolution de la résistance R_1 avec le vieillissement (différentes conditions en T et SOC)

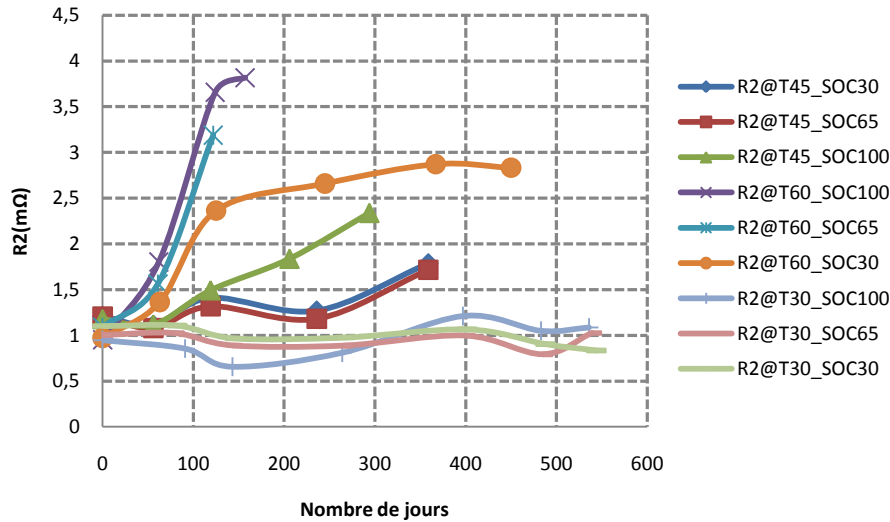


Figure 3.9. Evolution de la résistance R_2 avec le vieillissement (différentes conditions en T et SOC)

Ces résultats confirment que l'évolution de R_1 et R_2 est l'une des causes majeures de l'augmentation de l'impédance de la batterie avec le vieillissement. D'ailleurs, le modèle basé sur le circuit électrique équivalent est toujours utile pour l'identification de sources de dégradation. C'est particulièrement vrai pour les technologies présentant une dynamique importante de la couche SEI traduite par un deuxième demi-cercle dans le plan de Nyquist, comme avec les batteries VL6P (NCA SAFT).

Cependant, le comportement des batteries en vieillissement est très dépendant de leur chimie et leur technologie. Dans le cas des batteries Kokam, on peut noter que l'impédance dans le plan de Nyquist ne présente qu'un seul demi-cercle, même à l'état vieilli. En conséquence, nous avons considéré que l'augmentation de l'impédance est la cause essentielle des mécanismes de dégradation pour ces batteries.

3.3.3. Prédiction des performances à partir de $\text{Re}(Z)$

La partie réelle de l'impédance de la batterie en fonction du vieillissement dans la gamme de fréquence [0.01 Hz; 10 KHz] est illustrée par les figure 3.10 et figure 3.11 en fonction du vieillissement pour deux conditions de vieillissement T 60°C, SOC 30% et T 60°C, SOC 100% respectivement.

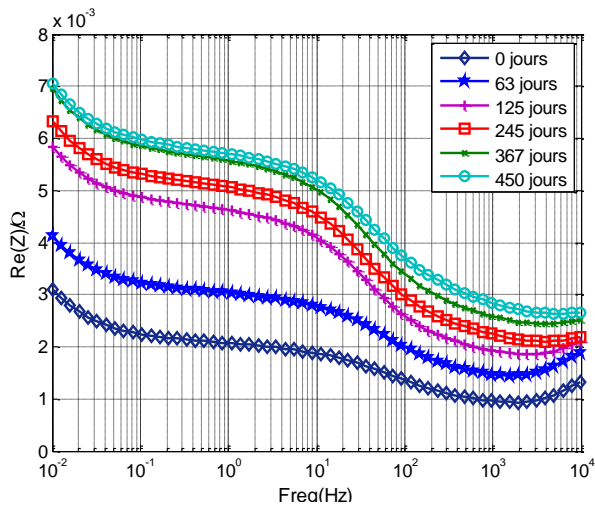


Figure 3.10. Evolution de la partie réelle de l'impédance à différents SOH pour un vieillissement à T 60°C et SOC 30%.

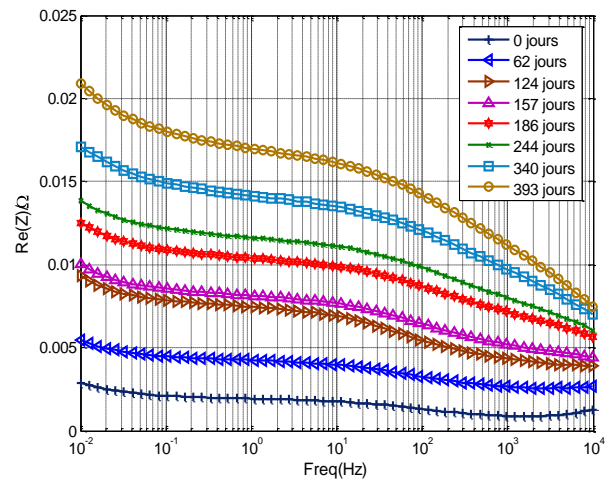


Figure 3.11. Evolution de la partie réelle de l'impédance à différents SOH pour un vieillissement à T 60°C et SOC 100%.

On note l'augmentation de la partie réelle avec le vieillissement expliquée par la dégradation des matériaux et la diminution de la conductivité de l'électrolyte suite à sa décomposition. A partir des courbes, on remarque également que l'effet du vieillissement est surtout observé dans la gamme [0.1Hz, 1Hz].

Dans le but de simplifier l'approche, nous nous focalisons alors sur la partie réelle de l'impédance à une seule fréquence, 100mHz, qui semble être la plus significative pour le vieillissement et qui est en lien avec l'application batterie par la constante de temps correspondante [104]. Ce paramètre sera utilisé par la suite pour établir des lois de vieillissement de la batterie en mode calendaire. La figure 3.12 représente la partie réelle de l'impédance à 0.1Hz pour les différentes conditions de test.

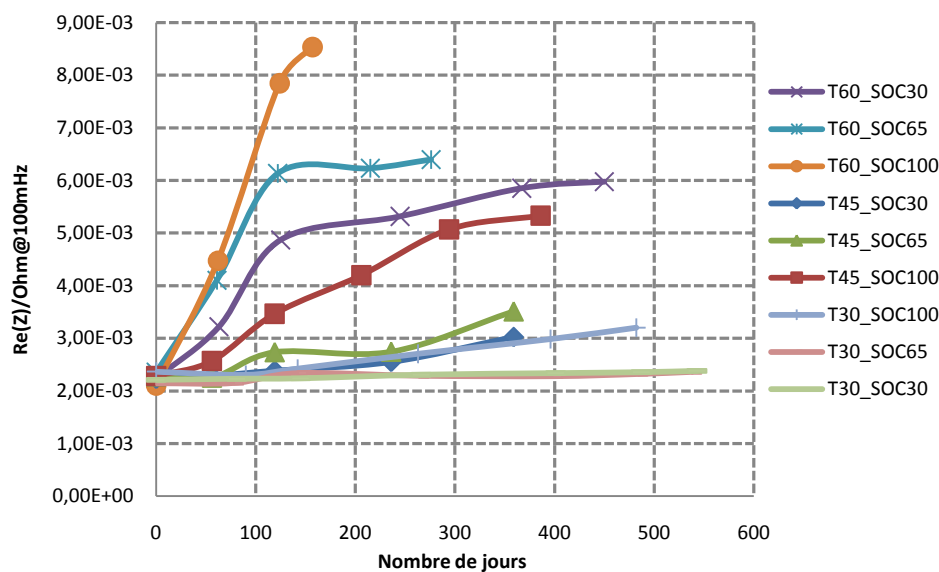


Figure 3.12. Partie réelle de l'impédance à 0.1Hz en fonction du vieillissement.

Cette méthode de quantification du vieillissement, à partir de mesures d'EIS, constitue une méthode complémentaire qui utilise des sollicitations énergétiques moindre comparée à la méthode classique de mesure de la capacité pour l'évaluation de l'état de santé de la batterie.

En général, l'état de santé de la batterie se dégrade suivant un facteur très dépendant des conditions de stockage et d'utilisation. Avoir connaissance de la partie réelle de l'impédance permet d'éviter les problèmes de surcharge et/ou de sous charge. Cela permet également d'évaluer la possibilité pour la batterie de répondre aux demandes en puissance durant l'utilisation.

Nous avons développé un algorithme approprié afin d'estimer, à partir des caractérisations périodiques, les performances de la batterie notamment la partie réelle de l'impédance à 0.1Hz. L'algorithme utilise les expressions 2 et 3 :

$$\text{Re}(Z(t, T, SOC)) = A(T, SOC) \cdot H(t) + B(T, SOC) \quad (2)$$

$$H(t) = t^{1/2} \quad (3)$$

avec t le temps, T la température de test et SOC l'état de charge de la batterie.

Parmi plusieurs fonctions testées pour $H(t)$, la racine carrée du temps a conduit à une très bonne approximation de l'évolution des données expérimentales de la partie réelle de l'impédance à 0.1Hz en fonction du temps. Par ailleurs, une seconde fonction formée de la somme de deux exponentielles décrite par l'expression (4) a été également testée pour suivre l'évolution des données expérimentales.

$$G(t) = Ae^{-Bt} + Ce^{-Dt} \quad (4)$$

Les deux fonctions ont montrés des résultats similaires avec une bonne qualité d'approximation des données expérimentales. Néanmoins, dans le but de simplifier les lois de prédiction de l'état de santé, la racine carrée est meilleure puisqu'elle est complètement définie par seulement deux paramètres.

De plus, d'après la littérature, le recours à la racine carrée du temps est justifié par le fait qu'elle représente la dynamique de la croissance de la couche SEI dans l'électrode négative. Cette couche est responsable de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium dans l'électrode graphite [52]. Comme décrit auparavant, ce phénomène est considéré comme la cause majeure du vieillissement.

Certes, la température et l'état de charge constituent les deux facteurs majeurs du vieillissement des batteries en mode calendaire. Mais, nous avons pensé également ajouter dans les expressions des paramètres du modèle du vieillissement une interaction entre ces deux facteurs, comme l'indiquent les expressions (5) et (6) :

$$A(T, SOC) = a_1 \cdot SOC + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T \cdot SOC \quad (5)$$

$$B(T, SOC) = b_1 \cdot SOC + b_2 \cdot T + b_3 \cdot T \cdot SOC \quad (6)$$

L'identification des paramètres de ce modèle est basée sur un ensemble de données très riche issu du vieillissement calendaire des batteries Kokam et contenant les neuf conditions de test (trois températures et trois SOC).

En outre, les paramètres sont déterminés à partir de la résolution des équations d'états. Dans une première étape, l'expression (2) est employée pour approximer les données expérimentales. Ensuite, à l'aide d'un algorithme d'optimisation, on détermine les paramètres des expressions (5) et (6).

Finalement, un test de validation a été réalisé en comparant les performances prédites et celles mesurées. Le modèle du vieillissement calendaire a montré des résultats satisfaisants. Les paramètres de ce modèle intervenant dans les expressions 5 et 6 sont rassemblés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Paramètres du modèle d'impédance suivant l'eq. (2)

Expression	Paramètre	Valeur
A	a1	-0.0351
	a2	-0.0151
	a3	0.0455
B	b1	0.4928
	b2	0.7575
	b3	-0.4493

La figure 3.13 montre une comparaison entre la valeur de la partie réelle de l'impédance à 0.1Hz prédite par le modèle et celle mesurée pour deux conditions de vieillissement (T45°C, SOC 100%) et (T60°C, SOC 100%). On peut noter une estimation moins fidèle des valeurs initiales de la partie réelle. Cependant, lors de l'estimation de l'état de santé d'une batterie, cette phase est souvent négligée car on s'intéresse surtout à la prédiction de la fin de vie. De plus, les caractéristiques d'une batterie neuve sont bien connues.

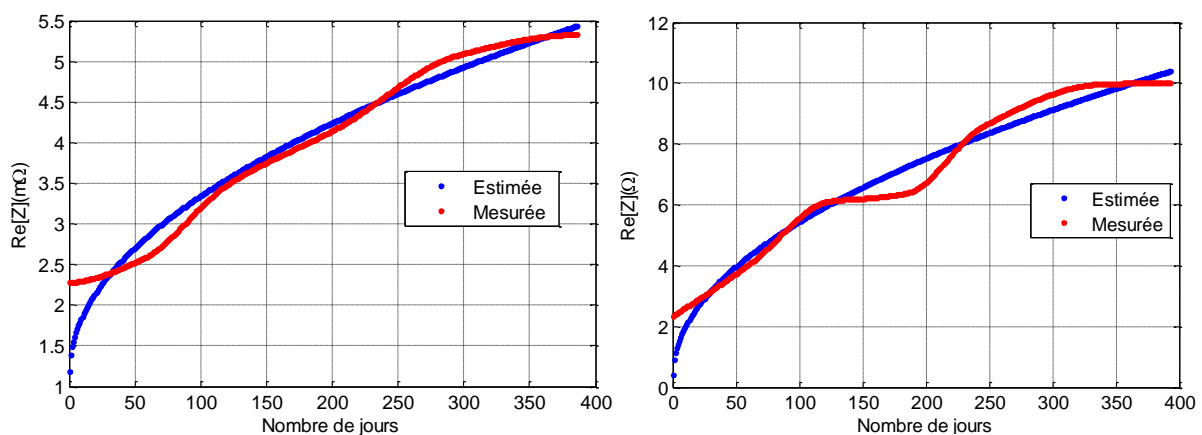


Figure 3.13. Comparaison entre mesure et simulation de la partie réelle de l'impédance pour la batterie vieillie à T45°C et SOC100% (gauche) et T60°C et SOC100% (droite).

En conséquence, à travers cette méthode, il est possible de prédire les valeurs de la partie réelle de l'impédance pour différentes conditions (T, SOC) et bénéficier donc d'un indicateur précoce de la dégradation des batteries pour espérer prévoir des interventions de maintenance.

3.4. Méthode d'évaluation de l'état de santé de batteries lithium-ion basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante

3.4.1. Introduction

L'estimation de l'état de santé des batteries lithium-ion constitue une des tâches les plus importantes du BMS qui est étroitement associé à la batterie dans les véhicules électriques et hybrides.

Jusqu'alors, l'évaluation de l'état de santé des batteries lithium-ion se basait sur l'évaluation des paramètres caractéristiques de la performance de la batterie à savoir sa résistance interne et surtout sa capacité. Dans ce contexte, les méthodes appropriées se basent sur des lois de variation de ces deux paramètres en fonction des conditions d'usage [73][74][75].

Ces paramètres peuvent être identifiés soit hors ligne, à travers des méthodes plutôt dédiées au diagnostic comme la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ou les identifications temporelles inspirées des normes internationales, soit en ligne dans le cadre de procédés plus avancés basés sur des algorithmes sophistiqués donc coûteux en ressources et en temps de calcul.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique très utile pour étudier le vieillissement des batteries au travers du suivi des paramètres d'un modèle d'impédance [69]. Mais elle est complexe à mettre en œuvre, coûteuse et ne permet pas d'accéder à la capacité. De plus, elle ne peut pas être embarquée au sein d'un BMS.

D'autres méthodes, mieux adaptées à une utilisation en ligne, exploitent les techniques de l'intelligence artificielle, telles que les réseaux de neurones ou la logique floue [105]. Ces méthodes mettent en œuvre des algorithmes complexes, qui nécessitent une puissance de calcul importante. En outre, elles nécessitent une longue étape d'apprentissage.

D'autres techniques sont basées sur l'identification des paramètres d'un modèle, par exemple par filtrage de Kalman [106]. Ces techniques utilisent des algorithmes d'identification complexes, nécessitant un traitement numérique lourd. En outre, leur mise en œuvre présuppose qu'un modèle fin et précis de la batterie soit disponible.

Dans cette partie, nous visons à surmonter les inconvénients précités et à procurer une méthode d'évaluation de l'état de santé d'une batterie lithium-ion qui soit à la fois simple à mettre en œuvre, fiable et précise sans pour autant rallonger la phase de recharge ni provoquer de vieillissement supplémentaire.

Par conséquent, nous proposons une méthode estimant l'état de santé d'une batterie à partir de la simple observation de la phase à tension constante de sa recharge. On entend par « recharge » l'opération consistant à charger de manière complète ou quasi-complète (par exemple, 95% ou plus de la capacité disponible) après une période d'utilisation, par opposition à des « charges » partielles pouvant se produire en cours d'utilisation (par exemple, dans le cas d'un véhicule électrique, lors d'un freinage à récupération d'énergie).

D'après la bibliographie, il s'avère que la perte du lithium cyclable suite à la croissance de la couche SEI (Solid Electrolyte Interphase) est la cause majeure du vieillissement des batteries lithium-ion [39][107]. D'autre part, toujours d'après la littérature, des modèles électrochimiques complexes prenant en compte les caractéristiques intrinsèques de la batterie comme la conductivité de l'électrolyte et le design des électrodes ont prouvé que la partie majeure du lithium cyclable est mise en jeu lors de la phase de recharge à tension constante, surtout à la fin de cette phase c'est-à-dire au moment où tous les ions lithium sont intercalés dans l'électrode négative.

3.4.2. Recharge de batterie lithium-ion en mode CC-CV

Les batteries lithium-ion sont très généralement chargées suivant un mode dit à courant constant – tension constante (CC-CV, pour l'expression anglaise « Constant Current – Constant Voltage »). Ce mode consiste à réaliser une première phase de recharge au cours de laquelle un courant de charge constant $I=I_{CC}$ est fourni à la batterie, dont la tension U augmente jusqu'à une valeur maximale U_{CV} ; puis à réaliser une deuxième phase de recharge au cours de laquelle la tension U est maintenue constante et égale à U_{CV} , tandis que le courant I diminue. La recharge se termine lorsque le courant I décroît jusqu'à une valeur minimale $I_{min} < I_{CC}$ propre à la technologie de la batterie.

La figure 3.14 illustre l'évolution temporelle de la tension et du courant de charge d'une batterie lithium-ion au cours d'une recharge à courant constant – tension constante.

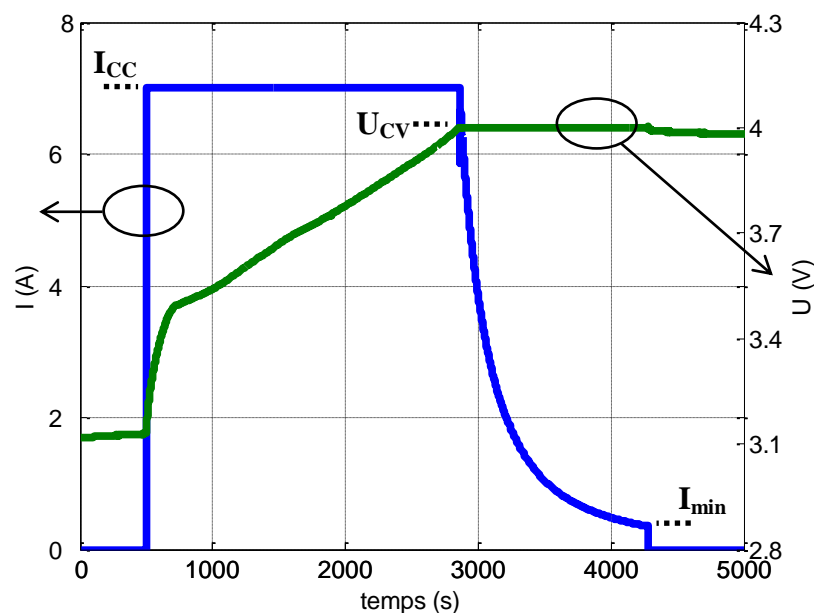


Figure 3.14. Exemple de charge en mode CC-CV.

Nous proposons donc d'évaluer l'état de santé d'une batterie de manière fiable à partir d'un ou plusieurs paramètres caractérisant cette deuxième phase de recharge à tension constante (« phase CV »). Ainsi, l'estimation de l'état de santé se fait au cours de la recharge de la batterie – nécessaire pour son utilisation normale – sans besoin de mise en œuvre de mesure dédiées consommatrices en ressources et en temps.

3.4.3. Exploitation de la recharge à tension constante

3.4.3.1. Résultats expérimentaux et observations

Notre méthode découle de l'identification de la durée globale de la recharge CC-CV, de celle de la phase CC et de celle de la phase CV sur des résultats de vieillissement accélérés de 4 technologies. Les figure 3.15, figure 3.16, figure 3.17 et figure 3.18 montrent les durées des phases CV, CC et CC-CV lors de la recharge à 1C et 25°C à partir des caractérisations périodiques pour les 4 technologies et différentes conditions de vieillissement (SOC, T).

Sur ces courbes nous représentons également la perte de capacité déchargée à différents états de vieillissement. On repère systématiquement la perte maximale de capacité déchargée obtenue. Lorsque cette perte est importante, on repère également des points intermédiaires tels que les points singuliers correspondant à l'intersection de la courbe CC et CV et les points correspondant à une variation de pente rapide de la courbe CV.

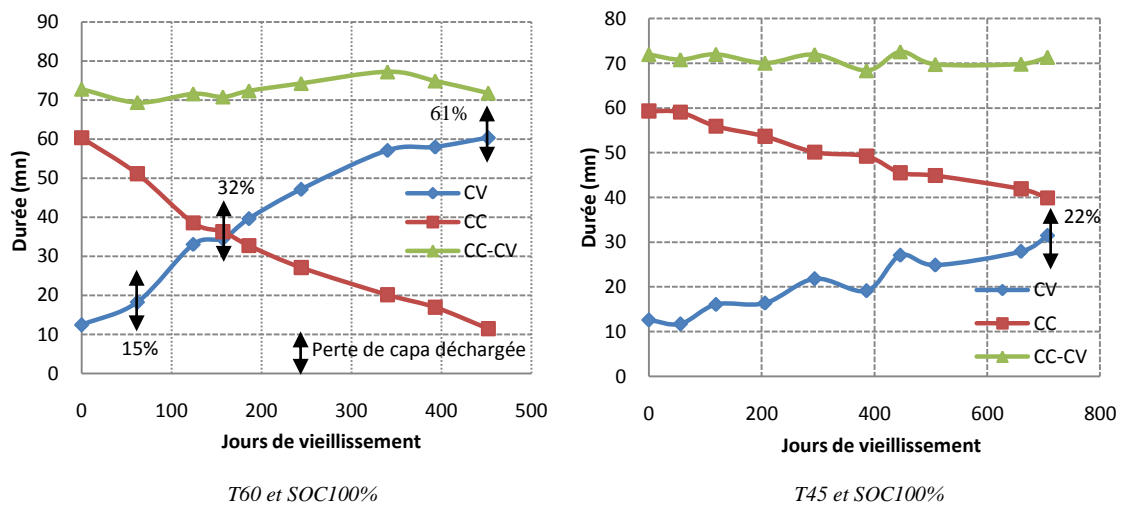


Figure 3.15. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries NMC au cours du vieillissement.

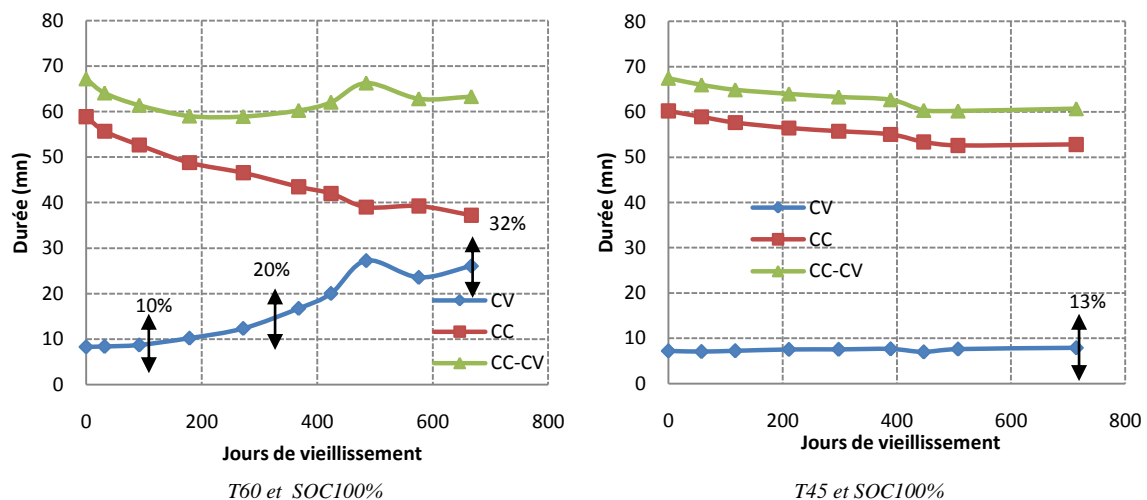


Figure 3.16. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries NCA au cours du vieillissement.

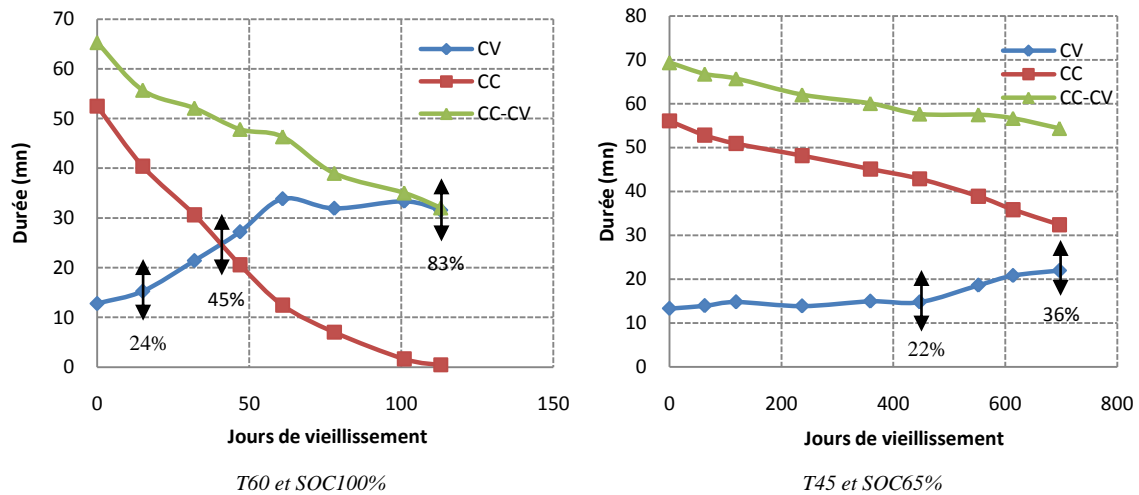


Figure 3.17. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries LMO au cours du vieillissement.

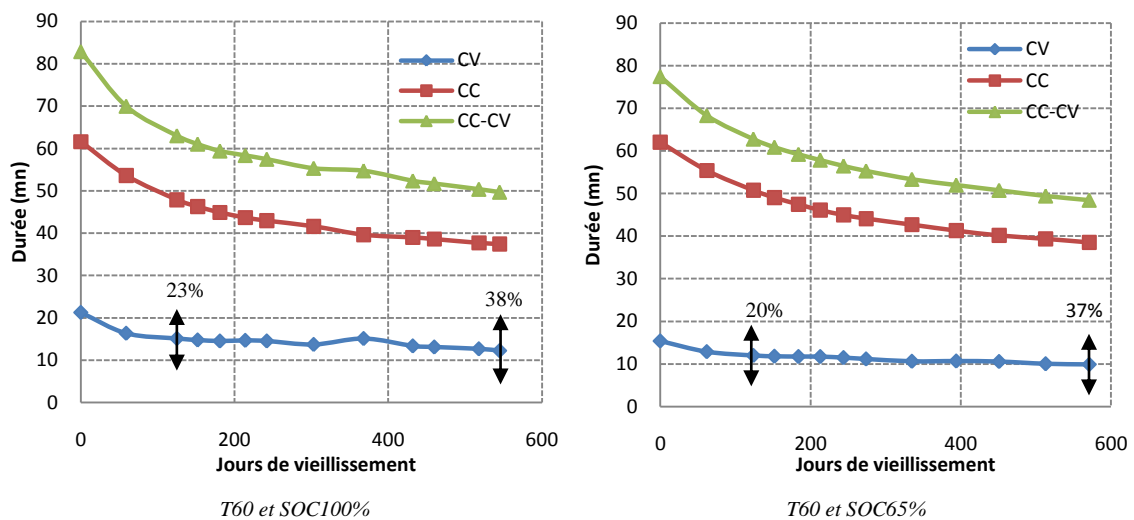


Figure 3.18. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries LFP au cours du vieillissement.

L'exploitation des durées de la recharge en mode CC-CV lors des caractérisations périodiques montre que:

1. Pour toutes les technologies de batterie, la durée totale de la phase de recharge à courant constant décroît avec le vieillissement. Cette phase semble correspondre à la capacité déchargée.
2. La durée totale pour la phase de recharge CC-CV est toujours constante pour les batteries NMC même à l'état vieilli. Cependant, pour les autres technologies, cette durée diminue avec une cinétique qui est moins visible pour la technologie NCA.

Avec le vieillissement, le film résistant résultant des réactions de la SEI s'accroît d'avantage. Ceci réduit la durée totale de la charge suite à l'augmentation continue du saut de tension dans l'interface. En plus, la quantité de charges disponibles dans le matériau de la cathode diminue avec le vieillissement. Ceci contribue à atteindre la valeur de tension limite de charge, dite de

cut-off, très tôt et mène donc à la diminution de la charge totale [108]. Dans le cas des batteries NMC, en plus des facteurs cités auparavant, le vieillissement affecte fortement la cinétique des réactions.

3. La durée de la phase de charge à tension constante augmente continuellement au cours du vieillissement pour les batteries NMC et LMO avec une accélération visible une fois qu'on a atteint une dégradation notable. Néanmoins, la durée de la phase CV pour les batteries NCA montre un peu de stabilité au début du vieillissement.
4. La durée de la phase CV diminue curieusement pour la technologie LFP.

Une température de stockage haute (60°C) a affecté considérablement les batteries à base de manganèse (LMO et NMC). Tandis que les batteries LFP, et dans une moindre mesure les NCA, ont montré une forte stabilité liée à ce facteur tout au long du vieillissement. Ceci montre l'importance du choix des matériaux des électrodes plus stables à fort niveau de charge et à haute température, qui mènent donc à une durée de vie plus longue.

Par ailleurs, en observant les caractéristiques de ces batteries, en plus de leurs chimies, on note l'importance probable du paramètre fenêtre de tension [$U_{max}-U_{min}$]. En effet, en réduisant ce paramètre, et plus particulièrement la tension maximale de charge U_{max} , on diminue l'occurrence des réactions au sein de la couche SEI et donc la croissance de sa résistance est ralentie.

3.4.3.2. Charge à tension constante et phénomènes électrochimiques au sein de la batterie lithium-ion

La majeure partie des analyses post-mortem, présentes dans la littérature et conduites sur différentes technologies de batteries lithium-ion, confirme que la source majeure du vieillissement provient de la perte du lithium cyclable suite à la formation et à la croissance de la couche SEI essentiellement à l'anode. En effet, cette réaction irréversible empêche de re-intercaler la totalité du lithium cyclable dans l'anode et réduit ainsi la concentration du lithium dans cette électrode.

Aussi, nous nous sommes intéressés à la phase de charge susceptible de contenir des informations sur l'intercalation à l'anode. Mais doit-on considérer uniquement la charge en mode CV ?

Basé sur le phénomène d'intercalation et de dés-intercalation entre les deux électrodes, les ions lithium assurent la migration de charge au sein de la batterie. Ces ions migrent entre anode et cathode grâce à l'électrolyte dans lequel un diélectrique poreux, le séparateur, assure l'isolation électrique tout en autorisant le transfert des ions [109].

Avec le vieillissement, les propriétés physico-chimiques de la batterie se dégradent. Principalement, le vieillissement affecte la capacité à retenir les charges au niveau des électrodes et la conductivité ionique de l'électrolyte. Ceci est dû au changement de la concentration des ions ainsi qu'à la modification de la structure des électrodes, principalement liés à la croissance de l'interface électrode/électrolyte du côté de la négative [110].

Par ailleurs, la cinétique des réactions électrochimiques au sein de la batterie est sensible au vieillissement et certaines réactions au niveau des électrodes deviennent plus lentes. En effet, comme la porosité est affectée au cours du temps, la surface active est réduite [111]. De plus, la diminution de la conductivité de l'électrolyte réduit le transfert de charge **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

D'une façon générale, on suppose que l'intercalation/dés-intercalation du lithium se déroule uniquement à l'interface solide électrode/électrolyte et ce suivant l'équation de Butler-Volmer donnée par:

$$I = A i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (7)$$

avec I le courant de l'électrode (A), A sa surface active (m^2), i_0 la densité du courant d'échange (A/m^2), E le potentiel de l'électrode (V), E_{eq} son potentiel à l'équilibre (V), T la température absolue (K), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de l'électrode, F la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, α_c coefficient de transfert de charge cathodique et α_a le coefficient anodique de transfert de charge. La différence entre le potentiel de l'électrode et son potentiel d'équilibre définit la surtension d'activation donnée par l'expression (8),

$$\eta = (E - E_{eq}) \quad (8)$$

Cette surtension participe à l'équilibre global du potentiel de la batterie suivant l'équation de Nernst et est due principalement aux réactions cinétiques et au transfert de masse pendant la diffusion [110].

On suppose que la diffusion, résultat d'un gradient de concentration, et que la migration, causée par un champ électrique local, sont les responsables du transport d'espèces ioniques dans la phase électrolytique. Pour la phase solide, la diffusion est considérée comme seule responsable du transport du lithium intercalé. On suppose également que les matériaux actifs de l'électrode sont faits à partir de particules sphériques uniformes de rayon R . L'équation qui décrit la diffusion du lithium pendant la phase solide est donnée par la 2^{ème} loi de Fick [113],

$$\frac{\partial C_s(r)}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s(r)}{\partial r} \right) \quad (9)$$

Avec D_s le coefficient de diffusion pour la phase solide (cm^2/s) et C_s est la concentration du lithium pour cette phase (mol/cm^3).

Quand la charge commence en mode courant constant CC, le courant externe force le mouvement des sels $LiPF_6$ de l'anode vers la cathode, amenant ainsi à un gradient négatif de concentration au sein de la cathode, du séparateur et de l'anode [114]. En conséquence, quand la charge en mode CC progresse, le lithium réversible est transporté de l'interface cathode/électrolyte à celle de l'anode/électrolyte. Le gradient de concentration augmente progressivement le temps de la circulation du courant et atteint son maximum en début de la phase CV. Ceci indiquera la fin de la charge en mode CC.

Pendant la phase de charge en mode CV, le courant appliqué décroît rapidement, par conséquent le gradient de concentration du $LiPF_6$ diminue du maximum jusqu'à un niveau

faible lorsque la phase CV touche à sa fin. Ainsi, le système regagne son équilibre après avoir intercalé le lithium cyclable dans l'anode [115].

Ceci confirme que la phase CV est responsable dans une majeure partie de l'intercalation du lithium dans l'électrode négative. Puisque la perte du lithium cyclable suite à la croissance de la couche SEI est nettement plus visible à cet endroit, nous estimons que cette phase de la recharge est significative et peut être utilisée comme indicateur de l'état de santé de la batterie. D'ailleurs, Ning et al [115] ont confirmé l'intérêt de cette phase et ils ont estimé que 5.5% de perte du lithium cyclable est effectuée durant la charge en mode CC contre 94.5% pendant la phase de charge en mode CV.

3.4.4. Détermination du SOH basée sur la cinétique du courant en phase de recharge à tension constante

Nous nous sommes focalisés sur la dynamique du courant et la durée de la phase de charge à tension constante (CV) lors de la recharge.

La figure 3.19 montre le courant pendant la phase de recharge à tension constante pour différents états de santé et ce pour trois technologies, NCA, LMO et NMC pour des conditions de vieillissement données (en T et en SOC). Les différents états de santé sont issus des tests de vieillissement calendaire d'une durée supérieure à 22 mois.

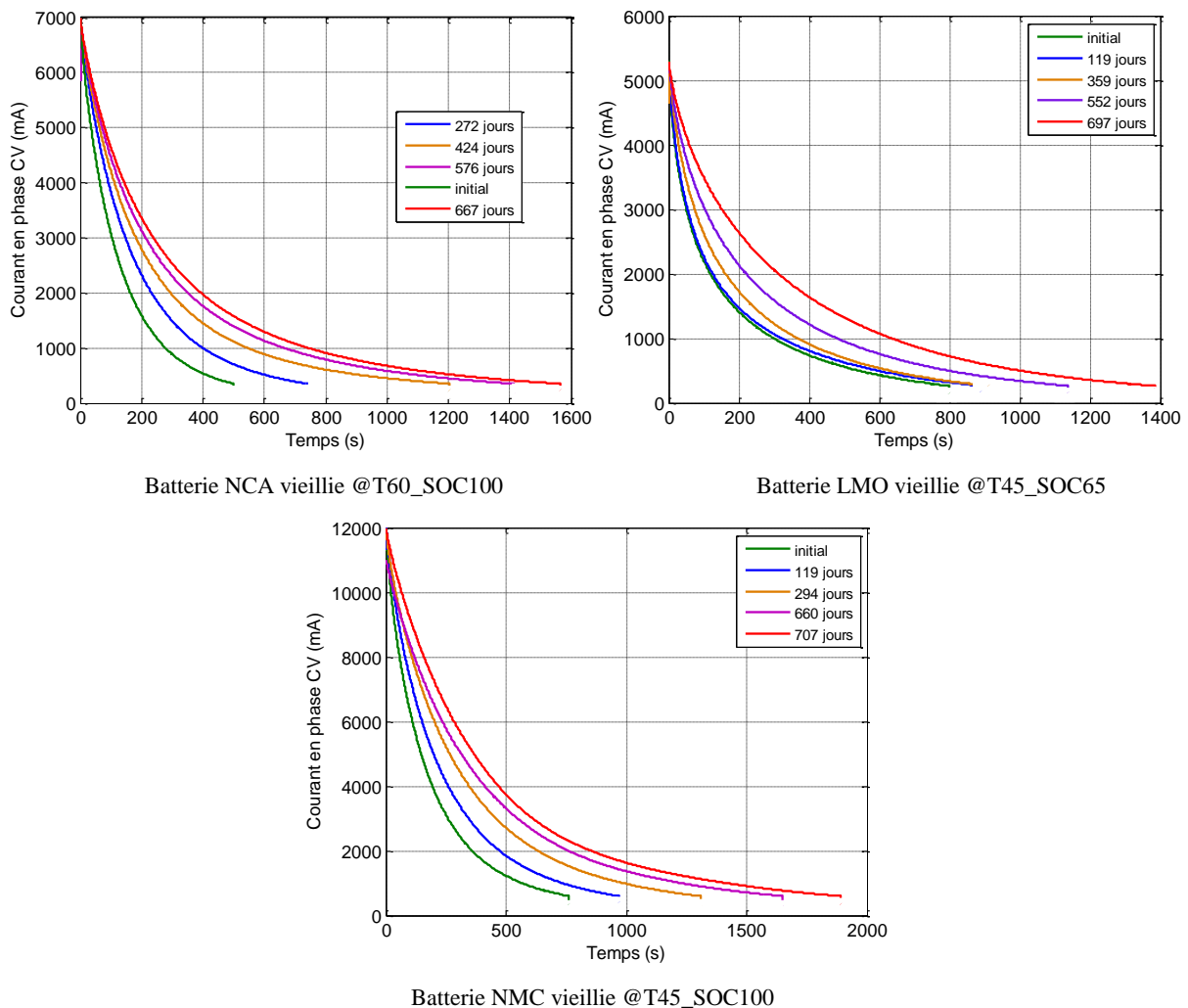


Figure 3.19. Evolution du courant pendant la phase de recharge en mode tension constante à différents états de santé (technologies NCA, LMO, NMC).

Pour représenter la dynamique du courant lors de cette phase, nous proposons un modèle simple basé sur une loi exponentielle décrit par l'équation (10) interpolant l'évolution du courant de charge mesuré I en fonction du temps t ($t=0$ correspondant au début de l'étape de recharge à tension constante).

$$I(t) = A e^{-Bt} + C \quad (10)$$

Selon un premier mode de notre méthode d'évaluation de l'état de santé, le paramètre caractérisant l'étape de recharge à tension constante est le paramètre de décroissance B de la fonction exponentielle négative.

Cette méthode est également directement exploitable pour déterminer, pour une application donnée, la durée de vie restante (Remaining Useful Life, RUL) ou bien détecter le passage à la deuxième vie. La figure 3.20 illustre la succession d'étapes de la méthode:

- la première étape de recharge à courant constant,
- la deuxième étape de recharge à tension constante,
- la mesure, détermination ou estimation d'au moins un paramètre caractéristique de cette deuxième étape de recharge à tension constante,
- la détermination d'au moins une grandeur SOH indicative de l'état de santé de la batterie (par exemple, sa capacité rapportée à la capacité de la batterie à l'état neuf, ou à sa capacité annoncée) à partir du ou d'au moins un paramètre. Cette dernière étape est rendue possible par une étape préalable d'étalonnage dans laquelle on établit une relation entre le ou chaque paramètre et l'état de santé de la batterie.
- l'étalonnage nécessite une méthode de référence de détermination de l'état de santé de la batterie. Cette méthode peut être, par exemple, une mesure de capacité réalisée lors d'une décharge complète de la batterie (mesure de « capacité déchargée »).

Pour que la détermination de l'état de santé de la batterie soit fiable, on suppose que la recharge est effectuée à une température contrôlée (par exemple 25°C) ou au moins connue. Dans ce dernier cas, l'étalonnage doit permettre de tenir compte de l'effet de la température sur la relation existante entre le paramètre caractérisant l'étape de recharge à tension constante et l'état de santé.

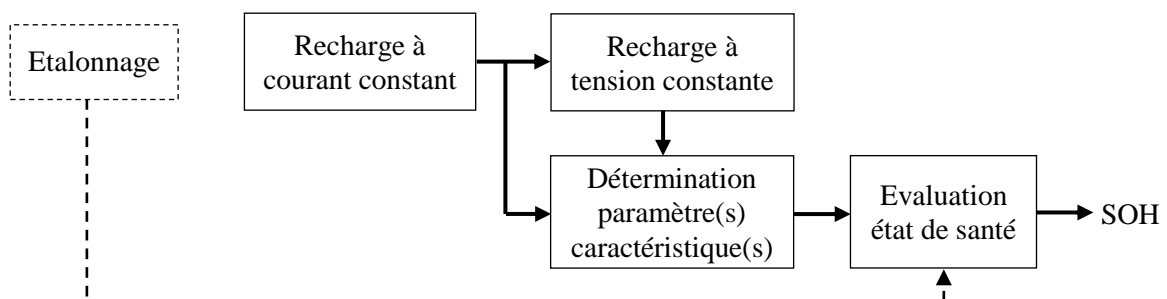


Figure 3.20. Etapes de la méthode de détermination de l'état de santé de la batterie.

La méthode a été validée avec succès sur trois technologies majeures lithium-ion NMC, LMO et NCA en exploitant les données des essais de vieillissement dans différentes conditions d'état de charge et de température.

La figure 3.21 permet de vérifier la qualité d'une telle interpolation, les courbes en rose représentant la fonction d'interpolation étant pratiquement superposées aux points de mesure. Les trois courbes présentées dans cette figure concernent trois technologies de batterie au Lithium – Nickel Cobalt Aluminium (NCA), Nickel Manganèse Cobalt (NMC), Lithium Oxyde de Manganèse (LMO) – chacune étant dans un état de santé distinct.

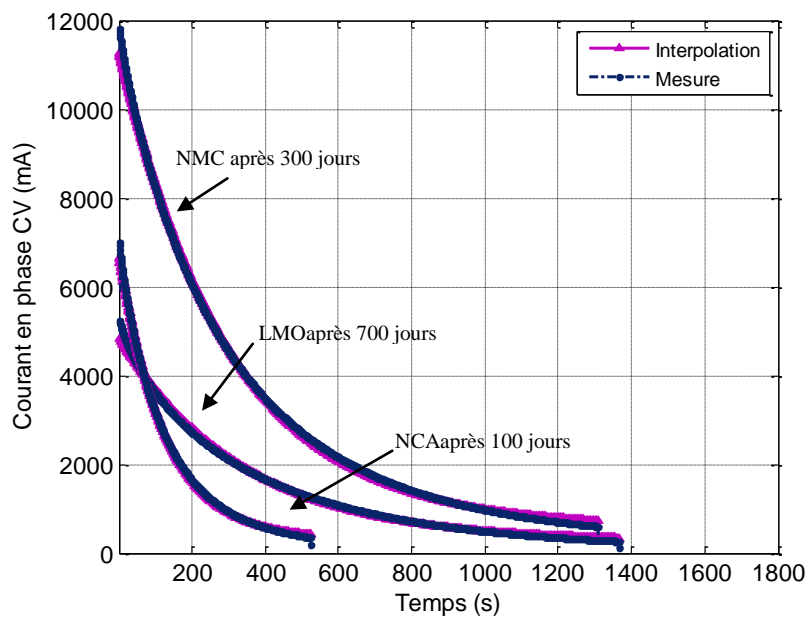


Figure 3.21. Comparaison entre le modèle et la mesure du courant lors de la phase CV pour différentes technologies de batterie et à différents états de vieillissement.

Les paramètres identifiés en fonction du vieillissement ont montré un fort lien avec la perte de capacité déchargée. Ce qui nous ramène à réécrire l'expression du courant de la façon suivante:

$$I(t, c_{loss}) = A(c_{loss})e^{-B(c_{loss})t} + C(c_{loss}) \quad (11)$$

En particulier, le paramètre B peut être relié à la perte de capacité de la batterie, exprimant son état de santé, par une fonction linéaire, comme illustré par la figure 3.22 qui correspondent aux trois exemples de la figure 3.21. Ces trois exemples ne sont pas limitatifs. Dans tous les cas, le critère de qualité R^2 de l'identification par la méthode des moindres carrés est très proche de 1, ce qui est très satisfaisant. Ce paramètre B peut être considéré comme représentatif de la cinétique du processus d'intercalation en fin de recharge et indiquera donc l'état de santé de la batterie.

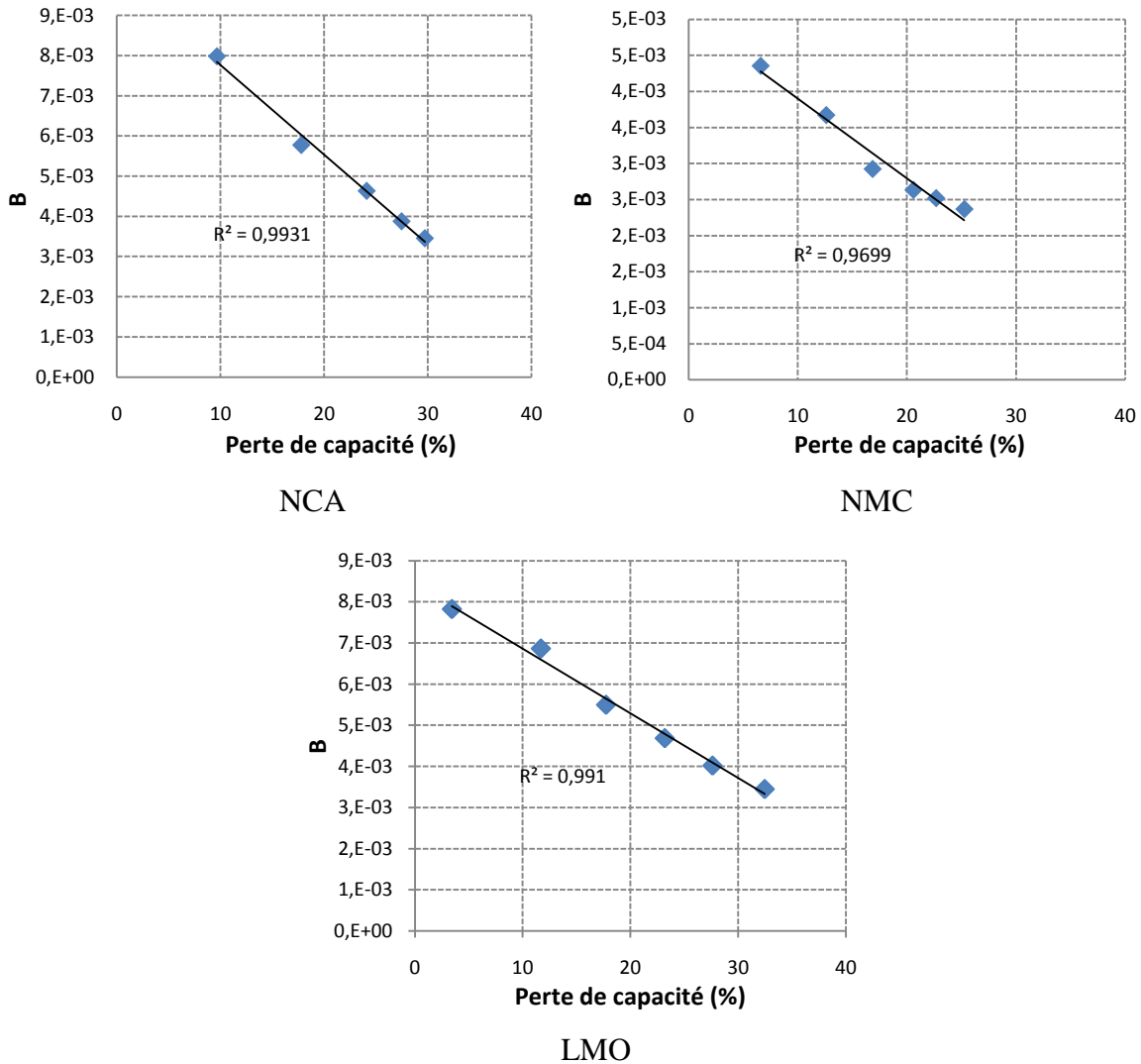


Figure 3.22. Evolution du paramètre B en fonction de la perte de capacité (i.e. du vieillissement) pour trois conditions de vieillissement de trois technologies.

Dans le cas de la technologie LMO par exemple, pour toutes les conditions de vieillissement (i.e. pour tous les couples SOC-T), le paramètre B est presque constant pour des pertes de capacité faibles (inférieures à 4%). En revanche, au-delà d'un seuil correspondant probablement au ralentissement durable de l'intercalation, on peut établir une relation linéaire entre la capacité déchargée et le paramètre B.

Le tableau 3.3 relève les paramètres du modèle de courant pendant la phase CV identifiés à différents états de santé de la batterie LMO vieillie à T30°C et SOC100% ainsi que les énergies calculées pendant la phase CC et CV respectivement.

Tableau 3.3. Paramètres du modèle de courant pendant la phase CV pour différents états de santé de la batterie LMO vieillie à T30 et SOC100%.

Jours de vieillissement	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C	Energie pendant la phase CC (kW.s)	Energie pendant la phase CV (kW.s)
0	3977.23	0.0074	396.93	60.036	3.61
61	3984.1	0.0078	411.46	60.705	3.564
121	4081.27	0.0079	405.2	58.736	3.421
232	4186.99	0.0069	382.27	55.454	3.812
361	4266.21	0.0055	348.72	51.522	4.563
455	4403.6	0.0047	332.35	47.764	5.369
535	4466.59	0.004	312.07	44.441	6.175
620	4542.83	0.0035	286.86	40.921	6.988
700	4620.13	0.003	258.03	37.055	8.053

En complément, l'énergie relative lors de la phase CV, c'est-à-dire l'énergie fournie à la batterie au cours de l'étape de recharge à tension constante rapportée à la valeur de cette énergie pour la même batterie à l'état neuf, ou à sa valeur annoncée, a été calculée pour différents états de vieillissement. Elle peut être définie par l'expression (12),

$$E_{relative} = 100 \left(\frac{E_t - E_{ini}}{E_{ini}} \right) \quad (12)$$

où E_{ini} et E_t sont les énergies cumulées en phase CV de la batterie, respectivement à l'état neuf et à l'état vieilli, dont on doit déterminer l'état de santé. L'énergie en phase CV est calculée à partir de mesures du courant et de la tension, dont le produit est intégré par rapport au temps.

Selon une autre exploitation de notre méthode, le paramètre caractérisant l'étape de recharge à tension constante est l'énergie relative en phase CV. La figure 3.23 illustre une relation linéaire établie entre la perte de capacité et l'énergie relative. Là encore, le critère de qualité R^2 de l'interpolation est très proche de 1 (supérieur à 0,99).

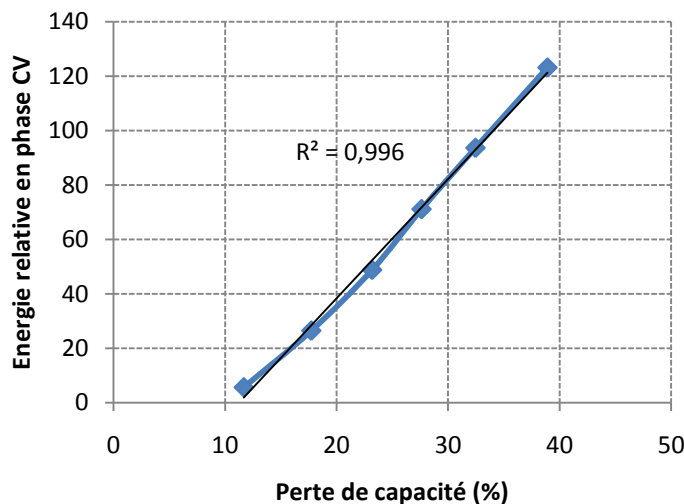


Figure 3.23. Variation de l'énergie relative mesurée en phase CV en fonction du vieillissement.

3.4.5. Etude du cas particulier de la technologie LFP

Dans le cas de la technologie lithium LFP, Phosphate de fer, le paramètre caractérisant l'étape de recharge à tension constante est simplement la durée mesurée de cette étape qui, rapportée à sa durée lors de la recharge initiale, est proportionnelle à l'état de santé de la batterie. La figure 3.24, qui se rapporte au cas d'une batterie de technologie Lithium Phosphate de Fer (LFP), est un graphique montrant:

- une première courbe représentant l'évolution, au cours du vieillissement, de l'état de santé SOH d'une telle batterie, exprimé par la capacité déchargée de la batterie rapportée à sa valeur à l'état neuf,
- une seconde courbe représentant l'évolution de la durée T_{CV} de la phase à tension constante de la recharge, également rapportée à sa valeur à l'état neuf.

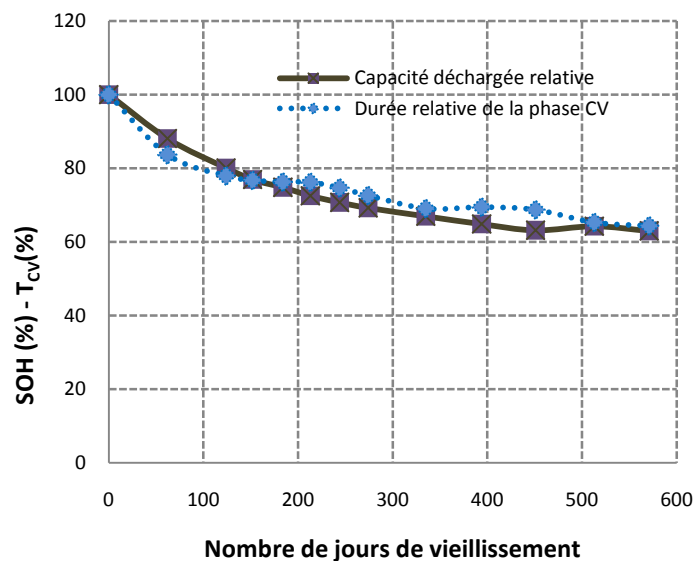


Figure 3.24. Comparaison entre état de santé SOH estimé à partir de la capacité déchargée et à partir du temps pour la phase de recharge CV pour des batteries LFP vieilles à T 60°C et SOC 65%.

On peut vérifier que les deux courbes sont très proches. Par conséquent, dans ce cas, une estimation de l'état de santé peut être déduite directement de la durée de la phase de recharge à tension constante relativement à sa valeur à l'état neuf.

Le résultat obtenu montre que l'approche basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante est très fiable en vue de l'estimation de l'état de santé des batteries lithium-ion. Cette méthode peut être appliquée à l'issue de chaque recharge complète de la batterie et ainsi donner une valeur de l'état de santé dont la connaissance est liée à la fréquence de recharge complète. Quel que soit la méthode considérée, la relation entre le ou les paramètres caractéristiques de l'étape de recharge à tension constante ne doit pas nécessairement être exprimée par une fonction mathématique linéaire ou non linéaire ; il peut également s'agir, par exemple, d'un tableau de correspondance.

3.4.6. Intégration de la méthode proposée dans un BMS

La figure 3.25 illustre le schéma fonctionnel du dispositif mise en œuvre de notre méthode au sein d'un système de gestion de batterie BMS, par exemple dans un véhicule électrique ou hybride. Le dispositif comprend un chargeur conventionnel CHG du type à courant constant – tension constante, chargeant une batterie lithium-ion BATT ; un dispositif de surveillance de charge DSC et un dispositif de traitement des données, ou processeur, PR. Le dispositif de surveillance DSC comprend par exemple un capteur de courant, pour mesurer le courant de charge I , et un capteur de tension, pour mesurer la tension U , à travers et aux bornes de la batterie BATT respectivement. Ce dispositif peut être intégré au chargeur CHG ou à la batterie BATT. Le dispositif de traitement des données PR (de préférence, un processeur numérique ou une carte électronique comprenant un tel processeur) est programmé et/ou configuré pour recevoir les mesures issues du dispositif de surveillance de charge et s'en servir pour calculer un indicateur SOH de l'état de santé de la batterie comme cela a été décrit précédemment. Le processeur PR peut également piloter le chargeur CHG, par exemple en commandant la transition entre la première étape de charge à courant constant et la deuxième étape de charge à tension constante, ainsi que l'arrêt de la charge lorsque $I(t)$ atteint sa valeur minimale I_{\min} .

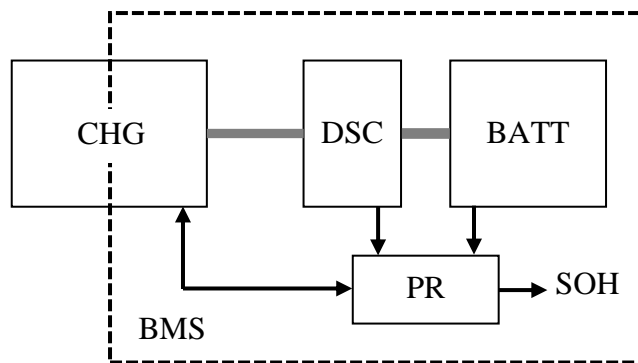


Figure 3.25. Schéma fonctionnel d'un dispositif d'évaluation de l'état de santé d'une batterie.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats expérimentaux de vieillissement calendaire de batteries lithium-ion.

Les données de vieillissement, issues de plusieurs caractérisations temporelles et fréquentielles, ont servi de base au développement des méthodes d'évaluation de l'état de santé des batteries.

Une première méthode, basée sur la spectroscopie d'impédance et utilisant le modèle de batterie par circuit électrique équivalent, a été présentée puis simplifiée par une approche utilisant uniquement la partie réelle de l'impédance à la fréquence 100 mHz pour estimer l'état de santé de la batterie.

Dans un deuxième temps, l'exploitation des données de recharge en mode CC-CV pendant les étapes de caractérisations a permis de créer et développer une méthode simple et efficace, comparé à la mesure de la capacité déchargée, de détermination de l'état de santé des batteries lithium-ion. Cette approche utilise la phase de recharge à tension constante pour fournir les indications nécessaires sur le vieillissement de la batterie.

En outre, la dynamique du courant lors de cette phase semble être très représentative de la cinétique de l'intercalation des ions lithium dans l'anode dans le cas des technologies NCA, NMC et LMO. Par ailleurs, la durée de cette phase a constitué un moyen très simple pour l'évaluation de l'état de santé de batteries de technologie LFP.

La méthode a été testée et validée avec succès sur plusieurs technologies lithium.

Chapitre 4

Stratégies de gestion adaptées pour prolonger la durée de vie des batteries Lithium-ion

4.1. Introduction

L'aptitude des batteries lithium-ion à répondre aux sollicitations énergétiques et de puissance est affectée par la dégradation de leurs performances au cours de l'utilisation.

Par conséquent, principalement pour des raisons économiques, une augmentation de la durée de vie des éléments de stockage d'énergie est souhaitable.

Par ailleurs, des recherches sur de nouveaux électrolytes et de nouvelles compositions de matériaux d'électrodes sont en plein développement afin d'améliorer davantage les performances des batteries lithium-ion et pour accroître la densité d'énergie et le nombre de cycles de charge-décharge possibles [116][117][118].

De même, de leur côté, les ingénieurs électriciens et électroniciens, experts dans le domaine des batteries, essaient d'optimiser leurs méthodes de caractérisation et d'estimation des performances pour une application donnée [119][120][121].

Egalement, du point de vue des utilisateurs, quelques consignes de mise en œuvre peuvent conduire à une amélioration de la durée de vie de la batterie [122].

La température (T), le courant (I), la fenêtre d'état de charge (ΔSOC) et la quantité de charge échangée (CT) sont considérés comme facteurs principaux du vieillissement en cyclage actif [59][123]. De plus, nous avons souligné l'importance du vieillissement calendaire, surtout à haute températures et à des états de charge élevés [101].

Toutefois, peu de travaux publiés traitent de la combinaison de ces deux modes de vieillissement, la majeure partie des études existantes les considérant séparément.

Dans ce sens, ce chapitre présente, dans une première partie, des essais de vieillissement combinés (Cyclage/calendaire) de batteries lithium-ion type puissance dédiées à des applications VEH.

Par ailleurs, une seconde section de ce chapitre est consacrée à l'étude thermique de batteries lithium-ion basée sur des techniques potentiométriques et calorimétriques présentant l'effet de l'état de charge, du niveau de courant et de la différence entre charge et décharge sur le comportement thermique des batteries.

4.2. Régénération des performances des batteries Lithium-ion

Durant la vie d'un véhicule électrique ou hybride, la batterie est confrontée non seulement à des sollicitations liées à l'usage (phase de conduite) mais aussi à des phases de pause (parking). En conséquence, on peut se demander :

Faut-il garder la batterie chargée/déchargée pendant la pause ? Complètement ou partiellement ? Ainsi, cette étude rentre dans le cadre de la recherche des stratégies de gestion les mieux adaptées pour prolonger la durée de vie des batteries lithium-ion utilisées dans des applications véhicules.

Cette étude révélera un phénomène important peu étudié à savoir la régénération des performances de la batterie. Ce phénomène correspond à l'augmentation de la capacité de la batterie une fois qu'on a arrêté le cyclage actif. Ce chapitre détaillera notre étude conduite sur ce phénomène.

Tout d'abord, le plan d'expérience sera détaillé. Ensuite, le phénomène de la régénération des performances sera étudié en détail et l'influence de l'état de charge à l'arrêt du cyclage sur ce phénomène sera présentée. Enfin, l'impact de la température sur ce phénomène et sur le comportement de la batterie en cyclage sera discuté.

4.2.1. Essais de vieillissement combinés: cyclage actif/calendaire

Les éléments NMC 12Ah ont été utilisés pour réaliser ces essais. La figure 4.1 montre l'environnement dans lequel se sont déroulées les expérimentations.

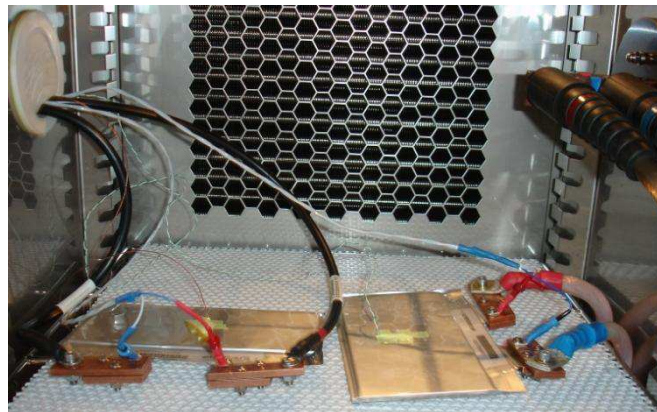


Figure 4.1. Batteries sous test dans l'enceinte climatique.

Un banc Digatron et une station électrochimique Biologic (HCP1005 + amplificateur 100A) ont été utilisés pour l'implémentation des cycles d'excitations électriques ainsi que pour l'acquisition des données (courant, tension, température, Ah échangés...). Les batteries sont placées dans une enceinte climatique pour assurer leur contrôle thermique et des capteurs de température (Pt100 et thermocouple) sont montés en surface pour mesurer les températures.

Comme les essais de vieillissement sont très longs et coûteux, une accélération des tests a été envisagée en choisissant des températures et une fenêtre de SOC ($\Delta SOC = SOC_{max} - SOC_{min}$) élevées.

En vue d'évaluer l'impact de la combinaison des modes d'usage sur le vieillissement des batteries et pour garder en même temps le lien avec des applications réelles, deux scénarios de test ont été envisagés :

Premier scénario : un véhicule de société, sollicité cinq jours dans la semaine et passant le week-end dans un parking. Dans ce cas là, les batteries font donc du cyclage actif 5j/7j et passent le week-end en mode calendaire. Il s'agit du mode combiné cyclage/calendaire.

Deuxième scénario : un véhicule de location sollicité 7j/7j et 24h/24h. Dans ces conditions, les batteries sont en cyclage actif continu.

Sur cette base, nous avons prévu un test de vieillissement en cyclage actif continu 24h/24h et un test selon un mode combiné cyclage/calendaire avec 5 jours de cyclage et 2 jours de pause. Dans ce cas particulier de vieillissement combiné, une fois la phase de cyclage terminée, la batterie est mise, pour la phase de pause, à un état de charge déterminé.

Deux températures ont été choisies pour ces tests (45°C et 55°C) qui sont donc réalisés dans deux enceintes climatiques distinctes. Pour une température donnée, deux batteries testées chacun selon un des deux scénarios sont placés dans une même enceinte.

Au total, le plan d'expérience contient 4 batteries qui correspondent au total à la combinaison de 2 scénarios et de 2 températures.

Pour le profil de courant en cyclage actif, en plus de quelques courtes pauses, celui-ci inclut des pulses de charge/décharge à différents niveaux de courant allant de 1.5C à 3C en charge et de 1.5C à 7.5C en décharge. Ce profil est inspiré de la norme IEC 62660-1 pour le test des performances des batteries VEH, en tenant compte des limites tolérées par la batterie et de la puissance maximale permise par les bancs de test. Par ailleurs, ce profil peut être relié aux principales fonctionnalités d'un VEH comme le start-stop et le freinage récupératif.

Le cyclage journalier commence par une recharge complète en mode CC-CV (courant constant-tension constante) où la batterie est chargée dans une première étape à courant constant de 12A (1C) jusqu'à une tension maximale de 4.2 V. Ensuite, dans une deuxième étape, cette tension est maintenue constante jusqu'à ce que le courant descende jusqu'à la limite de 0.6A correspondant à une fraction de la capacité nominale de l'ordre de C/20. Juste après, la batterie est déchargée à 1C jusqu'à 80% du SOC. Ceci représente le point de départ du cyclage actif journalier.

Par la suite, une série de macrocycles riches en décharge suivie d'une autre série de macrocycles riches en charge sont appliquées à la batterie. Le macrocycle déchargeant est composé de plusieurs microcycles répétés jusqu'à 30% de SOC. De même, le macrocycle chargeant est formé d'une suite de microcycles répétés jusqu'à 80% de SOC pour avoir une fenêtre Δ SOC de 50%. Les macrocycles sont répétés huit fois, ce qui correspond à une durée de 20h. Ensuite, la batterie est complètement déchargée puis rechargée et mise à SOC 80% pour une reprise du cyclage le lendemain.

Les figure 4.2 et figure 4.3 montrent le profil de courant et la réponse en tension de la batterie lors des microcycles déchargeant et chargeant respectivement. La figure 4.4 montre le chronogramme correspondant au cyclage actif journalier.

En ce qui concerne le vieillissement calendaire, une fois le cyclage de 5 jours achevé, les batteries sont maintenues, pour une durée de 48h, à la même température et à un SOC donné nommé ici Stop-SOC. L'influence de ce paramètre sera discutée dans les sections suivantes.

Au total, ces essais de vieillissement ont duré plus d'un an. Le critère d'arrêt de ces essais correspond à l'obtention d'une au moins des conditions suivantes : perte de 20% de la capacité nominale ou augmentation de 100% de la résistance interne.

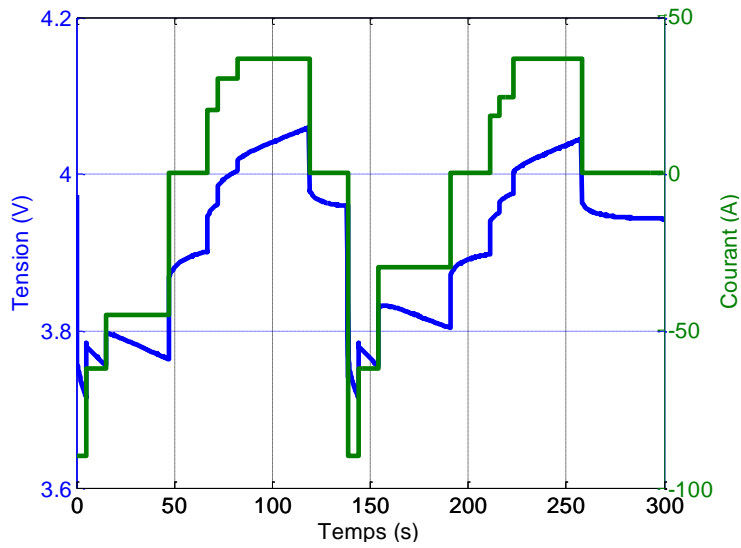


Figure 4.2. Microcycle riche en décharge et réponse en tension.

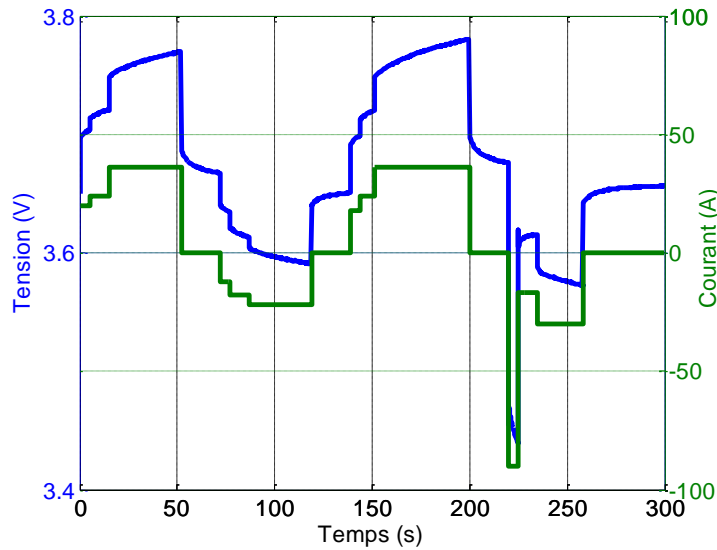


Figure 4.3. Microcycle riche en charge et réponse en tension.

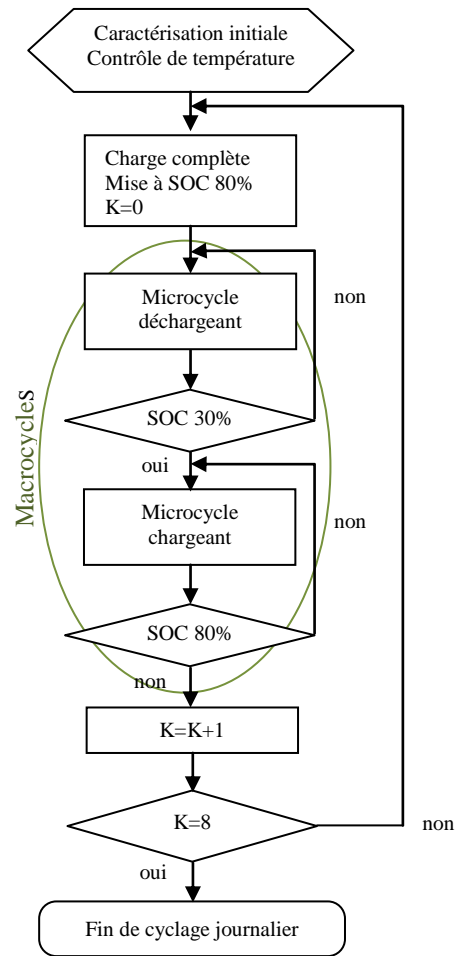


Figure 4.4. Algorithme du cyclage actif.

4.2.2. Phénomène de régénération de la capacité

4.2.2.1. Mise en évidence du phénomène de régénération

Les performances des batteries sont évaluées périodiquement, en ligne, tout au long des essais en se basant sur la capacité mesurée pendant la recharge journalière à 1C et à la température d'essai.

Les figure 4.5 et figure 4.6 montrent une comparaison entre les capacités des batteries issues des deux scénarios pour l'essai à 45°C et 55°C respectivement. Celles-ci mettent en évidence le phénomène de régénération qui correspond à une augmentation de la capacité après que le cyclage actif ait été interrompu.

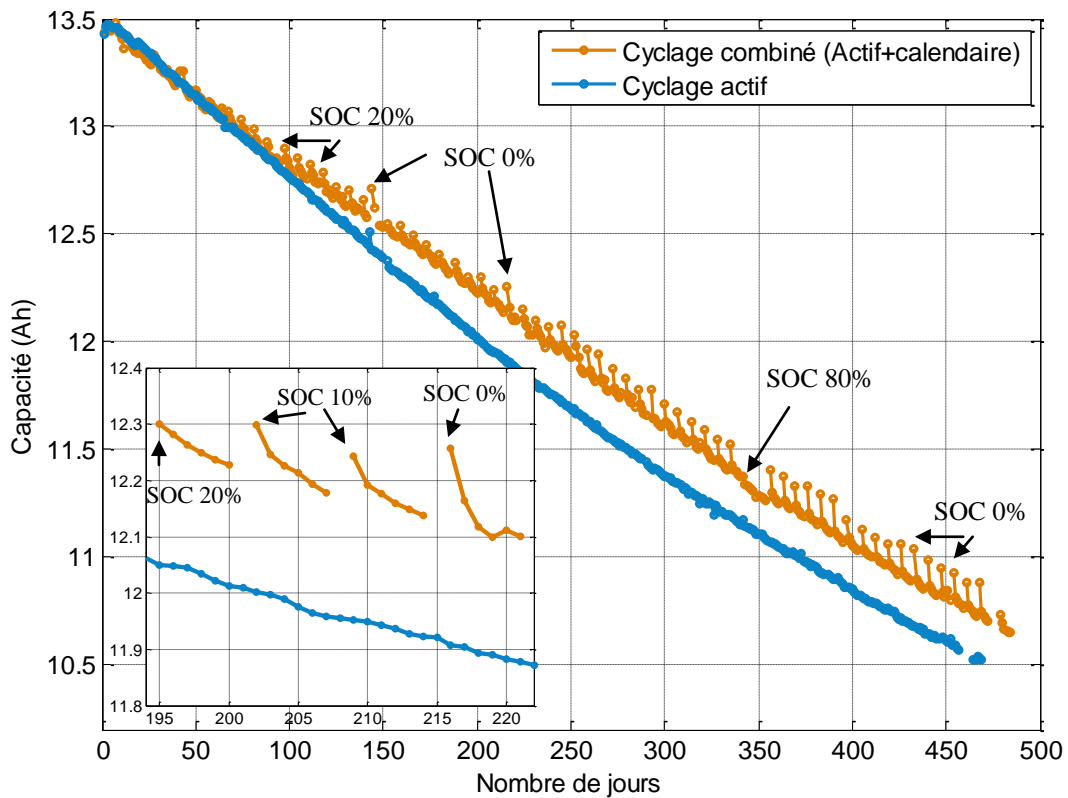


Figure 4.5. Illustration du phénomène de la régénération à 45°C.

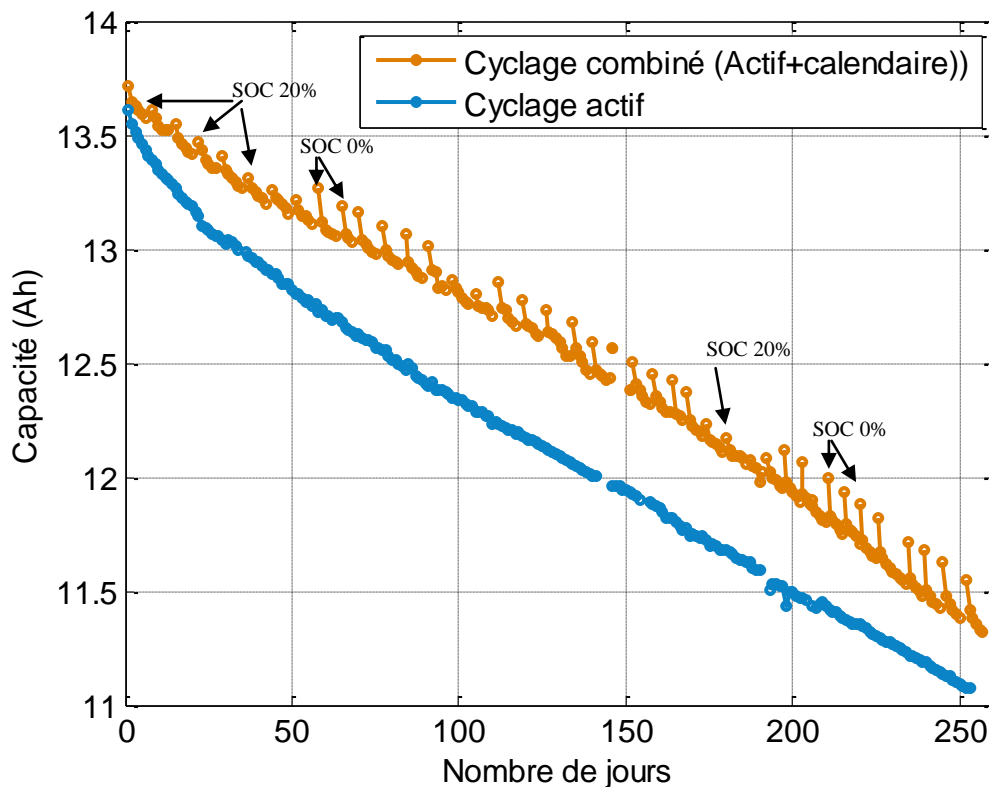


Figure 4.6. Illustration du phénomène de la régénération à 55°C.

D'un point de vue électrochimique, les performances des batteries se dégradent suite à des réactions physico-chimiques au sein de l'électrolyte, des électrodes et des interfaces électrode/électrolyte [124]. On parle également, selon des études récentes, de dégradations au niveau des collecteurs de courant [125]. Néanmoins, le vieillissement des batteries lithium-ion reste un sujet complexe à appréhender.

Divers processus électrochimiques tels que l'intercalation des ions lithium dans l'anode graphite et dans les matériaux de la cathode, le transfert de charge à travers l'électrolyte sont à l'origine des dégradations des performances [49][126].

D'après la bibliographie, la croissance de la couche SEI (Solid Electrolyte Interface) est la cause majeure du vieillissement des batteries lithium-ion à base d'anode graphite. Ce phénomène conduit à la décomposition de l'électrolyte, à une perte irréversible de capacité suite à une perte du lithium cyclable et probablement de la matière active et aussi à une augmentation de l'impédance suite à la croissance de l'épaisseur de cette couche [58]. En général, la cinétique de la dégradation dépend essentiellement de la composition de l'électrolyte et de la surface spécifique de l'électrode graphite [127].

Le phénomène de régénération est probablement lié à la redistribution des charges qui ne sont plus contraintes de se déplacer dans un sens ou un autre selon qu'il s'agit d'une charge ou d'une décharge. Ceci pourrait expliquer l'absence du phénomène sur les courbes d'évolution de la résistance interne.

La figure 4.7 montre la résistance interne identifiée durant les essais de vieillissement combinés à 45°C comparée à celle issue du vieillissement continu en mode cyclage actif. De même, la figure 4.8 illustre la comparaison entre la résistance interne identifiée à partir des deux essais, vieillissement combiné et cyclage actif continu, à 55°C.

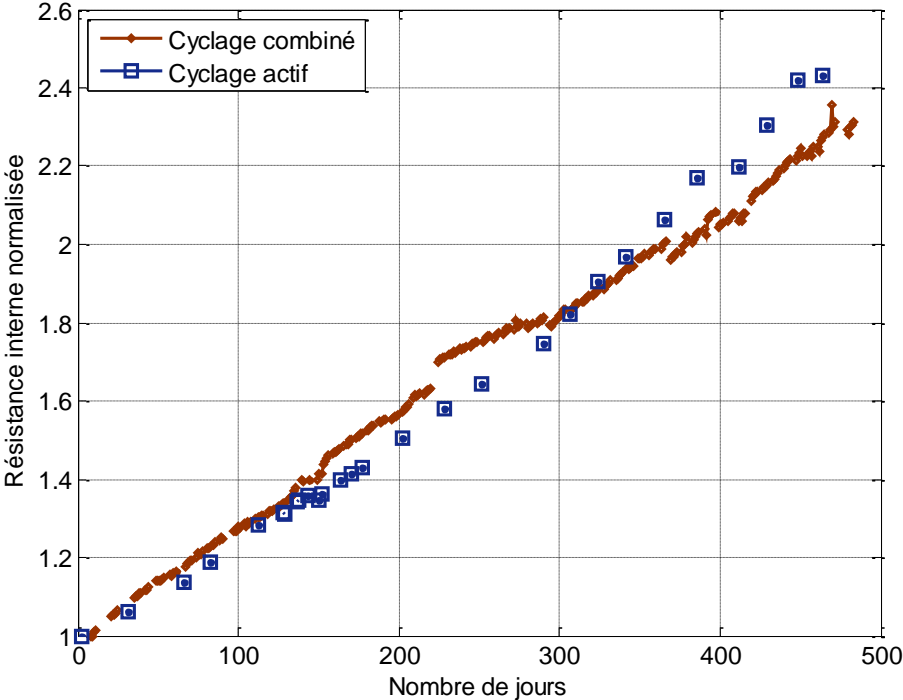


Figure 4.7. Evolution de la résistance interne normalisée en fonction du nombre de jours de vieillissement à 45°C pour les deux scénarios.

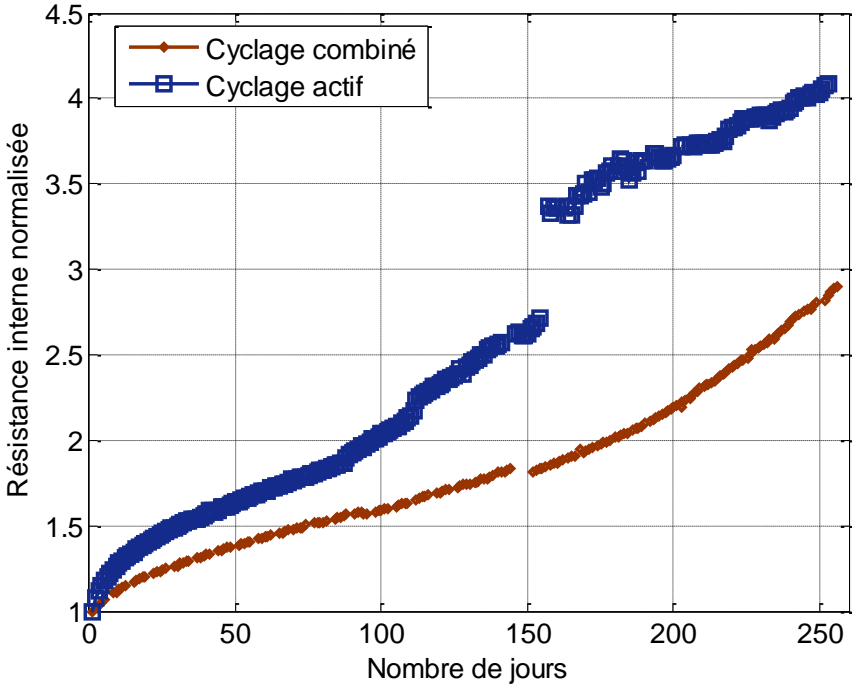


Figure 4.8. Evolution de la résistance interne normalisée en fonction du nombre de jours de vieillissement à 55°C pour les deux scénarios.

La figure 4.8 met en évidence une augmentation rapide de la résistance suite à un arrêt involontaire du cyclage. Il faut noter, que ce saut intervient sur un élément avec un état avancé de vieillissement (160 jours de cyclage) qui correspond à une augmentation de 300% de la résistance. Dans ces conditions, on peut supposer que ce saut est principalement dû à une fragilité voire à une rupture au niveau des électrodes et de la connectique.

Par rapport au premier scénario, nous constatons que le cyclage actif est accéléré par l'augmentation de la température. En comparant avec le deuxième scénario, les pauses pendant les week-ends freinent la dégradation des performances et surtout l'augmentation de la résistance.

La définition de la résistance interne correspond à la norme IEC à 10 secondes et conduit à l'expression (1),

$$Ri = \frac{\Delta U}{I} \quad (1)$$

avec ΔU le saut de tension mesuré après 10 secondes de pause et I le courant de décharge. Le courant de décharge a volontairement une valeur importante, soit 45A (3.75 C) pour prendre en compte, dans le calcul de la résistance interne, non seulement la part ohmique mais aussi la part liée à la diffusion et au transfert de charge.

La figure 4.9 représente la procédure de détermination de la résistance interne.

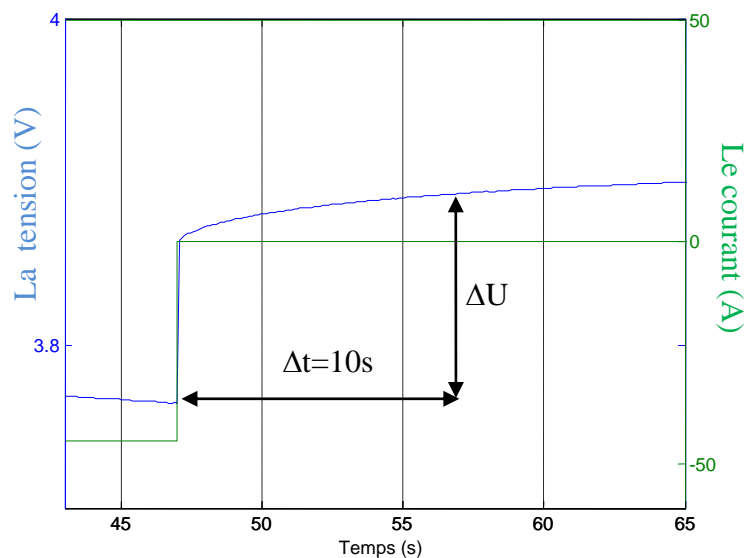


Figure 4.9. Réponse en tension de la batterie à un pulse de courant de 45A sur le premier microcycle déchargeant pour SOC 80%, à 55°C.

En considérant les évolutions des capacités, nous constatons que pour le test à 45°C l'effet des pauses est quasiment absent durant les premiers 90 jours environ et les batteries testées selon les deux scénarios vieillissent à la même vitesse. Dans cette phase, nous estimons que l'impact du vieillissement calendaire est très important. Au-delà de cette phase initiale, les pauses commencent à ralentir le vieillissement. Les batteries en cyclage actif continu vieillissent donc plus vite.

En revanche, pour le test à 55°C, la différence est nette dès le départ et le vieillissement est plus accéléré dans le cas du cyclage continu.

Pour le test en cyclage actif continu à 45°C, jusqu'à environ 250 jours de test, une fonction affine du nombre de jours N permet d'obtenir une régression linéaire ($C=0.0074N+13.499$) de la dégradation de la capacité avec un coefficient de détermination $R^2=0.99$. Ce comportement linéaire se confirme également au niveau de l'évolution de la résistance.

Par contre, en fin de vie, nous remarquons que la capacité commence à avoir une évolution différente. Ces observations conduisent à décrire la décroissance de la capacité par un polynôme du second ordre, soit $C = 3.10^{-6}N^2 - 0.0077N + 13.499$ (coefficient de détermination $R^2=0.99$) comme illustré sur la figure 4.10.

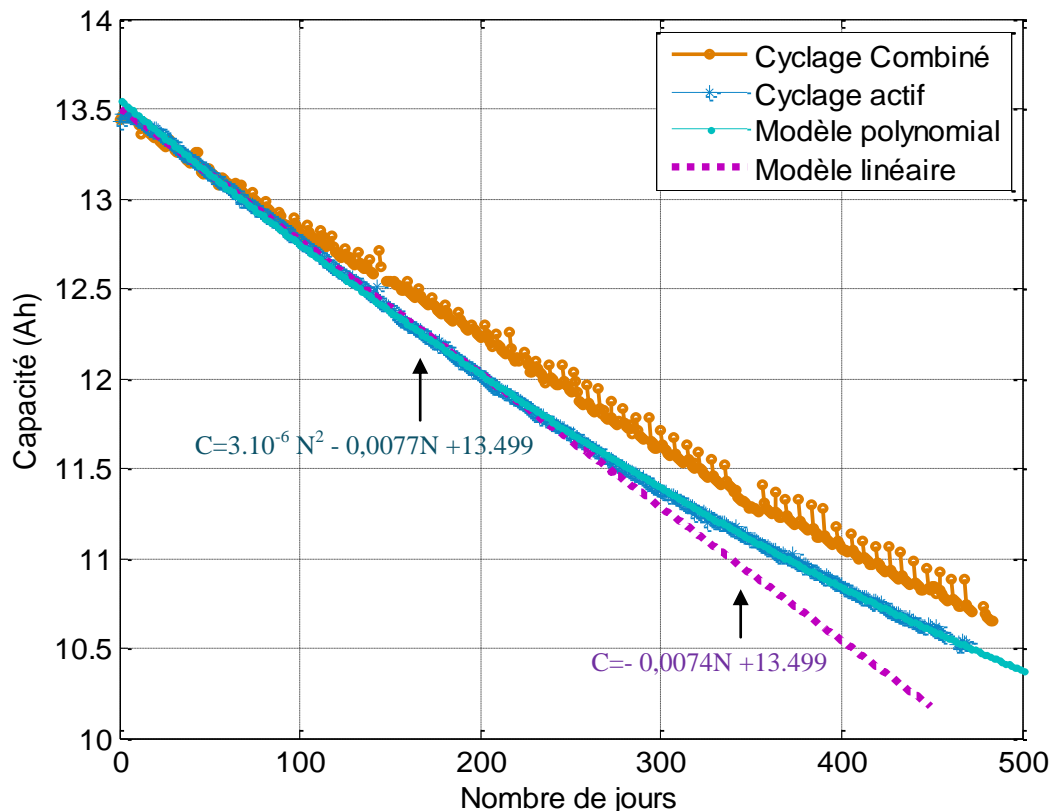


Figure 4.10. Modèle de dégradation de la capacité pour un élément vieilli selon le scénario 2 à 45°C.

4.2.2.2. Influence de l'état de charge à la pause sur la régénération

Selon le scénario 1, les batteries sont déchargées jusqu'à un état de charge donné avant de passer à la pause de 48h. Cet état de charge est nommé ici Stop-SOC.

Par ailleurs, des tests spécifiques portant sur la dépendance de la régénération à ce paramètre ont été menés. Le tableau 4.1 regroupe les augmentations de capacité liées au phénomène de régénération pour différents Stop-SOC. A chacune de ces valeurs correspond une perte de capacité et une augmentation de résistance interne, permettant ainsi de quantifier le phénomène de régénération au cours du vieillissement selon le scénario 1 à 45°C.

Tableau 4.1. Quantification de la régénération de la capacité pour différents Stop-SOC et différents états de santé à 45°C.

Nombre de jours de vieillissement	42	111	144	182	232	247	261	350	433	462	485
Stop-SOC (%)	20	20	0	20	0	10	0	0	0	0	0
Augmentation de la capacité suite à la régénération (%)	0.4	0.49	1.02	0.37	0.89	0.49	0.88	0.85	1.05	0.91	1.05
Perte de capacité (%)	1.92	5.24	6.58	7.54	9.84	10.63	11.15	14.4	17.81	19.14	20.77
Augmentation de la résistance interne (%)	15.69	34.62	44.89	60.65	73.98	78.08	80.74	97.77	122.1	133.6	140

La perte de la capacité et l'augmentation de la résistance sont calculées de la façon suivante:

$$C_{perte} = \frac{(C_{ini} - C_{actu})}{C_{ini}} \quad (2)$$

$$R_{aug} = \frac{(R_{actu} - R_{ini})}{R_{ini}} \quad (3)$$

avec C_{ini} et R_{ini} les valeurs initiales de la capacité et de la résistance interne pour un élément neuf et C_{actu} et R_{actu} leurs valeurs au cours du vieillissement. L'augmentation de la capacité suite à la régénération $C_{régén}$ est calculée selon l'expression (4),

$$C_{régén} = \frac{(C_{avant} - C_{après})}{C_{ini}} \quad (4)$$

avec C_{avant} et $C_{après}$, les valeurs respectives de la capacité après et avant la pause de 48h.

Les résultats correspondant au scénario 1 à 55°C sont regroupés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Quantification de la régénération de la capacité pour différents Stop-SOC et différents états de santé à 55°C.

Nombre de jours de vieillissement	22	37	51	58	65	152	197	215	239	257
Stop-SOC(%)	20	20	20	0	0	0	0	0	0	0
Augmentation de la capacité suite à la régénération (%)	0.4	0.37	0.42	1.15	0.99	0.93	1.25	1.34	1.43	1.16
Perte de capacité (%)	2.44	3.52	4.32	4.65	5.04	9.03	11.84	13.17	15.05	17.7
Augmentation de la résistance interne (%)	21.95	30.78	38.73	42.04	45.66	81.53	115.9	136.48	167.6	190.2

Les résultats précédents montrent que le phénomène de régénération est indépendant du vieillissement. En effet, il se reproduit de la même manière, y compris pour des états de santé dégradés. Par contre, il est fortement lié au Stop-SOC et l'augmentation de la capacité est d'autant plus importante que l'élément est plus déchargé. Cette augmentation est de l'ordre de

0.85% à 1.4% pour un élément complètement déchargé alors qu'elle ne vaut que 0.35% à 0.5% pour les SOC 10% et 20%.

En outre, ceci ce n'est qu'un simple constat du vieillissement calendaire à température constante puisque plus l'état de charge est élevé plus la dégradation est importante en termes de perte de matière active et de croissance de la couche SEI. Dans ce sens, garder la batterie à faible SOC pendant le stockage peut être très bénéfique.

Lorsque la batterie est complètement déchargée la quasi-totalité des ions lithium est désintercalée du graphite et se retrouve du côté de l'électrode positive. La majorité des charges est donc préservée du contact avec la SEI (cf. figure 4.11). Ceci peut être une raison de la prolongation de la durée de vie de l'élément surtout si l'électrolyte n'est pas affecté par une température trop importante.

Selon [128], une décharge pendant le stockage prévient la formation de gaz suite à la décomposition de l'électrolyte et donne plus de stabilité aux cellules lithium.

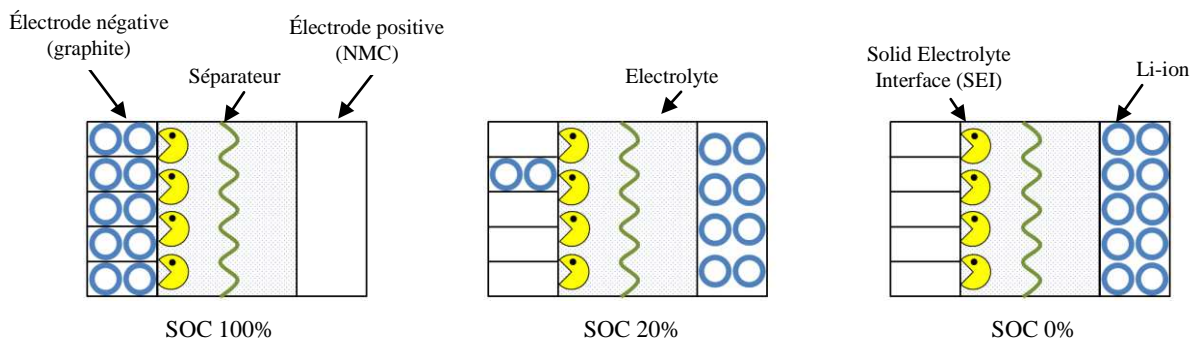


Figure 4.11. Distribution de charge à différents SOC.

Nous soulignons également que la régénération affecte essentiellement la capacité et très peu la résistance interne laquelle est principalement affectée par l'état des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte qui dépend de la température.

4.2.2.3. Modélisation du phénomène de régénération

➤ *Modèle de vieillissement en cyclage actif*

En s'appuyant sur la littérature, la croissance de la couche SEI, responsable de l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans les électrodes et considérée comme cause de vieillissement, peut être décrite par une fonction de la racine carrée du temps [52][129][130]. En faisant l'hypothèse que la capacité et la résistance interne sont directement liées à cette croissance de SEI, on peut considérer que leur évolution respective est définie par l'équation 5.

$$(C, R) = f(t) : t \rightarrow At^{0.5} + B \quad (5)$$

Cette loi d'évolution des paramètres (C, R) a été validée grâce aux résultats de vieillissement à 55°C. Par contre pour les essais à 45°C, comme discuté auparavant dans la section 3.1, une évolution linéaire des performances semble être plus appropriée.

Le changement de comportement en vieillissement des batteries lithium-ion, lié principalement à l'effet thermique, a déjà été discuté par Belt et al. [131]. Cette étude a

confirmé que l'évolution des performances des batteries peut être linéaire ou suivre une fonction en racine carrée du temps selon la température d'usage. Ceci provient essentiellement du fait que la température impacte fortement les propriétés de l'électrolyte et la croissance de la SEI [117].

Le tableau 4.3 donne les paramètres de l'équation 5, identifiés à partir des résultats de l'essai de vieillissement en cyclage actif à 55°C.

Tableau 4.3. Paramètres du modèle représentant l'évolution de la capacité et de la résistance.

Paramètres	A	B
Capacité	-0.1686	13.9676

La figure 4.12 montre une comparaison entre l'évolution calculée et mesurée de la capacité pour un essai de vieillissement à 55°C.

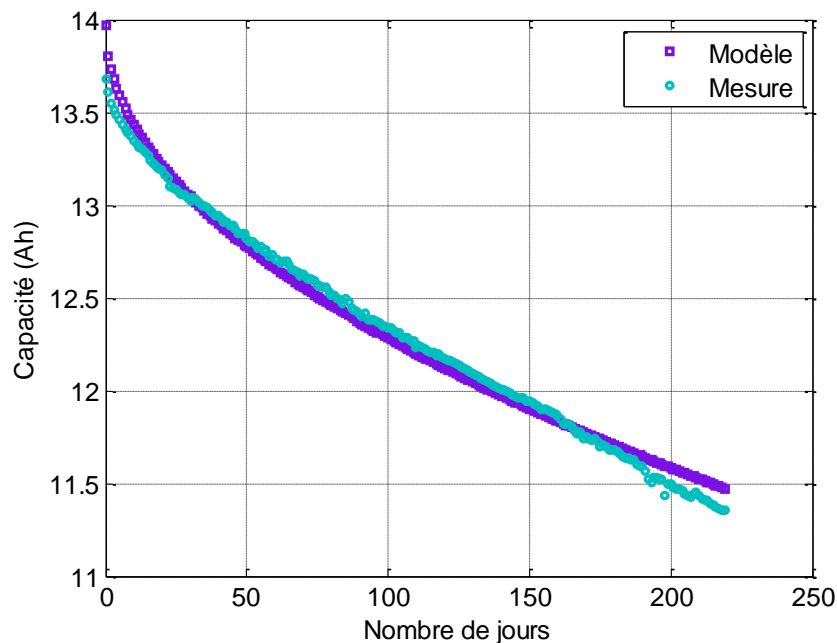


Figure 4.12. Comparaison de l'évolution mesurée et calculée de la capacité en vieillissement à 55°C.

La précision du modèle a été quantifiée en temps réel en comparant les valeurs mesurées de la capacité et de la résistance interne après 12 jours avec celles estimées par le modèle. L'erreur relative, calculée selon l'équation 6, atteint environ 0.11% pour la capacité et 1.25% pour la résistance.

$$Err = \frac{(|Y_{exp} - Y_{model}|)}{Y_{exp}} \quad (6)$$

avec Y_{exp} le paramètre (C ou R) mesuré et Y_{model} le paramètre correspondant calculé par le modèle.

➤ *Modélisation de la régénération*

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour modéliser le vieillissement en mode combiné cyclage-calendaire. Dans un premier temps, nous avons utilisé une loi en racine carrée du temps, similaire à l'équation 5, pour décrire l'évolution de la capacité. Le résultat montre que le modèle suit globalement les points expérimentaux mais qu'il est par contre incapable de rendre compte des augmentations de la capacité engendrées par la régénération pendant les phases de pauses. Ces résultats sont représentés sur la figure 4.13 et la figure 4.10, respectivement pour le test à 55°C et pour le test à 45°C.

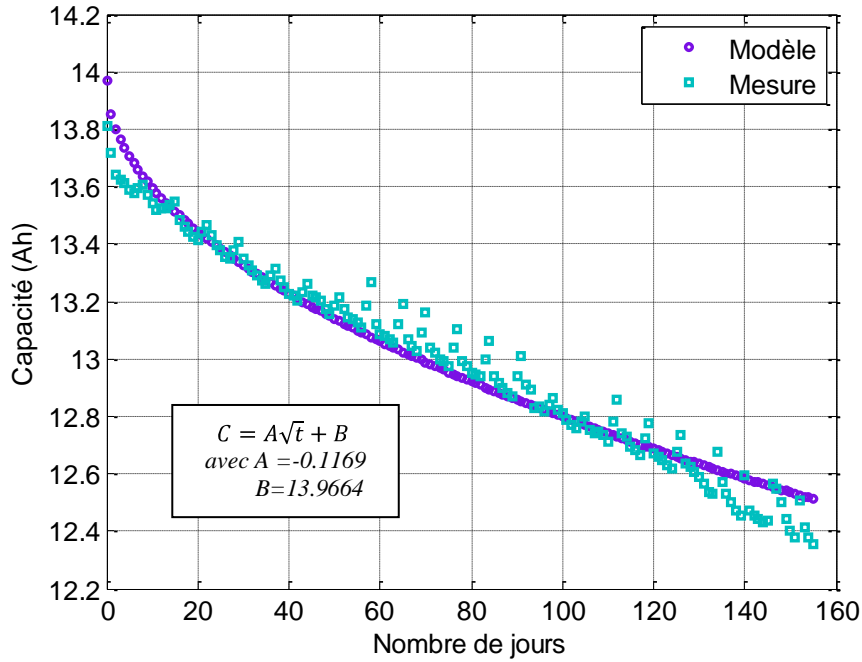


Figure 4.13. Modélisation de l'évolution de la capacité pour l'essai de vieillissement en mode combiné cyclage-calendaire à 55°C.

Dans un deuxième temps, nous avons gardé cette loi d'évolution uniquement pour estimer la capacité avant la pause (équation 7) et nous avons rajouté un terme correctif dans la formulation du modèle. Ce terme permet de prendre en compte du phénomène de régénération de la capacité en fonction du Stop-SOC. Ainsi, l'équation 8 permet de calculer la valeur de la capacité après la pause.

$$C_{avant} = Ct^{0.5} + D \quad (7)$$

$$C_{après} = C_{régén}(StopSOC) + C_{avant} \quad (8)$$

La mesure de l'évolution de la capacité au cours des essais de vieillissement met en évidence la périodicité hebdomadaire du mode de vieillissement cyclage-calendaire. L'évolution de la capacité sur une semaine ($C_{semaine}$) est modélisée par la fonction polynomiale (9).

$$C_{semaine} = C_{après}(a^2 + bt + c) \quad (9)$$

avec $C_{régén}(Stop-SOC) = \begin{cases} 0.95\% \text{ de la capacité nominale si la batterie est déchargée à SOC}0\%, \\ 0.45\% \text{ si l'état de charge est de } 20\% \text{ ou } 10\%. \end{cases}$

$$a=0.0003; b=-0.0033; c=1; C=-0.1305; D=14.0462. \quad (10)$$

Finalement, la figure 4.14 illustre la comparaison entre la mesure et la simulation de la capacité sur une durée proche de 160 jours.

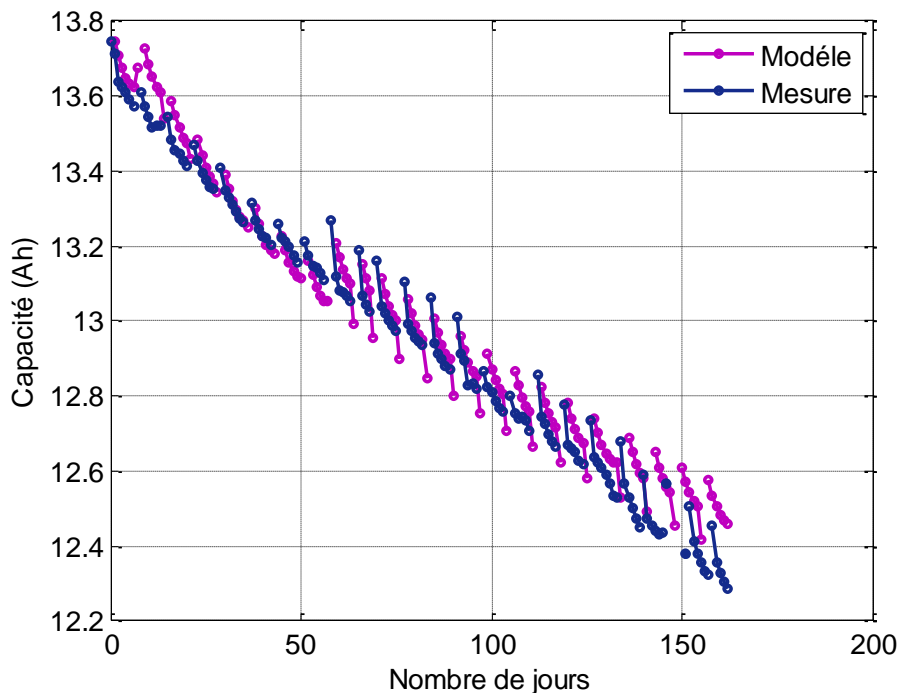


Figure 4.14. Modélisation avec prise en compte de la régénération de la capacité pour l'essai de vieillissement en mode combiné cyclage-calendaire à 55°C.

La comparaison mesure/simulation conduit à une erreur relative qui reste inférieure à 1.2% sur l'ensemble de l'essai.

4.2.2.4. Dépendance de la régénération à la durée des pauses

Ce phénomène étant directement lié aux conditions de repos, cette partie consiste à étudier l'influence de la durée du temps de pause sur l'augmentation de la capacité.

Dans cet objectif, nous avons modifié la durée de pause fixée initialement à 2 jours pour tester différentes valeurs. Le tableau 4.4 montre les résultats de ces tests réalisés à 55°C.

Tableau 4.4. Quantification de la régénération pour différentes durées de pause à 55°C et Stop-SOC 0%.

Durée de la pause	48h	24h	12h	6h	4h	2h	0h
$C_{\text{régén}} (\%)$	1.1	1.1	1.05	1.15	1.1	0.2	-0.1

Une forte augmentation de la capacité est constatée pour des durées supérieures à 4h. Au-delà, l'influence de la durée de pause est minimale.

4.2.3. Impact de la température sur le cyclage actif

A courts termes, la régénération semble être très bénéfique puisqu'elle correspond à un phénomène de dégradation réversible et peut conduire, si elle est correctement exploitée, à une amélioration substantielle de l'autonomie du véhicule. Toutefois, à long termes, les

performances de la batterie restent dépendantes de la perte de capacité mais également de l'augmentation de la résistance interne.

En effet, les critères de fin de vie correspondent à une perte de 20% de la capacité et/ou une augmentation de 100% de la résistance interne. Généralement fixés par les constructeurs de batteries, ces critères visent à garder la batterie dans une zone de fonctionnement où elle sera capable de répondre aux besoins énergétiques et en puissance des applications visées.

En comparant les résultats des deux tests de vieillissement en cyclage actif à 45°C et 55°C, on remarque que l'augmentation de température d'essai influe essentiellement sur l'augmentation de la résistance interne.

Par exemple, une perte de capacité de 5.36% est atteinte après 44 jours à 55°C comparée à 102 jours pour l'essai à 45°C. Par contre, une augmentation de la résistance interne de 59% après 44 jours à 55°C n'est atteinte qu'après 177 jours à 45°C. Après 44 jours, une augmentation de 10°C de température correspond à une accélération du vieillissement de 158% en se basant sur la perte de capacité et à une accélération de 263% en se basant sur l'augmentation de résistance. La figure 4.15 montre clairement l'accentuation du vieillissement due à l'effet de la température.

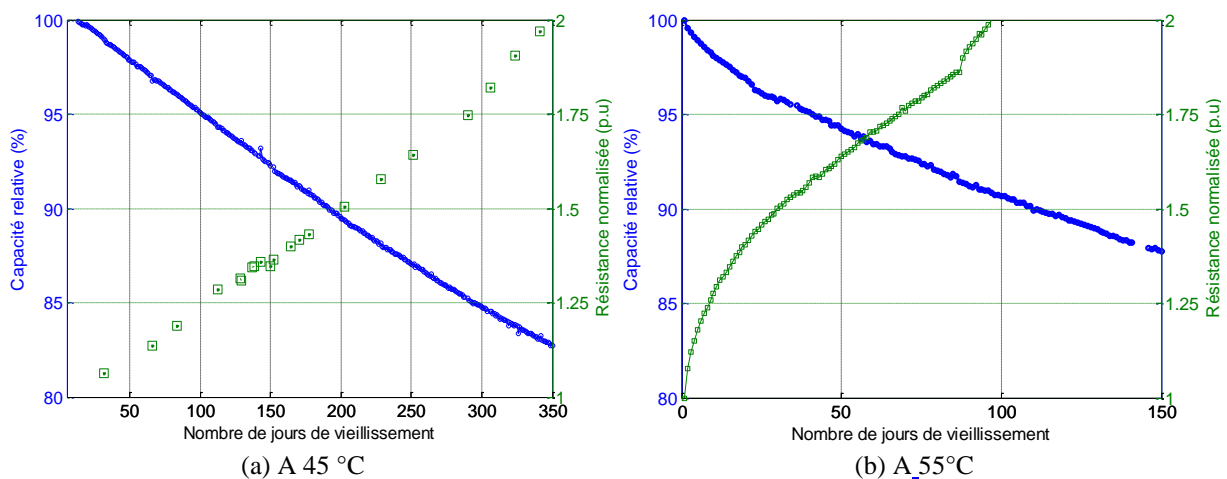


Figure 4.15. Impact de la température sur le vieillissement en cyclage actif.

Le tableau 4.5 correspond à la synthèse des résultats de vieillissement en cyclage actif selon le scénario 2 pour les deux températures de test.

Tableau 4.5. Quantification du vieillissement (scénario 2) pour 45°C et 55°C.

Jours de vieillissement	10	30	44	100	150	178	200	257	380	428	492	
45°C	Perte de capacité $\Delta C(\%)$	0.23	1.24	2.07	5.23	8.03	8.68	9.95	12.8	18.21	19.93	22.09
	Augmentation de la résistance $\Delta R(\%)$	4.66	10.02	16.27	31.99	46.44	59.22	65.68	79.55	107.7	120	150.5
55°C	Perte de capacité $\Delta C(\%)$	1.98	4.38	5.36	9.39	12.31	14.22	15.57	18.83			
	Augmentation de la résistance $\Delta R(\%)$	27.66	50.08	59.13	103.4	162.2	257.5	266.7	304.7			

Par ailleurs, comme la régénération affecte uniquement l'évolution de la capacité, l'estimation de la fin de vie de la batterie peut être faussée si on se base uniquement sur une augmentation de la résistance interne, par exemple de 100%, alors même qu'une amélioration de l'autonomie est possible grâce à une exploitation judicieuse des phases de repos. De ce fait, garder la batterie à un état complètement déchargé en pause est une solution pour accroître la durée de vie à condition que la température d'usage ne soit pas extrême. Dans ce cas, on se rapproche d'un état pour lequel les deux critères de fin de vie ($\Delta C-20\%$ et $\Delta R+100\%$) sont atteints simultanément.

Un compromis économique peut être fait sur la base d'une évaluation de l'énergie dépensée par un système de refroidissement comparé au coût de revient d'une prolongation de la durée de vie de la batterie. En plus des conditions d'usage, le comportement thermique des batteries est lié à leur technologie. En conséquence, il y a intérêt à utiliser des éléments plus stables en température pour vraiment profiter de la régénération.

4.3. Etude du comportement thermique de batteries

Lithium-ion

4.3.1. Introduction

Les performances de la batterie sont très dépendantes de la température. En plus de leur comportement électrique, une étude du comportement thermique s'avère indispensable. En effet, la gestion de la thermique des batteries dans un véhicule VE ou VEH doit être prise en compte dans l'optimisation de la balance énergétique globale et est indispensable pour assurer la sécurité de fonctionnement [132][133]. De plus, cette étude a pour objectif de contribuer au développement de stratégies d'optimisation de la durée de vie batterie [134].

Les études thermiques des batteries peuvent être globalement classées en deux parties. D'une part, les études qui concernent les problématiques de sécurité de fonctionnement telles que l'emballage thermique, le comportement en court-circuit et les surcharges [135][136][137]. D'autre part, l'étude du comportement de la batterie en usage réel dans une application donnée. Notre étude rentre dans ce deuxième cadre et nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la quantité de chaleur générée par la batterie en charge et en décharge à différents courants. Un des principaux objectifs est d'apporter des éléments de compréhension indispensables à la conception et à la gestion des systèmes de refroidissement batterie pour VE et VEH [138][139].

La détermination de la quantité de chaleur échangée repose sur deux méthodes de caractérisation thermique mises en œuvre au laboratoire : la méthode potentiométrique et la méthode calorimétrique.

Dans une première partie, l'influence de la température sur le comportement thermique d'éléments lithium est abordée au travers d'essais temporels et de mesures de spectroscopie d'impédance. Par la suite, une étude calorimétrique basée sur des analyses de la chaleur globale générée est présentée. En effet, un calorimètre de type ARC (Accelerating Rate Calorimeter) est utilisé pour mesurer la quantité de chaleur générée par la batterie et quantifier

la part des pertes réversibles dues aux réactions électrochimiques par rapport aux pertes irréversibles par effet Joule.

Au final, le coefficient d'entropie est calculé par la méthode potentiométrique à différents SOC et son influence sur la génération de chaleur globale est commentée. Le changement du comportement thermique en fonction du mode charge ou décharge, du SOC et de l'amplitude du courant (C_{rate}) est discuté.

4.3.2. Première caractérisation thermique

4.3.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des essais thermiques ont été menés sur des éléments Kokam 12Ah. Les batteries sont placées dans une enceinte climatique à un état de charge donné. Ensuite, des paliers de températures de 25, 35, 45 et 55°C sont programmés. Chaque palier dure 6 heures et une spectroscopie d'impédance est faite pour chaque température.

La figure 4.16 montre les courbes de Nyquist pour les différentes températures à SOC 60%.

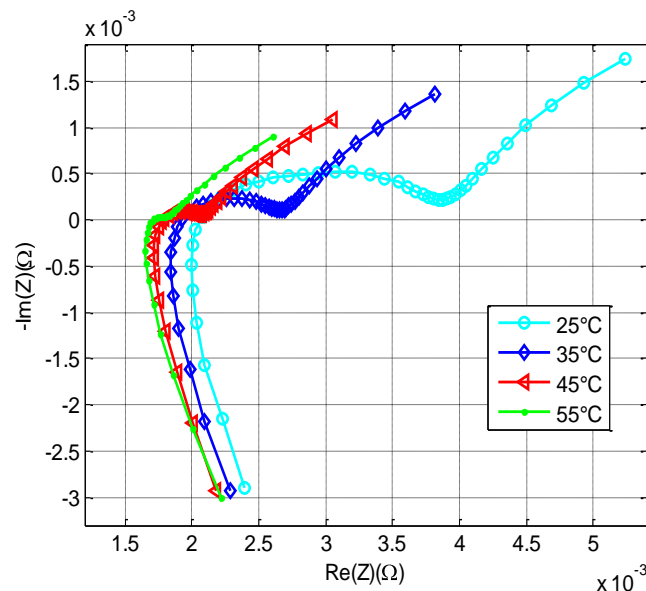


Figure 4.16. Courbes de Nyquist à SOC 60% pour différentes températures.

D'un point de vue électrochimique, la température joue un rôle important dans les réactions électrochimiques internes telles que la migration, la diffusion et le transfert de charge [68].

4.3.2.2. Circuit électrique équivalent

Les performances d'un élément lithium dépendent des conditions de fonctionnement. En effet, la capacité et la résistance interne varient selon le niveau de courant, l'état de charge et la température [70].

Le modèle de la batterie décrit dans le chapitre précédent est adapté pour prendre en compte l'effet de la température sur le comportement électrique (figure 4.17).

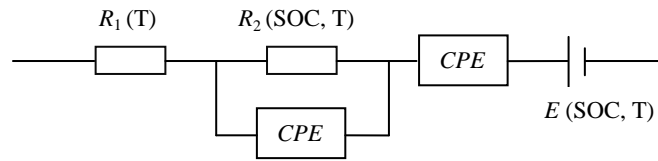


Figure 4.17. Circuit électrique équivalent représentant la batterie.

La figure 4.18 montre les résistances R_1 et R_2 identifiées pour les différentes températures. Ces paramètres seront exploités pour quantifier la part irréversible de chaleur générée au cours des essais.

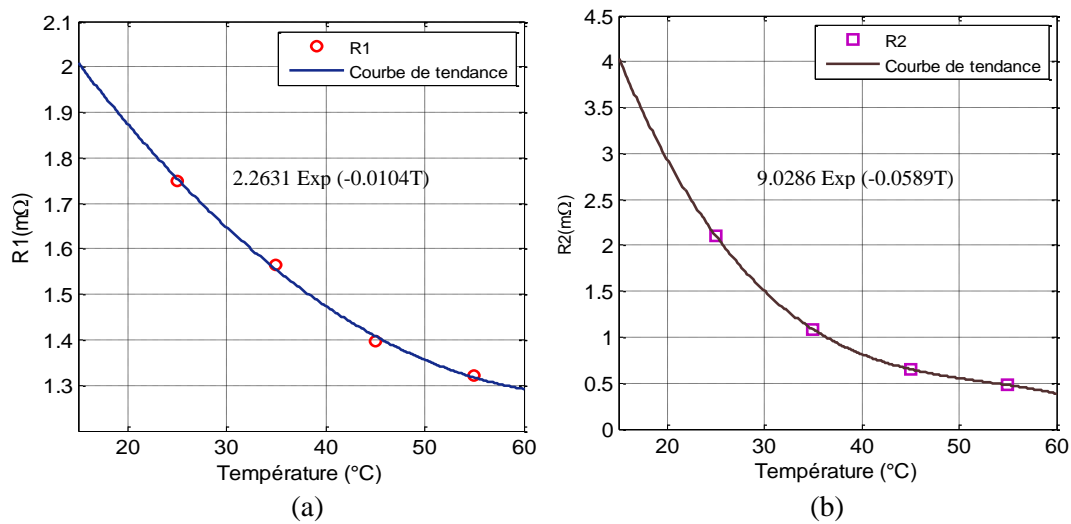


Figure 4.18. Evolution des paramètres R_1 (a) et R_2 (b) en fonction de la température à SOC 60%.

Les valeurs issues de l'identification sont interpolées par des fonctions exponentielles qui sont introduites par la suite dans le modèle.

4.3.2.3. Caractérisation temporelle

Une première étape de caractérisation temporelle a consisté à mesurer la capacité déchargée pour différentes températures (25, 35, 45 and 55°C) à 1C. Les résultats de cette caractérisation sont présentés dans le tableau 4.6 et mettent en évidence l'augmentation de la capacité en fonction de la température.

Tableau 4.6. Évolution de la capacité en fonction de la température à 1C.

Température	25°C	35°C	45°C	55°C
Capacité	12.14	12.9	13.35	13.65

Ensuite, le tableau 4.7 montre la variation de la capacité en fonction des régimes de charge C_{rate} à 25°C. Nous observons une diminution de la capacité en augmentant C_{rate} .

Tableau 4.7. Évolution de la capacité en fonction du régime de charge à 25°C.

C_{rate}	0.5 C	1C	1.5 C
Capacité	12.55	12.14	11.95

Ces premiers résultats de caractérisation temporelle mettent en évidence l'impact de la température sur les performances des batteries. Dans la suite, nous nous intéressons en détail au comportement thermique au cours d'essais de charge et de décharge à différents niveaux de courant. L'objectif est de quantifier l'impact de l'état de charge et du régime de charge sur la génération de chaleur mais aussi la différence entre la charge et la décharge.

4.3.3. Caractérisation thermique à l'aide du calorimètre ARC

Une étude calorimétrique permet une identification précise de la quantité de chaleur échangée par la batterie dans un milieu adiabatique et donc sans perte [140]. Nous utilisons un calorimètre ARC (Accelerating Rate Calorimeter) qui dispose d'un volume de cuve important permettant de recevoir des éléments de forte capacité. La figure 4.19 montre le dispositif expérimental mis en place pour les caractérisations calorimétriques.



Figure 4.19. Dispositif expérimental.

4.3.3.1. Détermination de la chaleur spécifique

D'une manière générale, une batterie échange avec son environnement, de la chaleur au cours de son utilisation en charge ou en décharge. La quantité de chaleur échangée est calculée à partir de l'équation (11) de conservation de l'énergie [141]:

$$Q = m C_p \Delta T \quad (11)$$

avec C_p (J/g K) la capacité calorifique, Q (J) la chaleur échangée par la batterie, m (g) sa masse et ΔT (K) l'augmentation de température résultante.

Le calcul de la quantité de chaleur échangée nécessite la détermination de la capacité calorifique. Pour augmenter la précision de mesure, une phase d'étalonnage a été réalisée en utilisant des pièces en aluminium 2017A) dont on connaît la capacité calorifique théorique. Les résultats obtenus correspondent à une erreur de l'ordre de 5%.

Pour les tests sur les éléments lithium, la procédure est identique. Un film chauffant est placé entre deux cellules et la puissance injectée est contrôlée par une alimentation. Après avoir atteint la stabilité thermique à l'intérieur du calorimètre, nous fixons la puissance de chauffe et nous mesurons l'élévation de température résultante sur une durée donnée. Finalement, la valeur de C_p de la batterie obtenue à partir de l'équation (11), connaissant sa masse qui est de l'ordre de 326g. Cette valeur est de l'ordre de 1.07 J/g K.

La détermination de la capacité calorifique nous permet par la suite de quantifier la chaleur échangée par la batterie testée en mesurant uniquement l'élévation de la température. A partir de cette quantité de chaleur, nous pourrions déduire, dans un deuxième temps, la part des pertes réversibles et identifier le coefficient d'entropie pour les différents tests.

4.3.3.2. Charge-décharge à différents niveaux de courant

Le comportement thermique de batteries lithium-ion est abordé en se basant sur l'évolution de la température pour différents tests de charge et de décharge réalisés dans le calorimètre à différents niveaux de courant. Les cycles de décharge-charge à un courant donné sont séparés par une phase de repos pendant laquelle la température redescend à une valeur proche de la valeur initiale de 20°C. La figure 4.20 montre l'évolution de la température, du courant et de la tension pendant les essais de charge et de décharge à différents niveaux de courant.

Ces résultats montrent un comportement thermique global de nature exothermique et l'impact du niveau de courant sur l'échauffement de l'élément est clairement mis en évidence. Par ailleurs, l'échauffement en décharge est visiblement plus important qu'en charge. Nous constatons également que cet échauffement est plus rapide en fin de décharge, alors qu'il semble se ralentir en fin de charge surtout pour le plus faible des niveaux de courant (0.5C).

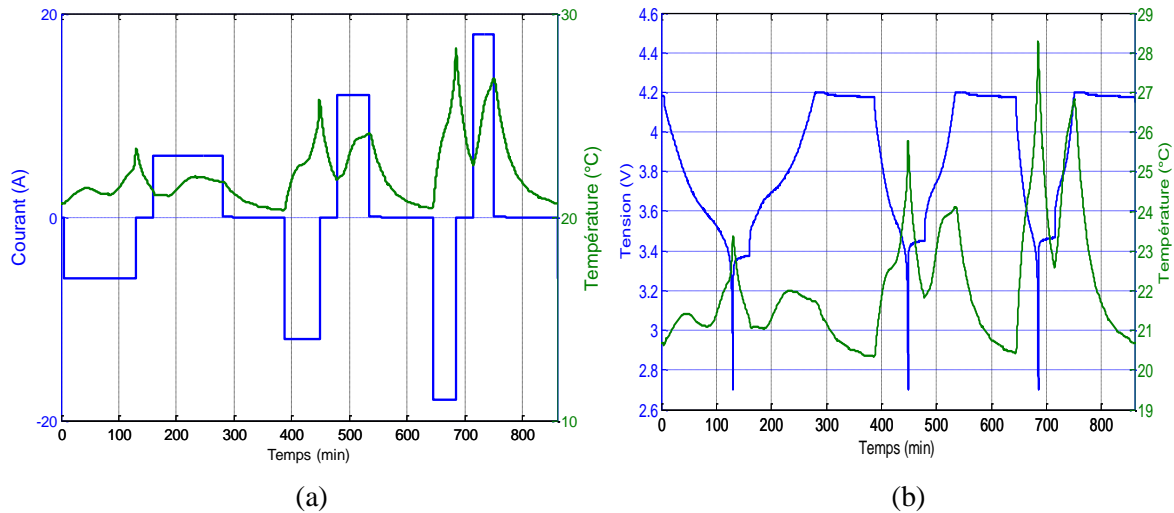


Figure 4.20. Évolutions de la température, du courant et de la tension sur des cycles de décharge-charge à différents niveaux de courant (0.5C, 1C and 1.5 C).

L'évolution de la température en charge et en décharge semble correspondre à différentes constantes de temps. En effet, on observe des points d'inflexion autour de certains états de charge. Ce phénomène montre un changement de la cinétique thermique dépendant de l'état de charge visible surtout lorsque la tension de la batterie varie brusquement.

Ceci témoigne de l'influence de l'état de charge et du niveau de courant sur le comportement thermique des batteries.

4.3.4. Mesure de changement d'entropie par les méthodes potentiométrique et calorimétrique

4.3.4.1. Quantité de chaleur échangée

D'un point de vue thermodynamique, la quantité de chaleur globale échangée Q_{tot} peut être décomposée en deux parties : une partie réversible Q_{rev} liée au changement d'entropie engendré par certaines réactions électrochimiques et une partie irréversible Q_{irr} liée aux pertes par effet Joule [142]. Q_{tot} correspond donc à une combinaison complexe de quantités de chaleur d'origine ohmique/électronique et d'origine ionique, localisées au niveau des électrodes, du séparateur et des collecteurs de courant [143].

Selon les principes thermodynamiques, en supposant la batterie idéalement réversible, la définition de l'enthalpie est donnée par l'expression (12). L'énergie résiduelle de la conversion de l'énergie entre l'enthalpie ΔH et le travail électrique ΔG est compensée par le changement d'entropie ΔS ,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (12)$$

Selon [144][145][146] l'équation (11) peut être écrite sous la forme :

$$Q_{tot} = Q_{irr} + Q_{rev} \quad (13)$$

La quantité de chaleur irréversible est due à la polarisation (on parle aussi de surtension) au niveau des électrodes. Elle est définie par:

$$Q_{polar} = I(E - E_{eq}) \quad (14)$$

En effet, quand un courant circule à travers une batterie, sa tension E s'écarte de la tension d'équilibre E_{eq} à cause de la polarisation électrochimique. L'énergie consommée par cette polarisation est convertie en partie en chaleur suivant l'équation (15),

$$Q_{irr} = R_{int}(T, SOC)I^2 \quad (15)$$

avec I le courant de charge ou de décharge et R_{int} la résistance interne de la batterie qui dépend essentiellement de la température et de l'état de charge. En effet, la résistance interne diminue avec l'augmentation de la température et/ou de l'état de charge.

La quantité de chaleur liée au changement de l'entropie est décrite par,

$$Q_{entropie} = -T\Delta S \frac{I}{nF} \quad (16)$$

avec

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -nF \frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \quad (17)$$

Le travail électrique est donné par:

$$\Delta G = -nFE_{eq} \quad (18)$$

T est la température de la batterie, I le courant de charge/décharge (pris comme négatif en décharge), F la constante de Faraday, n le nombre de charges en réaction ($n=1$ pour les batteries lithium-ion) et E_{eq} la tension d'équilibre.

Finalement, la quantité de chaleur réversible est donnée par l'équation (19),

$$Q_{rev} = -IT \frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \quad (19)$$

On note la dépendance de cette quantité de chaleur en fonction du courant, de la température et du coefficient d'entropie.

Dans la suite, nous nous focalisons sur l'analyse de la quantité de chaleur échangée durant les tests de charge et de décharge décrits auparavant, pour des éléments Kokam. Le changement du coefficient d'entropie est mis en évidence au moyen d'une méthode potentiomètre et les parts réversible et irréversible sont quantifiées à l'aide du calorimètre.

4.3.4.2. Mesures potentiométriques

Les mesures potentiométriques consistent à déterminer l'évolution de la tension à vide OCV en fonction de la température.

Pour cela, La batterie est complètement chargée en mode CC-CV à 25°C, déchargée jusqu'à un certain SOC puis mise en pause de 48 heures afin de minimiser l'autodécharge.

Nous avons programmé l'enceinte climatique pour faire des paliers de températures (15, 25, 35, 45 et 55°C) de 6 heures chacun. Une mesure de l'OCV est faite pour chaque température

et ces mesures sont répétées pour différentes valeurs de SOC. La figure 4.21 montre les résultats obtenus.

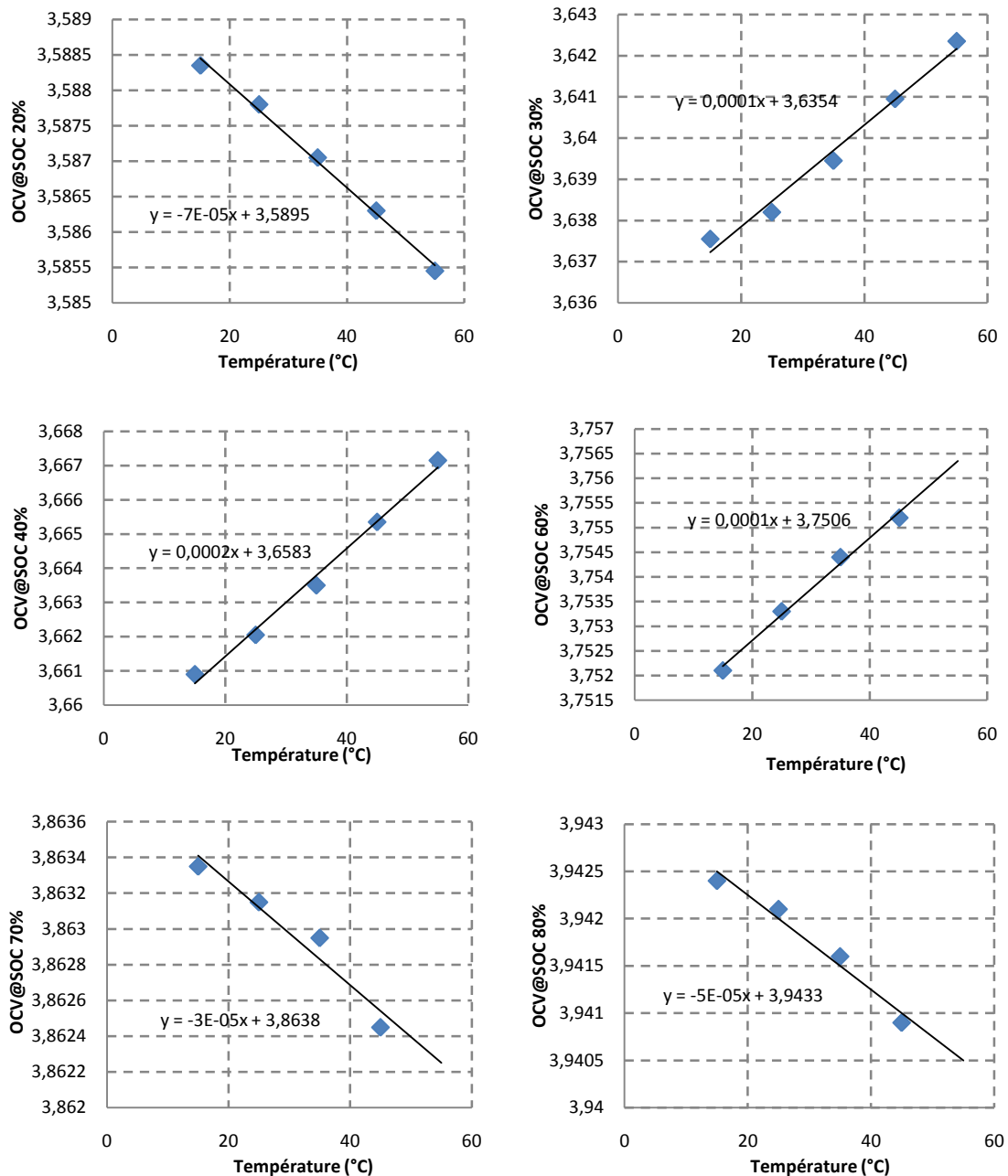


Figure 4.21. Mesures de l'OCV à différentes températures et différents états de charge.

Quel que soit l'état de charge, nous constatons une évolution linéaire de l'OCV en fonction de la température et la pente de ces droites correspond au coefficient d'entropie. Toutefois, on observe un changement de signe de ce coefficient en fonction de l'état de charge. En effet, celui-ci est positif pour un SOC compris entre 30% et 70% et négatif en dehors de cet intervalle. Ce changement de signe du coefficient d'entropie est à l'origine des changements de comportement thermique observés précédemment sur la figure 4.20 [147].

4.3.4.3. Analyses calorimétriques

Les analyses calorimétriques sont menées dans le but de valider les hypothèses sur la modélisation thermique et de quantifier les pertes réversibles dans la génération globale de chaleur pendant la charge et la décharge. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le tableau 4.8 et correspondent au rendement énergétique, à l'échauffement, à la quantité de chaleur globale échangée et à l'énergie électrique calculés pour les trois niveaux de courant (0.5, 1 and 1.5 C) pendant la charge et la décharge.

Tableau 4.8. Résultats des analyses calorimétriques.

Crate	0.5 C	1C	1.5 C
Echauffement en décharge (K)	2.69	5.43	7.85
Echauffement en charge (K)	0.95	2.28	4.25
Q_{tot} en décharge (J)	941.45	1896.87	2744
Q_{tot} en charge (J)	331.86	798.22	1485.36
Energie électrique en décharge (J)	2765.63	2651.51	2587.5
Energie électrique en charge (J)	2870.4	2807.03	2782.42
Rendement énergétique (%)	96	94	93

Ces résultats montrent que le rendement énergétique diminue avec l'augmentation du régime de courant. Ils montrent également que la part de chaleur réversible est non négligeable par rapport aux pertes globales. De plus, la chaleur générée en décharge est plus importante qu'en charge. La figure 4.22 illustre la quantité de chaleur globale en charge et en décharge pour différents niveaux de courant.

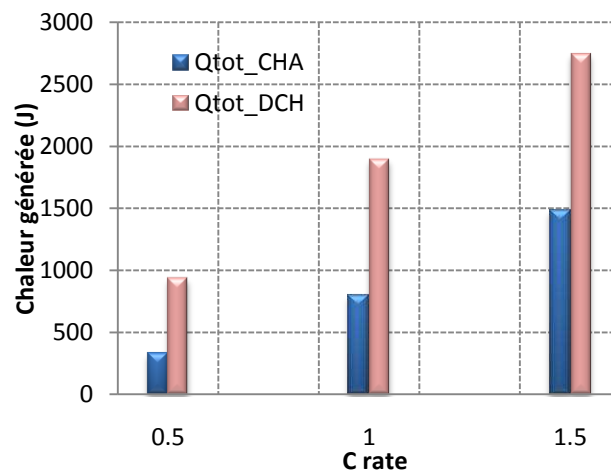


Figure 4.22. Chaleur générée en charge et en décharge pour différents niveaux de courant.

Pour des applications VE et VEH, même si la quantité de chaleur produite en charge est plus faible qu'en décharge, pour le même niveau de courant, un échauffement excessif peut

survenir en recharge [148]. La figure 4.22 illustre cette tendance et le ratio Q_{tot_CH}/Q_{tot_DCH} vaut 0.35 à 0.5C et atteint 0.42 puis 0.54 pour les charges à 1C et 1.5C respectivement. En conséquence, en cas de recharge rapide, un compromis doit être fait pour protéger les batteries et préserver leur durée de vie.

4.3.4.4. Comparison entre technologies lithium-ion

La figure 4.23 montre le coefficient d'entropie dans l'intervalle de SOC [20%-80%] pour deux technologies lithium-ion, Kokam 12Ah (NMC) et SAFT VL6P 7Ah (NCA).

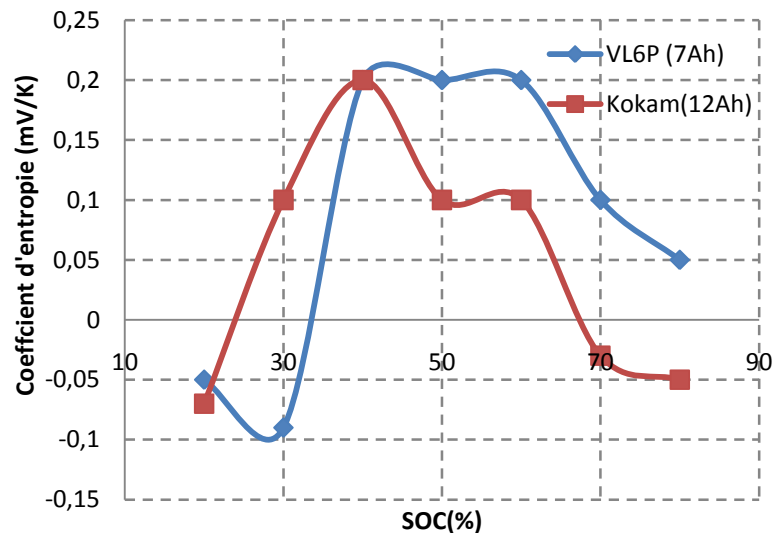


Figure 4.23. Evolution du coefficient d'entropie pour deux technologies lithium-ion : NMC (Kokam) et NCA (SAFT).

Les éléments VL6P sont composés d'une cathode en Nickel Cobalt Aluminium (NiCoAl) et d'une anode en graphite. Elles sont cylindriques et souvent utilisées pour les applications mild hybrid.

Les mesures potentiométriques de l'OCV en fonction de la température montrent également un changement de signe du coefficient d'entropie pour les éléments VL6P qui est négatif aux faibles SOC. Même si les évolutions ne sont pas identiques, ces mesures traduisent une dépendance du coefficient d'entropie à l'état de charge pour ces deux technologies.

Toutefois, le comportement thermique des accumulateurs dépend essentiellement de la chimie et la technologie, en particulier des matériaux qui forment l'électrode positive et du packaging (cylindrique ou prismatique) [149]. De plus, la stabilité thermique dépend des caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte telles que la conductivité, la viscosité, la stabilité électrochimique et la nature des sels employés [150][151][152].

4.3.4.5. Discussion

La méthode potentiométrique a confirmé l'influence du changement d'entropie sur le comportement thermique des éléments lithium. En outre, les analyses calorimétriques ont montré l'importance de la part réversible dans la quantité de chaleur produite, principalement à faible niveau de courant. Pour des charges et de décharges à courant constant, les essais ont

confirmé le caractère exothermique des échanges de chaleur, plus accentué en décharge qu'en charge. Cette différence charge-décharge est moindre pour des forts niveaux de courant.

La plage utile de SOC dépend fortement de l'application. Par exemple, dans le cas des applications VEH, celle-ci couvre l'intervalle [40%, 80%] dans le but de préserver la durée de vie de la batterie et d'éviter des surcharges ou des décharges profondes. En revanche, pour les VE, la plage utile est élargie et correspond à environ [20%, 95%] pour disposer d'une autonomie suffisante. Par conséquent, suivant les applications, la quantité de chaleur échangée peut être différente. D'autre part, l'augmentation de la résistance interne au cours du vieillissement va conduire à un accroissement des pertes irréversibles surtout à fort courant.

Les essais de caractérisation thermique présentés dans ce chapitre ont permis de préciser le comportement thermique des éléments lithium. Les résultats ont montré, par deux méthodes de caractérisation thermique différentes, l'influence de l'état de charge et du sens du courant, sur la quantité de chaleur échangée et donc sur la température des éléments.

Plus particulièrement, la méthode potentiométrique a permis la détermination du coefficient d'entropie pour différents états de charge. Les résultats ont révélés un changement de ce coefficient en fonction du SOC, confirmé par une étude calorimétrique.

De plus, à faible niveaux de courant, les pertes réversibles, qui sont dues à ce changement d'entropie, sont significatives comparées aux pertes par effet Joule.

Les résultats obtenus pourront être exploités pour une modélisation électrothermique des éléments mais également en vue d'élaborer des stratégies de gestion d'énergie et d'optimisation de la durée de vie en prenant en compte le facteur température.

D'un point de vue technologique, les principaux enjeux portent sur l'amélioration des électrolytes et des matériaux d'électrode pour réduire les variations d'entropie, augmenter la stabilité thermique et ralentir la dégradation des performances.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, le phénomène de régénération de capacité d'éléments lithium et l'étude de leur comportement thermique ont été abordés. La méthodologie expérimentale mise en œuvre et les résultats obtenus s'inscrivent dans un objectif de développement de nouvelles stratégies de prolongation de la durée de vie des batteries lithium-ion.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté des résultats de vieillissement en mode combiné cyclage actif-calendaire d'élément lithium. Nous avons mis l'accent sur le phénomène de régénération de la capacité fortement lié aux conditions expérimentales en phase de repos. Nous nous sommes intéressés également à l'influence de l'état de charge au repos ainsi qu'à l'impact de la température sur les performances de ces éléments.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté les résultats de test thermique, en charge et en décharge à différents niveaux de courant. Dans cette partie, une analyse calorimétrique a été présentée confirmant l'importance des pertes réversibles à faibles niveaux de courant et montrant l'influence de l'état de charge dans le comportement thermique des éléments lithium ainsi que la différence entre charge et décharge.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, le principal objectif a été de modéliser le vieillissement des batteries lithium-ion pour différents modes d'usage (calendaire, cyclage actif et calendaire/cyclage) et de concevoir des méthodes de détermination de l'état de santé de la batterie.

La spectroscopie d'impédance, même si elle ne donne pas d'indication sur la capacité, précise le comportement résistif et, à ce titre, s'est montrée intéressante pour l'étude du vieillissement des batteries lithium-ion à travers la dé-corrélation dans le temps des phénomènes physico-chimiques. A partir d'une riche base de données de caractérisations, l'utilisation de la partie réelle de l'impédance à 100mhz a simplifié la tâche de la modélisation "fréquentielle" du vieillissement.

Le modèle dynamique basé sur l'algorithme d'identification récursif RLS, bien que ne présentant pas une grande précision d'estimation des grandeurs instantanées, en particulier de la résistance interne, s'est révélé efficacement exploitable en grandeur relative par rapport à une valeur déterminée à l'état neuf de la batterie [77][153].

Au niveau expérimental, nous sommes confrontés, d'un côté à un besoin de richesse du plan d'expérience pour établir des lois de vieillissement extrapolables à d'autres conditions de test, et d'un autre côté, à la durée de ces essais de vieillissement, même en mode accéléré. On constate également la lourdeur de la tâche de traitement des données de vieillissement avec un plan d'expériences étendu qui doit donc être conçu de manière très rigoureuse. Par ailleurs, en dehors d'une comparaison inter-technologies, les protocoles de tests mis en œuvre doivent impérativement intégrer les recommandations des constructeurs et satisfaire également le cahier de charge de l'application visée [68][70].

Les résultats des tests en calendaire ont confirmé l'importance de ce mode de vieillissement. L'étude de ce mode a permis de montrer que, si la dégradation des performances s'accroît pour l'ensemble des technologies Li-ion avec la température, et dans une moindre mesure avec l'état de charge, chaque technologie présente des lois de vieillissement qui lui sont propres. Une loi de vieillissement spécifique à la technologie NMC a d'ailleurs été proposée [154].

Ensuite, nous avons conforté l'hypothèse selon laquelle la perte de lithium cyclable par consommation d'ions lithium lors de la formation du film de passivation aux interfaces électrode-électrolyte, et principalement du côté de l'électrode négative, est identifiée comme cause majeure du vieillissement des batteries lithium-ion. Dans ces conditions, nous avons proposé une méthode innovante d'évaluation de l'état de santé de la batterie lithium-ion qui exploite l'étape de charge à tension constante (CV) lors d'une recharge complète. Ce principe s'est révélé extrêmement efficace lors de la validation sur différentes technologies lithium-ion et il est très simplement intégrable au sein des systèmes de gestion de batterie. Cette méthode a d'ailleurs fait l'objet du brevet d'invention FR 13/59508 déposé le 1 octobre 2013 [155][156].

Puis, l'étude menée sur le phénomène de régénération de la capacité, apparaissant au cours des tests de vieillissement en mode combiné cyclage actif/calendaire, a montré qu'un contrôle adapté de l'état de charge à l'arrêt peut améliorer l'autonomie en optimisant le gain en capacité. En effet, pour plusieurs pauses inférieures à deux jours, le maximum de gain de capacité a été obtenu à un état complètement déchargé [157].

Enfin, la prise en compte de la température a permis une amélioration significative des modèles d'estimation de l'état de charge et du comportement de la batterie. Pour approfondir l'aspect thermique, en s'appuyant sur des essais thermo-potentiométriques, l'analyse calorimétrique a montré, notamment à faible régime de charge ($< 0.5C$), que le changement d'entropie suite à une variation de l'état de charge est responsable, pour une bonne partie, de l'échauffement de la batterie. Bien que l'impact de la température reste lié à la chimie de la batterie, une augmentation de la température accélérera toujours le vieillissement. Mais, à l'échelle d'un cycle d'usage, elle influera sur ses performances en puissance (résistance) et en énergie (temps de charge/décharge lié à la capacité) [158].

Pour finir, il serait certainement intéressant de valider aussi notre méthode de détermination de l'état de santé sur un jeu de données provenant d'un vieillissement en cyclage actif. D'un point de vue plus général, bien que les progrès sur les batteries sont plutôt susceptibles de venir de la chimie et de la métallurgie, une modélisation avancée, tenant compte à la fois du comportement instantané et du vieillissement, sera indispensable au développement de stratégies d'utilisation optimisées.

Références bibliographiques

- [1] J. Cole, “September 2013 Plug-In Electric Vehicle Sales Report Card”, InsideEvs.com, (2013-10-01 (last updated)).
- [2] Department of energy United State of America, “One Million Electric Vehicles By 2015”, February 2011 Status Report.
- [3] Pike Research report, 2013.
- [4] Fabrice Spath, “La voiture électrique aux RIVE 2013 : un marché en croissance”, Rencontres Internationales des Véhicules Ecologiques, Juillet 2013.
- [5] Report of VTT technical research center of Finland, 21.1.2010.
- [6] N. Juul, “Battery prices and capacity sensitivity: Electric drive vehicles”, *Energy*, vol. 47, pp. 403-410, 2012.
- [7] U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), “EV Everywhere Grand Challenge Blueprint”, January 2013.
- [8] C. Guenther, B. Schott, W. Hennings, P. Waldowski and M. A. Danzer, “Model-Based Investigation of Electric Vehicle Battery Aging by Means of Vehicle-to-Grid Scenario Simulations”, *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 604-610, 2013.
- [9] C. Barchasz, “Développement d’accumulateurs lithium/soufre”, *Thèse de doctorat de l’Université de Grenoble*, 25/10/2011.
- [10] V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten and P. P. L. Regtien, “State-of-the-art of battery state-of-charge determination”, *Measurement Science and Technology*, vol. 16, pp. 93-110, 2005.
- [11] P. B. B. Hariprakash, S. K. Martha, S. A. Gaffoor, M. S. Hegde and A. K. Shuklaa,, “Ceria-Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombinant Catalyst for Sealed Lead-Acid Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, pp. A23-A26, 2001.
- [12] V. B. J. Notten PHL, “Nickel–metal hydride batteries: from concept to characteristics”, *Chem. Ind*, vol. 14, pp.102-15, 2000.
- [13] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling and J. P. Lopes, “Characterisation of electrical energy storage technologies”, *Energy*, vol. 53, pp. 288-298, 2013.
- [14] P. Kurzweil and K. Brandt, “Secondary Batteries–Lithium Rechargeable Systems”, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 1-26, 2009.
- [15] G. E. Blomgren, “Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 326-329, 2003.
- [16] J. Goodenough, H.D. Abruna and M.V. Buchanan, “Basic Research Needs for Electrical Energy Storage”, Report of the basic energy sciences workshop on electrical energy

- storage, (Washington, D.C.: Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, 2007).
- [17] J. Pluchet, “Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules au Japon”, Rapport de l’ambassade de France au Japon, 2010.
- [18] BCG research report.
- [19] G. Mulder, N. Omar, S. Pauwels, M. Meeus, F. Leemans, B. Verbrugge, W. De Nijs, P. Van den Bossche, D. Six and J. Van Mierlo, “Comparison of commercial battery cells in relation to material properties”, *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 473-488, 2013.
- [20] Eric PRADA, “Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO₄-graphite suivant l'usage véhicule”, *Thèse de doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie*, 23/11/2012.
- [21] M. Conte, F. V. Conte, I. D. Bloom, K. Morita, T. Ikeya and J. R. Belt, “Ageing Testing Procedures on Lithium Batteries in an International Collaboration Context”, *The 25th World Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium & Exhibition*, Shenzhen-China, Nov. 5-9, 2010.
- [22] Y. Yan, Y-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y-G. Guo and L-J. Wan, “ High-safety lithium-sulfur battery with prelithiated Si/C anode and ionic liquid electrolyte”, *Electrochimica Acta*, vol. 91, pp. 58-61, 2013.
- [23] R. Mukherjee, R. Krishnan, T-M. Lu and N. Koratkar, “Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries”, *Nano Energy*, vol. 1, pp. 518-533, 2012.
- [24] A. Hofmann, M. Schulz and T. Hanemann, “Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 823-831, 2013.
- [25] L. J. Hardwick and P. G. Bruce, “The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium–oxygen battery cathodes”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 16, no. 4, pp. 178-185, 2012.
- [26] J-S. Lee, S. T. kim, R. Cao, N-S Choi, M. Liu, K. T. Lee and J. Cho, “Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air”, *Advanced Energy materials*, vol. 1, pp. 34-50, 2011.
- [27] A. Pesaran, G-H. Kim and M. Keyser, “Integration of cells into battery packs for plug-in and hybrid electric vehicles”, *24th Electric Vehicle Symposium*, Norway, 2009.
- [28] J. McDowall, “Batteries, Parallel and Series Connections”, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 499-509, 2009.
- [29] <http://www.nissanusa.com/electric-cars/leaf/charging-range/battery>.
- [30] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie and S.-H. Wu, “Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 3420-3425, 2011.

- [31] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles", *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 272-288, 2013.
- [32] A. Väyrynen and J. Salminen, "Lithium ion battery production", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 46, pp. 80-85, 2012.
- [33] C. Lorf, R. F. Martínez-Botas, D. A. Howey, L. Lytton and B. Cussons, "Comparative analysis of the energy consumption and CO₂ emissions of 40 electric, plug-in hybrid electric, hybrid electric and internal combustion engine vehicles", *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, vol. 23, pp. 12-19, 2013.
- [34] Y. Wu, Z. Yang, B. Lin, H. Liu, R. Wang, B. Zhou and J. Hao, "Energy consumption and CO₂ emission impacts of vehicle electrification in three developed regions of China", *Energy Policy*, vol. 48, pp. 537-550, 2012.
- [35] Quentin Badey, "Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile", *Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud*, 22/03/2012.
- [36] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller and K. Snyder, "Energy storage devices for future hybrid electric vehicles", *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 2-11, 2007.
- [37] M. Coleman and W.G. Hurley, "An improved battery characterization method using a Two- Pulse Load Test", *IEEE Transaction on Energy Conversion*, vol. 23, no. 2, pp. 708-733, 2008.
- [38] S. C. Nagpure, B. Bhushan, S. S. Babu and G. Rizzoni, "Scanning Spreading Resistance Characterization of Aged Li-ion Batteries Using Atomic Force Microscopy," *Scripta Mater.*, vol. 60, pp. 933-936, 2009.
- [39] V. Agubra and J. Fergus, "Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms", *Materials*, vol. 6, pp. 1310-1325, 2013.
- [40] M.D. Levi, C. Wang, J.S. Gnanara and D. Aurbach, "Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperature in organic carbonate solution", *Journal of Power Sources*, vol. 119, pp. 538-542, 2003.
- [41] Y. Zhang, C. Wang and X. Tang, "Cycling degradation of automotive LiFePO₄ lithium-ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 1513-1520, 2011.
- [42] C. Keun, R. Yin, S. Shin, Y. Lee, W. Choi and Y. Kim, "Electrochemical properties and gas evolution behavior of overlithiated Li₂NiO₂ as cathode active mass for rechargeable Li ion batteries", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 159, pp. 887-893, 2012.
- [43] H. Yamada, Y. Watanabe, I. Moriguchi and T. Kudo, "Rate capability of lithium intercalation into nano-porous graphitized carbon", *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1706-1709, 2008.
- [44] P.L. Moss, G. Au, E.J. Plichta and P.J. Zheng, "Study of capacity fade of lithium-ion polymer rechargeable batteries with continuous cycling", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 157, A1-A7, 2010.

- [45] R. Kostecki, J. Lei, F. McLarnon, J. Shim and K. Striebel, “Diagnostic evaluation of detrimental phenomena in high-power lithium-ion batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. 669–672, 2006.
- [46] H. Schranzhofer, J. Bugajski, H.J. Santner, C. Korepp, K.C. Moller, J.O. Besenhard, M. Winter and W. Sitte, “Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrode”, *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 391-395, 2006.
- [47] S.H. Ng, C. Vix-Guterl, P.H. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer, R. Gadiou, M.E. Spahr, D. Goers and P. Novak, “Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries”, *Carbon*, vol. 47, pp. 705-712, 2009.
- [48] B.V. Ratnakumar and M. C. Smart, “Lithium plating behavior in lithium-ion cells”, *Electrochemical Society Transactions*, vol. 25, pp. 241-252, 2010.
- [49] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Moller, J. O. Besenhard, , M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Volger and A. Hammouche, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269-281, 2005.
- [50] An LI, “Analyse expérimentale et modélisation d’éléments de batterie et de leurs assemblages-Applications aux véhicules électriques et hybrides”, *Thèse de doctorat de l’Université Claude Bernard Lyon 1*, 04/02/2013.
- [51] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen and B. Bäker, “Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of high power battery cells”, *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 259-267.
- [52] Q. C. Zhuang, T. Wei, L. L. Du, Y. L. Cui, L. Fang and S. G. Sun, “An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel LiMn₂O₄”, *Journal of Physical chemistry*, vol. 114, pp. 8614-8621, 2010.
- [53] A. Eddahech, O. Briat, R. Chaari, N. Bertrand, H. Henry and J.-M. Vinassa, “Lithium-ion Cell Modeling from Impedance Spectroscopy for EV Applications”, in *Proc. IEEE Energy Conversion Congress and Exposition conf. (ECCE)*, 2011, Phoenix, USA.
- [54] S. Buller, M. Thele, E. Karden, and R.W. De Doncker, “Impedance based non linear dynamic battery modelling for automotive applications”, *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 422-430, 2003.
- [55] B. Y. Liaw, G. Nagasubramanian, R. G. Jungst and D. H. Doughty, “Modelling of lithium ion cells-A simple equivalent-circuit model approach”, *Solid State Ionics*, vol. 175, pp. 835-839, 2004.
- [56] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D.U. Sauer, “Characterization of high power lithium ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy .II: Modeling”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp.5349-5356, 2011.

- [57] L. Gao and S. Liu, "Dynamic Lithium-Ion Battery Model for System Simulation", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 25, no. 3, pp. 495-505, 2002.
- [58] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent and D. U. Sauer, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data", *Journal of Power Sources*, vol. 215, pp. 248-257, 2012.
- [59] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, L. D. Whitcanack, F. J. Puglia, S. Santee and R. Gitzendanner, "Life verification of large capacity Yardney Li-ion cells and batteries in support of NASA missions", *International Journal of Energy Research*, vol. 34, pp. 116-132, 2010.
- [60] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler and J. Garche, "Ageing mechanisms of lithium cathode materials", *Journal of power sources*, vol. 127, pp. 58-64, 2004.
- [61] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev and R.J. Staniewicz, "Main ageing mechanisms in Li ion batteries", *Journal of power sources*, vol. 146, pp. 90-96, 2005.
- [62] U. Troltsch, O. Kanoun and H-R. Trankler, "Characterizing ageing effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1664-1672, 2006.
- [63] T. Sasaki, T. Nonaka, H. Oka, C. Okuda, Y. Itou, Y. Kondo, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, K. Tatsumi and S. Muto, "Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO₂-Based Lithium-Ion Batteries ; I. Analysis by Electrochemical and Spectroscopic Examination", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 4, pp. 289-293, 2009.
- [64] J. Newman, K.E. Thomas, H. Hafezi and D. R. Wheeler, "Modelling of lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 838-843, 2003.
- [65] Y. Zhang and C-Y. Wang, "Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO₂ Cathode", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, pp. 527-535, 2009.
- [66] J. Zhang and J. Lee, "A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6007-6014, 2011.
- [67] C. D. White and K. M. Zhang, "Using vehicle-to-grid technology for frequency regulation and peak-load Reduction", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 3972-3980, 2011.
- [68] A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J-Y. Delétage and J.-M. Vinassa, "Behavior and State-of-Health Monitoring of Li-ion Batteries Using Impedance Spectroscopy and Recurrent Neural Networks", *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 42, no. 1, pp. 487-494, 2012.
- [69] T. Hang, D. Mukoyama, H. Nara, N. Takami, T. Momma and T. Osaka, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li₄Ti₅O₁₂ anode", *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 442-447, 2013.

- [70] A. Eddahech, O. Briat, H. Henry, J.-Y. Delétage, E. Woïrgard and J.-M. Vinassa, "Aging monitoring of lithium-ion cell during power cycling tests", *Microelectronics Reliability Journal*, vol. 51, issue. 9-11, pp. 1968-1971, 2011.
- [71] W.X. Shen, C.C. Chan, E.W.C. Lo and K.T. Chau, "A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network", *Energy Conversion and Management*, vol. 43, no. 6, pp. 817-826, 2002.
- [72] C. Fleischer, W. Waag, Z. Bai and D. U. Sauer, "On-line self-learning time forward voltage prognosis for lithium-ion batteries using adaptive neuro-fuzzy inference system", *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 728-749, 2013.
- [73] B. Y. Liaw, R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case and D. H. Doughty, "Modeling capacity fade in lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp.157-161, 2005.
- [74] M. A. Roscher, J. Assfalg and O. S. Bohlen, "Detection of Utilizable Capacity Deterioration in Battery Systems", *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 60, no. 1, pp.98-103, 2011.
- [75] J. Remmlinger, M. Buchholz, T. Soczka-Guth and K. Dietmayer, "On-board state-of-health monitoring of lithium-ion batteries using linear parameter-varying models", *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 689-695, 2013.
- [76] S. Wang, M. Verbrugge, J. S. Wang and P. Liu, "Multi-parameter battery state estimator based on the adaptive and direct solution of the governing differential equations", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp.8735-8741, 2011.
- [77] A. Eddahech, O. Briat and J. M. Vinassa, "Real-Time SOC and SOH Estimation for EV Li-Ion Cell Using Online Parameters Identification ", in *Proc. IEEE Energy Conversion Congress and Exposition conf.*, 2012, Raleigh, North Carolina.
- [78] Dinh Vinh DO, "Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées", *Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne*, 5/07/2010.
- [79] K. Brundell-Frej and E. Ericsson, "Influence of street characteristics, driver category and car performance on urban driving patterns", *Transportation Research D*, vol. 10, pp. 213-229, 2005.
- [80] A. Eddahech, O. Briat, H. Al Jed, R. Chaari, A. Mienze, R. Simon and J-M. Vinassa, "Li-Po Batteries Modeling for Mail Delivery Electric Vehicles", in *Proc. of 7th IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp.1-5, 2011, Chicago, USA.
- [81] M. Shahriari and M. Farrokhi, "Online State-of-Health Estimation of VRLA Batteries Using State of Charge", *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, vol. 60, no. 1, pp. 191-202, 2013.
- [82] G. L. Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 2. Modeling and identification", *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 262-276, 2004.

- [83] J. Kim, S. Lee and B. H. Cho, “Complementary Cooperation Algorithm Based on DEKF Combined With Pattern Recognition for SOC/Capacity Estimation and SOH Prediction”, *IEEE Trans. on Power Electronics*, vol. 27, no. 1, pp. 463-453, 2012.
- [84] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang, “A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles”, *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 272-288, 2013.
- [85] F. Sun, X. Hu, Y. Zou and S. Li, “Adaptive unscented Kalman filtering for state of charge estimation of a lithium-ion battery for electric vehicles”, *Energy*, vol. 31, pp. 3531-3540, 2011.
- [86] H. Dai, X. Wei, Z. Sun, J. Wang and W. Gu, “Online cell SOC estimation of Li-ion battery packs using a dual time-scale Kalman filtering for EV applications”, *Applied Energy*, vol. 95, pp. 227-237, 2012.
- [87] Z. Yan and J. Wang, “Model Predictive Control of Nonlinear Systems With Unmodeled Dynamics Based on Feedforward and Recurrent Neural Networks”, *IEEE Trans. on Industrial Informatics*, vol. 8, no. 4, pp. 746-756, 2012.
- [88] T. Weigert, Q. Tian and K. Lian, “State-of-charge prediction of batteries and battery-supercapacitor hybrids using artificial neural networks”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 4061-4066, 2011.
- [89] M. Charkhgard and M. Farrokhi, “State-of-charge estimation for lithium-ion batteries using neural networks and EKF”, *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 12, pp. 4178-4187, 2010.
- [90] H. He, R. Xiong and H. Guo, “Online estimation of model parameters and state-of-charge of LiFePO₄ batteries in electric vehicles”, *Applied Energy*, vol. 89, pp. 413-420, 2012.
- [91] H. T. Lin, T. J. Liang and S. M. Chen, “Estimation of Battery State of Health Using Probabilistic Neural Network”, *IEEE Trans. on Industrial Informatics*, vol. 9, no. 2, pp. 679-685, 2013.
- [92] Y. Pan and J. Wang, “Model Predictive Control of Unknown Nonlinear Dynamical Systems Based on Recurrent Neural Networks”, *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 8, pp. 3089-3101, 2012.
- [93] M. Basso, L. Giarré, S. Groppi and G. Zappa, “NARX Models of an Industrial Power Plant Gas Turbine”, *IEEE Transactions on control systems technology*, vol. 13, no. 4, pp. 599-604, 2005.
- [94] F. Baronti, E. Petri, S. Saponara, L. Fanucci, R. Roncella, R. Saletti, P. D’Abramo and R. Serventi, “Design and Verification of Hardware Building Blocks for High-Speed and Fault-Tolerant In-Vehicle Networks”, *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, vol. 58, no. 3, pp. 792-801, 2011.
- [95] X. Roboam, B. Sareni and A. Andrade, “More electricity in the air: Toward optimized electrical networks embedded in more-electrical aircraft”, *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 6, pp. 6-17, 2012.

- [96] M. Einhorn, F. V. Conte, C. Kral and J. Fleig, "Comparison, Selection, and Parameterization of Electrical Battery Models for Automotive applications", *IEEE Trans. on Power Electronics*, vol. 28, no. 3, pp. 1429-1437, 2013.
- [97] S. Yanqing, "Adaptive online state-of-charge determination based on neuro-controller and neural network", *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp.1093-1098, 2010.
- [98] W. Junping, G. Jingang and D. Lei, "An adaptive Kalman filtering based State of Charge combined estimator for electric vehicle battery pack", *Energy Conversion and Management*, vol. 50, pp.3182-3186, 2009.
- [99] J. Kim and B. H. Cho, "State-of-Charge Estimation and State-of-Health Prediction of a Li-Ion Degraded Battery Based on an EKF Combined With a Per-Unit System", *IEEE Trans. on Vehicular Technology*, vol. 60, no. 9, pp. 4249-4260, 2011.
- [100] C. Guenther, B. Schott, W. Hennings, P. Waldowski and M. A. Danzer, "Model-Based Investigation of Electric Vehicle Battery Aging by Means of Vehicle-to-grid Scenario Simulations", *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 604-610, 2013.
- [101] R. P. Ramasamy, R. E. White and B. N. Popov, "Calendar life performance of pouch lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol. 141, pp. 298–306, 2005.
- [102] U. Tröltzsch, O. Kanoun and H.-R. Tränkler, "Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1664–1672, 2006.
- [103] T. Hang, D. Mukoyama, H. Nara, N. Takami, T. Momma and T. Osaka, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis for lithium-ion battery using Li₄Ti₅O₁₂ anode", *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 442-447, 2013.
- [104] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth and D.U. Sauer, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5334–5341, 2011.
- [105] W.X. Shen, C.C. Chan, E.W.C. Lo and K.T. Chau, "A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network", *Energy Conversion and Management*, vol. 43, no. 6, pp. 817-826, 2002.
- [106] S. Wang, M. Verbrugge, J.S. Wang and P. Liu, "Multi-parameter battery state estimator based on the adaptive and direct solution of the governing differential equations", *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp.8735-8741, 2011.
- [107] R. Kostecky, J. Lei, F. McLarnon, J. Shim and K. Striebel, "Diagnostic evaluation of detrimental phenomena in high-power lithium-ion batteries", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 153, pp. 669-672, 2006.
- [108] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White and B. N. Popov, "Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, pp. 196-203, 2004.

- [109] S. Raël and M. Hinaje, “Using electrical analogy to describe mass and charge transport in lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 112-122, 2013.
- [110] S. Sankarasubramaniana and B. Krishnamurthy, “A capacity fade model for lithium-ion batteries including diffusion and kinetics”, *Electrochimica Acta*, vol. 70, pp. 248–254, 2012.
- [111] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, pp.41-42, 2002.
- [112] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud and C. Delacourt, “Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell”, *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 296-305, 2012.
- [113] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee and X. He, “Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery”, *Journal of Power Sources*, vol. 199, 227–238, 2012.
- [114] S. Bashash, S. J. Moura, J. C. Forman and H. K. Fathy, “Plug-in hybrid electric vehicle charge pattern optimization for energy cost and battery longevity”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 541–549, 2011.
- [115] G. Ning, R. E. White and B. N. Popov, “A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 2012–2022, 2006.
- [116] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, I. Belharouak and K. Amine, “Effect of electrolyte additives in improving the cycle and calendar life of graphite/Li_{1.1}[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}O₂ Li-ion cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 852-855, 2007.
- [117] D. Chalasani, J. Li, N. M. Jackson, M. Payne and B. L. Lucht, “Methylene ethylene carbonate: Novel additive to improve the high temperature performance of lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 67-73, 2012.
- [118] X. Huang and J. Hitt, “Lithium ion battery separators: Development and performance characterization of a composite membrane”, *Journal of Membrane Science*, vol. 425-426, pp.163-168, 2013.
- [119] B. Vulturescu, R. Trigui, R. Lallemand and G. Coquery, “Implementation and test of a hybrid storage system on an electric urban bus”, *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, vol. 30, pp. 55-66, 2013.
- [120] C. Hu, B. D. Youn and J. Chung, “A multiscale framework with extended Kalman filter for lithium-ion battery SOC and capacity estimation”, *Applied Energy*, vol. 92, pp. 694-704, 2012.
- [121] A. Nuhic, T. Terzimehic, T. Soczka-Guth, M. Buchholz and K. Dietmayer, “Health Diagnosis and Remaining useful life Prognostics of Lithium-ion Batteries Using Data-driven Methods”, *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 680-688, 2013.
- [122] F. Savoye, P. Venet, M. Millet, and J. Groot, “Impact of Periodic Current Pulses on Li-Ion Battery Performance”, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 9, pp.3481-3488, 2012.

- [123] M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme and Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev and R.J. Staniewicz, “Main ageing mechanisms in Li ion batteries”, *Journal of power sources*, vol. 146, pp. 90-96, 2005.
- [124] H. Jannesaria, M. D. Emamia and C. Ziegler, “Effect of electrolyte transport properties and variations in the morphological parameters on the variation of side reaction rate across the anode electrode and the aging of lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9654-9664, 2011.
- [125] S. C. Nagpure, R. G. Downing, B. Bhushan and S.S. Babud, “Discovery of lithium in copper current collectors used in batteries”, *Scripta Materialia*, vol. 67, pp. 669-672, 2012.
- [126] S. C. Nagpure, R. G. Downing, B. Bhushan, S.S. Babu and L. Cao, “Neutron depth profiling technique for studying aging in Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 4735-4743, 2011.
- [127] E. Jacques, M. H. Kjell, D. Zenkert, G. Lindbergh, M. Behm and M. Willgert, “Impact of electrochemical cycling on the tensile properties of carbon fibres for structural lithium-ion composite batteries”, *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 792-798, 2012.
- [128] S.-G. Lima, E. M. Jin, X. G. Zhao, K.-H. Park, N.-I. Kim, H.-B. Gu and B.-K. Park, “Improvement of flexible lithium battery shelf life by pre-discharging”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 6631-6636, 2011.
- [129] S. Sankarasubramanian and B. Krishnamurthy, “A capacity fade model for lithium-ion batteries including diffusion and kinetics”, *Electrochimica Acta*, vol. 70, pp. 248-254, 2012.
- [130] R. B. Wright, C. G. Motloch, J. R. Belt, J. P. Christophersen, C. D. Ho, R. A. Richardson, I. Bloom, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll, H. L. Case, S. A. Rogers and R. A. Sutula, “Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 110, pp. 445-470, 2002.
- [131] J. Belt, V. Utgikar and I. Bloom, “Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10213-10221, 2011.
- [132] M. R. Giuliano, A. K. Prasad and S. G. Advani, “Experimental study of an air-cooled thermal management system for high capacity lithiummetitanate batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 216, pp. 345-352, 2012.
- [133] H.S. Hamut, I. Dincer and G.F. Naterer, “Exergy analysis of a TMS (thermal management system) for range-extended EVs (electric vehicles)”, *Energy*, vol. 46, pp. 117-125, 2012.
- [134] Z. Rao and S. Wang, “A review of power battery thermal energy management”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4554-4571, 2011.

- [135] C.-Y. Jhu, Y.-W. Wang, C.-Y. Wen and C.-M. Shu, "Thermal runaway potential of LiCoO₂ and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology", *Applied Energy*, vol. 100, pp. 127-131, 2012.
- [136] H. Ishikawa, O. Mendoza, Y. Sone and M. Umeda, "Study of thermal deterioration of lithium-ion secondary cell using an accelerated rate calorimeter (ARC) and AC impedance method", *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 236-242, 2012.
- [137] P. Ribiere, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle and G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, 5271-5280, 2012.
- [138] S. Chacko and Y. M. Chung, "Thermal modelling of Li-ion polymer battery for electric vehicle drive cycles", *Journal of Power Sources*, vol. 213, pp. 296-303, 2012.
- [139] H. Sun, X. Wang, B. Tossan and R. Dixon, "Three-dimensional thermal modeling of a lithium-ion battery pack", *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 349-356, 2012.
- [140] C.-Y. Jhu, Y.-W. Wang, C.-M. Shu, J.-C. Chang and H.-C. Wu, "Thermal explosion hazards on 18650 lithium ion batteries with a VSP2 adiabatic calorimeter", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, no. 1, pp. 99-107, 2011.
- [141] C. Zhu, X. Li, L. Song and L. Xiang, "Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack", *Journal of Power Sources*, vol. 223, pp.155-164, 2013.
- [142] Q. Huang, M. Yan and Z. Jiang, "Thermal study on single electrodes in lithium-ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 541-546, 2006.
- [143] W. Wu, X. Xiao and X. Huang, "The effect of battery design parameters on heat generation and utilization in a Li-ion cell", *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 227-240, 2012.
- [144] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee and X. He, "Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 199, pp. 227-238, 2012.
- [145] S. Al Hallaj, J. Prakash and J.R. Selman, "Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical–calorimetric measurements", *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 186-194, 2000.
- [146] R. Srinivasan, "Monitoring dynamic thermal behavior of the carbon anode in a lithium-ion cell using a four-probe technique", *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 351-358, 2012.
- [147] V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu and Z. Yang, "Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management", *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 3720-3729, 2010.

- [148] U. S. Kim, J. Yi, C. B. Shin, T. Han, and S. Park, “Modelling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5115-5121, 2011.
- [149] G. Mulder, N. Omar, S. Pauwels, M. Meeus, F. Leemans, B. Verbrugge, W. D. Nijs, P. Van den Bossche, D. Six and J. Van Mierlo, “Comparison of commercial battery cells in relation to material properties”, *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 473-488, 2013.
- [150] S. Menne, R.-S. Kühnel and A. Balducci, “The influence of the electrochemical and thermal stability of mixtures of ionic liquid and organic carbonate on the performance of high power lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 90, pp. 641-648, 2013.
- [151] X. Wang, Z. Liu, C. Zhang, Q. Kong, J. Yao, P. Han, W. Jiang, H. Xu and G. Cui, “Exploring polymeric lithium tartaric acid borate for thermally resistant polymer electrolyte of lithium batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 92, pp. 132-138, 2013.
- [152] M-H. Ryou, J-N. Lee, D. J. Lee, W.-K. Kim, Y. K. Jeong, J. W. Choi, J.-K. Park and Y. M. Lee, “Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer”, *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 259-263, 2012.
- [153] A. Eddahech, O. Briat and J.M. Vinassa, “Adaptive Voltage Estimation for EV Li-ion Cell Based on Artificial Neural Networks State-of-Charge Meter”, in *Proc. of IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE)*, pp. 1318-1324, 2012, Hangzhou, China.
- [154] A. Eddahech, O. Briat, J. M. Vinassa and E. Woïrgard, “Remaining Useful Life prediction of Lithium batteries in calendar ageing for automotive applications”, *Microelectronics Reliability Journal*, vol. 52, pp. 2438-2442, 2012.
- [155] A. Eddahech, O. Briat, J.-M. Vinassa, “Procédé et appareil d'évaluation de l'état de santé d'une batterie lithium”, FR 13/59508, Déposé le 1/10/2013.
- [156] A. Eddahech, O. Briat and J. M. Vinassa, “Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase”, *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 218-227, 2014.
- [157] A. Eddahech, O. Briat and J. M. Vinassa, “Lithium-Ion Battery Performance Improvement Based on Capacity Recovery Exploitation”, *Electrochimica Acta*, vol. 114, pp. 750-757, 2013.
- [158] A. Eddahech, O. Briat and J. M. Vinassa, “Thermal Characterization of a High-Power Lithium-ion Battery: Potentiometric and Calorimetric Measurement of Entropy Changes”, *Energy*, 2013, vol. 61, pp. 432-439, 2013.

Table des illustrations

Figure 1.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge, en charge [9].	9
Figure 1.2. Positionnement en densités d'énergie massique et volumique des batteries lithium [14].	11
Figure 1.3. Structure et principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (décharge)[16].	12
Figure 1.4. Caractéristiques de différentes technologies de batterie lithium-ion [18].	13
Figure 1.5. Structure schématique et fonctionnement de la cellule Lithium-air [25].	15
Figure 1.6. Différents formats de cellules lithium : cylindrique, prismatique et poche.	16
Figure 1.7. Pack de batterie Li-ion de 24kWh pour le véhicule électrique Nissan LEAF.	17
Figure 1.8. Architecture d'un BMS de véhicule [31].	19
Figure 1.9. Courant maximum de décharge estimé en fonction de la capacité de la batterie [21].	20
Figure 1.10. Exemples de véhicules électrifiés : 100% électrique (a), hybrides(b) (c).	21
Figure 1.11. Classification des hybridations de véhicules [36].	23
Figure 1.12. Fonctionnement d'une batterie lithium en charge et en décharge respectivement [38].	26
Figure 1.13. Changements à la surface anode/électrolyte [49].	28
Figure 1.14. Principaux mécanismes de vieillissement des matériaux de la cathode [49].	29
Figure 2.1. Circuit électrique équivalent d'une batterie lithium-ion.	36
Figure 2.2. Module de batterie VL6P constitué de trois cellules 7 Ah.	37
Figure 2.3. Profil de cyclage en courant.	37
Figure 2.4. Réponse en tension.	37
Figure 2.5. Evolution de la capacité avec le vieillissement.	38
Figure 2.6. Evolution de la résistance à SOC 80% pour les pulses de 1C et 7C.	38
Figure 2.7. Impédance dans le plan de Nyquist d'une batterie à 25°C et différents SOC à un SOH donné.	39
Figure 2.8. Impédance dans le plan de Nyquist d'une batterie à 25°C et SOC 40% pour différents états de santé.	39
Figure 2.9. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie.	39
Figure 2.10. Comparaison entre l'impédance mesurée et simulée pour SOC 40% après 376k cycles.	40
Figure 2.11. Evolution du paramètre R_2 avec le SOC et le vieillissement.	41
Figure 2.12. Evolution du paramètre R_3 avec le SOC et le nombre de cycles.	41
Figure 2.13. Profil de cyclage en courant (zoom à droite).	44
Figure 2.14. Réponse en tension de la batterie (zoom à droite).	44
Figure 2.15. Evolution de l'état de charge (zoom à droite).	44
Figure 2.16. Réseau de neurones récurrent.	46
Figure 2.17. Structure du prédicteur neuronal.	46

Figure 2.18. Structure décomposée du réseau de neurones récurrent (n=3).	47
Figure 2.19. Comparaison entre valeurs estimées et prédites du SOC.....	48
Figure 2.20. Erreur relative de prédiction	48
Figure 2.21. Comparaison entre valeur estimée et prédites du SOC.....	48
Figure 2.22. Erreur relative de prédiction.	48
Figure 2.23. Utilité d'un prédicteur neuronal de l'état de charge.	49
Figure 2.24. Processus adaptif de modélisation d'une batterie lithium-ion.	50
Figure 2.25. Comparaison entre la tension estimée et la tension mesurée.	52
Figure 2.26. Erreur relative de modélisation.	52
Figure 2.27. Résistance interne estimée R_e	53
Figure 2.28. Température de la batterie au cours du test.	53
Figure 2.29. Paramètres k_0, k_1, k_2, k_3, k_4 estimés.	53
Figure 2.30. Processus de détermination de l'état de santé à partir du modèle dynamique.	54
Figure 2.31. Evolution de la tension batterie pendant le protocole de caractérisation périodique.	54
Figure 2.32. Résistance interne identifiée vs. vieillissement à différents SOC.	54
Figure 3.1. Protocole détaillé de la caractérisation périodique (check-up).	61
Figure 3.2. Impédance dans le plan de Nyquist à différents états de vieillissement pour quatre technologies.	62
Figure 3.3. Evolution de la capacité au cours du vieillissement pour différentes conditions (SOC et T).	63
Figure 3.4. Impédance à différents SOH pour un vieillissement à SOC 100% et T 45°C.	64
Figure 3.5. Impédance à différents SOH pour un vieillissement à SOC 30% et T 45°C.	64
Figure 3.6. Impédance dans le plan de Nyquist de trois batteries vieilles à trois températures et à SOC 100%.	64
Figure 3.7. Circuit électrique équivalent représentant la batterie lithium-ion.	65
Figure 3.8. Evolution de la résistance R_1 avec le vieillissement (différentes conditions en T et SOC).	65
Figure 3.9. Evolution de la résistance R_2 avec le vieillissement (différentes conditions en T et SOC).	66
Figure 3.10. Evolution de la partie réelle de l'impédance à différents SOH pour un vieillissement à T 60°C et SOC 30%.	67
Figure 3.11. Evolution de la partie réelle de l'impédance à différents SOH pour un vieillissement à T 60°C et SOC 100%.	67
Figure 3.12. Partie réelle de l'impédance à 0.1Hz en fonction du vieillissement.	67
Figure 3.13. Comparaison entre mesure et simulation de la partie réelle de l'impédance pour la batterie vieillie à T45°C et SOC100% (gauche) et T60°C et SOC100% (droite).	69
Figure 3.14. Exemple de charge en mode CC-CV.	71
Figure 3.15. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries NMC au cours du vieillissement.	72
Figure 3.16. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries NCA au cours du vieillissement.	72

Figure 3.17. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries LMO au cours du vieillissement.	73
Figure 3.18. Evolution des durées des phases CC, CV et CC-CV de la recharge des batteries LFP au cours du vieillissement.	73
Figure 3.19. Evolution du courant pendant la phase de recharge en mode tension constante à différents états de santé (technologies NCA, LMO, NMC).	76
Figure 3.20. Etapes de la méthode de détermination de l'état de santé de la batterie.	77
Figure 3.21. Comparaison entre le modèle et la mesure du courant lors de la phase CV pour différentes technologies de batterie et à différents états de vieillissement.	78
Figure 3.22. Evolution du paramètre B en fonction de la perte de capacité (i.e. du vieillissement) pour trois conditions de vieillissement de trois technologies.	79
Figure 3.23. Variation de l'énergie relative mesurée en phase CV en fonction du vieillissement.	80
Figure 3.24. Comparaison entre état de santé SOH estimé à partir de la capacité déchargée et à partir du temps pour la phase de recharge CV pour des batteries LFP vieilles à T 60°C et SOC 65%.	81
Figure 3.25. Schéma fonctionnel d'un dispositif d'évaluation de l'état de santé d'une batterie.	82
Figure 4.1. Batteries sous test dans l'enceinte climatique.	88
Figure 4.2. Microcycle riche en décharge et réponse en tension.	90
Figure 4.3. Microcycle riche en charge et réponse en tension.	90
Figure 4.4. Algorithme du cyclage actif.	90
Figure 4.5. Illustration du phénomène de la régénération à 45°C.	91
Figure 4.6. Illustration du phénomène de la régénération à 55°C.	92
Figure 4.7. Evolution de la résistance interne normalisée en fonction du nombre de jours de vieillissement à 45°C pour les deux scénarios.	93
Figure 4.8. Evolution de la résistance interne normalisée en fonction du nombre de jours de vieillissement à 55°C pour les deux scénarios.	93
Figure 4.9. Réponse en tension de la batterie à un pulse de courant de 45A sur le premier microcycle déchargeant pour SOC 80%, à 55°C.	94
Figure 4.10. Modèle de dégradation de la capacité pour un élément vieilli selon le scénario 2 à 45°C.	95
Figure 4.11. Distribution de charge à différents SOC.	97
Figure 4.12. Comparaison de l'évolution mesurée et calculée de la capacité en vieillissement à 55°C.	98
Figure 4.13. Modélisation de l'évolution de la capacité pour l'essai de vieillissement en mode combiné cyclage-calendaire à 55°C.	99
Figure 4.14. Modélisation avec prise en compte de la régénération de la capacité pour l'essai de vieillissement en mode combiné cyclage-calendaire à 55°C.	100
Figure 4.15. Impact de la température sur le vieillissement en cyclage actif.	101
Figure 4.16. Courbes de Nyquist à SOC 60% pour différentes températures.	103
Figure 4.17. Circuit électrique équivalent représentant la batterie.	104

Figure 4.18. Evolution des paramètres R_1 (a) et R_2 (b) en fonction de la température à SOC 60%.....	104
Figure 4.19. Dispositif expérimental.....	105
Figure 4.20. Évolutions de la température, du courant et de la tension sur des cycles de décharge-charge à différents niveaux de courant (0.5C, 1C and 1.5 C).	107
Figure 4.21. Mesures de l'OCV à différentes températures et différents états de charge.....	109
Figure 4.22. Chaleur générée en charge et en décharge pour différents niveaux de courant.	110
Figure 4.23. Evolution du coefficient d'entropie pour deux technologies lithium-ion : NMC (Kokam) et NCA (SAFT).....	111

Tableaux

Tableau 1.1. Caractéristiques des principales technologies d'accumulateurs [13].....	11
Tableau 1.2. Comparaison entre les performances actuelles des batteries Li-ion et celles ciblées pour une application véhicule électrique EV [21].....	14
Tableau 1.3. Spécifications de véhicules HEVs et EVs existants (2010) [21].....	20
Tableau 2.1. Éléments d'impédance utilisés dans les modèles à base de CEE.....	35
Tableau 2.2. Méthodes d'estimation de l'état de charge, avantages et inconvénients [84].	45
Tableau 2.3. Erreur de prédiction simulée pour différentes structures du prédicteur neuronal.	50
Tableau 3.1. Caractéristiques des batteries lithium-ion testées en mode de vieillissement calendaire.	60
Tableau 3.2. Paramètres du modèle d'impédance suivant l'eq. (2)	69
Tableau 3.3. Paramètres du modèle de courant pendant la phase CV pour différents états de santé de la batterie LMO vieillie à T30 et SOC100%.....	80
Tableau 4.1. Quantification de la régénération de la capacité pour différents Stop-SOC et différents états de santé à 45°C.	96
Tableau 4.2. Quantification de la régénération de la capacité pour différents Stop-SOC et différents états de santé à 55°C.	96
Tableau 4.3. Paramètres du modèle représentant l'évolution de la capacité et de la résistance.	98
Tableau 4.4. Quantification de la régénération pour différentes durées de pause à 55°C et Stop-SOC 0%.	100
Tableau 4.5. Quantification du vieillissement (scénario 2) pour 45°C et 55°C.....	101
Tableau 4.6. Évolution de la capacité en fonction de la température à 1C.	104
Tableau 4.7. Évolution de la capacité en fonction du régime de charge à 25°C.....	105
Tableau 4.8. Résultats des analyses calorimétriques.....	110

Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride

Résumé: Cette thèse se concentre sur la fiabilité des batteries lithium-ion pour des applications véhicules à faible émission en CO₂. Pour cela, des méthodologies de caractérisation électriques et thermiques, des protocoles et des tests de vieillissement de batteries lithium sous différents modes (cyclage actif, calendaire simple et cyclage/calendaire) ont été mis en œuvre.

Une première partie de ces travaux de thèse s'attache à la modélisation et à l'estimation des états de charge et de santé de la batterie.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du vieillissement calendaire des batteries lithium utilisant la spectroscopie d'impédance comme méthode de caractérisation. Ensuite, une méthode originale pour l'évaluation de l'état santé de la batterie est proposée. Elle est basée sur l'exploitation de l'étape de charge à tension constante lors d'une recharge complète et est donc bien adaptée à une intégration au sein d'un système de gestion de batterie. L'approche introduite est validée sur des données réelles de vieillissement allant jusqu'à deux ans de test.

Enfin, une étude du phénomène de régénération de la capacité suite à un vieillissement des batteries de type combiné cyclage/calendaire est menée. Cette dernière partie constitue une ouverture pour le développement de stratégies d'usage des batteries lithium en incluant leur comportement thermique.

Mots clés:

Batterie lithium-ion ; véhicule électrique et hybride ; vieillissement calendaire ; cyclage actif ; état de santé ; état de charge ; spectroscopie d'impédance électrochimique ; recharge CC-CV ; tension constante ; régénération; système de gestion de batterie.

Aging modeling and state-of-health determination for lithium-ion batteries used in electric and hybrid vehicle applications

Abstract: In this thesis, we focus on the reliability of lithium-ion batteries used for automotive applications. For this purpose, electric and thermal characterization methodologies as well as aging tests under several modes (calendar, power cycling, calendar/power cycling) are carried out. In a first part of the work, battery modeling and battery state estimation (state-of-charge and state-of-health) are considered. Then, based on periodic characterization from electrochemical impedance spectroscopy, calendar aging is investigated. Next, we proposed an original process for precise battery state-of-health determination that exploits a full recharge and mainly constant-voltage charge step which allows easily its integration within a battery management system. Our experimental results, up to two years real-life data, confirm effectiveness of our technique. Finally, we study the capacity recovery phenomenon occurring due to combined battery aging (calendar/power cycling). This final part is almost dedicated to introduce strategies for battery use presenting at the same time a thermal behavior study.

Keywords: Lithium-ion battery; hybrid electric vehicle; power cycling; calendar aging; state of charge; state of health; capacity recovery; CC-CV charge; constant voltage; battery management system.