



Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs Li-Ion. Estimation en ligne de la SOC et de la SOH

Matthieu Urbain

► To cite this version:

Matthieu Urbain. Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs Li-Ion. Estimation en ligne de la SOC et de la SOH. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL028N . tel-01748759

HAL Id: tel-01748759

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748759>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE "Informatique-Automatique-Electrotechnique-Electronique-Mathématiques"
Département de Formation Doctorale "Electrotechnique-Electronique"

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

En vue d'obtention du titre de

DOCTORAT DE L'INPL

Spécialité : Génie Electrique

par

Matthieu URBAIN

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique



**MODELISATION ELECTRIQUE ET ENERGETIQUE DES
ACCUMULATEURS LITHIUM-ION.
ESTIMATION EN LIGNE DU SOC ET DU SOH**



Date de soutenance : 04 juin 2009

Membres du Jury

Rapporteurs	:	Daniel HISSEL Philippe LEMOIGNE
Examineurs	:	Michel AMIET Bernard DAVAT Stéphane RAËL
Invités	:	Babak NAHIDMOBARAKEH

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN). Le laboratoire est implanté sur les sites de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique et de l'Université Henri Poincaré. Cette thèse s'est effectuée sous la direction des Professeurs Bernard Davat et Stéphane Raël.

J'adresse mes respectueux remerciements M. Abderrezak Rezzoug, Professeur à l'Université Henri Poincaré et Directeur du GREEN, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire et qui m'a soutenu dans ma préparation de l'après thèse.

Je tiens à remercier également mon directeur de thèse, M. Bernard Davat, pour son accueil, les moyens qu'il a mis à ma disposition pour effectuer ce travail et ses conseils avisés pour la rédaction des rapports intermédiaires et de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent bien évidemment à Stéphane Raël, co-directeur et encadrant de mes travaux de recherche. Qu'il trouve en ces quelques lignes l'expression de ma reconnaissance pour sa disponibilité, ses réponses à mes nombreuses questions et ses encouragements pour aller de l'avant.

Ce travail a également été réalisé grâce à la compétence et la sympathie de deux autres enseignants-chercheurs, Serge Pierfederici et Babak Nahidmobarakeh. Pour leurs contributions et leurs réponses à mes questions de contrôle/commande, je les remercie chaleureusement.

Un grand merci aux secrétaires du laboratoire qui nous simplifient considérablement les tâches administratives et aux techniciens pour leur aide sur les aspects expérimentaux. A l'ensemble des thésards que j'ai côtoyés, je souhaite une bonne continuation. Un merci particulier à Pisit, Sisuda, Olivier et Majid pour leur bonne humeur au quotidien.

Cette thèse est aussi le fruit d'un partenariat industriel avec la société Saft, je remercie donc Mme Anne de Guibert, responsable du service R&D du site de Bordeaux, pour m'avoir accueilli trois mois durant pour réaliser des essais, ainsi que M. Philippe Desprez, ingénieur de recherche et électrochimiste de métier chez Saft, pour ses conseils, sa disponibilité et pour avoir contribué au traitement d'axes communs de recherche.

Je tiens également à rappeler la participation de la Délégation Générale pour l'Armement dans le financement de ma bourse de thèse. J'adresse mes remerciements à M. Michel Amiet pour avoir soutenu mon dossier et pour l'intérêt qu'il a porté au sujet.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs les professeurs Daniel Hissel et Philippe Le Moigne pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant la charge de rapporteurs, et pour leur participation au jury. Nos différents entretiens ont contribué à la bonne lisibilité scientifique de ce mémoire.

Que ceux qui se sentent oubliés trouvent dans cette phrase l'expression de mes remerciements pour leur soutien durant ces trois années de thèse.

Enfin qu'il me soit permis de remercier ma famille, et mes parents en particulier, pour leur soutien matériel et moral pendant toutes ces années d'études, et dont cette thèse est l'aboutissement.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	11
<u>Chapitre 1 : Généralités sur les accumulateurs lithium-ion</u>	19
1.1. Constitution matérielle et principe des accumulateurs lithium-ion	22
1.1.1. Choix des électrodes	22
<i>1.1.1.1. L'électrode négative</i>	22
<i>1.1.1.2. L'électrode positive</i>	24
1.1.2. Choix de l'électrolyte	25
1.1.3. Choix du séparateur	25
1.1.4. Assemblage d'une cellule	26
1.1.5. Principe de fonctionnement et équations régissant les phénomènes électrochimiques	27
1.1.6. Synthèse des caractéristiques de la technologie lithium-ion	28
1.2. Equipement de systèmes électriques par des accumulateurs lithium-ion	28
1.2.1. Premiers accumulateurs lithium-ion : au cœur de la fonction énergie	29
1.2.2. Le devenir : la fonction puissance	29
<i>1.2.2.1. Prototypes, réalisations et projets à venir dans le secteur du transport</i>	30
<i>1.2.2.2. Les projets spatiaux : premier vecteur pour les applications puissance</i>	35
1.3. Conclusion	36
<u>Chapitre 2 : Eléments de modélisation physique et état de l'art sur la modélisation des accumulateurs lithium-ion</u>	39
2.1. Eléments de modélisation physique	41
2.1.1. Electrodes	42
<i>2.1.1.1. Différence de potentiel interfaciale</i>	42
<i>2.1.1.2. Tension d'équilibre - Loi de Nernst</i>	43
<i>2.1.1.3. Tension sous courant</i>	44
2.1.2. Chaîne électrochimique	45
<i>2.1.2.1. Tension d'équilibre</i>	45

2.1.2.2. Tension sous courant	46
2.1.2.3. Fonctionnement en décharge	46
2.1.2.4. Fonctionnement en charge	47
2.1.3. Cinétique électrochimique	48
2.1.3.1. Equations générales	49
2.1.3.2. Solution générale	51
2.1.3.3. Fonction de transfert associée à la diffusion-convection de Nernst	53
2.1.3.4. Régime statique	54
2.1.3.5. Régime dynamique	55
2.2. Etat de l'art sur la modélisation des accumulateurs lithium-ion	56
2.2.1. Les modèles électrochimiques	56
2.2.2. Les modèles de nature électrique	57
2.2.2.1. Les modèles traditionnels	57
2.2.2.2. Des modèles originaux	61
2.2.2.3. Les modèles mathématiques	62
2.2.2.4. Les modèles incorporant des composants électrochimiques	63
2.2.3. Conclusion	65
<u>Chapitre 3 : Caractérisation et modélisation énergétique d'éléments lithium-ion</u>	67
3.1. Modèle énergétique de base	70
3.1.1. Modèle source de tension	71
3.1.2. Modèle capacitif constant par morceaux	73
3.1.3. Modèle capacitif linéaire par morceaux	73
3.1.4. Conclusion	74
3.2. Modèles électriques distribués	75
3.2.1. Modèle série-parallèle à deux branches	76
3.2.1.1. Impédance du dipôle	76
3.2.1.2. Impédance indicielle et impédance harmonique	77
3.2.1.3. Détermination des paramètres	77
3.2.1.4. Extraction des paramètres associés à un essai	80
3.2.2. Modèle parallèle à deux branches	81
3.2.3. Modèle série-parallèle multibranches	82
3.2.3.1. Identification des deux premières branches	82
3.2.3.2. Identification de la troisième branche	83

3.2.3.3. Identification de la quatrième branche	85
3.2.3.4. Modèle électrique final	85
3.2.4. Modélisation énergétique distribuée	87
3.2.5. Modèles source de tension	89
3.2.6. Conclusion	92
3.3. Modèle distribué intégrant une ligne de transmission capacitive	93
3.3.1. Représentation électrique d'un phénomène de diffusion	93
3.3.1.1. Mise en équation de la ligne de transmission capacitive	95
3.3.1.2. Représentation quadripolaire et matrice caractéristique	96
3.3.1.3. Fonction de transfert et impédance indicielle de la ligne court-circuitée	98
3.3.2. Modélisation de la porosité d'électrode par une impédance de diffusion	99
3.3.3. Modélisation de la diffusion des ions dans l'électrolyte [62]	102
3.3.4. Modélisation de la relaxation	104
3.3.5. Validations expérimentales et limites	105
3.4. Conclusion	106
 <u>Chapitre 4 : SOC et SOH - Etat de l'art et contribution</u>	109
 4.1. Etat de l'art sur la détermination du SOC et du SOH	112
4.1.1. Les méthodes en boucle ouverte	112
4.1.1.1. La méthode coulombmétrique	113
4.1.1.2. Le test de décharge	113
4.1.1.3. Les tests s'appuyant sur des propriétés chimiques	113
4.1.1.4. Le test via la mesure de tension en circuit ouvert	114
4.1.1.5. La méthode spectroscopique	114
4.1.2. Les méthodes en boucle fermée - Utilisation d'un observateur d'état	115
4.1.2.1. Les observateurs d'état	115
4.1.2.2. Emploi d'observateurs d'état pour estimer le SOC	119
4.1.3. Conclusion	122
4.1.4. Les brevets	122
4.2. Contribution à la détermination en ligne du SOH d'un élément lithium-ion	124
4.2.1. Choix du modèle	124
4.2.2. Validation du principe d'estimation par simulation	126
4.2.3. Mise en œuvre du filtre dans un environnement contrôlé	129
4.2.3.1. Le banc de test	129

4.2.3.2. Résultats expérimentaux	130
4.2.4. Mise en œuvre du filtre dans un environnement électronique de puissance	132
4.2.5. Conclusion	132
4.3. Contribution à la détermination en ligne du SOC d'un élément lithium-ion	134
4.3.1. Proposition d'un algorithme	134
4.3.1.1. Choix du modèle	134
4.3.1.2. Choix de l'observateur	135
4.3.2. Validation du principe par simulation	135
4.3.3. Mise en œuvre sur élément réel	138
4.3.4. Conclusion	141
4.4. Conclusion	141
 <u>Conclusion générale et perspectives</u>	143
 <u>Références bibliographiques</u>	149

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les générateurs électrochimiques sont des dispositifs capables de restituer sous forme électrique une énergie stockée chimiquement. On distingue usuellement la pile, pour laquelle les réactions mises en jeu sont irréversibles, de l'accumulateur qui, à l'inverse, est rechargeable. Le terme de batterie désigne quant à lui une association série et/ou parallèle de générateurs élémentaires. A noter que la terminologie anglo-saxonne regroupe sous le vocable "battery" les piles, les accumulateurs et les batteries. La distinction s'opère par un qualificatif, à savoir "primary" pour les piles, et "secondary" pour les accumulateurs.

Le premier dispositif produisant du courant électrique par conversion électrochimique fut réalisé par Volta en 1799. Il s'agissait d'une pile constituée de couches successives de zinc, de tissu humide et de cuivre. L'histoire des accumulateurs commence quant à elle en 1859, lorsque Gaston Plante, alors chercheur au CNAM à Paris, invente l'accumulateur au plomb [1]. C'est en testant cet élément, dans sa recherche de matières plus économiques que le platine, qu'il remarqua que son appareil rendait de l'électricité lorsqu'il coupait l'alimentation. C'est ce type de batterie qui permit en 1899 à une voiture électrique en forme de torpille (cf. figure 1), la "Jamais Contente", de franchir la vitesse de 100 km/h. Ce dispositif, à tension nominale de 2 V et toujours présent dans nos voitures par exemple, a fait l'objet de nombreuses améliorations. Notons en particulier les batteries étanches sans entretien communément appelées VRLA (Valve Regulated Lead Acid).

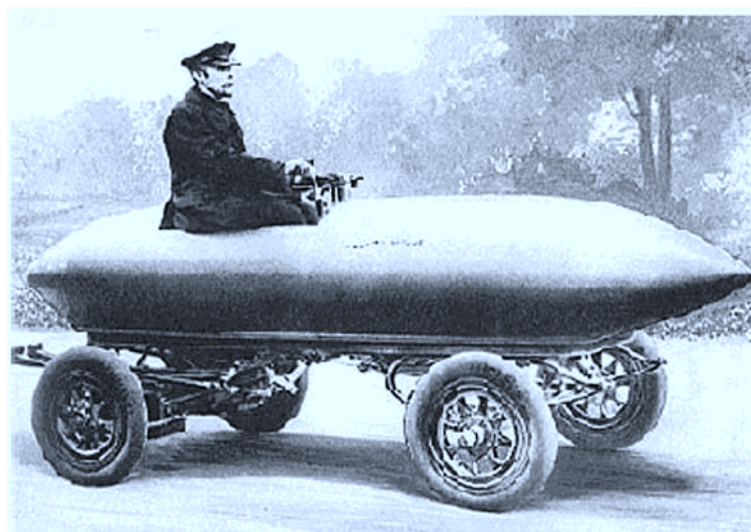


Figure 1 : La voiture électrique la "Jamais Contente" [2]

D'une tension nominale de 1,2 V, la technologie NiCd est plus récente dans la confection d'accumulateurs. Née en 1909, et plus performante malgré un effet mémoire marqué (imposant leur stockage dans un état déchargé), elle a trouvé sa place dans l'industrie, (outillage portatif, éclairage de sécurité...), notamment dans les secteurs aéronautique et ferroviaire, et dans les alimentations de secours. Le problème écologique lié au cadmium a été résolu dans les années 70 par l'utilisation d'hydrures métalliques pour la constitution de l'électrode négative. La technologie NiCd est aujourd'hui relativement dépassée en termes d'autonomie, elle a été progressivement supplantée depuis 1990 par les accumulateurs NiMH. Ceux-ci sont aujourd'hui utilisés dans les domaines de l'électronique portable et du transport routier (véhicule électrique, véhicule hybride).

Commercialisée depuis une dizaine d'années pour les applications électroniques portables, la technologie lithium-ion a connu un essor rapide, et représente aujourd'hui de l'ordre de 60% du marché sur ce segment. Les éléments de puissance commencent quant à eux à équiper certains systèmes électriques (véhicules hybrides, engins spatiaux...). Il est vrai que le couple d'oxydo-réduction Li^+/Li est doté d'un potentiel normal (-3,05 V) et d'une capacitance spécifique théorique (3,85 Ah/g) parmi les plus élevés. En conséquence, les accumulateurs lithium-ion offrent des performances, en terme d'énergie spécifique et de puissance spécifique, bien supérieures à celle des autres technologies d'accumulateurs (cf. figures 2 et 3). En outre, l'absence d'effet mémoire et d'entretien leurs confèrent des atouts supplémentaires.

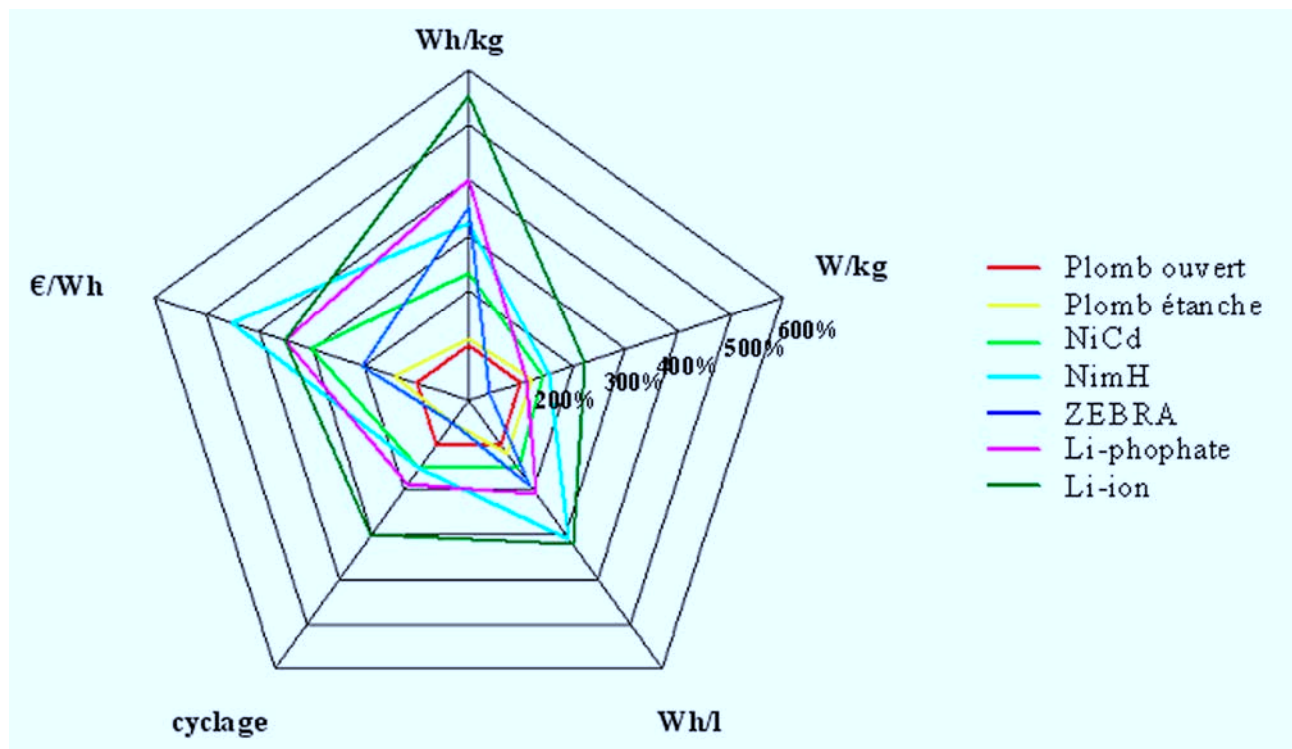


Figure 2 : Comparaison globale des technologies de batteries [3]

technologie d'accumulateur	fem à vide (V)	énergie spécifique théorique (Wh/kg)	énergie spécifique pratique (Wh/kg)	énergie volumique pratique (Wh/dm ³)	nombre de cycles
plomb étanche	2,1	173	35	80	500 - 800
nickel cadmium	1,30	211	30 - 50	80	2000
nickel fer	1,41	268	40 - 60	60	∞
nickel hydrure métallique	1,32	216	65	200	500 - 1000
lithium-ion	4,1	750	100 - 150	200 - 300	1000

Figure 3 : Comparaison des performances spécifiques de quelques accumulateurs commercialisés [4]

Comme les accumulateurs de la technologie lithium-ion se déclinent en fonction énergie (jusqu'à 150 Wh/kg) et en fonction puissance (jusqu'à quelques kW/kg), essentiellement en jouant sur l'épaisseur des électrodes, ils couvrent une large partie du diagramme de Ragone (cf. figure 4). Avec les supercondensateurs et les volants d'inertie, les accumulateurs lithium-ion apparaissent donc comme de bons candidats pour servir de source de stockage d'énergie compte tenu de leurs avantages (énergie, puissance, encombrement, durée de vie), et ce quand bien même ils ne remplissent pas encore parfaitement tous les critères (sécurité, maturité, coût). De plus amples détails sur le principe de fonctionnement, la constitution et les caractéristiques des éléments lithium-ion seront développés dans le premier chapitre.

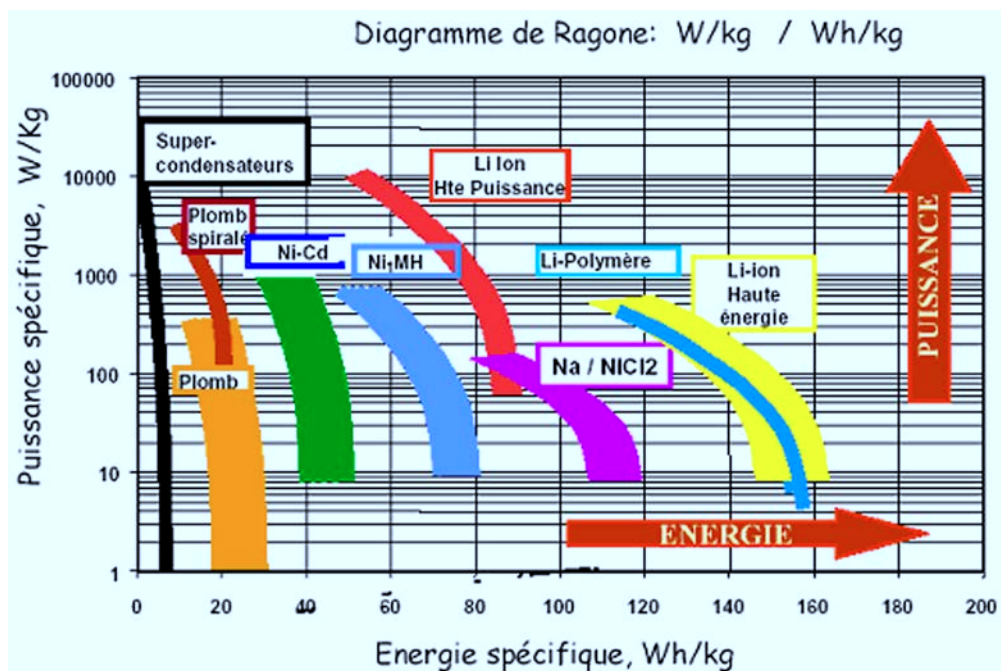


Figure 4 : Diagrammes de Ragone [5]

Le premier brevet connu sur la thématique de l'utilisation du lithium en électrolyte non aqueux a été publié en février 1952 [6]. Beaucoup plus récemment, les problèmes de sécurité des accumulateurs électrochimiques au lithium, difficultés posées par l'électrode négative en lithium métal, ont été résolus par le recours à une électrode carbonée permettant l'insertion du lithium. Les accumulateurs lithium-ion issus de cette technologie ont alors conquis le marché de l'électronique portable (téléphonie mobile, informatique portable, caméscope...). C'est en 1991 que la firme Sony a commercialisé le premier accumulateur lithium-ion pour l'un des ses produits vidéo. Depuis l'alimentation des caméscopes, la production s'est diversifiée, on fabrique désormais des accumulateurs sous formes bouton, cylindrique ou prismatique. Les débouchés aussi se sont multipliés, les batteries lithium-ion peuvent se prévaloir dorénavant d'être des organes de stockage restituant l'énergie à des niveaux de puissance confortables au même titre que les supercapacités ou que le volant d'inertie. Nous y reviendrons plus longuement dans le chapitre 1. Si le véhicule électrique à base d'éléments lithium-ion reste encore proche d'un stade prototype, le véhicule hybride quant à lui commence à pointer sur le marché, et des programmes de recherche technologique avancée en sont l'objet. Outre le fait que les accumulateurs lithium-ion équipent déjà certains objets spatiaux comme les futurs satellites du projet GALILEO, il semble tout à fait probable que cette technologie soit appelée à supplanter tout autre type d'accumulateur (notamment NiMH) dans la plupart des desseins à venir.



Figure 5 : Assemblage d'élément lithium-ion destiné à une application spatiale [7]

Les applications citées précédemment ne doivent pourtant pas dissimuler les précautions d'intégration des éléments lithium-ion, dans la mesure où l'emploi d'une batterie pour alimenter un système électrique n'est pas direct. Sa mise en œuvre requiert un convertisseur pour sa connexion à la charge et les flux de puissance doivent être contrôlés. Pour l'électronicien de puissance, l'originalité réside dans la nature de la source, les accumulateurs électrochimiques constituent effectivement un nouveau moyen de stockage d'énergie pour lesquels un modèle simple mais fiable

est le bienvenu. A cet effet, le chapitre 2 reviendra sur les grands principes de l'électrochimie pour une meilleure compréhension des phénomènes complexes mis en jeu au sein des batteries. Des éléments de modélisation physique y seront mis à disposition avant que ne soit proposée une synthèse des représentations classiquement rencontrées dans la littérature spécialisée.

Le chapitre 3 ira plus en avant dans la démarche de représentation des accumulateurs. C'est sur la base de campagnes de mesures menées sur des éléments lithium-ion MP 176065 de 6,8 Ah que sera construit notre propre modèle électrique équivalent valable pour les phases de décharge et de relaxation. Entre autres choses, nous déclinons plusieurs possibilités pour distribuer l'énergie et les moyens de rendre compte des différents effets de ligne constatés expérimentalement sur la tension batterie suite à un échelon en courant. Nous apporterons un soin particulier à détailler les procédures d'extraction des paramètres des modèles proposés. Cette section sera en outre l'occasion de fournir plusieurs outils de caractérisation d'éléments électrochimiques, notamment le recours à une ligne de transmission capacitive court-circuitée à son extrémité.

Enfin dans le cadre d'un partenariat avec la société Saft, et avec le concours d'électrochimistes de métier, nous avons étudié les possibilités d'estimer en ligne deux variables intimement liées : l'état de charge (SOC en anglais) et l'état de santé (SOH en anglais) associés à un élément lithium-ion en cours d'exploitation. Ceci fera l'objet du chapitre 4. Après un bref rappel des méthodes académiques et industrielles actuelles, nous nous orienterons rapidement vers l'emploi d'observateurs d'état et plus particulièrement un filtre de Kalman. Nous reviendrons sur l'emploi de cet outil initialement appliqué à des problèmes d'automatique, puis nous proposerons un modèle et un algorithme. Compte tenu de la difficulté de l'exercice, les principes seront tout d'abord éprouvés par simulation sur Matlab-Simulink. Ces algorithmes seront ensuite implantés sur carte électronique temps réel dSPACE en vue d'essais sur éléments réels placés dans un environnement d'électronique de puissance.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

Chapitre 1

Généralités sur les accumulateurs lithium-ion

Grâce à un caractère réducteur particulièrement prononcé, l'élément lithium présente un potentiel parmi les plus bas ($-3,045$ V/ENH) de tous les éléments, et plus généralement de ceux des matériaux d'électrode connus. En associant le lithium à un oxydant, on peut donc espérer créer un dispositif dont l'énergie et la force électromotrice soient supérieures à la plupart des autres couples électrochimiques. En outre, la masse volumique du lithium ($0,534$ g.cm⁻³) est faible et, par conséquent, sa capacité spécifique (3860 Ah.kg⁻¹) plus élevée que celle des matériaux en usage, comme le cadmium par exemple (477 Ah.kg⁻¹). A titre purement illustratif, imaginons un instant qu'on puisse créer un générateur à l'aide des deux éléments fluor et lithium, ce qui n'est pas le cas en pratique, on aurait une tension de $5,91$ V et une énergie massique théorique de 6106 Wh.kg⁻¹. L'énergie massique d'un tel dispositif pourrait alors atteindre 1500 à 2000 Wh.kg⁻¹. On commence à tendre vers celle de l'essence, à savoir 3000 Wh.kg⁻¹ pour un rendement de Carnot de $0,25$. Compte tenu de caractéristiques thermodynamiques aussi prometteuses, un tel objet mérite notre attention. Nous proposons donc une étude plus approfondie que ces quelques données chiffrées.

Avant de rentrer dans le vif du sujet, nous souhaitons présenter les accumulateurs lithium-ion sous leur aspect technologique. La première section de ce chapitre sera donc dédiée aux généralités et à la constitution des accumulateurs lithium-ion. Ainsi nous verrons que les risques encourus avec l'emploi d'électrodes métalliques à base de lithium orientent rapidement la nature et le choix des matériaux d'électrodes, ainsi que la sélection du type d'électrolyte pour concevoir un dispositif réalisable. La question du séparateur sera aussi abordée avant que ne soit considéré l'assemblage de la cellule tel qu'il est traité dans l'industrie. Aussi nous rappellerons brièvement les équations régissant les phénomènes électrochimiques en vue de mettre en évidence le principe dit de "rocking chair" caractérisant le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion. Dans notre exposé nous n'hésiterons pas à faire référence aux technologies concurrentielles (NiMH, NiCd, Pb), et ce dans une optique indicative, lorsqu'il sera question de performances.

La seconde partie peut être considérée comme un état de l'art, elle sera résolument tournée vers l'applicatif. Si les dispositifs de type énergie se sont imposés dans les applications de l'électronique portable (téléphonie mobile, PDA (Personal Digital Assistant), ordinateurs portables...), la fonction

puissance ne connaît pas, pour le moment, le même essor. Cela dit, les programmes industriels de véhicules hybrides semblent être une voie prometteuse pour les éléments de puissance, mais ces composants doivent encore faire leurs preuves dans le cadre d'une utilisation à grande échelle, principalement pour des raisons de sécurité. La seconde section recense donc les travaux passés et actuels, ainsi que les projets à venir dans ce cadre d'applications.

1.1 : Constitution matérielle et principe des accumulateurs lithium-ion

Considérons la réalisation d'un accumulateur au lithium. La sélection des matériaux d'électrode n'est pas fortuite, elle s'appuie sur des considérations basées sur les potentiels standard du matériau et sa capacité massique. D'une manière générale l'association s'effectue entre un réducteur, dont le potentiel est le plus bas possible, et un oxydant, dont le potentiel est le plus haut possible, afin d'obtenir une f.e.m la plus élevée possible. Enfin il faut aussi trouver l'électrolyte adéquat puisque celui-ci doit rester inerte vis-à-vis des matériaux d'électrodes [8].

Un accumulateur électrochimique de ce type se compose généralement de deux électrodes, conducteurs électroniques où siège la matière active, et d'un électrolyte assurant la conduction ionique entre les deux électrodes. Dans la plupart des dispositifs cependant, une membrane isolante est utilisée pour séparer les électrodes mécaniquement, et ce afin d'éviter tout court-circuit interne. A l'intention des électriciens, électroniciens et électrotechniciens de métier, on notera que la dénomination des électrodes n'est, en électrochimie, aucunement rattachée à leur polarité, et qu'en conséquence une anode (respectivement cathode) n'est pas nécessairement une électrode positive (respectivement négative). Par définition l'anode est le siège d'une réaction d'oxydation, et la cathode le siège d'une réaction de réduction. Leur nature change donc au rythme des cycles de charge et décharge.

1.1.1 : Choix des électrodes

1.1.1.1 : L'électrode négative

En raison de la capacité spécifique théorique élevée du lithium ($3,86 \text{ Ah.g}^{-1}$), les perspectives offertes par un accumulateur à électrode métallique de lithium sont très attrayantes. Nonobstant ces prédispositions, un tel dispositif électrochimique pose des problèmes de sécurité. Une élévation

accidentelle de température peut provoquer le déclenchement de réactions d'oxydo-réduction exothermiques. On assiste alors à un emballement thermique dont la conséquence est la fusion du lithium puis l'explosion de l'accumulateur. Les surcharges sont donc formellement à éviter.

D'autre part, sa réalisation se heurte à des difficultés, en raison de la réactivité du lithium vis-à-vis de l'électrolyte, et de l'évolution de sa structure au cours du cyclage. En effet, durant la charge, la couche de lithium déposée sur l'électrode n'est pas homogène, elle est constituée de grains de métal qui lui confère une structure poreuse. Par réaction avec l'électrolyte, un film de passivation se forme, les grains se retrouvent isolés, et par voie de conséquence exclus du prochain cycle de décharge. Comme ce phénomène est cumulatif, la part de lithium rendu inactif augmente et la capacité de l'électrode finit par diminuer. Pour améliorer la durée de vie de l'électrode il est alors nécessaire d'introduire un fort excès de lithium qui réduit la capacité théorique. Ce phénomène provoque aussi le développement de dendrites. La croissance de ces formations peut finir par percer le séparateur et atteindre l'électrode en regard. Le courant de court-circuit local n'est pas immédiatement dangereux car la dendrite s'autodétruit par fusion. En revanche, la multitude de ces micro-formations est à l'origine d'un courant de fuite permanent en charge.

Cependant, compte tenu des perspectives offertes par le lithium métal en terme de performances, la réalisation commercialisable constitue un objectif particulièrement attractif. Dans l'état de l'art actuel, un tel accumulateur ne peut être réalisé avec un électrolyte liquide pour les raisons évoquées ci-dessus, à savoir l'emballement thermique et la réduction des performances suite à la formation de dendrites. Pour éviter les inconvénients liés à la couche de passivation, l'électrode négative peut être faite d'un matériau d'insertion dont le potentiel est voisin de celui du lithium.

Effectivement, les ions lithium peuvent s'insérer de façon réversible dans divers matériaux sans en modifier les propriétés mécaniques et électriques. C'est le cas par exemple avec les matériaux carbonés de type coke, graphite ou encore carbone amorphe graphite. Le lithium s'insère entre les plans de carbone à un potentiel compris entre 0 V et 0,3 V par rapport au lithium. Cette insertion se traduit par une ionisation partielle des atomes de lithium, de là vient l'appellation lithium-ion. Néanmoins les électrodes de carbone lithié souffrent d'une réversibilité médiocre et d'exfoliation, réduisant leur fonctionnement à un seul cycle. En 1991 la société Sony a cependant surmonté ces difficultés et commercialisé un accumulateur de ce type capable d'un millier de cycles. Depuis ces accumulateurs connaissent un essor considérable, et ils se sont imposés sur le marché des batteries portables. Aujourd'hui la capacité du carbone lithié ne dépasse pas $0,372 \text{ Ah.g}^{-1}$. La performance, comparée à celle du lithium métallique ($3,86 \text{ Ah.g}^{-1}$ en théorie), peut paraître médiocre. Elle reste

cependant très supérieure (dans un facteur d'au moins 2) à la capacité spécifique de l'électrode positive (cf. section suivante), de sorte que le remplacement de l'électrode en lithium métallique par une électrode carbonée à insertion n'est guère pénalisante en pratique, en termes de capacité spécifique du dispositif complet.

Certains composés de métaux de transition se caractérisant par une structure en couches peuvent aussi accueillir des ions lithium de façon réversible. A l'état lithié, ces composés présentent un large éventail de potentiels, cette gamme est suffisamment large pour qu'ils puissent constituer aussi bien des matériaux d'anode que des matériaux de cathode.

1.1.1.2 : L'électrode positive

Dans le cas des générateurs secondaires, un "bon candidat" au titre de matériau d'électrode positive doit rester structurellement inchangé et ne pas se lier à son environnement. C'est pourquoi les matériaux les plus courants sont les oxydes de métaux de transition lithiés, plus particulièrement LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 . Les deux premiers se caractérisent par une structure en couches, munie d'espaces interstitiels à deux dimensions, tandis que celle du LiMn_2O_4 est de type spinel, munie d'espaces tridimensionnels. L'insertion du lithium s'y opère à un potentiel compris entre 3,5 V et 4 V par rapport au lithium.

Malgré sa toxicité, son prix deux fois plus élevé et des phénomènes électrochimiques secondaires, c'est pourtant l'oxyde de cobalt, dans un premier temps, qui a été privilégié au détriment du nickel. Son potentiel élevé et sa capacité honorable (180 mAh.g^{-1} contre 220 mAh.g^{-1} pour le nickel) y ont contribué, mais c'est surtout l'occupation des sites d'insertion du lithium par les ions Ni^{2+} (qui ne peuvent être complètement éliminés lors de l'élaboration de l'oxyde lithié associé LiNiO_2) qui fut rédhibitoire. La firme Sanyo a depuis proposé de substituer une partie du nickel par du cobalt, ce qui a pour effet de fortement diminuer le taux de présence des ions Ni^{2+} .

Néanmoins dans le cas des gros systèmes, la domination du cobalt ne peut être maintenue : de la même façon que des considérations économiques imposent le graphite à l'électrode négative, le caractère élevé et les fluctuations du prix du cobalt ont forcé les industriels à se retourner vers les oxydes de nickel ou de manganèse. En ce qui concerne ce dernier, un défaut existe aussi, les ions Mn^{3+} se dismutent en Mn^{2+} et Mn^{4+} , ceux-ci altèrent la couche de passivation, ce qui, pour les gros systèmes, entraîne d'intolérables variations en terme de performances et de durée de vie. Les matériaux lithiés de type NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$) pénètrent aussi le marché de l'électronique

portable car ils permettent de réduire la teneur en cobalt, matériau onéreux.

Dès lors que les matériaux des deux électrodes sont des composés d'insertion, les ions lithium vont et viennent d'un composé d'insertion à l'autre au rythme des cycles de charge et de décharge. De façon imagée, on désigne le fonctionnement des accumulateurs de ce type par le terme "rocking chair".

1.1.2 : Choix de l'électrolyte

L'électrolyte assure le transport des ions au sein de l'accumulateur. Son choix n'est pas innocent, il doit répondre à plusieurs exigences. Il doit :

- être compatible avec les autres composants de la cellule (i.e. pas de réaction parasite),
- être électriquement isolant, mais présenter une conductivité ionique suffisante (supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) sur une large gamme de températures (de -20°C à $+60^\circ\text{C}$). A titre indicatif, la conductivité maximale d'un électrolyte basique d'hydroxyde de potassium KOH est de l'ordre de $0,6 \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante,
- être stable thermiquement et électrochimiquement aux potentiels des électrodes positive et négative. A ce titre, les électrolytes organiques permettent le fonctionnement de couples électrochimiques présentant des différences de potentiel élevées. A l'inverse, les électrolytes aqueux sont limités par l'électrolyse de l'eau, qui fournit une fenêtre de potentiel plus restreinte,
- être à l'origine de la formation d'une couche de passivation (dite SEI pour Solid Electrolyte Interface) lors de sa réaction avec l'électrode négative permettant une bonne réversibilité.

Dans le cas des accumulateurs lithium-ion, l'électrolyte est constitué d'un mélange de solvants carbonés cycliques et/ou linéaires, tels que le propylène carbonate, dans lequel est dissous un sel de lithium, comme l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) par exemple.

1.1.3 : Choix du séparateur

Le séparateur constitue une barrière physique entre les deux électrodes, il se doit donc d'être isolant électronique. En outre, il doit être poreux et mouillable à l'électrolyte, ce de façon à permettre le transport des ions entre électrodes. Historiquement, on utilisait des voiles en bois pour

les batteries au plomb. Actuellement, les séparateurs se présentent sous forme de papier, ou de polymère microporeux.

Il peut aussi participer à la sécurité de l'élément en tirant parti de l'emballage thermique. En effet les séparateurs utilisés en technologie lithium-ion sont à base de polyéthylène (PE) ou de polypropylène (PP). La différence du point de fusion entre ces deux matériaux a permis la mise au point de séparateurs tricouches PP-PE-PP possédant la propriété coupe-circuit dite "shut-down", c'est-à-dire un séparateur dont les pores se referment du fait de la fusion du PE tandis que le PP maintient les propriétés mécaniques de l'ensemble. Cela permet de stopper la conduction ionique de l'élément en cas de surcharge.

1.1.4 : Assemblage d'une cellule

L'assemblage des éléments lithium-ion diffère bien évidemment d'un constructeur à l'autre, et il est bien sûr marqué du sceau de la confidentialité industrielle. Nous reportons figure 1.1 la vue éclatée d'un élément MP 176065 (6,8 Ah), dont on trouvera les caractéristiques en référence [9]. Il s'agit d'un dispositif spiralé de type "énergie". L'électrode positive est réalisée à partir d'un feuillard d'aluminium enduit de chaque côté d'une encre à base de LiCoO_2 , et l'électrode négative à partir d'un feuillard de cuivre imprégné de chaque côté d'une encre à base de graphite. Le séparateur est une tricouche PP-PE-PP. Le boîtier et le couvercle sont en inox. L'élément est muni d'un coupe-circuit, lequel sécurise le générateur contre les courts-circuits externes.

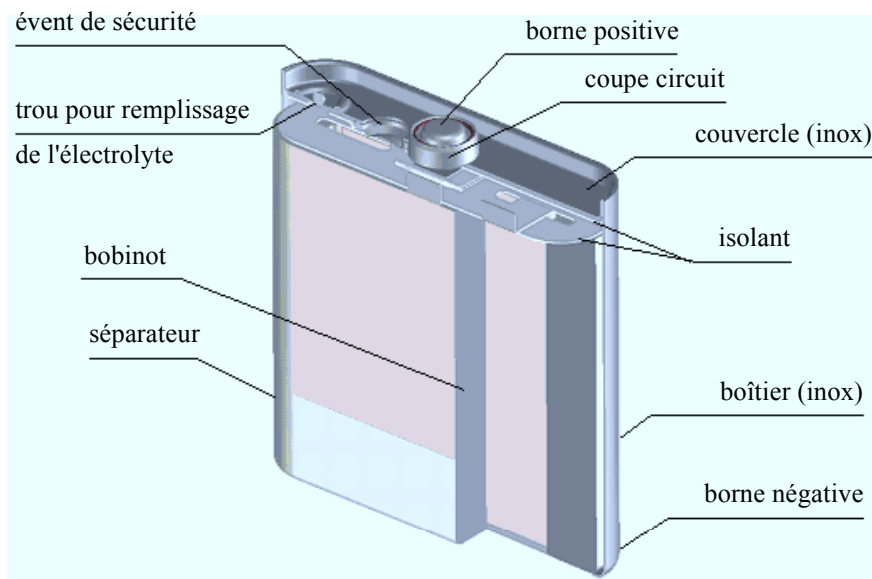


Figure 1.1 : Vue éclatée d'un élément MP 176065 de la société Saft [9]

1.1.5 : Principe de fonctionnement et équations régissant les phénomènes électrochimiques

Les réactions chimiques à l'origine du fonctionnement d'un élément mettent en jeu deux couples d'oxydo-réduction de potentiels différents. En décharge, l'électrode positive est le siège d'une réaction de réduction du couple de plus haut potentiel, tandis que le second couple s'oxyde à l'électrode négative. La charge donne lieu au phénomène inverse.

Les accumulateurs lithium-ion fonctionnent selon le principe "rocking chair". En cours de fonctionnement, le transport des charges à l'intérieur de l'accumulateur se fait par l'intermédiaire d'ions lithium Li^+ qui se désinsèrent de la structure d'une des électrodes pour s'insérer dans la structure de la seconde [8]. Ce phénomène d'intercalation-désintercalation des ions lithium dans les matériaux d'électrode est décrit figure 1.2.

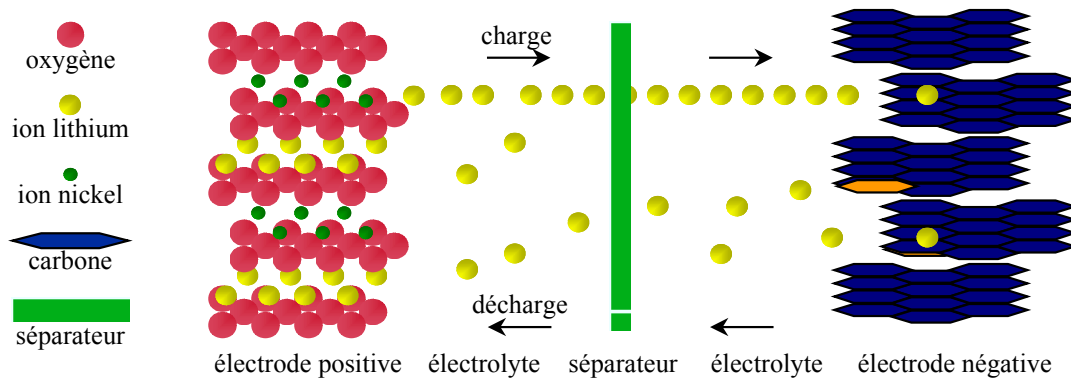
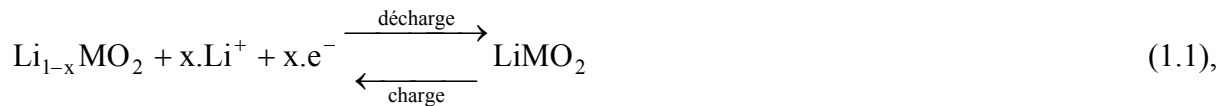


Figure 1.2 : Mouvement des ions au sein de l'électrolyte lors de la charge ou de la décharge d'un élément lithium-ion

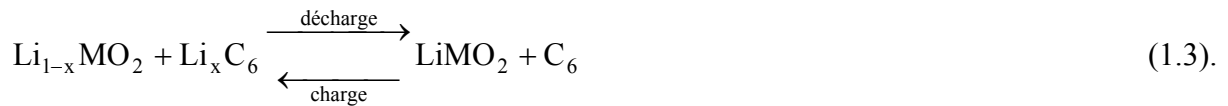
Les réactions se déroulant à chaque électrode sont, pour l'électrode positive :



et pour l'électrode négative :



Soit le bilan :



1.1.6 : Synthèse des caractéristiques de la technologie lithium-ion

Parmi les propriétés caractérisant les accumulateurs électrochimiques, on peut citer de façon non exhaustive l'énergie spécifique (Wh.kg^{-1}) ou volumique (Wh.l^{-1}), la puissance spécifique (W.kg^{-1}) ou volumique (W.l^{-1}), la durée de vie, la maintenance, la fiabilité, le coût, la conservation des propriétés à basse et à haute températures. Dans les applications portables grand public, l'encombrement et la masse sont des critères déterminants. Dans le domaine industriel, la durée de vie devient prépondérante. De tous ces points de vue, la technologie lithium-ion offre des avantages évidents :

- tension de fonctionnement élevée ($> 3,5\text{V}$),
- énergie spécifique élevée ($> 120 \text{ Wh.kg}^{-1}$),
- énergie volumique élevée ($> 250 \text{ Wh.l}^{-1}$),
- longue durée de vie en cyclage (> 1000 cycles),
- faible autodécharge,
- pas d'effet mémoire,
- pas de maintenance,
- large plage d'utilisation en température (de -30°C à 60°C).

Contrairement au lithium métal, la charge rapide est possible. A noter également, toujours par rapport au lithium métal, une sécurité améliorée. Sécurité qui reste cependant problématique pour les éléments de grande taille, en cas d'utilisation abusive (surchauffe, surcharge, écrasement, court-circuit).

Nous venons de voir que la technologie lithium présente un certain nombre d'atouts vis-à-vis de ses concurrentes, voyons maintenant comment l'industrie en a tiré partie, et à quels types de projets cette technologie a pu être associée en tant que source d'énergie.

1.2 : Equipement de systèmes électriques par des accumulateurs lithium-ion

Sony est le pionnier en la matière, c'est en 1991 que la firme japonaise a commercialisé la première batterie lithium-ion [5]. Cette première génération, destinée à alimenter les caméscopes,

était caractérisée par une énergie volumique de 200 Wh.l^{-1} , et une énergie massique de 80 Wh.kg^{-1} . Depuis leurs performances ont plus que doublé [10].

Nous proposons dans ce paragraphe une série d'exemples couvrant le champ des applications réalisées avec des éléments lithium-ion, exemples appartenant principalement au domaine des transports et de l'aérospatial. L'exposé accordera une place importante aux données numériques afin de fournir au lecteur un ordre d'idée des valeurs caractéristiques éléments lithium-ion disponibles actuellement sur le marché. Pour cela nous ferons référence aux principaux constructeurs de batteries (A123 Systems, Saft, Sony, Valence Technology, ...).

1.2.1 : Premiers accumulateurs lithium-ion : au cœur de la fonction énergie

Pour le moment, la majorité du marché porte essentiellement sur l'électronique portable, c'est-à-dire sur des systèmes de faible puissance (téléphonie mobile, PDA, ordinateurs portables...), mais dont la durée d'autonomie doit être la plus longue possible. Néanmoins, la production s'est diversifiée depuis 1991, et dans cette gamme de puissance, on fabrique désormais ces accumulateurs sous formes bouton, cylindrique ou prismatique.

Dans le domaine médical, les piles au lithium sont prépondérantes. Le premier pacemaker a d'ailleurs été équipé d'une pile lithium en 1972. Les accumulateurs commencent cependant à investir le segment, et ils semblent promis à un bel avenir (implants auditifs, capteurs rétinien, stimulateurs musculaires...) [11] [12]. A ce jour, les batteries lithium-ion du marché ne satisfont pas à toutes les exigences des équipements implantables, à commencer par la taille, le volume étant fixé à 1 cm^3 , soit dix fois moins que la plupart des modèles équipant, par exemple, les téléphones portables. Mais la technologie lithium-ion est la seule à offrir de réelles perspectives en terme d'énergie volumique et de durée de vie, et la seule capable de délivrer un niveau d'énergie satisfaisant à 37°C .

1.2.2 : Le devenir : la fonction puissance

Depuis l'alimentation des caméscopes, les débouchés se sont singulièrement élargis. Avec l'émergence des véhicules hybrides, la fonction énergie n'est plus la seule visée, l'objectif d'une puissance spécifique importante en régime pulsé est aussi recherché.

1.2.2.1 : Prototypes, réalisations et projets à venir dans le secteur du transport

Jusque maintenant, c'est l'accumulateur NiMH qui a semblé le mieux convenir au véhicule hybride. En témoignent la commercialisation mondiale de la Prius par Toyota depuis 1997, véhicule équipé d'une batterie 6,5 Ah - 21 kW, ou la mise sur le marché aux Etats-Unis du Ford Escape SUV hybrid depuis 2005. Manifestement, du côté de la technologie lithium-ion, le stade du prototype n'a pas encore été réellement dépassé. Certes, dans la catégorie voiture de sport, la société Tesla Motor propose bien un véhicule électrique (figure 1.3) depuis peu, mais ce genre de produits reste confiné à un marché de niche, et correspond à une fabrication en très petite série compte tenu de son prix (entrée de gamme à partir de 98000 \$). A titre illustratif, quelques données chiffrées caractérisant ce véhicule sont les bienvenues. Le Roadster de Tesla est propulsé par un moteur à induction de 250 ch / 175 kW [13] à 4 paires de pôles, et alimenté par un pack d'éléments lithium-ion de 53 kWh [14]. Le véhicule, qui comporte 6831 éléments lithium-ion (figure 1.4), affiche une autonomie de 320 km à 400 km, ce qui équivaut à une consommation en hydrocarbure de 1,74 litres pour 100 km. En outre le simple fait d'assembler un grand nombre d'éléments a réduit l'énergie de chaque élément, et par là même les risques d'incendie de la batterie. L'ensemble des caractéristiques de ce véhicule est synthétisé dans le tableau suivant (figure 1.5).



Figure 1.3 : Le véhicule électrique Tesla Roadster [15]

En fait, le taux d'injection des éléments lithium-ion prévu dans les véhicules hybrides est faible. La société Daimler prévoit effectivement la mise sur le marché d'une version hybride de chaque modèle de sa gamme pour 2009/2010, mais le rapport des puissances des deux moteurs est disproportionné : 204 ch / 150 kW pour le moteur à combustion interne et seulement 20 ch / 15 kW pour le moteur électrique [16].



Figure 1.4 : Eléments lithium-ion dit "batterie 18650" (en raison de ses dimensions : diamètre 18 mm, hauteur 65 mm) équipant le Tesla Roadster [15]

moteur	
type	asynchrone à 4 paires de pôles
puissance maximale	185 kW
vitesse maximale	13000 tr/min
efficacité	90% en moyenne, 80% à la puissance maximale
performances	
accélération	de 0 à 100 km/h en 4 secondes
vitesse de pointe	bridée électroniquement à 200km/h
autonomie	394 km en moyenne cycle combiné : 252 km en ville et 236 km sur voie rapide
masse	1220 kg
batterie	
type	lithium-ion dite "18650"
nombre de cellules	6831
durée de charge totale	3,5 h
durée de vie sans chute de performance	100000 miles (i.e. 160000 km)
énergie	53 kWh
masse	400 - 450 kg

Figure 1.5 : Caractéristiques technique du Tesla Roadster [14]

Ces chiffres peuvent décevoir dans le sens où la Toyota Prius peut se prévaloir d'être un vrai hybride (appelé aussi hybride complet). Pour le moment c'est la seule, avec le Ford Escape, à fonctionner aussi bien avec le moteur électrique (67 ch / 50 kW), qu'avec le moteur thermique (78 ch / 57 kW), ou les deux simultanément [17]. A titre indicatif le tableau suivant (figure 1.6) compare les caractéristiques des trois précédentes technologies (Toyota Prius (figure 1.7), Ford Escape hybrid (figure 1.8), Tesla Roadster). En outre, il permet de mieux apprécier les valeurs numériques associées au véhicule de Tesla, à savoir une autonomie honorable et une puissance confortable.

véhicule	Prius NHW20	Ford Escape SUV hybrid	Tesla Roadster
technologie	NiMH	NiMH	lithium-ion
fabricant	Panasonic Co	Sanyo Electric Co	
nombre de cellules	168	250	6831
masse de la batterie (kg)	45	50	400
tension nominale d'une cellule (V)	1,2	1,32	3,75
tension nominale du système (V)	201,6	330	375
capacité nominale de la batterie (Ah)	6,5	5,5	152
puissance du moteur électrique (kW)	50	70	185
puissance du moteur thermique (kW)	57	100	0
puissance combinée (kW)	82	150	185
autonomie électrique	2 km à 50 km/h	2,4 km à 50 km/h	400 km

Figure 1.6 : Comparaison de différentes technologies de véhicules hybrides et électrique [15] [18] [19]



Figure 1.7 : La Toyota Prius NHW20 (i.e. le modèle actuellement commercialisé) [17]



Figure 1.8 : Le Ford Escape SUV hybrid [20]

Toujours dans le domaine du transport, le groupe Daimler Chrysler révélera cette année (2008) son premier prototype de bus diesel-électrique. Le prototype sera basé sur le bus Mercedes Citaro G [21]. Il sera uniquement capable de rouler en mode électrique, le moteur diesel servant de générateur d'électricité si nécessaire. L'électricité sera stockée dans des batteries lithium-ion montées sur le toit du Citaro. Leur recharge sera assurée non seulement par le moteur diesel, mais aussi par l'énergie récupérée lors des freinages. La puissance d'entraînement des roues sera assurée par quatre moteurs électriques sur le centre et les axes arrière.



Figure 1.9 : Version thermique du bus Citaro [22]

La commercialisation à grande échelle de véhicules hybrides à base de batteries lithium-ion, commence seulement à s'esquisser. A n'en pas douter, la mutation des constructeurs vers des véhicules hybrides sera lente, et la part occupée, en terme de puissance, par le moteur électrique sur la puissance totale (moteur thermique et moteur électrique) augmentera progressivement [23] [24].

En outre, les raisons du retard de la mise sur le marché automobile sont multiples. Bien sûr, comme toutes les nouvelles technologies, le coût (40\$ pour le kWh sous forme NiCd, 350\$ pour la technologie NiMH, 450\$ pour les cellules lithium-ion), et la durée de vie des éléments sont encore pénalisants. Mais c'est bel et bien la sécurité le critère rédhibitoire. Personne n'a oublié le rappel de millions de batteries lithium-ion Sony, ce retour au fournisseur a causé un lourd préjudice financier et a terni l'image de marque auprès des consommateurs. Si une voiture hybride transportant une famille venait à prendre feu, le fiasco médiatique pourrait sérieusement compromettre la crédibilité de la technologie dans le secteur [25].

Seule la société A123 Systems basée au Massachusetts se montre très optimiste quant à l'avènement de la technologie lithium-ion dans la branche automobile. Le constructeur américain General Motors a d'ailleurs renforcé sa collaboration avec cette société, et cette association devrait permettre d'avancer la commercialisation de voitures développées sur le modèle du concept-car Chevrolet Volt de General Motors. A l'origine, les batteries lithium-ion de A123 Systems sont utilisées sur toutes sortes d'outils électriques sans fil (perceuses, ponceuses, scies...). Ce sont des batteries produites selon la technologie nano-phosphate, un procédé complètement différent de celui utilisé habituellement [25]. Effectivement, avec l'association d'un grand nombre de petites cellules (comme pour le Tesla Roadster), le choix des matériaux de cellule et la chimie associée sont les deux actions de levier pour parer au risque d'incendie. Grâce à sa nanotechnologie, A123 Systems propose des cellules dont la cathode est à base de phosphate (figures 1.10, 1.11 et 1.12). D'une part le coût du composé reste très abordable, d'autre part la liaison entre le fer, le phosphate et l'oxygène est bien plus solide que celle entre le cobalt et l'oxygène. Les atomes d'oxygène, comburant intrinsèque à la cathode, sont donc bien plus difficiles à "arracher" en cas de surcharge, de sorte que l'alimentation de la combustion se voit ainsi dégradée. Par conséquent, en cas de défaut, l'emballement thermique est moindre.



Figure 1.10 : Élément M1 de la société A123 Systems [3]

capacité nominale (Ah)	2,3
tension nominale (V)	3,3
impédance interne à 1 kHz (mΩ)	8
résistance interne à 10A continu (mΩ)	10
charge standard recommandée	3 A pendant 45 min
charge rapide recommandée	10 A pendant 15 min
courant de décharge maximum continu (A)	70
courant de décharge maximum pulsé (A)	120
nombre de cycles à 10 C	> 1000
tension de fin de charge à 25°C	3,6
tension de fin de charge en dessous de 0°C	4,2
température d'opération (°C)	-30°C à 60°C
température de stockage (°C)	-50°C à 60°C
masse de la cellule (kg)	0,07
diamètre (mm)	26
hauteur (mm)	65,5

Figure 1.11 : Caractéristiques des cellules M1 de la société A123 Systems [26]

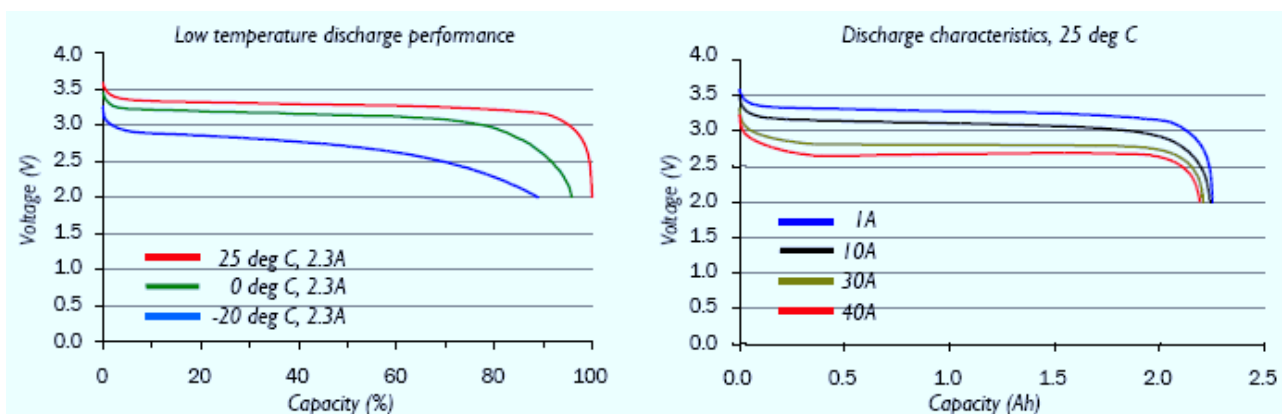


Figure 1.12 : Profils de décharge des éléments M1 de la société A123 Systems [26]

1.2.2.2 : Les projets spatiaux : premier vecteur pour les applications puissance

Pour ce qui est des applications de type puissance, les réalisations les plus abouties se retrouvent essentiellement dans le domaine aérospatial, secteur pour lequel la durée de vie et la fiabilité sont les principaux critères. Tel est le cas du projet GALILEO, système basé sur une constellation de 30 satellites, et qui couvrira la totalité du globe d'ici 2011 avec un réseau de stations de contrôle au sol. Le rôle des modules électrochimiques lithium-ion à bord est simple : en temps normal ce sont les

panneaux solaires qui fournissent l'énergie, mais à raison de 170 fois par an au minimum, les panneaux sont éclipsés par la Terre, et ce sont alors les batteries qui prennent le relais de la fourniture des 1,5 kW. Chaque module est constitué de neuf batteries connectées en série, chaque batterie étant constituée de trois éléments de type VES180S en parallèle, technologie similaire aux éléments VES140 mais postérieure et améliorée [27]. Le tableau ci-dessous (figure 1.13) rappelle leurs principales caractéristiques.



élément	VES 140	VES 180
capacité (A.h)	39	50
tension nominale à C/1,5 (V)	3,6	3,6
tension de fin de charge (V)	4,1	4,1
énergie (Wh)	140	180
énergie spécifique (Wh/kg)	126	165
hauteur (mm)	250	250
diamètre (mm)	54	53
masse (kg)	1,13	1,11

Figure 1.13 : Élément VES140 utilisé pour le projet GALILEO [27]

Selon M. Broussely de la société Saft [7], "le système lithium-ion est considéré comme la future technologie spatiale du fait de ses nombreux avantages". Il est donc fortement probable que cette technologie soit appelée à substituer tous les autres types d'accumulateurs (notamment NiMH) dans la plupart des desseins à venir.

1.3 : Conclusion

Parce que les accumulateurs lithium-ion réunissent nombre d'avantages en terme d'énergie et de puissance spécifiques, ils sont apparus comme de réels concurrents pour les chimies qui les ont précédés. Désormais ils sont de sérieux candidats au titre de sources de stockage d'énergie pour les systèmes électriques de puissance à venir. La diminution du coût de fabrication et l'amélioration de la sécurité d'utilisation sont deux critères qui, lorsqu'ils seront remplis, permettront au lithium-ion de devenir un couple universel pour tout générateur électrochimique.

Il importe d'être conscient que les systèmes lithium-ion, qui réalisent une mise en œuvre du concept "rocking chair", ne date que d'une dizaine d'années. Leur progression sur le plan technique,

mais aussi leur développement commercial, ont été et demeurent rapides. Il serait donc quelque peu imprudent de conférer à l'état de l'art développé dans ce chapitre un caractère immuable. Nous l'avons vu, la technologie lithium-ion occupe principalement le marché de l'électronique portable, mais les constructeurs automobiles envisagent sérieusement l'intégration de ces accumulateurs dans des projets de véhicules hybrides. Le double pas (équipement et commercialisation) sera franchi dès lors que les problèmes de coût et de sécurité seront résolus. C'est d'ores et déjà chose faite dans le domaine spatial.

CHAPITRE 2

ELEMENTS DE MODELISATION

PHYSIQUE ET ETAT DE L'ART

SUR LA MODELISATION DES

ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

Chapitre 2

Eléments de modélisation physique et état de l'art sur la modélisation des accumulateurs lithium-ion

Après une présentation générale appuyée d'un état de l'art mettant en avant l'étendue du développement de la technologie lithium-ion, ce second chapitre met l'accent sur la modélisation des accumulateurs, volet indispensable, sinon essentiel, autour duquel viennent logiquement s'articuler les deux prochains chapitres. Nous y développons les outils théoriques et pratiques, nécessaires à la compréhension et à la caractérisation des accumulateurs.

Sans entrer dans les détails les plus fins, nous rappellerons dans une première partie les grands principes de l'électrochimie. Pour nous, professionnels du génie électrique, et à ce titre peu au fait de l'électrochimie, cette étude théorique est en outre un préalable nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes complexes mis en jeu au sein des batteries. Nous nous attacherons donc à donner les principaux éléments de physique susceptibles d'éclairer les modèles à venir.

S'inspirant d'une base bibliographique diversifiée, la seconde partie s'apparente à une synthèse des modèles rencontrés dans la littérature spécialisée. Si notre métier nous oriente naturellement vers des modèles électriques équivalents, modèles au demeurant fréquemment cités pour leur commodité, il ne faut pas pour autant occulter l'apport des autres représentations. Une réflexion appropriée sera accordée à chacun, avec une attention plus particulière pour les modèles à base d'éléments du génie électrique.

2.1 : Eléments de modélisation physique

Un accumulateur électrochimique [28] [29] est composé d'un électrolyte, ou conducteur ionique, dans lequel plongent deux électrodes, ou conducteurs électroniques :

- l'anode, par définition siège d'une réaction d'oxydation,
- la cathode, par définition, siège d'une réaction de réduction.

En première approximation, on peut représenter le comportement électrique du système électrochimique électrode-électrolyte par le schéma de la figure 2.1. Ce schéma est constitué de plusieurs éléments, à savoir :

- d'une résistance série r_s , représentative des chutes de tension de nature purement ohmique dans l'électrode et l'électrolyte,
- d'une capacité C_{DL} dite de couche double, représentative de la couche double électrique apparaissant à l'interface électrode-électrolyte,
- d'une source de tension E_{th} , représentative de la tension d'équilibre d'électrode, laquelle dépend du couple électrochimique mis en jeu et de la concentration en réactifs à l'équilibre,
- d'une impédance faradique Z_F , représentative des phénomènes de transfert à l'interface électrode-électrolyte et des phénomènes de transport de matière dans l'électrolyte, et donnant lieu à une surtension interfaciale pouvant être négative (une de ces surprises que nous réserve le lexique électrochimique).

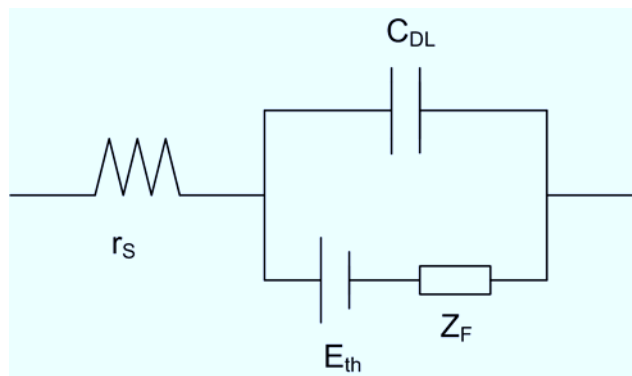


Figure 2.1 : Schéma équivalent d'un système électrochimique électrode - électrolyte

Ce schéma équivalent est faussement simple, ses éléments C_{DL} , E_{th} , et Z_F font l'objet du développement théorique qui suit. Dorénavant, on appellera indifféremment électrode le conducteur électronique du système électrochimique, définition électricienne synonyme de collecteur électronique qui n'enlève rien à la nature du matériau, et le conducteur électronique au contact du conducteur ionique, définition plutôt électrochimiste à en croire la première page de l'ouvrage [1]. Les électrochimistes n'hésitent pas non plus à faire l'amalgame, ils parlent par exemple de matériau d'électrode.

2.1.1 : Electrodes

2.1.1.1 : Différence de potentiel d'interface

Il existe, à l'interface entre un métal et une solution, une différence de potentiel égale à la différence des potentiels internes des deux phases (cf. figure 2.2) :

$$\Delta\varphi_{ms} = \varphi_m - \varphi_s \quad (2.1).$$

Cette différence de potentiel est liée à l'existence d'une charge d'espace localisée au voisinage de l'interface, tant dans l'électrode que dans l'électrolyte, ce sur une faible distance, typiquement de quelques nanomètres. Cette charge change de signe à l'interface, et porte par conséquent le nom de couche double électrique.

On a coutume d'associer à cette charge d'espace une capacité dite de couche double (ou de double couche), laquelle est théoriquement non-linéaire. Car si l'on peut raisonnablement approximer, côté métal et compte tenu de la grande densité volumique de porteurs de charge (de l'ordre de 10^{23} cm^{-3}) qui caractérise ce milieu, la charge d'espace par une répartition surfacique de charges électriques, il en va généralement autrement côté électrolyte où la faible densité de porteurs de charge induit une répartition volumique pour la charge d'espace.

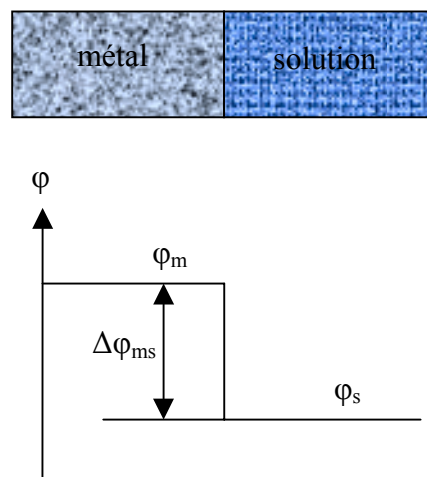


Figure 2.2 : Différence de potentiel interfacial

2.1.1.2 : Tension d'équilibre – Loi de Nernst

Pour un couple d'oxydo-réduction (Ox,Red) en équilibre, caractérisé par la demi-réaction électrochimique suivante :



la tension d'équilibre suit la loi de Nernst, soit donc, en notant E^0 le potentiel standard du couple redox, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F la constante de Faraday, a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces électroactives Ox et Red respectivement :

$$E_{th} = E^o + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{(a_{Ox})^{v_{Ox}}}{(a_{Red})^{v_{Red}}} \right) \quad (2.3).$$

La loi de Nernst s'écrit également comme suit :

$$E_{th} = E^o + \frac{u_T}{n} \cdot \ln \left(\frac{(a_{Ox})^{v_{Ox}}}{(a_{Red})^{v_{Red}}} \right) \quad (2.4),$$

u_T étant l'unité de potentiel thermodynamique ($u_T = kT/q$, avec $k=1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, et $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire, soit 25,7 mV à 25 °C).

2.1.1.3 : Tension sous courant

Par convention, le courant est compté positivement à l'anode, électrode siège par définition d'une réaction d'oxydation (accompagnée d'une production d'électrons). A l'inverse, le courant est compté négativement à la cathode, électrode siège par définition d'une réaction de réduction (accompagnée d'une consommation d'électrons). La tension d'une électrode sous courant i est donnée par la relation suivante :

$$E = E_{th} + r \cdot i + \eta \quad (2.5).$$

$r \cdot i$ est la chute ohmique de tension au sein de l'électrolyte, et η la surtension d'électrode, grandeur algébrique associée au phénomène de transfert de charges, positive dans le cas d'une anode, et négative dans le cas d'une cathode. A noter que le produit $\eta \cdot i$ est toujours positif. Les calculs de cinétique électrochimique conduisent, en régime permanent, et en notant i_0 le courant d'échange, α_o et α_r les coefficients de symétrie, i_{lim}^+ le courant limite de diffusion en fonctionnement anodique ($i_{lim}^+ > 0$), et i_{lim}^- le courant limite de diffusion en fonctionnement cathodique ($i_{lim}^- < 0$), à la relation courant - tension suivante :

$$i = i_0 \cdot \frac{\exp(\alpha_o \cdot n \cdot \eta / u_T) - \exp(-\alpha_r \cdot n \cdot \eta / u_T)}{1 + \frac{i_0}{i_{lim}^+} \cdot \exp(\alpha_o \cdot n \cdot \eta / u_T) - \frac{i_0}{i_{lim}^-} \cdot \exp(-\alpha_r \cdot n \cdot \eta / u_T)} \quad (2.6).$$

Nous donnons ci-dessous un exemple de caractéristique statique, obtenue pour $u_T = 25,7 \text{ mV}$, $n = 1$,

$i_0 = 0,5 \text{ A}$, $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$, $i_{\text{lim}}^+ = 50 \text{ A}$ et $i_{\text{lim}}^- = -50 \text{ A}$.

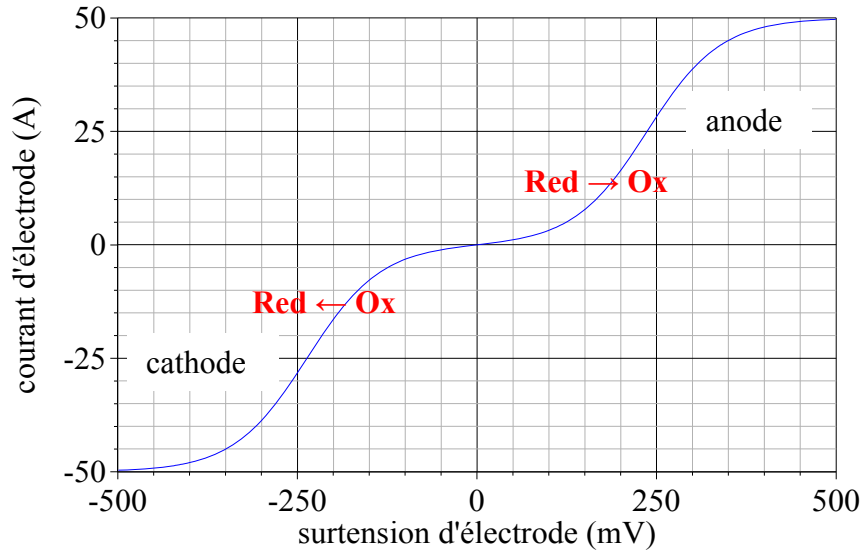


Figure 2.3 : Caractéristique statique courant i – surtension d'électrode η

2.1.2 : Chaîne électrochimique

Nous ne considérerons dans ce qui suit que la chaîne simple constituée de deux électrodes et d'un électrolyte. La première électrode sera supposée mettre en jeu le couple redox ($\text{Ox}_1, \text{Red}_1$) :



et la seconde électrode le couple ($\text{Ox}_2, \text{Red}_2$) :



On supposera en outre que la tension d'équilibre de la première électrode est supérieure à la tension d'équilibre de la seconde. De sorte que la première électrode est l'électrode positive de notre chaîne électrochimique, et la seconde l'électrode négative.

2.1.2.1 : Tension d'équilibre

La tension d'équilibre E_{th} de la chaîne électrochimique considérée est égale d'une part à la différence des potentiels d'électrodes, soit donc, si Φ_{m1} et Φ_{m2} représentent lesdits potentiels :

$$E_{th} = \Phi_{m1} - \Phi_{m2} \quad (2.9),$$

et d'autre part à la différence des tensions d'équilibre :

$$E_{th} = E_{th1} - E_{th2} \quad (2.10).$$

2.1.2.2 : Tension sous courant

De la même façon, la tension de la chaîne sous courant est égale à la différence des tensions d'électrode sous courant, à savoir, si l'on néglige la chute de tension ohmique au sein de l'électrode :

$$E = E_{th} + \eta_1 - \eta_2 \quad (2.11).$$

η_1 et η_2 sont les surtensions d'électrode, lesquelles sont de signes opposés, puisqu'une des électrodes fonctionne en anode et l'autre en cathode. On peut envisager deux types de fonctionnement : la décharge et la charge.

2.1.2.3 : Fonctionnement en décharge

Dans un fonctionnement en décharge (cf. figure 2.4), la chaîne électrochimique se comporte en générateur électrique, et débite un courant dans un circuit extérieur. L'électrode positive a donc un fonctionnement cathodique (elle est le siège d'une réaction de réduction), et l'électrode négative un fonctionnement anodique (elle est le siège d'une réaction d'oxydation).

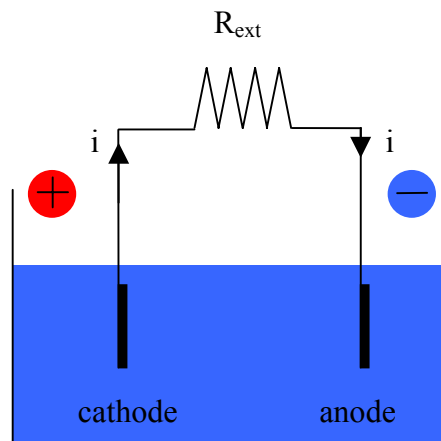


Figure 2.4 : Chaîne électrochimique en décharge

Les surtensions η_1 et η_2 associées sont respectivement négative et positive. Le bilan (cf. figure 2.5) est une tension E inférieure à la tension d'équilibre E_{th} , et donnée par :

$$E = E_{th} - r \cdot i + \eta_c - \eta_a \quad (2.12).$$

$r \cdot i$ est la chute ohmique de tension au sein de l'électrolyte, η_a la surtension d'anode (en l'occurrence η_2), et η_c la surtension de cathode (en l'occurrence η_1).

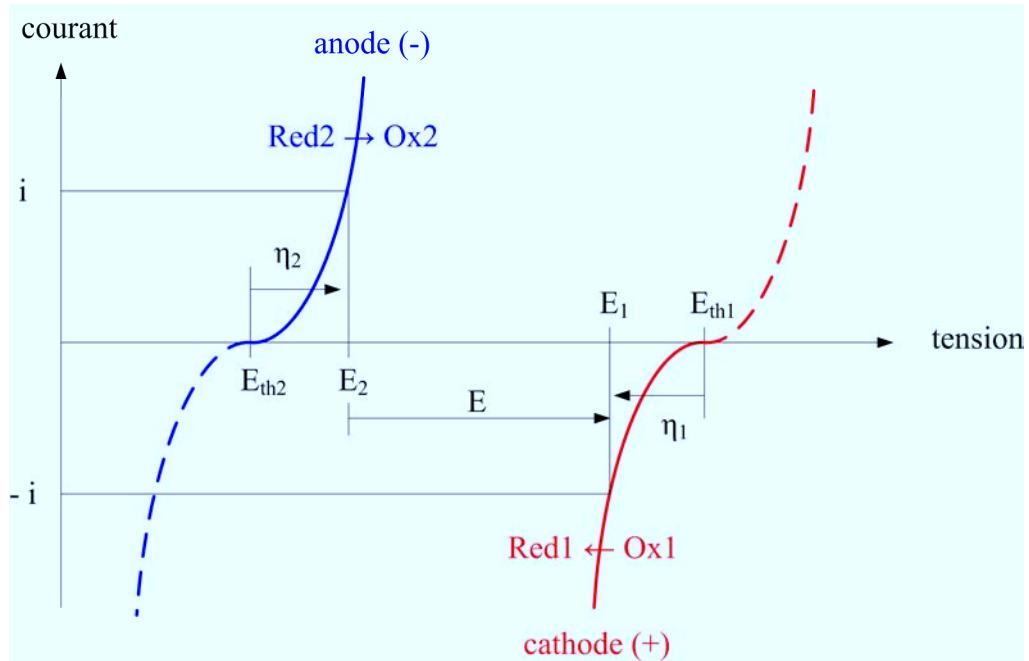


Figure 2.5 : Caractéristique statique d'une chaîne électrochimique en décharge

2.1.2.4 : Fonctionnement en charge

Dans un fonctionnement en charge (cf. figure 2.6), la chaîne électrochimique se comporte en récepteur électrique, et consomme un courant provenant d'un générateur extérieur. L'électrode positive a donc un fonctionnement anodique (elle est la siège d'une réaction d'oxydation), et l'électrode négative un fonctionnement cathodique (elle est le siège d'une réduction). Les surtensions associées sont respectivement positive et négative. Le bilan (figure 2.7) est une tension E supérieure à la tension d'équilibre E_{th} , et donnée par :

$$E = E_{th} - r \cdot i + \eta_a - \eta_c \quad (2.13).$$

$r \cdot i$ est la chute ohmique de tension au sein de l'électrolyte, η_a la surtension d'anode (en l'occurrence η_1), et η_c la surtension de cathode (en l'occurrence η_2).

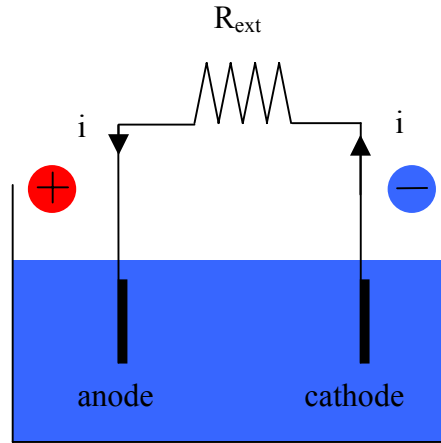


Figure 2.6 : Chaîne électrochimique en charge

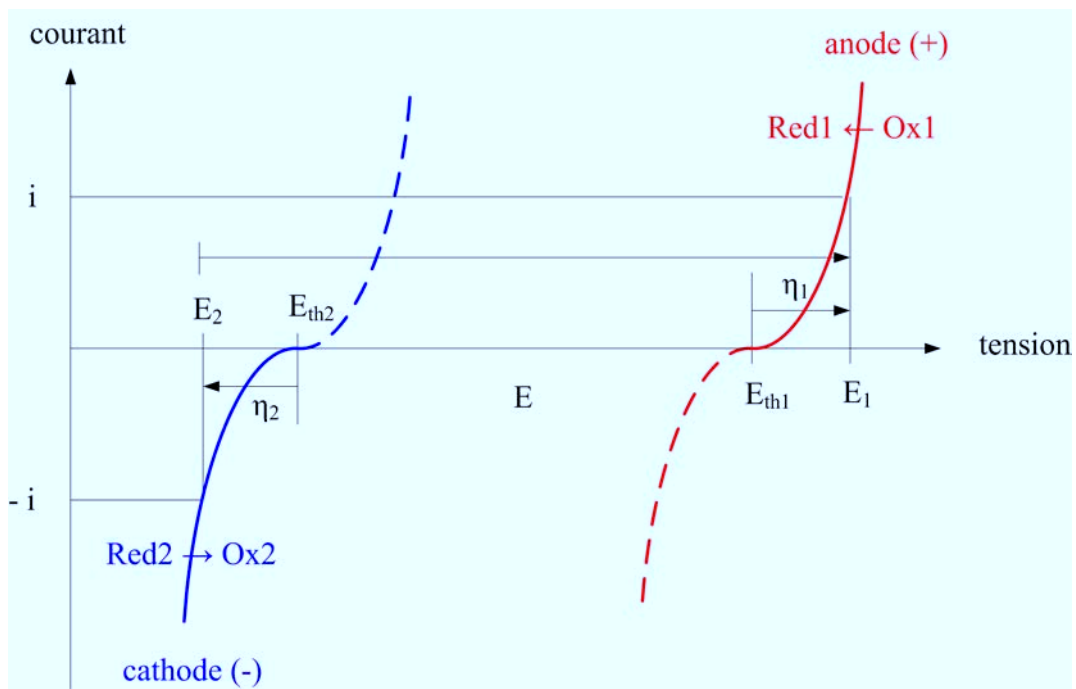


Figure 2.7 : Caractéristique statique d'une chaîne électrochimique en charge

2.1.3 : Cinétique électrochimique

On considère un couple redox (Ox,Red) et sa demi-réaction d'oxydo-réduction :



On note :

E^0 : potentiel standard du couple redox, unité : V,

E_{th} : tension d'équilibre du couple redox, unité : V,

- E : tension hors équilibre, unité : V,
 η : surtension d'électrode ($E - E_{th}$), unité : V,
 i_F : densité de courant faradique, unité : A.cm⁻²,
 v : vitesse de réaction, unité : mol.cm⁻².s⁻¹,
 K_o : constante de vitesse de transfert électronique associée à l'oxydation, unité : mol.s⁻¹,
 K_r : constante de vitesse de transfert électronique associée à la réduction, unité : mol.s⁻¹,
 C_o : concentration en oxydant dans l'électrolyte, unité : mol.cm⁻³,
 C_r : concentration en réducteur dans l'électrolyte, unité : mol.cm⁻³,
 J_o : flux de transport d'oxydant dans l'électrolyte, unité : mol. cm⁻².s⁻¹,
 J_r : flux de transport de réducteur dans l'électrolyte, unité : mol. cm⁻².s⁻¹,
 t : temps, unité : s.

2.1.3.1 : Equations générales

Densité de courant

La densité de courant est donnée en fonction de la vitesse de réaction et du temps par :

$$i_F(t) = -n \cdot F \cdot v(t) \quad (2.15).$$

Vitesse de réaction

La vitesse globale de la réaction électrochimique s'exprime comme la différence entre la vitesse de la réaction partielle de réduction et celle de la réaction partielle d'oxydation :

$$v(t) = K_r(t) \cdot C_o(0, t) - K_o(t) \cdot C_r(0, t) \quad (2.16).$$

$C_o(0, t)$ et $C_r(0, t)$ sont les concentrations en oxydant et réducteur respectivement, à l'interface électrode - électrolyte. Les constantes de vitesse de transfert électronique K_o et K_r varient exponentiellement avec la tension d'électrode E , selon :

$$K_o(t) = k_o \cdot \exp\left(\alpha_o \cdot n \cdot \frac{E(t)}{u_T}\right) \quad (2.17),$$

et :

$$K_r(t) = k_r \cdot \exp\left(-\alpha_r \cdot n \cdot \frac{E(t)}{u_T}\right) \quad (2.18).$$

Les facteurs de symétrie α_o et α_r vérifient :

$$\alpha_o + \alpha_r = 1 \quad (2.19).$$

Concentrations

On adoptera, pour les concentrations en oxydant et en réducteur dans l'électrode, un modèle de diffusion unidirectionnelle :

$$\begin{cases} J_o(x, t) = -D_o \cdot \frac{\partial^2 C_o(x, t)}{\partial x^2} \\ J_r(x, t) = -D_r \cdot \frac{\partial^2 C_r(x, t)}{\partial x^2} \end{cases} \quad (2.20).$$

Conditions aux limites

Une première condition aux limites s'exprime à l'interface entre les flux de transport de matière et la vitesse de réaction :

$$\begin{cases} J_o(0, t) = -v(t) \\ J_r(0, t) = v(t) \end{cases} \quad (2.21).$$

Une seconde condition peut être écrite dans l'électrolyte en imposant en une abscisse δ les concentrations ou les flux de transport de matière. Par exemple :

$$\begin{cases} C_o(\delta, t) = C_o^* \\ C_r(\delta, t) = C_r^* \end{cases} \quad (2.22),$$

ou :

$$\begin{cases} C_o(\infty, t) = C_o^* \\ C_r(\infty, t) = C_r^* \end{cases} \quad (2.23),$$

ou encore :

$$\begin{cases} J_o(\delta, t) = 0 \\ J_r(\delta, t) = 0 \end{cases} \quad (2.24).$$

2.1.3.2 : Solution générale

On prendra pour seconde condition aux limites une condition de type Dirichlet à une distance finie de l'interface, soit celle donnée par la relation (2.22). A l'équilibre, la tension d'électrode est donnée par :

$$E_{th} = E^o + \frac{u_T}{n} \cdot \ln \left(\frac{(C_o^*)^{v_{Ox}}}{(C_r^*)^{v_{Red}}} \right) \quad (2.25),$$

et on définit la densité de courant d'échange comme chacune des composantes de la densité de courant faradique (qui est nulle à l'équilibre) :

$$\begin{cases} i_o = n \cdot F \cdot k_o \cdot \exp \left(\alpha_o \cdot n \cdot \frac{E(t)}{u_T} \right) \cdot C_r^* \\ i_o = n \cdot F \cdot k_r \cdot \exp \left(-\alpha_r \cdot n \cdot \frac{E(t)}{u_T} \right) \cdot C_o^* \end{cases} \quad (2.26).$$

Hors équilibre, on obtient pour la densité de courant faradique en fonction de la surtension η :

$$i_F(t) = i_o \cdot \left[\exp \left(\alpha_o \cdot n \cdot \frac{\eta(t)}{u_T} \right) \cdot \frac{C_r(0, t)}{C_r^*} - \exp \left(-\alpha_r \cdot n \cdot \frac{\eta(t)}{u_T} \right) \cdot \frac{C_o(0, t)}{C_o^*} \right] \quad (2.27).$$

Il reste à déterminer les lois de variation des concentrations à l'interface. Soit donc :

$c(x, t)$: l'écart de concentration $C_o(x, t) - C_o^*$ ou $C_r(x, t) - C_r^*$,

$\bar{c}(x, s)$: la transformée de Laplace de $c(x, t)$,

$J(x, t)$: le flux de transport de matière $J_o(x, t)$ ou $J_r(x, t)$,

$\bar{J}(x, s)$: la transformée de Laplace de $J(x, t)$,

s étant la variable de Laplace. On a, en notant D la constante de diffusion D_o ou D_r :

$$\begin{cases} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \\ J(x,t) = -D \cdot \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \end{cases} \quad (2.28),$$

ce qui, dans le domaine de Laplace, s'écrit :

$$\begin{cases} s \cdot \bar{c}(x,t) = D \cdot \frac{d^2 \bar{c}(x,t)}{dx^2} \\ \bar{J}(x,t) = -D \cdot \frac{d\bar{c}(x,t)}{dx} \end{cases} \quad (2.29),$$

avec pour solution générale :

$$\begin{cases} \bar{c}(x,t) = A \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot x\right) + B \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot x\right) \\ \bar{J}(x,t) = D \cdot \sqrt{\frac{s}{D}} \cdot \left[B \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot x\right) - A \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot x\right) \right] \end{cases} \quad (2.30).$$

La matrice de transfert de ce système permet d'obtenir le vecteur d'entrée $\begin{bmatrix} \bar{c}(0,s) & \bar{J}(0,s) \end{bmatrix}^t$ en fonction du vecteur de sortie $\begin{bmatrix} \bar{c}(\delta,s) & \bar{J}(\delta,s) \end{bmatrix}^t$, elle s'écrit :

$$[M] = \begin{bmatrix} \text{ch}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{s}{D}}\right) & \frac{1}{\sqrt{s \cdot D}} \cdot \text{sh}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{s}{D}}\right) \\ \sqrt{s \cdot D} \cdot \text{sh}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{s}{D}}\right) & \text{ch}\left(\delta \cdot \sqrt{\frac{s}{D}}\right) \end{bmatrix} \quad (2.31).$$

Enfin, compte tenu de la condition aux limites en $x = \delta$, à savoir $\bar{c}(\delta,s) = 0$, on établit :

$$\bar{c}(0,s) = \frac{1}{m} \cdot \frac{\text{th}\left(\sqrt{\tau \cdot s}\right)}{\sqrt{\tau \cdot s}} \cdot \bar{J}(0,s) \quad (2.32).$$

m est la constante de vitesse de transport de matière (unité : $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), elle est donnée par la relation suivante :

$$m = \frac{D}{\delta} \quad (2.33),$$

et τ est la constante de temps de diffusion (unité : s), elle est donnée par :

$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (2.34).$$

En introduisant la condition aux limites (2.21), on aboutit aux relations suivantes, pour la concentration en oxydant à l'interface :

$$\frac{C_o(0,t)}{C_o^*} = 1 + TL^{-1} \left\{ f_o(s) \cdot \frac{i_F(s)}{n \cdot F \cdot m_o \cdot C_o^*} \right\} \quad (2.35),$$

et pour la concentration en réducteur à l'interface :

$$\frac{C_r(0,t)}{C_r^*} = 1 - TL^{-1} \left\{ f_r(s) \cdot \frac{i_F(s)}{n \cdot F \cdot m_r \cdot C_r^*} \right\} \quad (2.36).$$

TL^{-1} représente l'opérateur de transformation inverse de Laplace, et $f_o(s)$ et $f_r(s)$ les fonctions de transfert associées au modèle de diffusion-convection de Nernst, à savoir :

$$f_o(s) = \frac{\text{th}(\sqrt{\tau_o \cdot s})}{\sqrt{\tau_o \cdot s}} \quad \text{et} \quad f_r(s) = \frac{\text{th}(\sqrt{\tau_r \cdot s})}{\sqrt{\tau_r \cdot s}} \quad (2.37).$$

2.1.3.3 : Fonction de transfert associée à la diffusion-convection de Nernst

Un développement en série de la fonction de transfert $f(s) = \text{th}(\sqrt{\tau \cdot s}) / \sqrt{\tau \cdot s}$ associée au modèle de diffusion-convection de Nernst permet d'établir :

$$f(s) = \frac{1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \cdot \exp(-2 \cdot n \cdot \sqrt{\tau \cdot s})}{\sqrt{\tau \cdot s}} \quad (2.38).$$

Connaissant les transformées inverses de Laplace suivantes [30] :

$$\begin{cases} \text{TL}^{-1}\{\exp(-a \cdot \sqrt{s}) \cdot s^{-1/2}\} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{a^2}{4 \cdot t}\right) \\ \text{TL}^{-1}\{\exp(-a \cdot \sqrt{s}) \cdot s^{-3/2}\} = \sqrt{4 \cdot t} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{a}{2 \cdot \sqrt{t}}\right) \end{cases} \quad (2.39),$$

ierfc étant l'intégrale première de la fonction complémentaire d'erreur erfc, on en déduit d'une part la réponse impulsionnelle de cette fonction de transfert, c'est-à-dire la transformée inverse de Laplace de f(s) :

$$f_{\text{imp}}(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \tau \cdot t}} \cdot \left[1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-n^2 \cdot \frac{\tau}{t}\right) \right] \quad (2.40),$$

et d'autre part sa réponse indicielle, c'est-à-dire la primitive de $f_{\text{imp}}(t)$ s'annulant en zéro :

$$f_{\text{ind}}(t) = 2 \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau}} \cdot \left[\frac{1}{\pi} + 2 \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \cdot \text{ierfc}\left(-n \cdot \sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) \right] \quad (2.41).$$

On peut aisément évaluer sous Octave, Mathematica, Maple, Matlab ou Scilab la fonction ierfc par la relation suivante :

$$(\forall x \in \mathbb{R}) \left(\text{ierfc}(x) = \frac{\exp(-x^2)}{\sqrt{\pi}} - x \cdot \text{erfc}(x) \right) \quad (2.42),$$

dans la mesure où la fonction complémentaire d'erreur erfc est prédéfinie dans ces environnements de calcul. On trouvera, figure 2.8, une représentation graphique de la réponse indicielle normalisée de la fonction de transfert associée au modèle de diffusion-convection de Nernst, représentation tracée en fonction de la variable temporelle réduite t/τ .

2.1.3.4 : Régime statique

La limite de f_{ind} en $+\infty$ valant 1 (cf. figure 2.8), les relations (2.35) et (2.36) conduisent, en régime statique, à des concentrations à l'interface données par :

$$\begin{cases} \frac{C_o(0)}{C_o^*} = 1 + \frac{i_F}{n \cdot F \cdot m_o \cdot C_o^*} \\ \frac{C_r(0)}{C_r^*} = 1 - \frac{i_F}{n \cdot F \cdot m_r \cdot C_r^*} \end{cases} \quad (2.43).$$

L'équation (2.27) permet alors d'établir la caractéristique statique comme suit :

$$i_F(t) = i_o \cdot \frac{\exp(\alpha_o \cdot n \cdot \eta / u_T) - \exp(-\alpha_r \cdot n \cdot \eta / u_T)}{1 + \frac{i_o}{n \cdot F \cdot m_r \cdot C_r^*} \cdot \exp(\alpha_o \cdot n \cdot \eta / u_T) + \frac{i_o}{n \cdot F \cdot m_o \cdot C_o^*} \cdot \exp(-\alpha_r \cdot n \cdot \eta / u_T)} \quad (2.44).$$

D'où la relation (2.6) donnée en section 2.1.1.3 avec pour courant limite de diffusion en fonctionnement anodique :

$$i_{lim}^+ = n \cdot F \cdot m_r \cdot C_r^* \quad (2.45),$$

et pour courant limite de diffusion en fonctionnement cathodique :

$$i_{lim}^- = -n \cdot F \cdot m_o \cdot C_o^* \quad (2.46).$$

2.1.3.5 : Régime dynamique

La fonction de transfert associée au modèle de diffusion-convection de Nernst n'est guère utilisable en pratique sous sa forme analytique. Dans le cadre d'une simulation sous Matlab-Simulink ou sous Saber, on lui préférera une expression simplifiée issue de la discrétisation d'une ligne RC de transmission à constantes réparties. Effectivement, on montre (cf. section 3.3.1) d'une part que la matrice de transfert d'une telle ligne est analogue à celle donnée par la relation (2.31), et d'autre part que l'impédance d'entrée de ligne de transmission de longueur finie δ , de résistance linéique et de capacité linéique constantes, et court-circuitée en sortie, est proportionnelle à $f(s)$, le coefficient de proportionnalité étant R , la résistance totale de ligne. La constante de temps τ intervenant dans l'expression de $f(s)$ est quant à elle définie comme le produit de R par la capacité totale de ligne. Par conséquent, on peut approximer la fonction de transfert $f(s)$ par celle d'une ligne de transmission à constante localisées, de résistance totale 1, de capacité totale $1/\tau$, et constituée de n_b branches identiques. Nous traçons ci-dessous les réponses d'une telle ligne pour $n_b = 1$, pour $n_b = 5$ et pour $n_b = 10$, en fonction de la variable temporelle réduite t/τ .

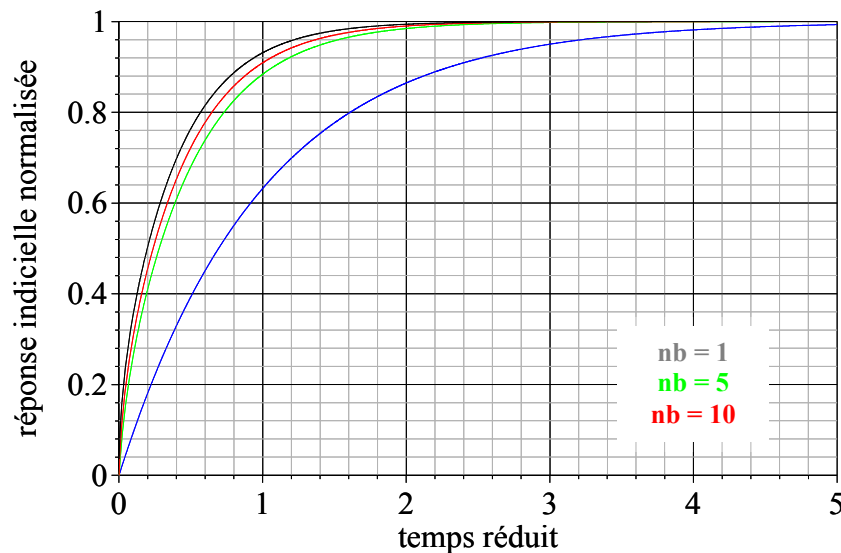


Figure 2.8 : Réponse indicielle exacte (en noir) et réponses indicielles approchées (en couleur) de la fonction de transfert de diffusion-convection

2.2 : Etat de l'art sur la modélisation des accumulateurs lithium-ion

Cette section est par essence bibliographique, le but n'est pas de recenser tous les modèles existants pour en faire un recueil exhaustif, mais bel et bien d'introduire les différentes approches censées résoudre le problème de la représentation des éléments électrochimiques. En outre cette synthèse soulignera a posteriori l'originalité de nos travaux de caractérisation, travaux abordés dans le prochain chapitre.

2.2.1 : Les modèles électrochimiques

Compte tenu des considérations théoriques développées dans la précédente partie, il nous semble naturel d'entamer cette section en donnant quelques repères sur les modèles électrochimiques. Comme ce mode de représentation est peu employé dans le domaine du génie électrique, ce paragraphe constitue une ouverture indispensable. Newman en est l'un des pionniers, la modélisation électrochimique a depuis été appliquée à nombre de technologies de batteries [31]. Ce concept, mêlant la chimie à la physique, peut non seulement être utilisé pour identifier les phénomènes qui limitent la performance des cellules, mais aussi pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la génération de puissance. Elle offre également de très bonnes prédictions pour optimiser la conception des batteries.

En général, la modélisation électrochimique décrit les phénomènes de masse, d'énergie, et de transport dynamique de chaque espèce pour chaque phase et chaque composant de la cellule[32] [33]. Les équations de transport sont souvent utilisées car les électrodes peuvent avoir une structure composite. Le modèle aboutit typiquement à un système d'équations différentielles couplées à résoudre pour chaque dimension de l'espace. Si la modélisation électrochimique prédit l'évolution des quantités macroscopiques comme la tension de la cellule et son courant, elle précise aussi la distribution locale en concentration, potentiel, courant et température à l'intérieure de la cellule à une échelle microscopique.

Pour être complets, ces modèles nécessitent l'acquisition d'un certain nombre de paramètres (géométrie des électrodes, concentration de l'électrolyte, coefficient de diffusion, coefficient de transfert, constante de réaction...). S'il est possible d'obtenir une estimation raisonnable de certains d'entre eux dans la littérature, d'autres, en revanche, requièrent une investigation expérimentale bien plus approfondie. De par leur nature essentiellement physique, ces modèles sont extrêmement importants pour comprendre et améliorer la chimie des cellules électrochimiques [34] [35]. En revanche ils sont rarement utilisés pour la conception et le dimensionnement de système d'électronique de puissance où seules les grandeurs globales (tension, SOC, courant...) guident l'ingénieur.

2.2.2 : Les modèles de nature électrique

La modélisation électrique consiste à reproduire le comportement des batteries au moyen de circuits électriques composés d'éléments passifs (résistances, capacités, inductances) et actifs (force électromotrice, source de courant...). Pour nous, spécialistes du génie électrique, de tels circuits sont courants, dès lors nous sommes à même de pratiquer une analyse rapide des résultats et de prévoir leur comportement fréquentiel et temporel.

2.2.2.1 : Les modèles traditionnels

Le modèle de base

C'est le premier modèle à venir à l'esprit pour qui veut modéliser à moindre effort une batterie. C'est aussi le plus communément utilisé. Il a été repris par plusieurs auteurs, notamment H. L. Chan et D. Sutanto [36] [37] pour réaliser des simulations. Comme indiqué figure 2.9, il est constitué

d'une source de tension idéale, équivalente à la tension de circuit ouvert E_o , et d'une résistance série équivalente r_s . La tension de sortie est alors régie par la loi classique des générateurs de tension non idéaux :

$$V_{bat} = E_o - r_s \cdot i_{bat} \quad (2.47).$$

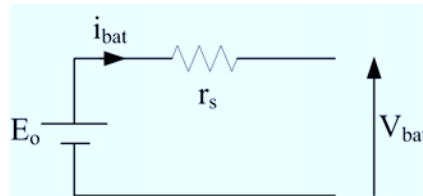


Figure 2.9 : Modèle avec résistance interne [36]

Ce modèle de base est particulièrement simple à mettre en application, mais il ne tient pas compte des variations d'impédance interne de la batterie en fonction de l'état de charge, de la concentration en électrolyte, de la température ou encore du nombre de cycles. Ce modèle ne permet donc pas d'obtenir un modèle précis de comportement dynamique, mais il peut être suffisant lors d'un premier dimensionnement d'équipement d'électronique de puissance.

Le modèle de type Thévenin du premier ordre

Ce modèle est également bien connu [36] [38], il s'agit d'une amélioration du précédent modèle grâce à l'insertion d'un dipôle RC. Ce dernier introduit une constante de temps dont l'existence est mise en évidence lors d'essais expérimentaux où les phénomènes de couche double sont souvent marqués dans les temps très courts (quelques millisecondes).

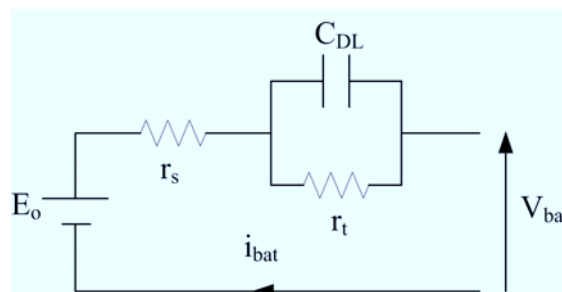


Figure 2.10 : Modèle de Thévenin [36]

r_s est la résistance ohmique, E_o la tension à vide, C_{DL} la capacité de couche double, et r_t représente généralement la résistance de transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte. Compte tenu de la forte dépendance de ces différents éléments vis-à-vis des conditions d'exploitation, ce modèle

reste exclusivement valable autour d'un point de fonctionnement, lorsque le jeu de paramètres est fixe.

Des modèles améliorés

Les modèles précédents sont pratiques d'utilisation car simples à implanter dans les logiciels de simulation. En revanche, on peut leurs reprocher de ne pas tenir compte de l'évolution des paramètres. Pour combler ce manque, une technique répandue consiste à faire varier tout ou partie des paramètres avec l'état de charge, la température et le courant [38]. Dans le cadre d'un travail sur les systèmes UPS (Uninterruptable Power Supply) [39], Jean-Paul Cun a repris le modèle de base avec résistance interne et il a rendu la résistance série du premier modèle décroissante avec l'état de charge par la relation suivante :

$$\begin{cases} \text{ESR} = \frac{R_o}{S^k} \\ S = 1 - \frac{Ah}{C_{10}} \end{cases} \quad (2.48).$$

Dans ce système, R_o est la résistance série à état de charge unitaire, Ah la charge consommée (en ampère-heure), C_{10} la capacité à 10 heures (en ampères-heures), et k un coefficient de référence calculé à partir de trois autres coefficients k_1 , k_2 , k_3 . Ces coefficients, donnés par le constructeur de batterie, sont chacun associés à une profondeur de décharge donnée. Cette démarche reste très empirique, en outre elle n'explique pas les phénomènes physiques et chimiques au sein de la batterie.

En ce qui concerne le modèle de type Thévenin, les précédentes améliorations sont aussi envisageables. Ce nouveau modèle reste encore relativement simple d'un point de vue structurel, cependant la phase de caractérisation requiert de nombreux essais expérimentaux, gourmands en temps, en ressources matérielles et humaines. De plus, notre expérience dans le domaine avec des éléments lithium-ion nous permet d'affirmer que la phase d'extraction doit être considérée avec prudence. Effectivement, en deçà de 10 °C, le couplage électrothermique devient prépondérant, il ne peut plus être négligé, si bien que le classique modèle Thévenin devient insuffisant.

Pour prendre en compte la nature non linéaire des éléments, M. Salameh et M.A. Casacca ont développé, assez récemment, des modèles plus complets pour les batteries au plomb [40] [41].

Sensiblement identique à ceux développés par ailleurs [36], celui en figure 2.11 distingue la charge de la décharge. Ce modèle comprend une résistance d'autodécharge r_p , deux résistances r_{SC} et r_{SD} pour décrire, en charge et en décharge, les chutes de tension d'origine ohmique, deux résistances r_{tc} et r_{td} pour décrire, en charge et en décharge, les chutes de tension d'origine électrochimique, une capacité de batterie C_B , et une capacité de couche double C_{DL} . Chacun de ces éléments est fonction de la tension de circuit ouvert, elle-même fonction de l'état de charge (cf. figure 2.12).

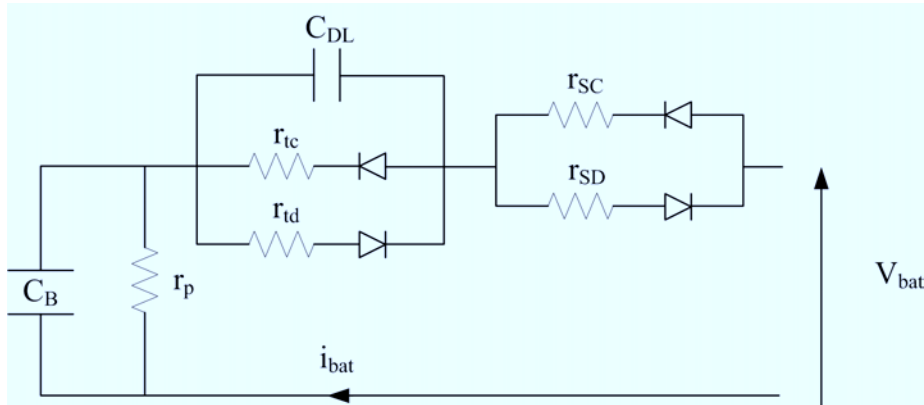


Figure 2.11 : Modèle de Thévenin amélioré [40]

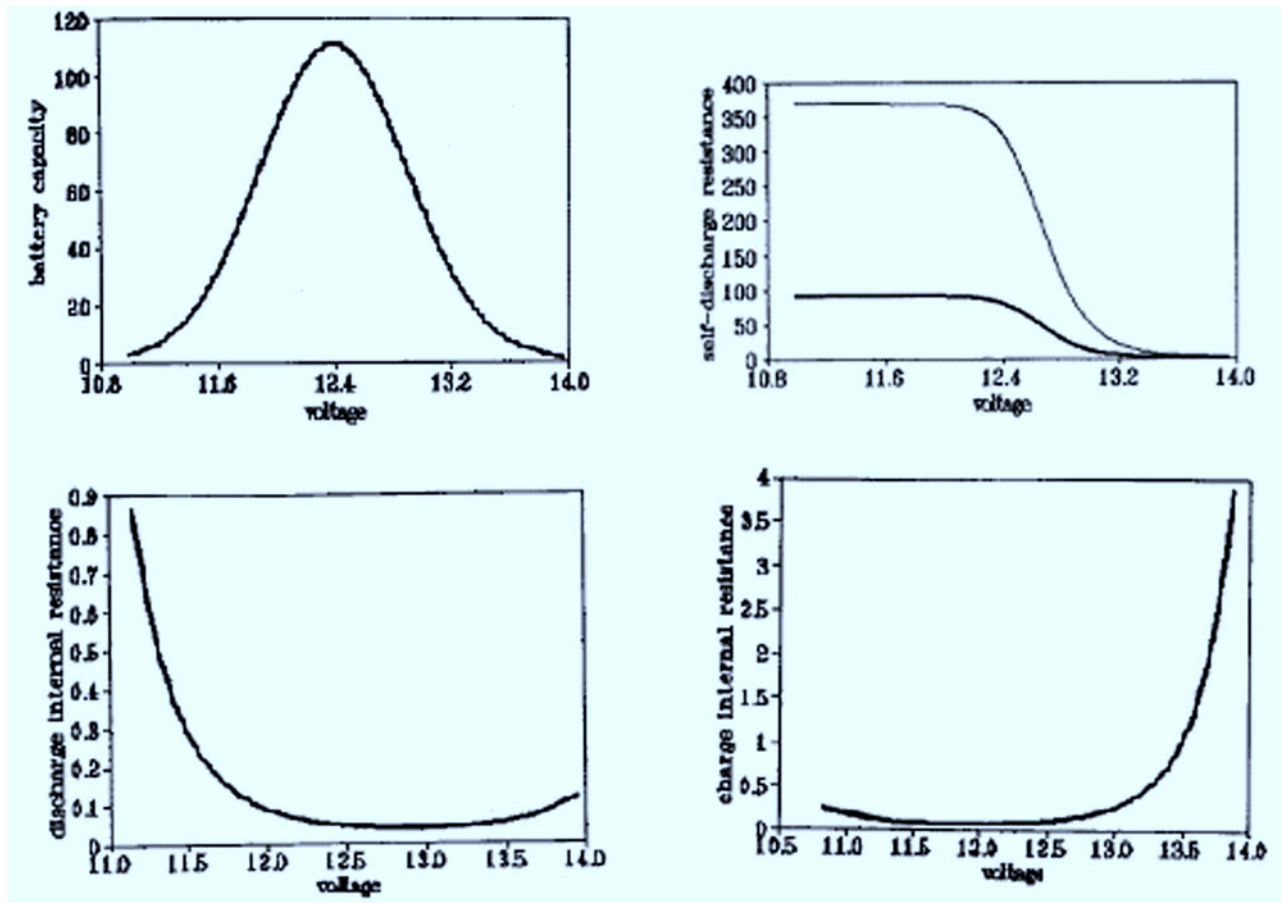


Figure 2.12 : Variation des paramètres avec la tension en circuit ouvert [40]

2.2.2.2 : Des modèles originaux

Le modèle PNGV de type Thévenin

Le modèle PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles) a été développé par V. H. Johnson [42] pour l'étude du comportement des batteries pour véhicules électriques. Ce modèle, qui autorise la prédiction des performances, est valable pour les batteries NiMH, Pb, et Li-ion. Ces trois modèles ont été implantés sur des logiciels tels Matlab/Simulink et font partie de la bibliothèque de composants de Saber.

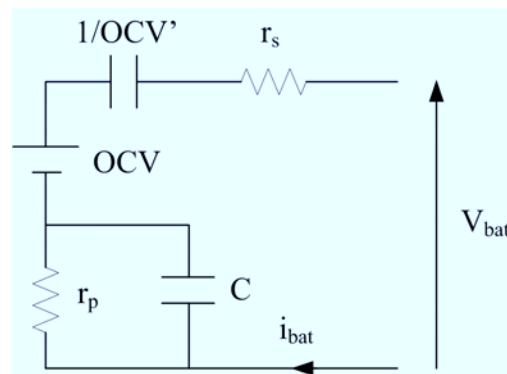


Figure 2.13 : Modèle PNGV d'une batterie [42]

Ce modèle comprend, entre autres choses, un traditionnel circuit RC mis en série avec une source de tension OCV (Open Circuit Voltage) et une résistance interne r_s . Une seconde capacité permet de modéliser le phénomène de variation de tension à vide en fonction de l'état de charge de la batterie. Elle dépend de $1/OCV'$, grandeur qui représente la variation de l'état de charge en fonction de la tension en circuit ouvert.

Le modèle de Zimmeram

Le modèle dit de Zimmeram [43] a été mis au point dans les années 70 pour les batteries NiCd. Il a été revisité par A. Capel pour l'adapter aux batteries lithium-ion. Il se compose (cf. figure 2.14) de deux capacités et de deux résistances, toutes quatre variables. La capacité C représente le stockage d'énergie chimique de la batterie. Elle est non-linéaire et varie en fonction de la tension à ses bornes comme la somme de deux fonctions gaussiennes :

$$C(u_1) = A_1 \cdot \exp(-B_1 \cdot (u_1 - u_{m1})^2) + A_2 \cdot \exp(-B_2 \cdot (u_1 - u_{m2})^2) \quad (2.49).$$

A_1 , B_1 , u_{m1} , A_2 , B_2 , et u_{m2} sont des paramètres dépendant du courant débité (selon des lois s'inspirant de celle de Tafel) et sont fonction linéaire de la température. La capacité D symbolise le phénomène de diffusion et le procédé d'équilibre de charge interne. Egalement non-linéaire, elle varie avec la tension à ses bornes. Pour une cellule donnée, ce sont 68 coefficients au total qui interviennent dans ce modèle dont l'efficacité a été confirmée, mais dont l'identification, nous l'aurons deviné, n'est pas aisée.

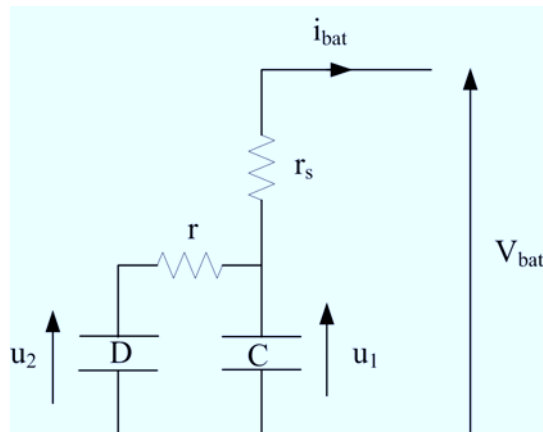


Figure 2.14 : Modèle de Zimmeram [43]

2.2.2.3 : Les modèles mathématiques

Dans cette catégorie, le procédé de paramétrisation est à rapprocher de la modélisation par impédance chimique, dans le sens où la part d'identification d'un modèle à partir d'un relevé expérimental d'impédance complexe y est prépondérante. Ce modèle a été étudié par K. S. Champlin [44] ou par A. Tenno [45], il est basé sur la mesure de la conductance et de la susceptance de la batterie. Dès lors, l'exercice consiste à se rapprocher au mieux du spectre mesuré en proposant une certaine configuration de circuit électronique. Par exemple une cellule de batterie au plomb a été modélisée par le schéma figure 2.15, et la comparaison entre spectre théorique et spectre expérimental est aussi proposée figure 2.16.

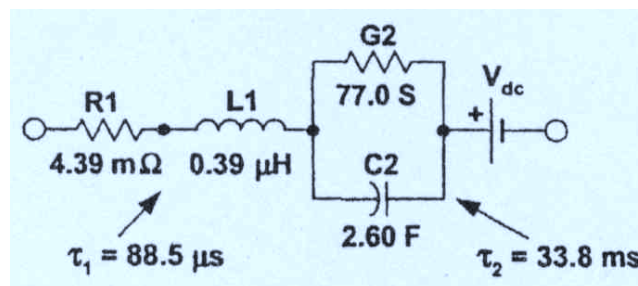


Figure 2.15 : Modèle d'une cellule de batterie au Pb [44]

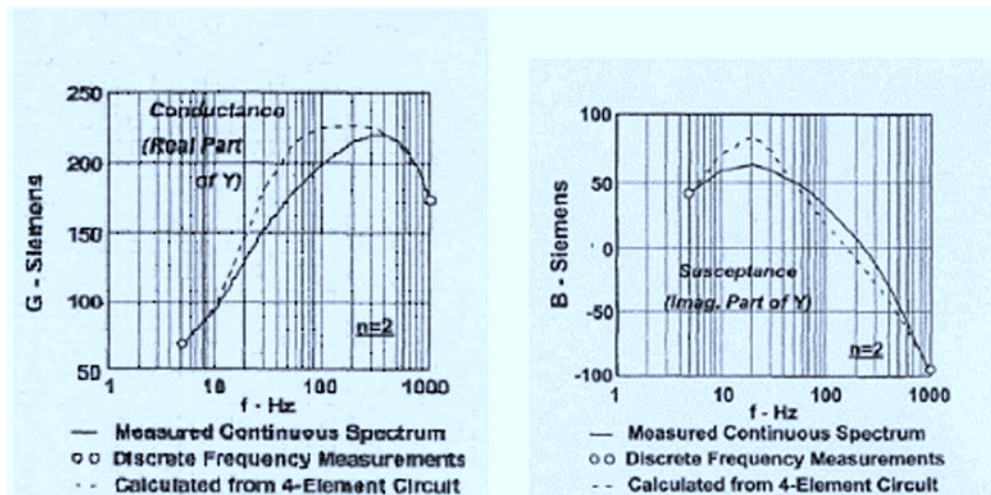


Figure 2.16 : Spectres théoriques et expérimentaux de la cellule au Pb [44]

Comme indiqué et analysé en référence [46], le problème de cette approche est de trouver un compromis entre la complexité du modèle, et sa fidélité vis-à-vis de l'expérience. De fait, plus on augmente le nombre d'éléments dans la modélisation, plus les spectres théoriques et expérimentaux coïncident, mais en contrepartie la modélisation et le dépouillement des données gagnent en complexité.

Cette méthode de modélisation est relativement répandue. Certains auteurs s'intéressent en particulier à la mesure d'impédance à basse fréquence [47]. D'autres se concentrent sur l'interpolation de caractéristiques en fonction d'une variable donnée [48]. Par exemple, on peut tracer en fonction de l'état de charge, ou de la température, le comportement d'un élément électrique particulier du modèle [49]. On interpole alors la caractéristique obtenue et on l'implante dans le modèle. Ainsi même pour le modèle de base "source de tension - résistance", on peut faire évoluer la résistance, la capacité [50] ou la tension à vide en fonction de l'état de charge de la batterie. L'influence propre d'un phénomène sur la batterie peut donc être modélisée, et à ce titre, cette méthode rejoint celle entrevue dans l'amélioration des modèles simples.

2.2.2.4 : Les modèles incorporant des composants électrochimiques

L'impédance électrochimique d'une batterie caractérise son comportement dynamique [51], c'est-à-dire sa réponse à une excitation de faible amplitude (onde sinusoïdale, bruit, échelon...). Cette grandeur évolue avec le point de fonctionnement. Pour la mesurer, deux types d'essais sont envisageables. Dans le cas d'un essai galvano-statique, le courant continu de charge ou de décharge de la batterie est contrôlé et un courant sinusoïdal lui est superposé. A noter que si la valeur moyenne du courant de batterie est non nulle, l'état de charge va évoluer, le point de

fonctionnement va glisser, ce qui constitue un inconvénient majeur pour caractériser les éléments à fort courant. Au cours d'un essai potentio-statique, c'est la tension de la batterie qui est imposée, tension composée d'une valeur moyenne et d'une ondulation sinusoïdale.

Les résultats des essais précédents sont généralement synthétisés par une représentation de l'impédance complexe dans le plan de Bode ou dans celui de Nyquist. Par commodité du diagramme, les électrochimistes sont habitués à tracer la valeur opposée de la partie imaginaire selon l'axe des ordonnées, de sorte que la demi boucle capacitive apparaît dans le quadrant supérieur droit. A titre illustratif pour les batteries au plomb, la figure 2.17 reporte la forme générale d'un tel diagramme d'impédance. Celui-ci présente plusieurs points particuliers, à savoir :

- une composante inductive pour les fréquences supérieures à 100 Hz : elle est attribuée à la géométrie des électrodes et aux connexions à l'intérieur de la cellule,
- une résistance haute fréquence R_{HF} de l'ordre du milliohm qui est la partie réelle de l'impédance pour les fréquences supérieures à 100 Hz : elle a pour origine les connections, le séparateur et la résistance de l'électrolyte,
- une première demi-boucle capacitive pour les fréquences entre 0,1 et 100 Hz : elle est associée à la porosité des électrodes,
- une seconde demi-boucle capacitive pour les fréquences inférieures à 0,1 Hz : elle dépend de la réaction de sulfatation sur les électrodes.

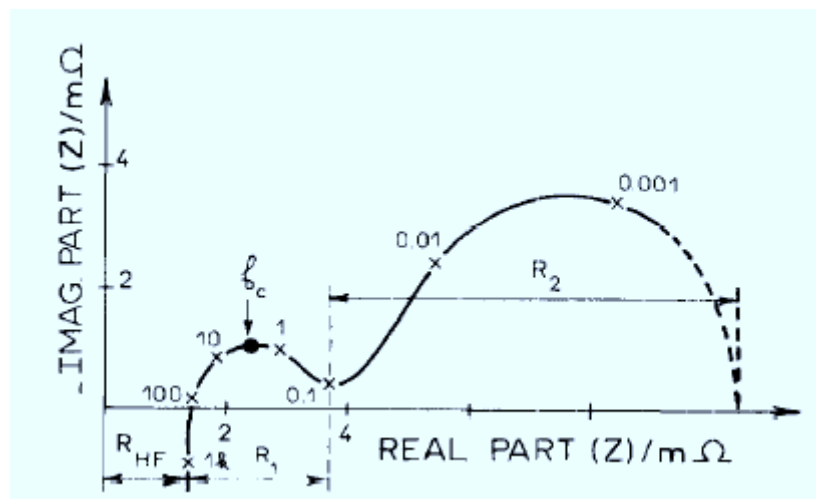


Figure 2.17 : Diagramme de l'impédance dans le plan de Nyquist [51]

R. M. Spotnitz a aussi travaillé sur ce genre de modèle [52]. Sa démarche s'apparente fortement à celle présentée précédemment. Il a suscité un intérêt dans le domaine aérospatial, pour l'estimation de l'état de charge et de l'état de santé de la batterie. Ce modèle (figure 2.18) comprend trois résistances r_1 , r_2 et r_3 , une capacité C , une inductance L , un élément à phase constante CPE, et une

inductance de Warburg, laquelle est liée à la concentration des espèces chimiques. Elle modélise les phénomènes de diffusion semi-infinie, et on montre que son expression harmonique s'écrit :

$$W(\omega) = \frac{\sigma \cdot (1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (2.50),$$

j étant la racine carrée de l'unité d'argument $\pi/2$, et σ un paramètre donné en $\Omega \cdot s^{-1/2}$. Les paramètres sont évalués en fonction de la température et de l'état de charge.

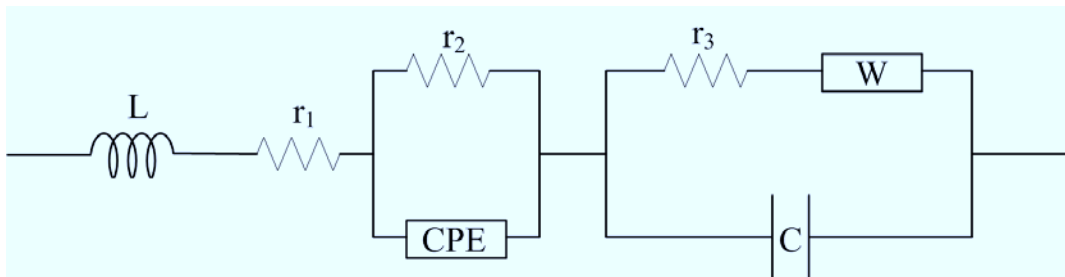


Figure 2.18 : Modèle avec composants électrochimiques [53] [54] [55]

2.2.3 : Conclusion

Le fonctionnement d'une batterie fait intervenir un certain nombre de phénomènes chimiques et physiques interdépendants. Comme ceux-ci se prêtent plus ou moins bien à la modélisation, ils sont, par conséquent, difficiles à représenter par un seul et même modèle [56] [57]. Nous avons volontairement ouvert cette section par la présentation des modèles dits électrochimiques. Gourmands en ressources et en temps de simulation, ils fournissent en échange de nombreux détails, trop pointus pour être utilisable par le professionnel du génie électrique, soucieux de dimensionner correctement l'électronique environnant. Néanmoins, cet appendice nous a apporté un regard différent.

Notre tour d'horizon s'est ensuite poursuivi pour se restreindre aux modèles électriques équivalents les plus courants, mettant en avant aussi bien leurs avantages que leurs inconvénients, qu'il s'agisse de leur complexité ou de leur aptitude à modéliser fidèlement la réalité physique. Certains auteurs partent directement des résultats issus de différentes expériences pour extrapoler un modèle mathématique. Afin que les résultats théoriques, plus ou moins empiriques, correspondent au mieux aux résultats pratiques, il est de bon ton de construire un modèle d'ordre élevé, et donc compliqué. Si le modèle présenté tient souvent compte des paramètres entrant dans le fonctionnement d'une batterie (état de charge, température, courant...), il ne met pas toujours en

évidence les phénomènes physiques et électriques qui la caractérisent. D'autres auteurs, quant à eux, préfèrent retranscrire dans la construction de leur modèle électrique les phénomènes physiques qui entrent en jeu dans la batterie, cette méthode conduit généralement à des modèles plus simples.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION ET MODELISATION ENERGETIQUE D'ELEMENTS LITHIUM-ION

Chapitre 3

Caractérisation et modélisation énergétique d'éléments lithium-ion

Dans le cas de la technologie des batteries lithium-ion, l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans l'électrode ne sont pas uniformes dans toute l'épaisseur de l'électrode. Elles interviennent en priorité au voisinage de l'interface électrode-électrolyte, de sorte que sous courant il apparaît un gradient de concentration en ions lithium au sein des électrodes, induisant un gradient de potentiel élevé dans l'électrode positive, et notablement plus faible dans l'électrode négative. Dans le premier cas, le processus d'homogénéisation s'opère essentiellement par circulation d'un courant électrique. A l'inverse, l'homogénéisation de l'électrode négative est plutôt régie par un phénomène de diffusion de matière, avec des constantes de temps beaucoup plus longues.

La figure 3.1 ci-dessous vient illustrer notre propos. Il s'agit de la réponse en tension d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de décharge d'amplitude 3,4 A (i.e. $C/2$), le courant initial étant nul. L'essai a été réalisé à 20 °C dans une enceinte climatique, sur une durée de 360 s, ce qui correspond à 5% de décharge. On a relevé une tension initiale de 4,07 V et une tension finale à 8 heures (mesurée huit heures après la fin de la décharge) de 4,0249 V, soit donc une capacité de stockage de 27140 F.

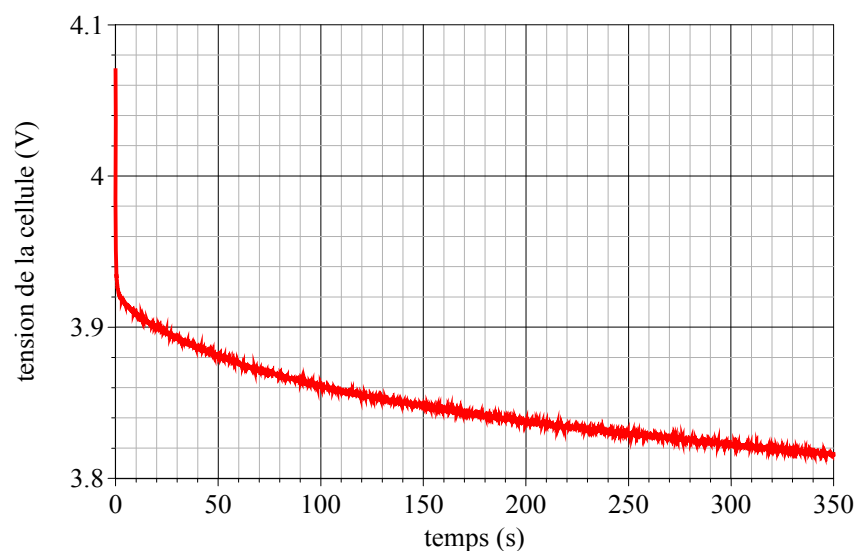


Figure 3.1 : Réponse en tension d'un élément MP 176065 à un échelon de courant de décharge de 3,4 A à 20 °C

Dans les temps longs, on peut observer, entre autres choses, un comportement de type capacitif qui

fera l'objet de la première section de ce chapitre. Fait assez surprenant au premier abord, à ce dernier correspond une capacité de 25000F, ce qui représente 92 % de la capacité de stockage du dispositif pour cet état de charge. Il est donc à prévoir un phénomène de relaxation significatif. Par ailleurs on notera aussi un effet de ligne particulièrement marqué sur l'intervalle temporel $[0 \text{ s}, 250 \text{ s}]$, a priori lié à la porosité de l'électrode positive, et qui se traduit par une capacité de stockage progressivement et non instantanément accessible. Ces remarques ne sont pas anodines, elles traduisent, en anticipant quelque peu sur la suite de ce mémoire, une probable distinction à faire entre énergie stockée et énergie disponible. Un tel phénomène mérite notre attention, ce chapitre se concentre sur cette réflexion.

Ce chapitre se voulant être la synthèse du savoir acquis durant ces trois années de thèse concernant la modélisation d'éléments lithium-ion, il reprend les étapes marquantes qui nous ont conduit au modèle final, objet de la dernière section de ce chapitre. Dans ce qui suit, nous commencerons par fournir une représentation énergétique de base qui permet d'introduire la notion de capacité de stockage. Ce premier modèle étant insuffisant, nous nous orienterons rapidement vers une modélisation dite "distribuée" de l'énergie stockée. Bien que plus satisfaisant sur le plan des résultats, ce second modèle, constitué de plusieurs capacités, pose quelques problèmes d'identification. Ce paragraphe sera en outre l'occasion de fournir quelques outils de caractérisation d'éléments électrochimiques.

C'est logiquement que nous arriverons au modèle final. Nous démontrerons alors que le phénomène de diffusion-convection de Nernst peut être électriquement représenté par une ligne de transmission capacitive court-circuitée à son extrémité. Puis nous montrerons que l'effet de ligne associé à l'insertion des ions dans l'électrode positive en décharge peut être décrite par une impédance de diffusion. Finalement nous envisagerons un modèle énergétique susceptible de reproduire la réponse expérimentale de la figure 3.1 précédente, et donc de décrire l'effet de ligne associé à la distribution de l'énergie dans l'épaisseur des électrodes dans les temps courts (inférieurs à la dizaine de secondes), moyens (quelques centaines de secondes), et longs (quelques milliers de secondes).

3.1 : Modèle énergétique de base

Comme indiqué figure 3.2, on peut représenter le comportement énergétique de l'élément par une capacité C que l'on appellera capacité de stockage. La relation liant le courant de charge i de cette capacité et la tension v aux bornes de cette capacité s'écrit :

$$v(t) = v_o + \int_0^t \frac{i(u)}{C} \cdot du \quad (3.1),$$

v_o étant la valeur initiale de la tension v .

On peut également représenter le comportement énergétique de l'élément par une source de tension OCV (abréviation consacrée pour Open Circuit Voltage en anglais) variable avec l'état de charge. Cette source de tension est de surcroît la tension de l'élément en circuit ouvert. On obtient par conséquent les deux schémas équivalents représentés ci-dessous, schémas faisant apparaître, outre l'élément de stockage OCV ou C :

- une résistance série dite "haute fréquence" r_{HF} représentative des chutes de tension de nature purement ohmique dans l'électrode et l'électrolyte,
- une capacité C_{DL} de couche double modélisant les phénomènes associés à l'existence d'une charge d'espace localisée au voisinage de l'interface de chaque électrode avec l'électrolyte, mais également entre l'électrolyte et une couche de passivation,
- une résistance r_t représentative des phénomènes de transfert à l'interface électrode électrolyte.

La résistance haute fréquence et la capacité de couche double sont classiquement identifiées par spectroscopie d'impédance.

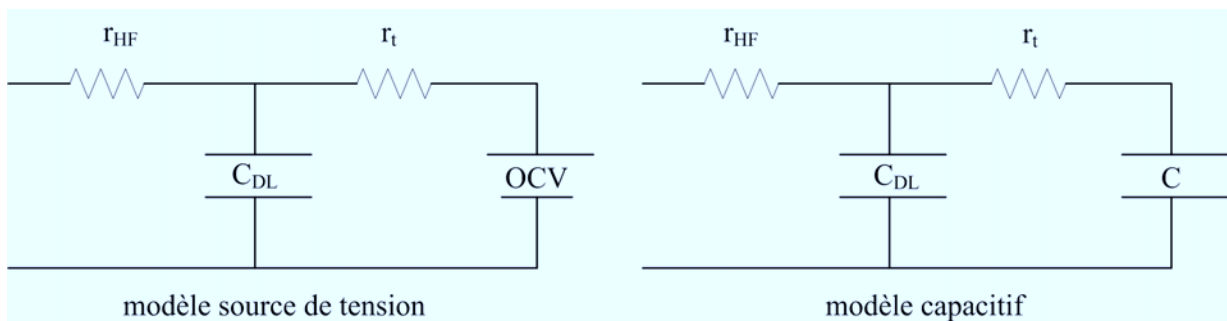


Figure 3.2 : Modèles énergétiques de base

3.1.1 : Modèle source de tension

Le modèle source de tension est plus naturel. D'une part ce modèle a plus de signification physique : comme dit précédemment, il se rattache naturellement à la tension de l'élément à l'équilibre. D'autre part il est précurseur du modèle capacitif. Au terme d'une certaine patience, il est aisé d'obtenir expérimentalement, par une suite de décharges partielles suffisamment espacées dans le temps pour relever précisément la tension de repos de l'élément (appelée aussi tension à vide OCV), la courbe de tension à vide en fonction de l'état de charge de l'élément. Généralement,

cette courbe est définie en fonction de l'état de charge au moyen d'une interpolation linéaire par morceaux, et ce sur la base de la suite de points expérimentaux. La courbe ci-après en propose un exemple relatif à l'élément MP 176065, les relevés ayant été effectués à intervalle de SOC régulier, à savoir 5%.

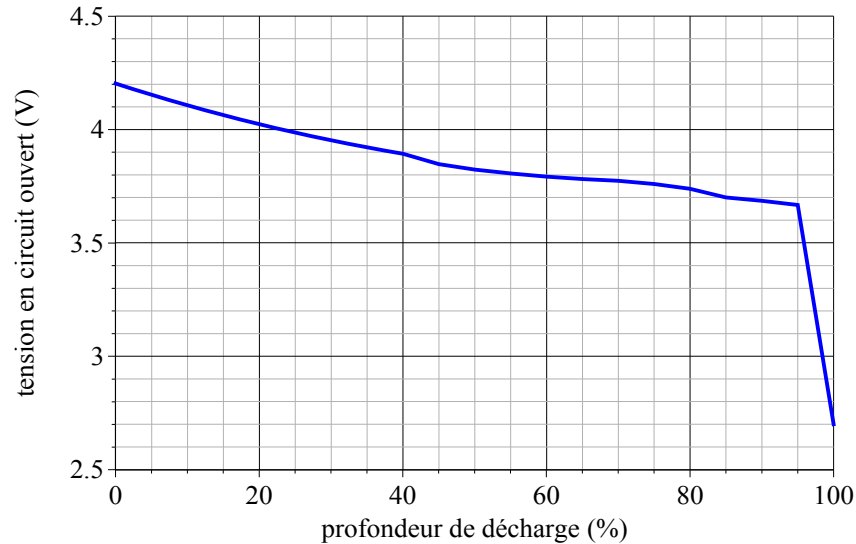


Figure 3.3 : Courbe de tension à vide de l'élément MP 176065

De cette courbe, jointe à la connaissance de l'état de charge, obtenu par simple intégration du courant, on détermine sans difficulté la tension aux bornes de l'élément de stockage OCV. La figure 3.4 ci-dessous présente la réponse en tension du modèle à un échelon de courant de décharge 3,4 A. Cette réponse temporelle est obtenue en implantant le modèle source de tension de la figure 3.2 sur le logiciel Saber, la courbe à vide étant implémentée via une fonction automatique d'interpolation linéaire, avec pour base la suite de points expérimentaux (objet classiquement appelé look-up table).

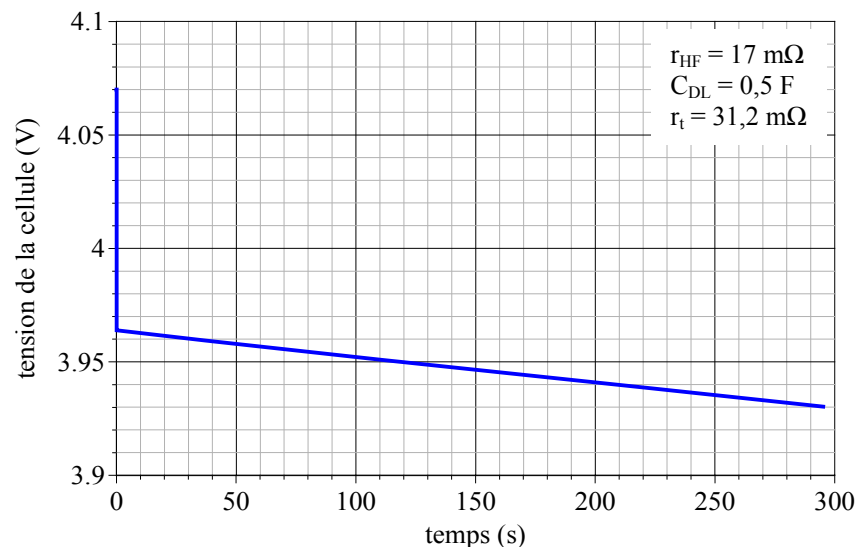


Figure 3.4 : Réponse du modèle source de tension à un échelon de courant de décharge de 3,4 A

3.1.2 : Modèle capacitif constant par morceaux

A la caractéristique tension à vide - profondeur de décharge précédente (cf. figure 3.3), peut être associée une courbe de capacité de stockage, extraite par dérivation selon l'expression :

$$C = Q_{\max} \cdot \left(\frac{d \text{ OCV}}{d \text{ SOC}} \right)^{-1} \quad (3.2),$$

$Q_{\max}$ étant la charge nominale de l'élément (soit 24480 C pour un élément d'une capacité de 6,8 Ah). Sur chaque intervalle de SOC, la capacité est donc définie à un facteur près comme l'inverse de la pente de ladite caractéristique. Celle-ci étant par construction linéaire par morceaux, la courbe de capacité résultante est quant à elle constante par morceaux. Cette représentation est bien évidemment équivalente à celle basée sur l'emploi direct d'une source de tension, à ceci près qu'elle introduit des discontinuités aux bornes de chaque intervalle de DOD, lesquelles peuvent poser des problèmes de résolution numérique. Toujours par rapport au modèle précédent, elle introduit également, et ce de façon avantageuse cette fois-ci, la notion de constante de temps. La figure 3.5 présente la capacité de stockage associée à la caractéristique de la figure 3.3.

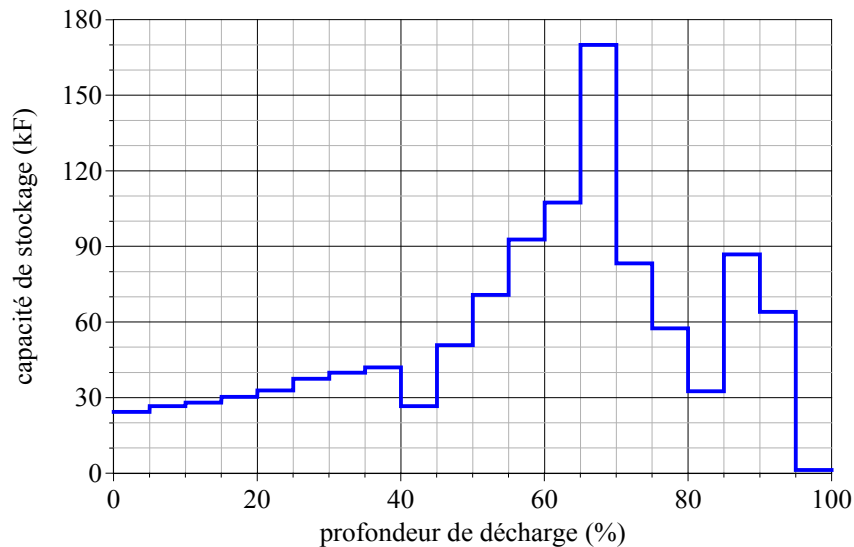


Figure 3.5 : Capacité de stockage de l'élément MP 176065

3.1.3 : Modèle capacitif linéaire par morceaux

A partir de la précédente courbe de capacité constante par morceaux, trois courbes de capacité linéaires par morceaux peuvent être définies :

- l'une joignant les points expérimentaux de début d'intervalle de SOC, et confondue sur le dernier segment avec la courbe de capacité constante par morceaux,
- l'une joignant les points expérimentaux de fin d'intervalle de SOC, et confondue sur le premier segment avec la courbe de capacité constante par morceaux,
- l'une joignant les milieux de segment de profondeur de décharge, et confondue sur les première et dernière moitiés d'intervalle avec la courbe de capacité constante par morceaux.

Les 3 modèles linéaires par morceaux éliminent les discontinuités associées au modèle constant par morceaux. Compte tenu de l'écart (cf. figure 3.6) entre le modèle source de tension et les 3 modèles capacitifs, le modèle médian est le meilleur des trois, hormis en fin de décharge où le modèle capacitif dit "fin" devient le plus précis.

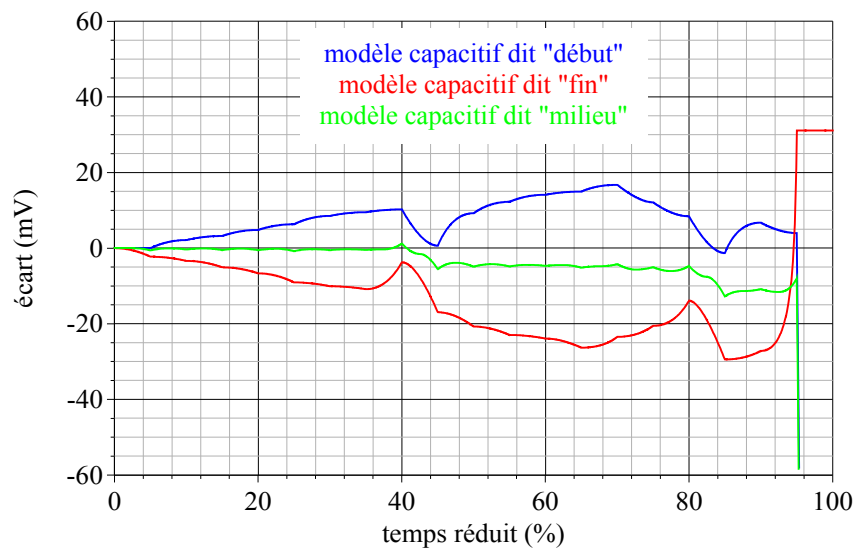


Figure 3.6 : Ecart entre le modèle source de tension et les trois modèles capacitifs linéaires par morceaux

3.1.4 : Conclusion

Le modèle énergétique donne donc une idée de ce que doit être la capacité de stockage de l'élément. Maintenant, qu'il soit de type capacitif ou de type source de tension, il ne peut rendre compte à lui seul de la réponse indicielle présentée en préambule, figure 3.1. Ni bien sûr dans les temps moyens (centaine de secondes), puisqu'il ne décrit nullement l'effet de ligne comme le prouve la figure 3.7 suivante, ni dans les temps beaucoup plus longs (de quelques milliers de secondes) d'ailleurs. La figure 3.7 met en avant le profil de réponse expérimentale déjà cité en ouverture de chapitre, profil auquel est superposée la réponse simulée au moyen du modèle énergétique capacitif (figure 3.2) avec les paramètres indiqués sur l'illustration. La capacité et la résistance de transfert ont été déterminées en linéarisant la réponse expérimentale dans la fenêtre

temporelle [250 s , 300 s].

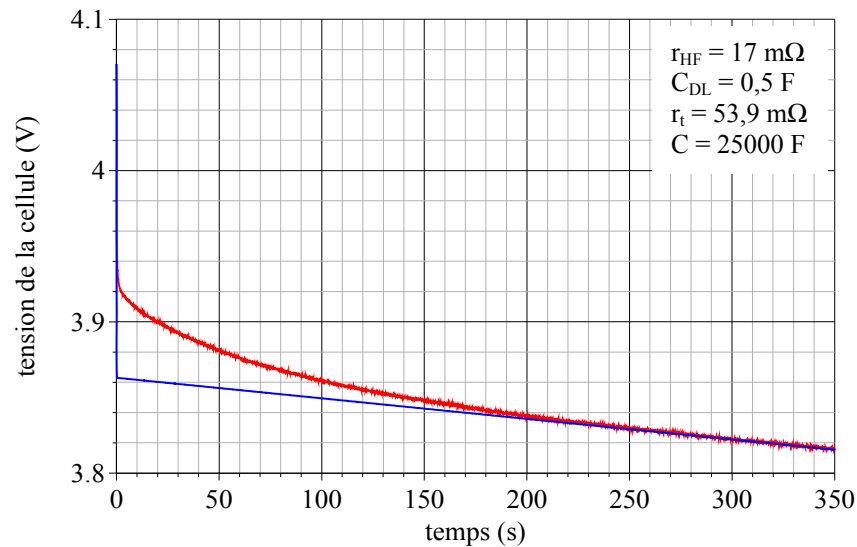


Figure 3.7 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de 3.4 A

L'effet de ligne lié à la porosité des électrodes peut être approché en ayant recours à un modèle énergétique réparti. De même, l'écart d'environ 8 % existant entre la capacité de stockage de l'élément (27140 F pour l'intervalle de SOC considéré) et la capacité (25000 F) permettant de confondre à 300 secondes les pentes expérimentale et simulée, peut être réduit en ajoutant une branche capacitive au modèle énergétique. Ces considérations nous amènent à la modélisation dite "distribuée".

3.2 : Modèles électriques distribués

La distribution du modèle capacitif permet d'une part de corriger l'erreur commise sur la capacité de stockage dans les temps très longs (plusieurs milliers de secondes), et d'autre part de décrire les effets de ligne dans les temps courts (inférieurs à la dizaine de secondes) et moyens (quelques centaines de secondes). Nous envisagerons en premier lieu quelques modèles électriques associés à ce second cas, l'objectif étant donc de reproduire la réponse expérimentale de la figure 3.1. Dans un second temps, nous rattacherons ces modèles à des considérations énergétiques de façon à les rendre viables dans les temps très longs. Nous traiterons ainsi dans cette section trois modèles capacitifs à constantes localisées :

- un modèle série-parallèle à deux branches,
- un modèle parallèle à deux branches,
- un modèle série-parallèle multibranches.

Nous traiterons dans la section suivante un modèle capacitif à constantes réparties, reposant sur l'utilisation d'une impédance de diffusion.

3.2.1 : Modèle série-parallèle à deux branches

Ce modèle, présenté figure 3.8, se compose d'une résistance haute fréquence r_{HF} représentative des chutes de tension de nature purement ohmique dans l'électrode et l'électrolyte, d'une capacité de couche double C_{DL} , d'une branche rapide (r_1, C_1) et d'une branche lente (r_2, C_2), disposées selon une configuration que nous appellerons série-parallèle.

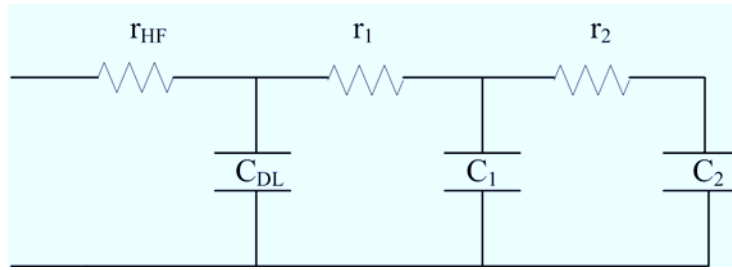


Figure 3.8 : Modèle série-parallèle à deux branches

3.2.1.1 : Impédance du dipôle

Comme nous prévoyons a posteriori d'identifier les paramètres de ce modèle, l'analyse de son impédance est nécessaire. Si l'on néglige la capacité de couche double, ou plus exactement si on la reporte dans la capacité C_1 , l'impédance du dipôle s'écrit, dans l'espace de Laplace, comme suit :

$$\bar{Z}(s) = (r_{HF} + r_1) + \frac{1}{(C_1 + C_2) \cdot s} \cdot \frac{1 + \tau_2 \cdot s}{1 + \tau \cdot s} \quad (3.5),$$

avec :

$$\tau_2 = r_2 \cdot C_2 \quad (3.6),$$

et :

$$\tau = r_2 \cdot \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (3.7).$$

3.2.1.2 : Impédance indicielle et impédance harmonique

L'impédance du dipôle de la figure 3.8 peut également se mettre sous la forme suivante :

$$\bar{Z}(s) = (r_{HF} + r_1) + \frac{1}{(C_1 + C_2) \cdot s} + \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2 \cdot \frac{r_2}{1 + \tau \cdot s} \quad (3.8),$$

d'où il vient, pour l'impédance indicielle en fonction du temps :

$$Z_{ind}(t) = (r_{HF} + r_1) + \frac{t}{(C_1 + C_2)} + r_2 \cdot \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (3.9).$$

D'autre part, l'impédance harmonique du dipôle s'exprime, en fonction de la pulsation ω , par :

$$\bar{Z}(\omega) = (r_{HF} + r_1) + \frac{1}{(C_1 + C_2) \cdot j \cdot \omega} + \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2 \cdot \frac{r_2}{1 + \tau \cdot j \cdot \omega} \quad (3.10),$$

expression dont on tire les comportements asymptotiques suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \text{Re}(\bar{Z}(\omega)) = r_{HF} + r_1 \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(\bar{Z}(\omega)) = (r_{HF} + r_1) + \left(\frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2 \cdot r_2 \\ \text{Im}(\bar{Z}(\omega)) \underset{\omega \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{(C_1 + C_2) \cdot \omega} \end{array} \right. \quad (3.11).$$

3.2.1.3 : Détermination des paramètres

Il s'agit de mesurer sur la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de décharge :

- la résistance "haute fréquence", appelons-la r_{HF}^* , à l'échelle de la fenêtre d'observation,
- le temps τ^* au bout duquel la réponse expérimentale présente une évolution linéaire,
- la capacité C^* associée à cette évolution linéaire,

- la résistance "basse fréquence" r_{BF}^* associée à cette évolution linéaire.

Pour ce faire, on linéarise la réponse expérimentale dans ses temps longs (cf. figure 3.7), ce qui permet déjà de déterminer C^* , ainsi qu'un ordre de grandeur de r_{BF}^* et τ^* . L'estimation de la résistance r_{HF}^* est plus délicate. Pour résoudre ce problème, nous proposons la méthode suivante, basée sur l'équation (3.9). En premier lieu, il convient de tracer la réponse indicielle, privée de sa composante purement capacitive variant linéairement en fonction du temps (cf. figure 3.9). Au voisinage de τ^* , cette réponse devient constante, d'où une seconde mesure possible pour τ^* et r_{BF}^* . Ensuite la méthode consiste à tracer cette réponse non plus en fonction du temps, mais en fonction de $\exp(-t/\tau)$, en prenant $\tau = \tau^* / 5$ (cf. figure 3.10).

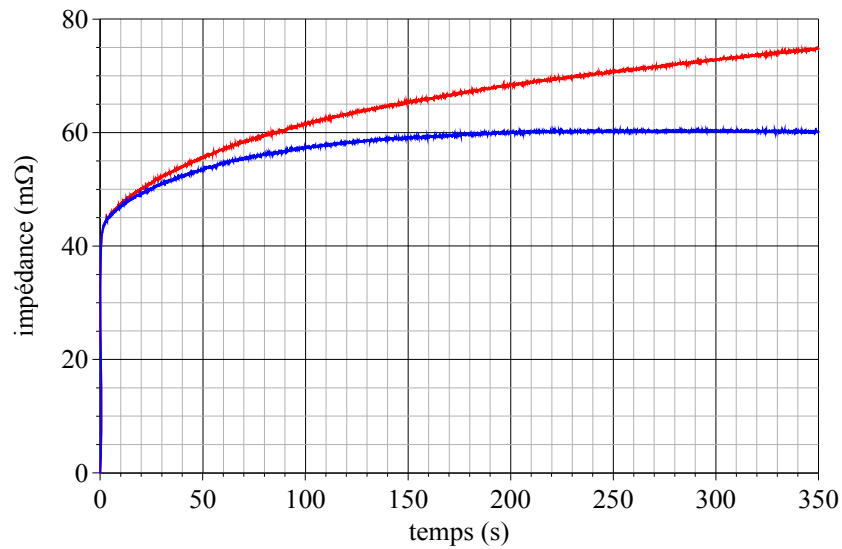


Figure 3.9 : Impédance indicielle avec et sans composante purement capacitive

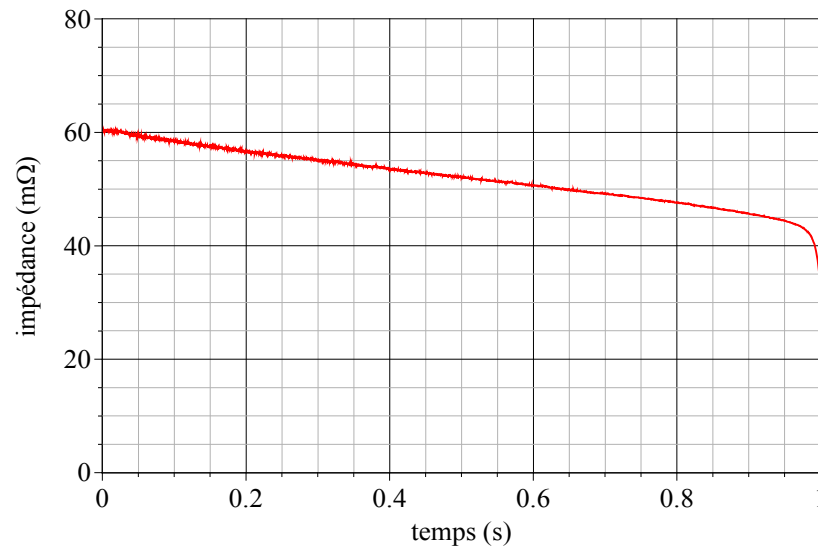


Figure 3.10 : Impédance indicielle privée de sa composante purement capacitive et tracée en fonction de $\exp(-t/\tau)$

En linéarisant, on obtient en $\exp(-t/\tau) = 1$ la valeur de r_{HF}^* . Dès lors, on détermine la résistance r_1 à l'aide de la relation (3.11), relation qui permet d'établir :

$$r_1 = r_{HF}^* - r_{HF} \quad (3.12).$$

Sachant que le temps au bout duquel la réponse expérimentale présente une évolution linéaire vaut sensiblement cinq fois la constante de temps associée au dipôle C_1 - r_2 - C_2 (réponse à 99,3 %), laquelle est donnée par la relation (3.7), sachant que les relations (3.11) permettent d'établir :

$$r_1 = \left(\frac{C_1 + C_2}{C_2} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF}^*) \quad (3.13),$$

et :

$$C_1 = C^* - C_2 \quad (3.14),$$

on en déduit facilement l'expression de la capacité C_2 en fonction des mesures comme suit :

$$C_2 = \frac{C^*}{1 + \frac{\tau^*}{5 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF}^*) \cdot C^*}} \quad (3.15).$$

On en déduit dès lors aisément r_2 par :

$$r_2 = \left(\frac{C^*}{C_2} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF}^*) \quad (3.16).$$

Quant à C_1 , on utilisera non pas la relation (3.14), mais une version corrigée par la capacité de couche double :

$$C_1 = C^* - C_2 - C_{DL} \quad (3.17).$$

3.2.1.4 : Extraction des paramètres associés à un essai

Sur le relevé expérimental de la figure 3.7, associé à un essai de décharge à 3,4 A, on détermine selon la méthode d'identification précédente les valeurs suivantes pour chacun des paramètres :

$$r_{HF}^* = 44 \text{ m}\Omega,$$

$$r_{BF}^* = 60 \text{ m}\Omega,$$

$$\tau^* = 250 \text{ s},$$

$$C^* = 25000 \text{ F}.$$

Ce qui après calcul, conduit au modèle suivant :

$$r_{HF} = 17 \text{ m}\Omega,$$

$$C_{DL} = 0,5 \text{ F},$$

$$r_1 = 27 \text{ m}\Omega,$$

$$C_1 = 2777 \text{ F},$$

$$r_2 = 20,3 \text{ m}\Omega,$$

$$C_2 = 22222 \text{ F}.$$

Nous présentons une comparaison entre la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de 3,4 A, réponse ayant servi par ailleurs à la détermination des paramètres du modèle, et la réponse simulée au moyen du logiciel Saber.

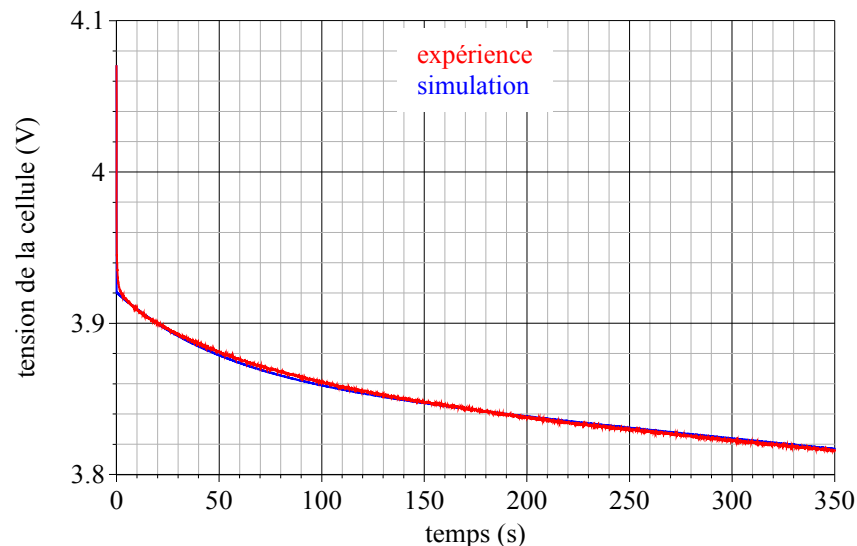


Figure 3.11 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de 3,4 A

De toute évidence, le modèle est fidèle à l'expérience. Et si l'on désire une précision accrue dans les premières dizaines de secondes, il convient d'ajouter une branche rapide.

3.2.2 : Modèle parallèle à deux branches

Ce modèle, présenté figure 3.12, se compose comme le précédent d'une résistance haute fréquence r_{HF} représentative des chutes de tension de nature purement ohmique dans l'électrode et l'électrolyte, d'une capacité de couche double C_{DL} , d'une branche rapide (r_1, C_1) et d'une branche lente (r_2, C_2).

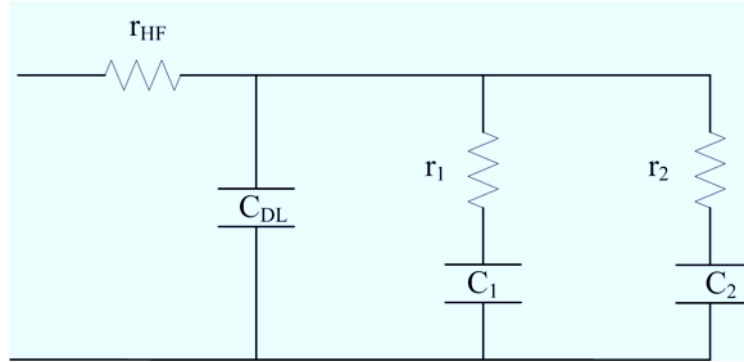


Figure 3.12 : Modèle parallèle à deux branches

On montre que cette représentation est équivalente à la précédente. De fait, si l'on néglige la capacité de couche double, l'impédance du dipôle de la figure 3.12 s'écrit, dans l'espace de Laplace :

$$\bar{Z}(s) = \left(r_{HF} + \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} \right) + \frac{1}{(C_1 + C_2) \cdot s} \cdot \frac{1 + (\tau_1 + \tau_2 - \tau_1 \cdot \tau_2 / \tau) \cdot s}{1 + \tau \cdot s} \quad (3.18),$$

avec :

$$\begin{cases} \tau_1 = r_1 \cdot C_1 \\ \tau_2 = r_2 \cdot C_2 \end{cases} \quad (3.19),$$

et :

$$\tau = (r_1 + r_2) \cdot \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (3.20).$$

On trouve donc une impédance analogue à celle du modèle série-parallèle à deux branches (cf. relation (3.5)).

3.2.3 : Modèle série-parallèle multibranches

On peut améliorer la précision du modèle série-parallèle de la figure 3.8 en ajoutant des branches rapides. Pour ce faire, on procède de la même façon que décrit en section 3.2.1.3, mais sur plusieurs fenêtres d'observation, lesquelles doivent être de durées très différentes afin de toujours pouvoir approximer le comportement de l'élément par un modèle à deux branches.

3.2.3.1 : Identification des deux premières branches

La première fenêtre d'observation doit permettre de retrouver la résistance haute fréquence r_{HF} associée aux chutes de tension de nature purement ohmique dans l'électrode et l'électrolyte, résistance préalablement déterminée par spectroscopie d'impédance. L'ordre de grandeur de la durée de cette fenêtre est typiquement de quelques millisecondes à quelques dizaines de millisecondes, selon l'échantillonnage dont on dispose pour l'acquisition. Sur cette fenêtre, on identifie le modèle à deux branches suivant.

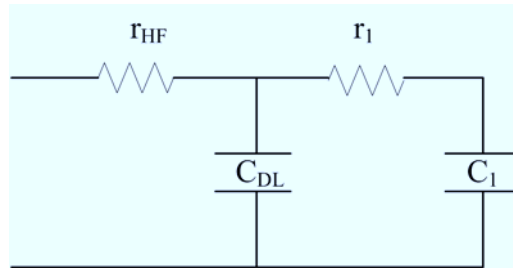


Figure 3.13 : Modèle série-parallèle "temps très courts"

Sur la réponse de l'élément à un échelon de courant de décharge, réponse que l'on linéarise en fin de fenêtre d'observation, on mesure τ^* , temps au bout duquel la réponse expérimentale présente une évolution linéaire, la capacité C^* et la résistance r_{BF}^* "basse fréquence" associées à cette évolution linéaire. Conformément aux relations (3.15), (3.16) et (3.17), on a :

$$C_1 = \frac{C^*}{1 + \frac{\tau^*}{5 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF}) \cdot C^*}} \quad \text{et} \quad r_l = \left(\frac{C^*}{C_1} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF}) \quad \text{et} \quad C_{DL} = C^* - C_1 \quad (3.21).$$

Nous présentons figure 3.14 une comparaison entre la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de décharge d'amplitude 3,4 A, réponse ayant servi à la détermination des paramètres du modèle, et la réponse simulée au moyen du logiciel Saber. Les mesures ont donné :

$\tau^* = 13 \text{ ms}$, $C^* = 4,53 \text{ F}$ et $r_{BF}^* = 23,7 \text{ m}\Omega$. L'identification conduit donc au modèle suivant :

$$r_{HF} = 17 \text{ m}\Omega,$$

$$C_{DL} = 0,36 \text{ F},$$

$$r_1 = 7,9 \text{ m}\Omega,$$

$$C_1 = 4,17 \text{ F}.$$

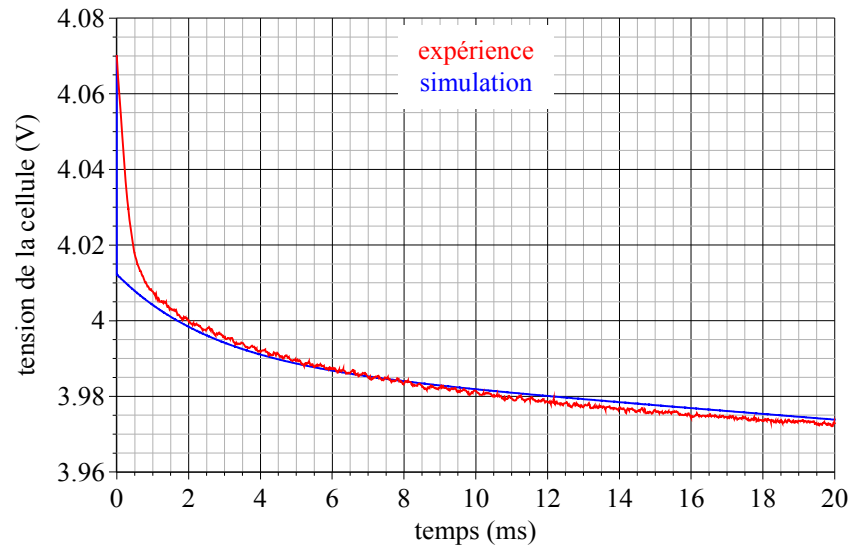


Figure 3.14 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de décharge de 3,4 A

3.2.3.2 : Identification de la troisième branche

La seconde fenêtre d'observation, sur laquelle on souhaite identifier le modèle à trois branches présenté figure 3.15, doit être de durée suffisante pour pouvoir négliger dans les "temps longs" de cette fenêtre l'influence de la première branche, et se ramener ainsi à un modèle à deux branches r'_1 - C'_1 - r_2 - C_2 avec $r'_1 = r_{HF} + r_1$ et $C'_1 = C_{DL} + C_1$. Un rapport 20 avec la durée de la fenêtre précédente semble être un bon compromis.

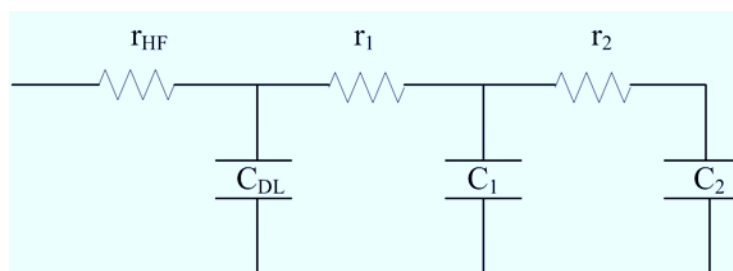


Figure 3.15 : Modèle série-parallèle "temps courts"

Sur la réponse de l'élément à un échelon de courant de décharge, réponse que l'on linéarise en

fin d'observation, on mesure la capacité C^* et la résistance "basse fréquence" r_{BF}^* associées à cette évolution linéaire. On détermine ensuite C_2 par :

$$C_2 = C^* - C_1 - C_{DL} \quad (3.22),$$

et r_2 par :

$$r_2 = \left(\frac{C^*}{C_2} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF} - r_1) \quad (3.23).$$

On vérifie ensuite que le temps τ^* au bout duquel la réponse expérimentale présente une évolution linéaire est approximativement donné par :

$$\tau^* \approx 5 \cdot r_2 \cdot \frac{(C_1 + C_{DL}) \cdot C_2}{C^*} \quad (3.24).$$

Nous présentons figure 3.16 une comparaison entre la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de décharge d'amplitude 3,4 A, réponse ayant servi à la détermination des paramètres du modèle, et la réponse simulée au moyen du logiciel Saber. Les mesures ont donné : $C^* = 54,5$ F et $r_{BF}^* = 31,9$ m Ω . L'identification conduit donc à $r_2 = 8,3$ m Ω , et $C_2 = 49,9$ F. Ce qui donne en théorie un τ^* de 172 ms, à comparer aux quelques 175 ms en pratique.

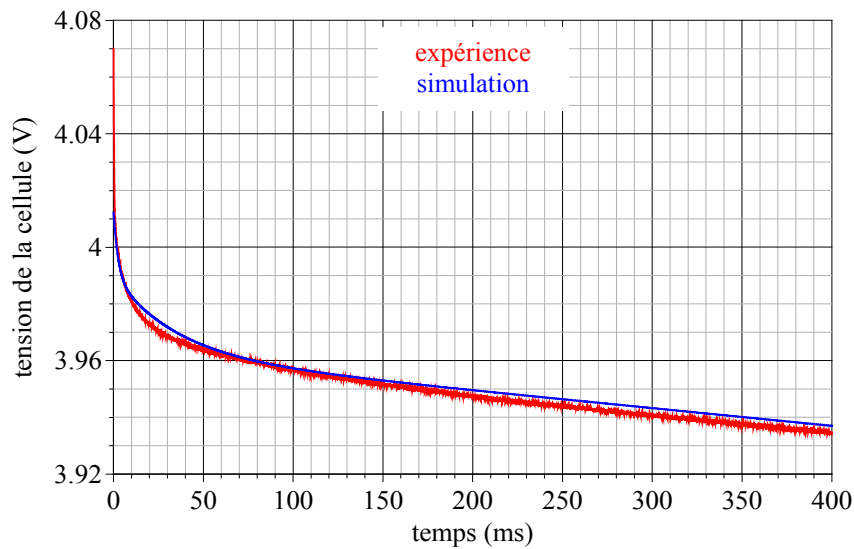


Figure 3.16 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de décharge de 3,4 A

3.2.3.3 : Identification de la quatrième branche

Comme précédemment la seconde, la troisième fenêtre d'observation, sur laquelle on souhaite identifier le modèle à trois branches présenté figure 3.17, doit être de durée suffisante pour pouvoir négliger dans les "temps longs" de cette fenêtre l'influence des premières branches, et se ramener ainsi à un modèle à deux branches r'_2 - C'_2 - r_3 - C_3 avec $r'_2 = r_{HF} + r_1 + r_2$ et $C'_2 = C_{DL} + C_1 + C_2$.

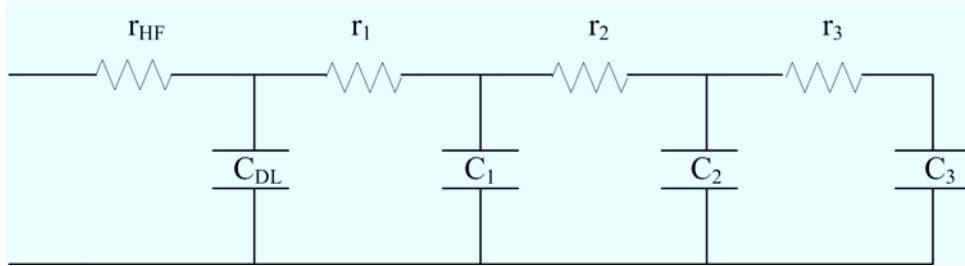


Figure 3.17 : Modèle série-parallèle "temps moyens"

Sur la réponse de l'élément à un échelon de courant de décharge, réponse que l'on linéarise en fin de fenêtre d'observation, on mesure la capacité C^* et la résistance "basse fréquence" r_{BF}^* associées cette évolution linéaire. On détermine C_3 par :

$$C_3 = C^* - C_2 - C_1 - C_{DL} \quad (3.25),$$

et r_3 par :

$$r_3 = \left(\frac{C^*}{C_3} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF} - r_1 - r_2) \quad (3.26).$$

Nous présentons figure 3.18 une comparaison entre la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de décharge d'amplitude 3,4 A, réponse ayant servi à la détermination des paramètres du modèle, et la réponse simulée au moyen du logiciel Saber. Les mesures ont donné : $C^* = 2325$ F et $r_{BF}^* = 51$ mΩ. L'identification conduit donc au modèle suivant : $r_3 = 8,7$ mΩ, et $C_3 = 2271$ F.

3.2.3.4 : Modèle électrique final

On utilise l'essai de décharge à courant constant ayant servi à l'identification du modèle série-

parallèle à deux branches. A l'aide des mesures de C^* et r_{BF}^* , on détermine la cinquième branche comme suit :

$$C_4 = C^* - C_3 - C_2 - C_1 - C_{DL} \quad (3.27),$$

et :

$$r_4 = \left(\frac{C^*}{C_4} \right)^2 \cdot (r_{BF}^* - r_{HF} - r_1 - r_2 - r_3) \quad (3.28).$$

Les mesures ont donné : $C^* = 26115 \text{ F}$ et $r_{BF}^* = 72,6 \text{ m}\Omega$. Ce qui donne $C_4 = 23790 \text{ F}$ et $r_4 = 25 \text{ m}\Omega$. Le modèle électrique final est rappelé figure 3.19, et nous présentons figure 3.20 une comparaison entre la réponse expérimentale de l'élément à un échelon de courant de décharge d'amplitude 3,4 A, réponse ayant servi à la détermination des paramètres du modèle, et la réponse simulée au moyen du logiciel Saber.

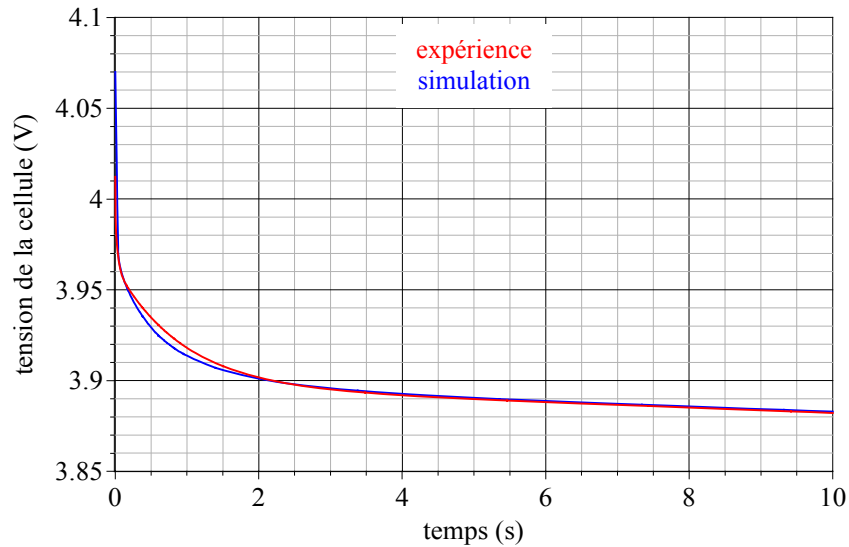


Figure 3.18 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de décharge de 3,4 A

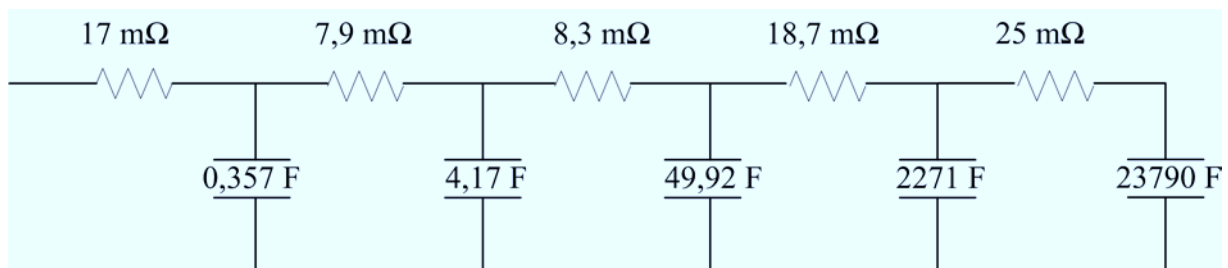


Figure 3.19 : Modèle série-parallèle multibranches

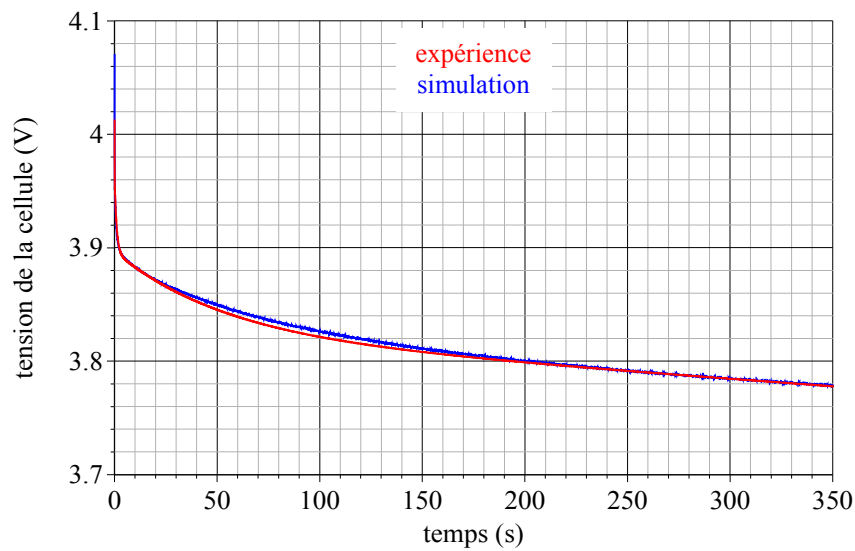


Figure 3.20 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 à un échelon de courant de décharge de 3,4 A

3.2.4 : Modélisation énergétique distribuée

Les modèles décrits dans la section précédente rendent compte du comportement électrique de l'élément sur quelques centaines de secondes. Cependant, nous l'avons vu en introduction du présent chapitre, leur capacité totale reste inférieure à la capacité de stockage de l'élément. Pour illustration, nous présentons figure 3.21 une comparaison entre expérience et simulation, comparaison relative à six heures de relaxation faisant suite à 360 secondes de décharge à 3,4 A. Nous avons utilisé pour la simulation le modèle à deux branches identifié en section 3.2.1. On peut observer un écart de 4 mV sur la tension d'élément après six heures de relaxation.

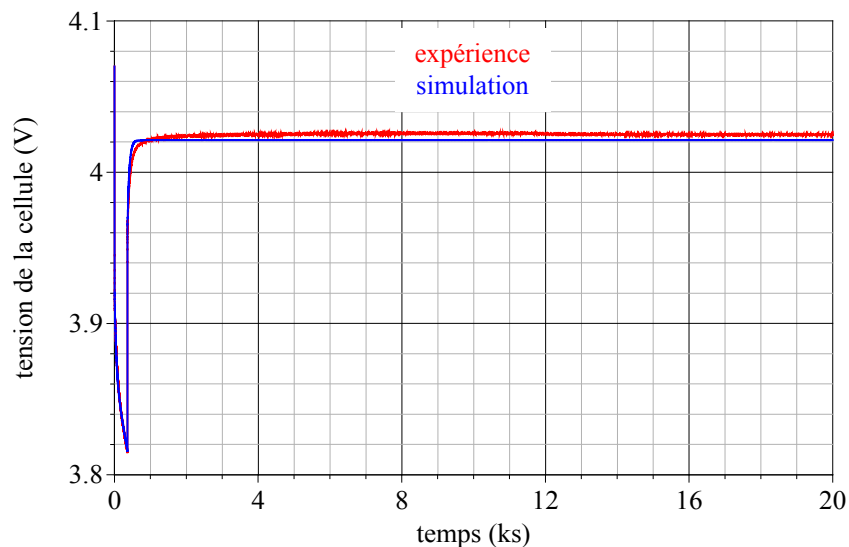


Figure 3.21 : Relaxations expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 après 360 secondes de décharge à 3,4 A

Pour compenser cette erreur, il suffit d'ajouter une branche capacitive lente au modèle capacitif distribué. Prenons le cas du modèle série-parallèle à deux branches (cf. figure 3.8). On lui adjoint une troisième branche r_3 - C_3 en parallèle sur la capacité C_2 . Pour identifier cette branche, on utilise une courbe expérimentale de relaxation, faisant suite à un essai de décharge à courant constant. Si l'on note τ_R la durée de relaxation et C_S la capacité de stockage associée (calculée au moyen de la différence entre la tension mesurée avant la décharge et la tension mesurée après la durée), on détermine C_3 par :

$$C_3 = C_S - C_2 - C_1 - C_{DL} \quad (3.29),$$

et r_3 par :

$$r_3 = \frac{\tau_R}{5} \cdot \frac{C_S}{(C_S - C_3) \cdot C_3} \quad (3.30).$$

Nous présentons en figures 3.22 et 3.23 une comparaison entre expérience et simulation, comparaison relative à six heures de relaxation faisant suite à 360 secondes de décharge à 3,4 A. La tension avant décharge est 4,07 V, et la tension à six heures de relaxation 4,0249 V. Soit donc une capacité de stockage C_S de 27140 F, ce qui conduit, d'après l'étude menée en section 3.2.1, à $C_3 = 2140$ F. Avec une durée de relaxation τ_R de 20 ks, on obtient $r_3 = 2,03 \Omega$. Nous récapitulons ci-dessous les paramètres du modèle :

$$r_{HF} = 17 \text{ m}\Omega,$$

$$C_{DL} = 0,5 \text{ F},$$

$$r_1 = 27 \text{ m}\Omega,$$

$$C_1 = 2777 \text{ F},$$

$$r_2 = 20,3 \text{ m}\Omega,$$

$$C_2 = 22222 \text{ F},$$

$$r_3 = 2,03 \Omega,$$

$$C_3 = 2140 \text{ F}.$$

Le modèle devient très précis à partir du millier de secondes. En revanche, dans les premières centaines de secondes de la relaxation, l'écart demeure important, ce qui est relativement surprenant. En cause, a priori une dissymétrie entre la réponse à un échelon positif et la réponse à un échelon négatif, peut-être liée à la non-linéarité des résistances.

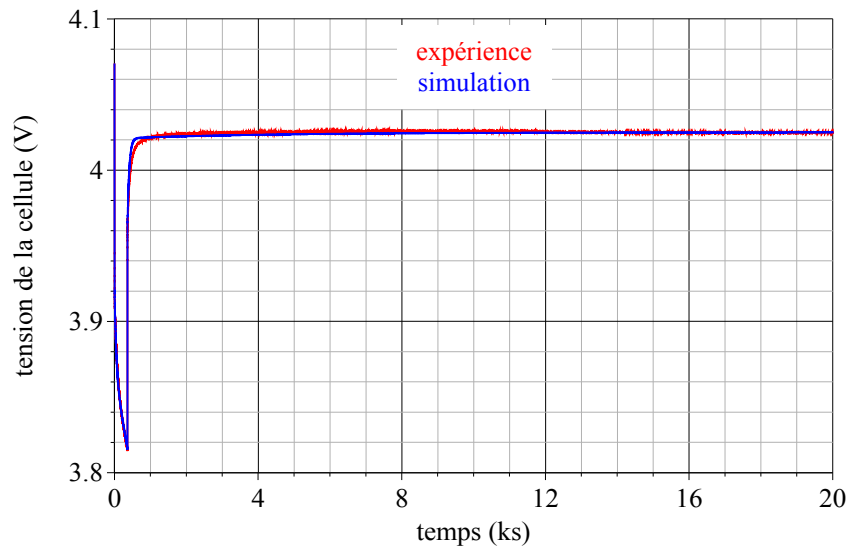


Figure 3.22 : Relaxations expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 après 360 secondes de décharge à 3,4 A

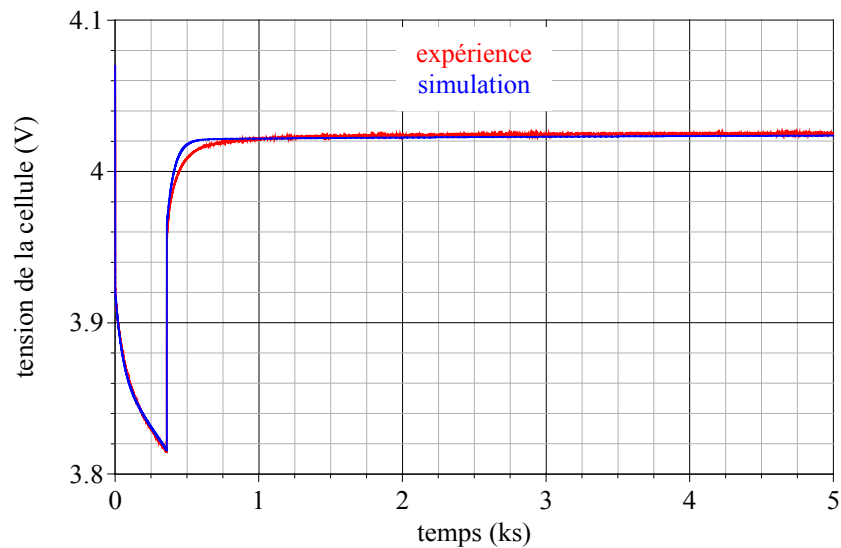


Figure 3.23 : Relaxations expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion MP 176065 après 360 secondes de décharge à 3,4 A

3.2.5 : Modèles source de tension

On peut remplacer, au moins sur l'intervalle de profondeur de décharge considéré, le modèle capacitif par un modèle source de tension, tel que celui présenté figure 3.24. La procédure de remplacement est relativement simple. Soit :

- ocv la tension en circuit ouvert de l'élément,
- Q_{MAX} l'état de pleine charge de l'élément,
- C_S la capacité de stockage de l'élément sur l'intervalle de profondeur de décharge considéré,

- soc l'état de charge de l'élément,
- n le nombre de capacités autres que C_{DL} que compte le modèle capacitif,
- Q_{MAXi} l'état de pleine charge de l'élément de stockage i.

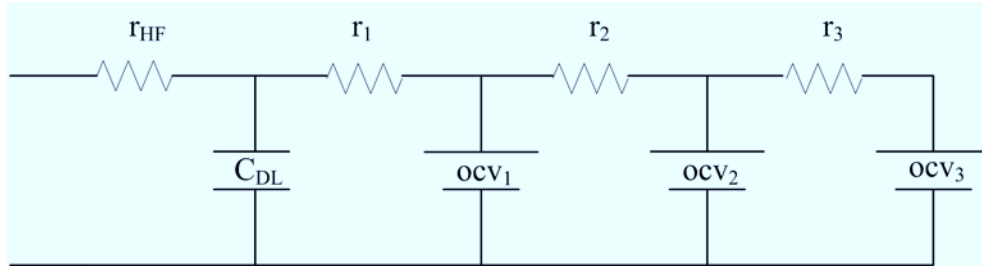


Figure 3.24 : Modèle série-parallèle à deux branches et une branche lente

On définit le modèle source de tension par les deux relations suivantes :

$$ocv_i(soc_i) = ocv(soc) \quad (3.31),$$

et :

$$Q_{MAXi} = \frac{C_i}{C_S} \cdot Q_{MAX} \quad (3.32).$$

La première de ces relations signifie que les éléments de stockage ont la même caractéristique à vide que l'élément lui-même, et la seconde que les états de pleine charge des éléments de stockage sont proportionnels à l'état de pleine charge de l'élément lui-même. Cette représentation n'est pas tout à fait équivalente au modèle capacitif, dans la mesure où les éléments de stockage peuvent individuellement sortir de l'intervalle de profondeur de décharge considéré, et donc évoluer avec des capacités associées différentes de celles que les éléments de stockage sont censés remplacer.

A titre d'illustration, la figure 3.25 présente l'état de charge des éléments de stockage ocv_1 , ocv_2 et ocv_3 du modèle schématisé figure 3.24, pour une décharge de 3,4 A. L'état de charge global est initialement 85 %, il tombe à 80 % après 360 secondes à 3,4 A et six heures de relaxation. L'intervalle de profondeur de décharge considéré est donc de [15 %, 20 %], intervalle à l'intérieur duquel les éléments de stockage ocv_1 et ocv_2 ne restent pas durant la décharge. En outre, l'élément de stockage ocv_1 , dont la caractéristique est analogue à celle présentée figure 3.3, et qui est donc linéairement défini par intervalle de largeur 5 %, parcourt quatre intervalles de profondeur de décharge, auxquels on peut associer quatre capacités différentes. Le résultat n'en demeure pas

moins une tension d'élément vraiment très peu différente de celle donnée par le modèle capacitif, comme en témoigne la figure 3.26 qui présente l'écart relatif entre les deux modèles. L'écart absolu maximum est de 5 mV.

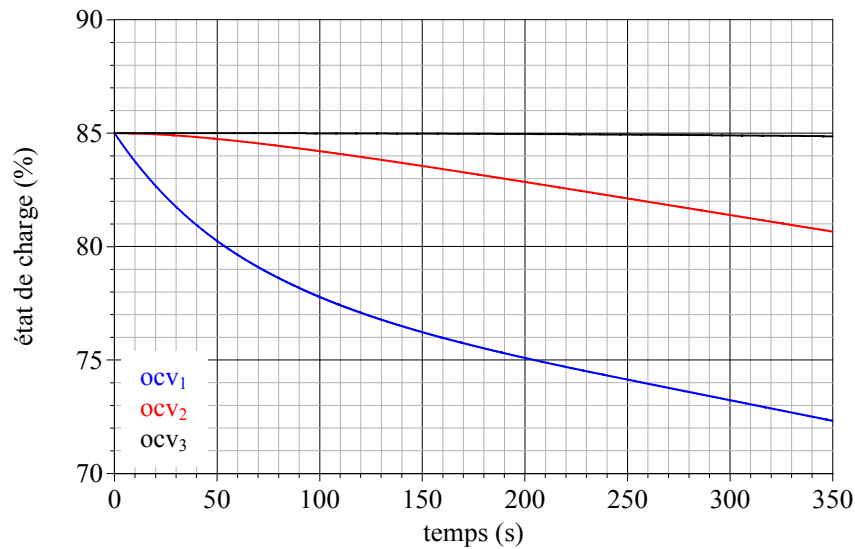


Figure 3.25 : Etat de charge des éléments de stockage du modèle figure 3.24 lors d'une décharge à 3,4 A

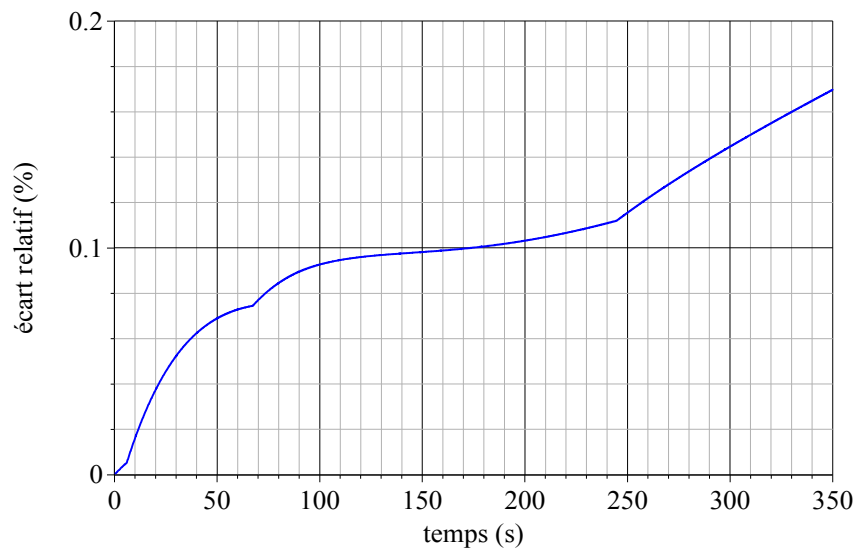


Figure 3.26 : Ecart relatif entre le modèle source de tension de la figure 3.24 et le modèle capacitif associé lors d'une décharge à 3,4 A

D'autre part, si les capacités du modèle sont de nature électrochimique, on peut supposer que C^* (i.e. la capacité associée au comportement linéaire de la tension lors des précédentes sollicitations de type échelon) varie en fonction de l'état de charge de façon analogue à la capacité de stockage C_s (i.e. la capacité associée à la variation de la tension à vide) de l'élément (cf. figure 3.5). C'est ce que l'on souhaite vérifier ici. Pour ce faire, nous avons procédé à une série de tests dont le protocole est le suivant :

- 1- mesure de la tension de circuit ouvert,
- 2- décharge à 3,4 A sur 360 secondes, supposée correspondre à une diminution de l'état de charge de 5%, et acquisition du courant de décharge et de la tension au cours de cette décharge,
- 3- relaxation de six heures,
- 4- mesure de la tension de circuit ouvert.

Des oscillogrammes de décharge, on extrait les capacités C^* associées à l'évolution linéaire de ces réponses. Les mesures de tension en circuit ouvert permettent quant à elles de déterminer les différentes valeurs de la capacité de stockage en fonction de l'intervalle de DOD. La figure 3.27 ci-dessous présente les résultats de cette campagne, à savoir l'évolution du rapport C^*/C_s en fonction de la profondeur de décharge. Une remarque s'impose, cette courbe est relativement éloignée de la constante.

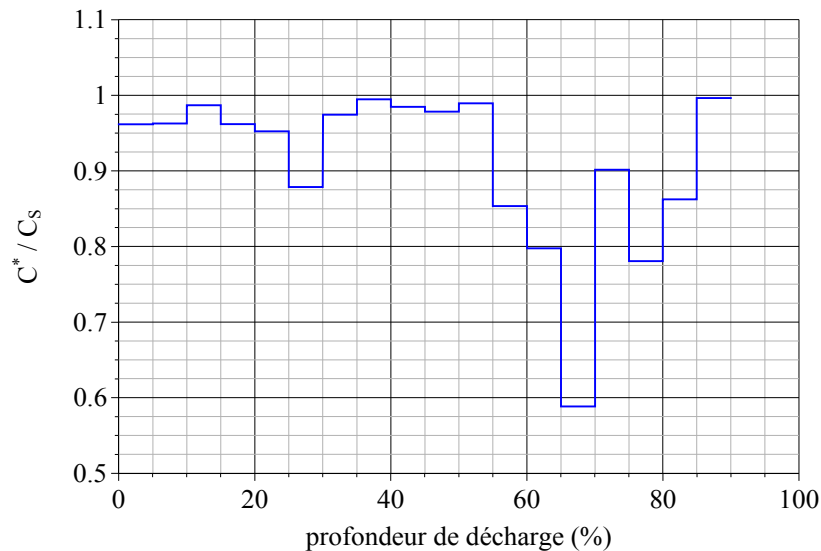


Figure 3.27 : Evolution du rapport C^*/C_s

3.2.6 : Conclusion

La modélisation énergétique distribuée consiste donc à représenter un élément électrochimique par le biais de plusieurs branches RC mise en série, chaque branche étant caractérisée sur une fenêtre d'observation qui lui est propre. Nous nous sommes limités à un seul intervalle d'état de charge, mais le procédé est généralisable au prix d'une certaine patience, compte tenu du principe d'extraction des paramètres quelque peu long. En particulier, une branche lente est nécessaire pour rendre le modèle valable d'un point de vue énergétique, c'est-à-dire cohérent vis-à-vis de la tension de circuit ouvert après la période de relaxation. Hormis celle de couche double, toutes les capacités peuvent être remplacées par une source de tension, aboutissant comme nous l'avons vu à un modèle

source de tension. Pour cette version, c'est la prise en compte de l'état de charge qui devient délicate puisque toutes les sources de tension n'évoluent pas à l'identique a priori. Afin de s'affranchir des problèmes précédents, nous proposons dans la prochaine section une nouvelle approche basée sur l'emploi d'une ligne de transmission capacitive.

3.3 : Modèle distribué intégrant une ligne de transmission capacitive

Dans ce qui suit, nous montrerons en premier lieu qu'un phénomène de diffusion, tel que celui intervenant en partie dans les équations régissant la cinétique électrochimique (section 2.1.3), peut être électriquement représenté par une ligne de transmission capacitive. Nous verrons qu'à ce titre, les lois d'évolution des concentrations en espèces électro-actives à l'interface électrode-électrolyte (équations (2.35) et (2.36)), ainsi que les impédances de diffusion de Nernst (impédances électriques "petits signaux" associées à ces concentrations), sont modélisables par une telle ligne court-circuitée à son extrémité.

Puis nous montrerons par l'expérience que l'effet de ligne associé à l'insertion des ions lithium dans l'électrode positive peut être décrit par une impédance de diffusion. Ceci se justifie physiquement par le fait que le processus d'homogénéisation s'opère essentiellement dans cette électrode par circulation d'un courant électrique. Finalement nous envisagerons un modèle énergétique susceptible de reproduire la réponse expérimentale de la figure 3.1, et donc de décrire l'effet de ligne associé à la distribution de l'énergie dans l'épaisseur des électrodes dans les temps courts (inférieurs à la dizaine de secondes) et moyens (quelques centaines de secondes). Ce modèle sera affiné dans les temps très courts par l'emploi d'une impédance de concentration, et dans les temps très longs par le recours à une branche RC lente.

3.3.1 : Représentation électrique d'un phénomène de diffusion

Les phénomènes de diffusion sont classiquement régis par une loi associant une grandeur vectorielle intensive de type flux au gradient spatial d'une grandeur extensive. Dans le cas de la diffusion thermique par exemple, la densité de flux de chaleur $\vec{\varphi}$ et la température T sont liées par la loi de Fourier, à savoir :

$$\vec{\varphi} = -k \cdot \text{grad}(T) \quad (3.33),$$

k étant la conductivité thermique du milieu considéré. Dans le cas de la diffusion de matière, ce sont le flux de transport $\vec{J}$ et la concentration C qui sont liés par une équation du même type, dite de Fick :

$$\vec{J} = -D \cdot \text{grad}(C) \quad (3.34),$$

D étant la constante de diffusion de l'espèce considérée dans le milieu considéré. A noter que dans ce contexte, la loi d'Ohm elle-même peut être associée à un phénomène de diffusion.

En régime instationnaire, un bilan effectué sur la grandeur extensive (éventuellement à un coefficient de proportionnalité près) permet sous certaines conditions (pas de création locale) d'exprimer la variation temporelle de cette grandeur en fonction de la seule divergence de la grandeur intensive. Ainsi l'équation de la conduction thermique dans un milieu sans source interne s'écrit-elle :

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div}(\vec{\phi}) \quad (3.35),$$

t étant le temps, ρ la masse volumique du milieu et C_p sa chaleur massique. Celle de la diffusion pure (sans convection) de matière s'établit comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(\vec{J}) \quad (3.36).$$

Dans le cas particulier d'une diffusion à coefficients constants, la divergence du flux caractéristique est proportionnelle au laplacien de la grandeur extensive. Si l'on suppose de plus que la diffusion est unidirectionnelle, l'équation différentielle régissant le régime instationnaire exprime alors la variation temporelle de la grandeur extensive en fonction de sa dérivée seconde spatiale. Par exemple, la diffusion thermique est décrite, en coordonnées cartésiennes et en notant x la direction de diffusion de la chaleur, par le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \cdot \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \\ \phi(x, t) = -k \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \end{cases} \quad (3.37).$$

Autre exemple déjà traité, la diffusion de matière est régie par le système (2.28), rappelé ci-après :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \\ J(x,t) = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \end{cases} \quad (3.38),$$

Nous allons le voir, ce type de systèmes différentiels est à rapprocher des équations dites des télégraphistes, associées au comportement électrique des lignes de transmission non inductives. De sorte que par simple analogie électrique, on peut traiter numériquement les phénomènes de diffusion unidirectionnelle à l'aide d'un logiciel de simulation des circuits électriques.

3.3.1.1 : Mise en équation de la ligne de transmission capacitive

Considérons donc, comme schématisé figure 3.28, une ligne de transmission linéaire capacitive, caractérisée par une résistance linéique r constante, une capacité linéique c constante, et une longueur e . On notera R la résistance totale de ligne ($R = r \cdot e$), C la capacité totale de ligne ($C = c \cdot e$), et τ la constante de temps de la ligne ($\tau = R \cdot C$).

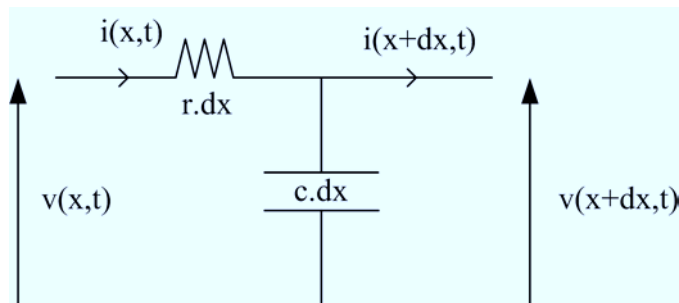


Figure 3.28 : Modèle mathématique d'une ligne de transmission

Le système d'équations aux dérivées partielles régissant l'évolution de la tension et du courant le long d'une telle ligne s'établit aisément comme suit :

$$\begin{cases} \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = -r \cdot i(x,t) \\ \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -c \cdot \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \end{cases} \quad (3.39).$$

En dérivant la première de ces équations par rapport à la variable d'espace, on peut réécrire ce

système de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{rc} \cdot \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} \\ i(x,t) = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} \end{cases} \quad (3.40),$$

où l'on reconnaît évidemment le type de systèmes différentiels régissant les phénomènes de diffusion, tels ceux donnés en (3.37) et (3.38).

Nous exposons dans ce qui suit une des méthodes de résolution de ce type de systèmes différentiels, méthode basée sur la théorie des quadripôles, et initialement développée par les thermiciens pour résoudre les problèmes de diffusion de chaleur dans les milieux multicouches. Le lecteur intéressé par de plus amples détails pourra s'orienter vers les publications [58] et [59], ou l'ouvrage [60].

3.3.1.2 : Représentation quadripolaire et matrice caractéristique

On supposera que le profil initial de tension est uniforme le long de la ligne. L'objectif de la représentation quadripolaire de la ligne (cf. figure 3.29) est d'exprimer, dans l'espace de Laplace, les grandeurs d'entrée en fonction des grandeurs de sortie sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \bar{v}(0,s) \\ \bar{i}(0,s) \end{pmatrix} = [A(s)] \cdot \begin{pmatrix} \bar{v}(e,s) \\ \bar{i}(e,s) \end{pmatrix} \quad (3.41),$$

où $\bar{v}(x,s)$ et $\bar{i}(x,s)$ sont les transformées de Laplace de la tension (ou écart de tension, si le profil initial est non nul) de ligne et du courant de ligne respectivement, et où A désigne la matrice de transfert de la ligne, ou matrice caractéristique selon la terminologie thermicienne.

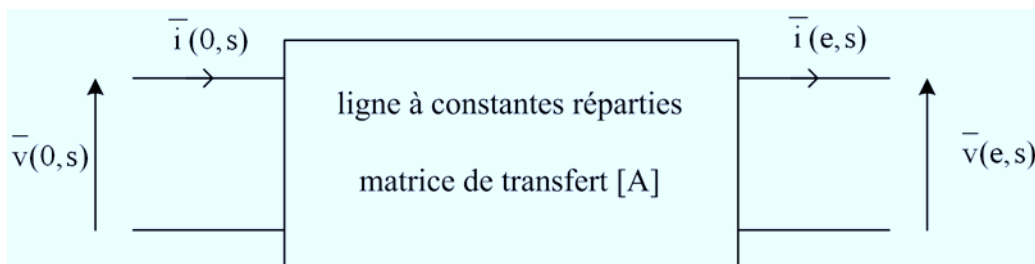


Figure 3.29 : Représentation quadripolaire de la ligne à constantes réparties

La forme de $[A]$ s'établit en écrivant les équations de la ligne dans l'espace de Laplace, ce qui donne :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \bar{v}(x,s)}{\partial x^2} = \frac{\tau \cdot s}{e^2} \cdot \bar{v}(x,s) \\ \bar{i}(x,s) = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \bar{v}(x,s)}{\partial x} \end{cases} \quad (3.42),$$

système classique s'intégrant aisément comme suit :

$$\begin{cases} \bar{v}(x,s) = B \cdot \exp(-mx) + B' \exp(mx) \\ \bar{i}(x,s) = \frac{m}{r} \cdot (B \cdot \exp(-mx) - B' \exp(mx)) \end{cases} \quad (3.43),$$

avec :

$$m = \frac{\sqrt{\tau \cdot s}}{e} \quad (3.44).$$

On établit dès lors l'expression de la matrice de transfert en exprimant les constantes d'intégration B et B' en fonction du courant et de la tension en $x = e$. Le résultat s'écrit :

$$[A(s)] = \begin{bmatrix} \text{ch}(me) & \frac{r}{m} \cdot \text{sh}(me) \\ \frac{m}{r} \cdot \text{sh}(me) & \text{ch}(me) \end{bmatrix} \quad (3.45).$$

ou encore :

$$[A(s)] = \begin{bmatrix} \text{ch}(\sqrt{\tau s}) & R \cdot \frac{\text{sh}(\sqrt{\tau s})}{\sqrt{\tau s}} \\ \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\tau s} \cdot \text{sh}(\sqrt{\tau s}) & \text{ch}(\sqrt{\tau s}) \end{bmatrix} \quad (3.46),$$

forme que nous préférons car elle fait appel aux caractéristiques significatives de la ligne, à savoir sa résistance totale et sa constante de temps. On retrouve bien sûr l'expression établie au second

chapitre, lors de la détermination des concentrations en espèces oxydantes et réductrices à l'interface électrode-électrolyte (cf. équation (2.31)).

3.3.1.3 : Fonction de transfert et impédance indicielle de la ligne court-circuitée

Au modèle de diffusion de Nernst est associée une condition de Dirichlet sur les concentrations en espèces électro-actives à une abscisse donnée. Cette condition aux limites est électriquement équivalente à un court-circuit en bout de ligne. La fonction de transfert, ou impédance impulsionnelle, de la ligne s'écrit alors dans l'espace de Laplace :

$$\bar{Z}_{\text{imp}}(s) = R \cdot \frac{\text{th}(\sqrt{\tau s})}{\sqrt{\tau s}} \quad (3.47).$$

On retrouve ainsi la fonction de transfert associée au modèle de diffusion de Nernst, établie au second chapitre (équation (2.32)), dans la mesure où l'analogie électrique conduit à prendre $r = 1/D$ et $\tau = e^2/D$. On montre également que les surtensions de concentration, qui résultent de ce modèle de diffusion, se modélisent en "petits signaux" par des impédances électriques de la forme (3.47).

L'impédance indicielle de la ligne court-circuitée s'obtient analytiquement par transformation inverse de $\bar{Z}_{\text{imp}}(s)/s$, après développement en série de la tangente hyperbolique. Le calcul conduit à :

$$Z_{\text{ind}}(t) = R \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau}} \cdot \left[\frac{2}{\pi} + 4 \cdot \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n \cdot \text{ierfc} \left(-n \cdot \sqrt{\frac{\tau}{t}} \right) \right] \quad (3.48).$$

On trouvera figure 2.8 une représentation normalisée de cette impédance indicielle (tracé de Z_{ind}/R en fonction de t/τ). On y trouvera également, et c'est plus là notre propos, une comparaison de cette impédance avec celles associées à des lignes RC discrétisées. Cette comparaison montre clairement qu'une discrétisation de la ligne en 10 cellules identiques suffit déjà à reproduire très correctement la réponse exacte. Nous userons pour notre part d'une discrétisation en 50 cellules identiques, pour laquelle l'erreur commise est voisine de 0. On peut donc modéliser de façon quasi-exacte une ligne de transmission par simple usage d'éléments du premier ordre. Avantage de taille de cette procédure, par rapport à la formulation exacte, ceci se fait sans difficulté aucune dans les logiciels standards de simulation, tels que Matlab-Simulink ou Saber.

3.3.2 : Modélisation de la porosité d'électrode par une impédance de diffusion

L'objet de cette section est de montrer que l'effet de ligne observé en figure 3.1, effet lié à l'insertion des ions lithium dans l'électrode positive, peut être décrit par une impédance de diffusion. Le modèle proposé [61] et schématisé figure 3.30 est constitué :

- d'une résistance série r_{HF} pour les chutes de tension de nature ohmique dans les électrodes et l'électrolyte,
- d'une capacité de couche double C_{DL} ,
- d'une résistance de transfert r_t (que l'on remplacera à terme par une impédance faradique incluant la diffusion de Nernst),
- d'une capacité C^* représentant le stockage d'énergie électrochimique,
- d'une impédance de diffusion Z_p décrivant la porosité de l'électrode.

Cette impédance est paramétrée par une résistance de porosité r_p et une constante de temps de porosité τ_p , selon une loi de type (3.47) :

$$Z_p(s) = r_p \cdot \frac{\text{th}(\sqrt{\tau_p \cdot s})}{\sqrt{\tau_p \cdot s}} \quad (3.49).$$

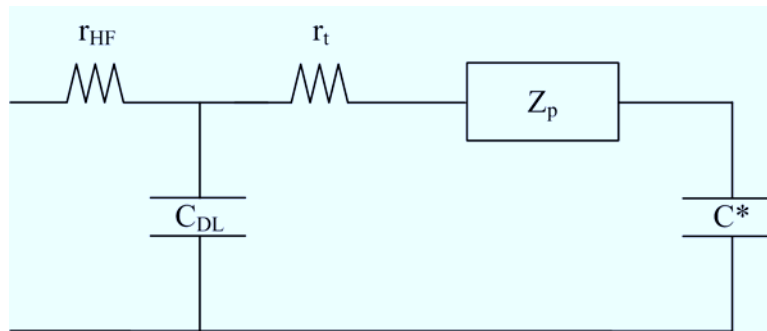


Figure 3.30 : Modèle énergétique avec impédance de porosité d'électrode

La résistance série r_{HF} et la capacité de couche double C_{DL} sont identifiées par spectroscopie d'impédance à "haute fréquence" (réponse harmonique approximativement au-dessus de 10 Hz). L'identification des autres paramètres s'appuie sur la réponse en tension de l'élément à un échelon de courant, comme celle présentée figure 3.1. L'expérience est réalisée dans une enceinte régulée en température. La durée de la décharge est choisie telle qu'elle corresponde à 5 % de SOC (1224 C pour un élément de capacité 6,8 Ah).

De la chute initiale de tension de tension, on déduit la résistance de transfert r_t . Le comportement capacitif durant les temps longs permet de déterminer la capacité de stockage C^* , la résistance globale $r_{HF} + r_t + r_p$, et donc la résistance de porosité r_p . La détermination de la constante de temps

de l'impédance de porosité, quant à elle, est moins directe. Une comparaison entre la réponse expérimentale et la réponse simulée avec le modèle permet d'en avoir un premier ordre de grandeur. Sa valeur est ensuite affinée par application d'un classique algorithme des moindres carrés.

La figure 3.31 présente la comparaison entre les réponses expérimentale et simulée à un échelon de courant en décharge, essai réalisé sur un élément de 6,8 Ah à une température régulée à 20 °C. Le courant initial est nul, et l'échelon est de 3,4 A. On peut observer une excellente corrélation entre les deux courbes, hormis pour les temps inférieurs à quelques secondes pour lesquels une impédance faradique, incluant la diffusion de Nernst, serait nécessaire en lieu et place de la présente résistance de transfert r_t .

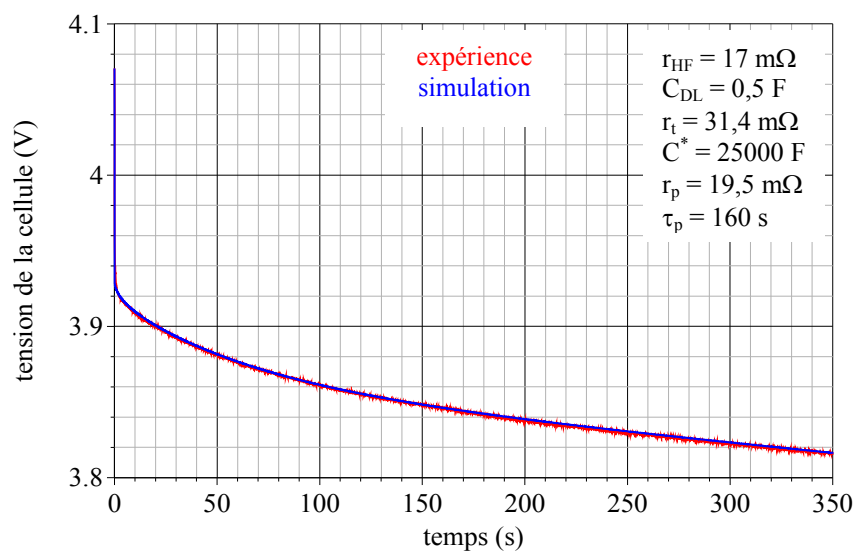


Figure 3.31 : Réponses en tension expérimentale et simulée et d'un élément lithium-ion de 6,8 Ah à un échelon de courant de $C/2$ (i.e. 3,4 A) à 20 °C

Les figures 3.32 et 3.33 présentent le même type de comparaison, mais pour un échelon de courant de 1,36 A (i.e. $C/5$), la tension initiale étant toujours de 4,068 V. Dans le cas de la figure 3.32, la fenêtre d'observation considérée pour l'identification est [0 s , 350 s], c'est-à-dire la même que pour la figure 3.31. Une nouvelle fois, la concordance entre les deux profils est très correcte. Si on compare maintenant les paramètres obtenus à 3,4 A à ceux obtenus à 1,36 A, on peut signaler une ligne de transmission relativement similaire. En revanche la capacité de stockage C^* diffère notablement (plus de 16 %). Ce constat est dû au fait que le procédé d'homogénéisation se produisant à l'électrode positive est d'origine électrochimique (circulation d'un courant induit par un gradient de potentiel au sein de l'électrode). En d'autres termes, l'effet de ligne associé à la porosité de l'électrode positive est non-linéaire. En particulier cet effet dépend du courant. Cette non-linéarité peut être envisagée, pour une fenêtre d'observation donnée, comme une capacité de stockage d'énergie C^* qui augmente avec le courant.

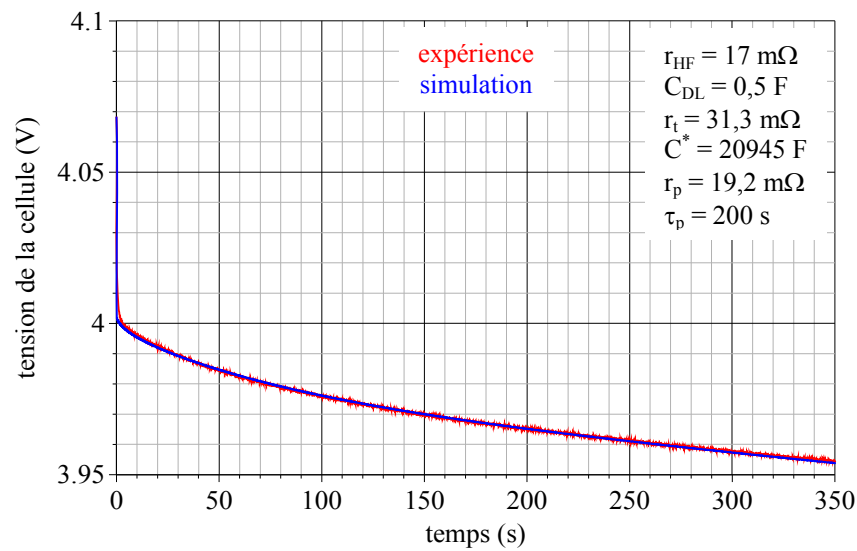


Figure 3.32 : Réponses en tension expérimentale et simulée et d'un élément lithium-ion de 6,8 Ah à un échelon de courant de $C/5$ (i.e. 1,36 A) à 20 °C

Cette non linéarité peut aussi se traduire, pour une capacité de stockage donnée C^* , par une ligne de transmission dépendante du courant. Résistance et constante de temps sont alors des fonctions décroissantes du courant. Ce mode de représentation nous semble être une façon plus naturelle de décrire l'effet de porosité, dans la mesure où la capacité électrochimique est fondamentalement liée à la quantité de matière active contenue dans l'électrode, laquelle quantité est évidemment indépendante du courant. La figure 3.33 illustre cette explication. Dans ce cas, l'identification des paramètres s'effectue sur une fenêtre d'observation plus large, elle couvre toute la durée de l'échelon (900 s). Par contre la capacité de stockage est choisie égale à celle obtenue à 3,4 A, à savoir 25000 F. Autrement dit, l'identification de C^* à $C/2$ sert de référence. Une nouvelle fois on peut observer une nette concordance entre expérience et simulation.

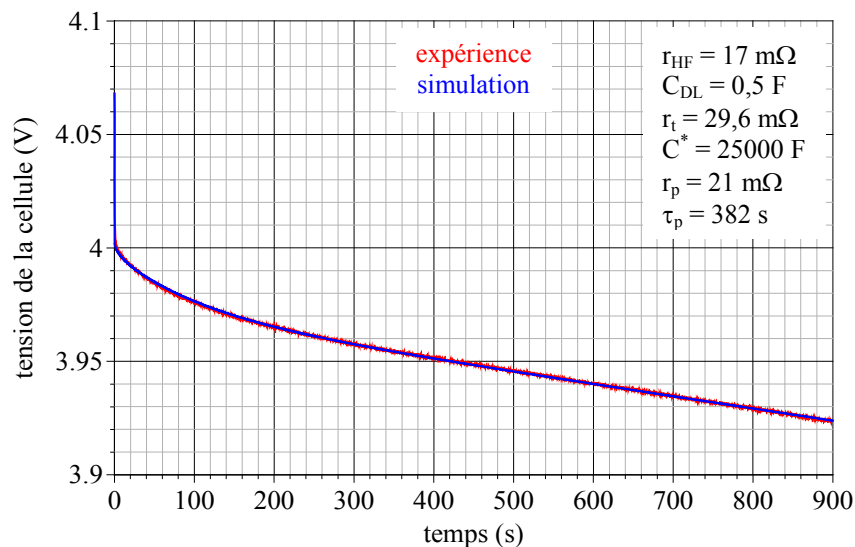


Figure 3.33 : Réponses en tension expérimentale et simulée et d'un élément lithium-ion de 6,8 Ah à un échelon de courant de $C/5$ (i.e. 1,36 A) à 20 °C

Nous venons donc de montrer que l'insertion des ions lithium dans la porosité de l'électrode positive pouvait être prise en compte, de façon très précise, par le biais d'une impédance de diffusion. Il reste à intégrer dans le modèle le phénomène de diffusion des ions dans l'électrolyte, ainsi que l'insertion des ions lithium dans la porosité de l'électrode négative.

3.3.3 : Modélisation de la diffusion des ions dans l'électrolyte [62]

La diffusion des ions dans l'électrolyte modifie la concentration à l'interface électrode-électrolyte. Elle donne lieu à une surtension, laquelle vient s'ajouter à celle associée au phénomène de transfert de charge. On utilise classiquement, pour décrire la cinétique électrochimique des électrodes, une impédance faradique Z_t composée d'une résistance de transfert r_t en série avec une impédance de concentration Z_c [63] :

$$Z_t(s) = r_t + Z_c(s) \quad (3.50).$$

Si l'on considère le modèle de diffusion unidimensionnelle de Nernst (diffusion 1D dans une couche d'épaisseur finie, avec une condition aux limites de Dirichlet), l'impédance de concentration Z_c s'écrit :

$$Z_c(s) = r_c \cdot \frac{\text{th}(\sqrt{\tau_c \cdot s})}{\sqrt{\tau_c \cdot s}} \quad (3.51),$$

avec r_c la résistance de concentration, et τ_c la constante de temps de diffusion. A noter que la résistance de transfert intervenant dans le schéma de la figure 3.30 est égale à la somme de r_t et r_c . Le modèle est alors schématisé comme suit.

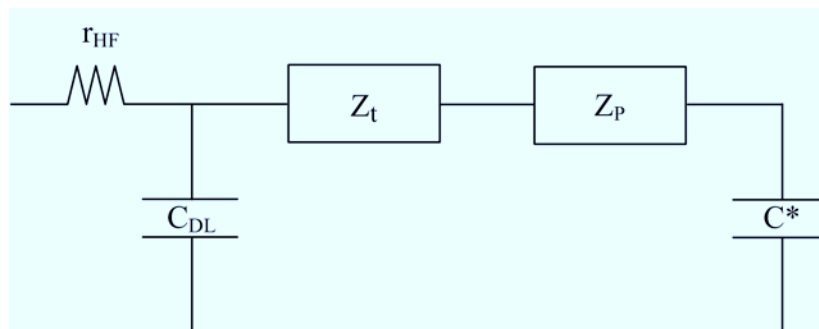


Figure 3.34 : Modèle énergétique avec impédance de porosité et impédance de transfert

Afin d'inclure ce phénomène au modèle, de nouveaux essais ont été réalisés, mais bien plus tard que ceux décrits dans la section précédente, et surtout avec un élément différent. Il est alors apparu une légère dispersion vis-à-vis des paramètres précédemment identifiés. Ce qui explique que la figure 3.35 ci-dessous fasse apparaître un jeu de paramètres de simulation différent de celui utilisé dans la section précédente. Laquelle figure présente une comparaison dans les temps courts entre les réponses expérimentale et simulée à un échelon de courant en décharge, essai réalisé sur un élément de 6,8 Ah à une température régulée à 20 °C. Le courant initial est nul, et l'échelon est de 3,4 A. On a utilisé, dans le cas de la figure 3.35a, le modèle de la figure 3.30 (transfert modélisé par une simple résistance r_t), et dans celui de la figure 3.35b le modèle de la figure 3.34 (transfert modélisé par une impédance Z_t).

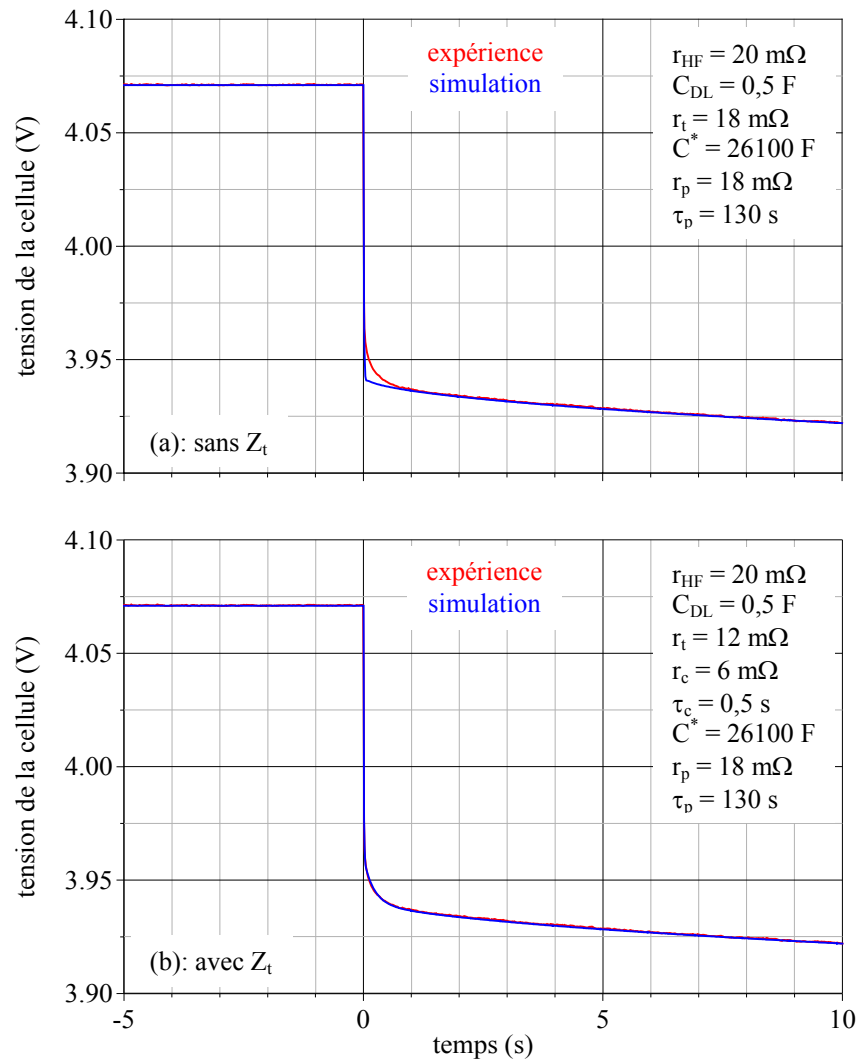


Figure 3.35 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion à un échelon de courant de 3,4 A (courant initial : 0 A, intervalle de SOC : [80 %, 85 %], température : 20 °C)

On peut constater, sur la figure 3.35b, une nette amélioration de la précision du modèle dans les temps courts (inférieurs à la seconde).

3.3.4 : Modélisation de la relaxation

Le processus d'homogénéisation dans l'électrode négative est principalement dû à la diffusion des ions Li^+ dans la structure poreuse de l'électrode, contrairement à l'électrode positive pour laquelle l'homogénéisation s'opère principalement par circulation d'un courant électrique. En conséquence, les constantes de temps sont bien plus longues et donnent lieu à une phase de relaxation en circuit ouvert. Ce phénomène peut être pris en compte en ajoutant une branche RC lente, comme schématisé figure 3.36.

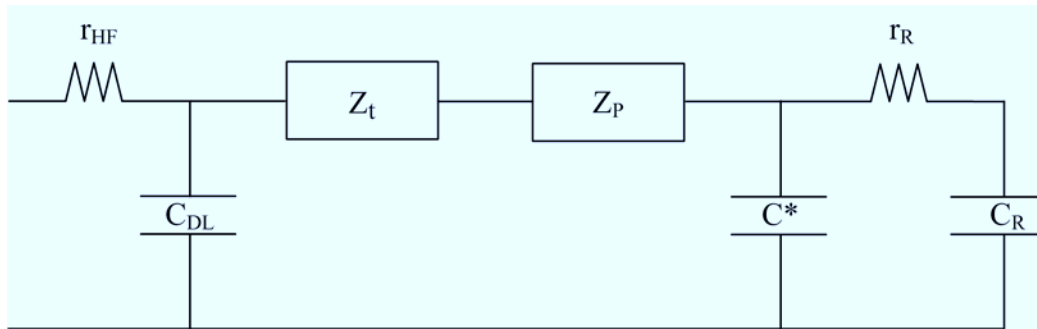


Figure 3.36 : Modèle énergétique avec impédance de porosité, impédance de transfert et branche de relaxation

La capacité de cette branche est identifiée par le biais de la caractéristique à vide de l'élément. Par exemple, pour l'élément considéré lors des essais, la tension en circuit ouvert vaut 4,071 V à 85 % de SOC, et 4,025 V à 80 %. Soit une capacité totale sur cet intervalle de 26608 F. C^* ayant été identifiée à 26100 F, la capacité de relaxation C_R vaut donc 508 F. Quant à la résistance de relaxation r_R , elle est simplement identifiée au moyen du temps de réponse τ_R obtenu expérimentalement sur la phase de relaxation, selon une loi de type (3.30) qui ici s'écrit :

$$r_R = \frac{\tau_R}{5} \cdot \frac{C^* + C_R}{C^* \cdot C_R} \quad (3.52).$$

Nous présentons figure 3.37 une comparaison entre les réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion de 6,8 Ah à un échelon de courant de décharge de 3,4 A sur 360 s, suivi d'une période de repos de 5 heures. L'essai a été réalisé à 20 °C, avec des valeurs initiales de courant et de SOC de 0 A et 85 % respectivement. La résistance de relaxation a été évaluée à 2 Ω . Point important à souligner, les paramètres du modèle durant la phase de repos devraient être ceux associés à 0 A. Ils sont toutefois difficiles à identifier à un tel niveau de courant, de sorte que la relaxation a été simulée avec les mêmes valeurs de paramètres que la décharge (cf. figure 3.35), à l'exception de la constante de temps de porosité. C'est de fait le seul paramètre de la branche

principale à avoir une influence sur la phase de relaxation. Nous l'avons évalué (350 s) de façon à minimiser l'erreur (7 mV) durant ladite phase.

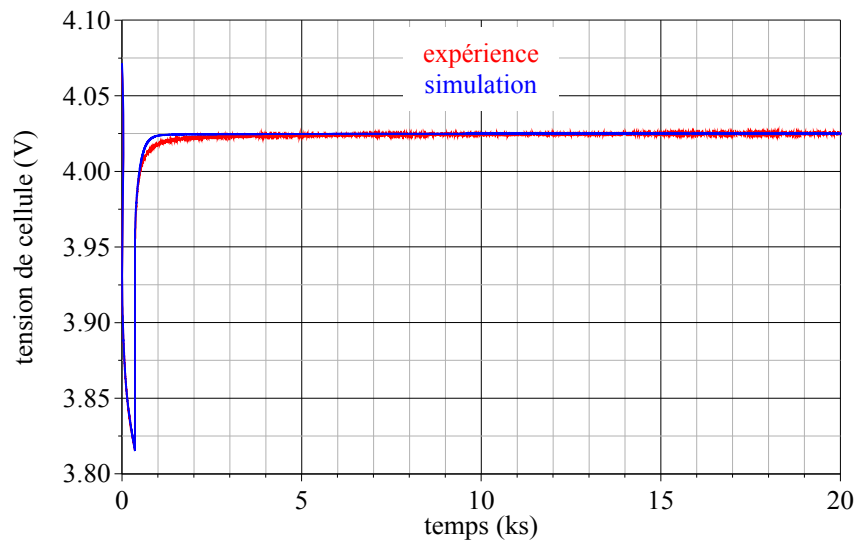


Figure 3.37 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion à un échelon de courant de 3,4 A sur 360 s suivi d'une phase de relaxation (courant initial : 0 A, intervalle de SOC : [80 % , 85 %], température : 20 °C)

3.3.5 : Validations expérimentales et limites

Nous avons caractérisé un élément lithium-ion de 6,8 Ah à 20 °C, sur trois intervalles de SOC successifs (à savoir [75 % , 80 %], [80 % , 85 %] et [85 % , 90 %]), et pour trois niveaux de courant différents ($C/10$, $C/5$ et $C/2$). Les paramètres ainsi identifiés sont stockés dans des tables 2D (cas de C^* , r_R , C_R) ou 3D (cas de r_t , r_c , τ_c , r_p , τ_p), dont les sorties définissent, par interpolation linéaire, les paramètres du modèle global. Nous présentons figure 3.38 une comparaison entre réponses expérimentale et simulée de cet élément à un profil de courant de décharge. L'essai a été réalisé à une température de 20 °C, sur l'intervalle de SOC [80 % , 85 %]. L'écart absolu entre les deux courbes n'excède pas 7 mV.

Tous les essais de validation que nous avons effectués ont montré l'aptitude de notre modèle à décrire de façon précise le comportement électrique des accumulateurs lithium-ion testés. Il a cependant fallu, au cours de cette longue étude expérimentale, faire évoluer sensiblement les valeurs des paramètres. Cette évolution est à mettre sur le compte de la maturation de l'élément neuf utilisé au cours de la campagne d'essais réalisée sur une période de plusieurs semaines. Nous illustrons ce propos figure 3.39, laquelle présente une comparaison entre réponses expérimentale et simulée à un profil de courant. L'essai a été réalisé à 20 °C, sur l'intervalle de SOC [80 % , 85 %].

La simulation de la figure 3.39b a été obtenue avec les paramètres initiaux, et celle de la figure 3.39c avec des paramètres modifiés (jusqu'à 20% de différence à faible courant).

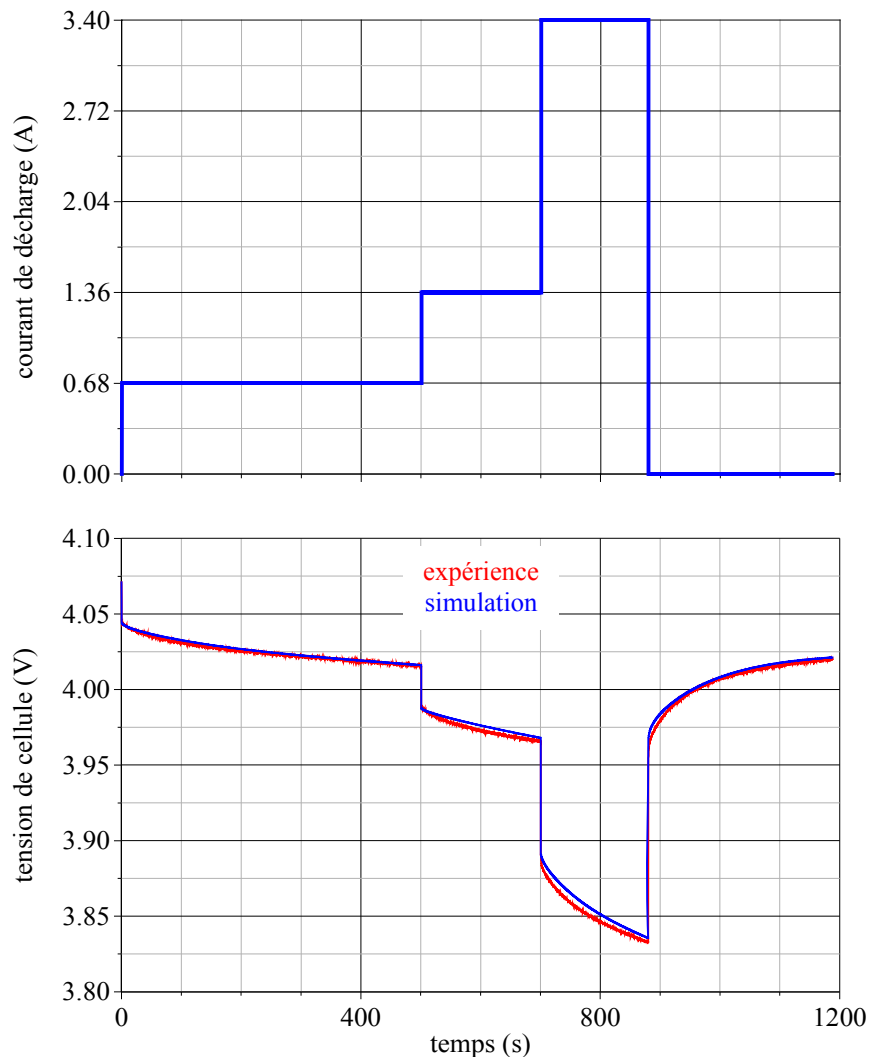


Figure 3.38 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion à un profil de courant de décharge (intervalle de SOC : [80 % , 85 %], température : 20 °C)

3.4 : Conclusion

Le comportement des batteries lithium-ion est marqué par des effets de ligne dus à la porosité des électrodes. La première approche a consisté à distribuer l'énergie sur différentes branches de type RC. Cette topologie rend bien l'énergie progressivement accessible. L'originalité de la méthode proposée, par rapport aux modèles électriques équivalents disponibles dans la littérature, réside dans l'extraction des paramètres, extraction réalisée sur différentes fenêtres d'observation. Néanmoins, cette structure fait apparaître plusieurs capacités qu'il est difficile de rattacher à l'état de charge global de l'élément compte tenu de l'évolution dispersée de leur propre profondeur de décharge. La version source de tension de ce modèle n'a pas apporté de réponse au problème.

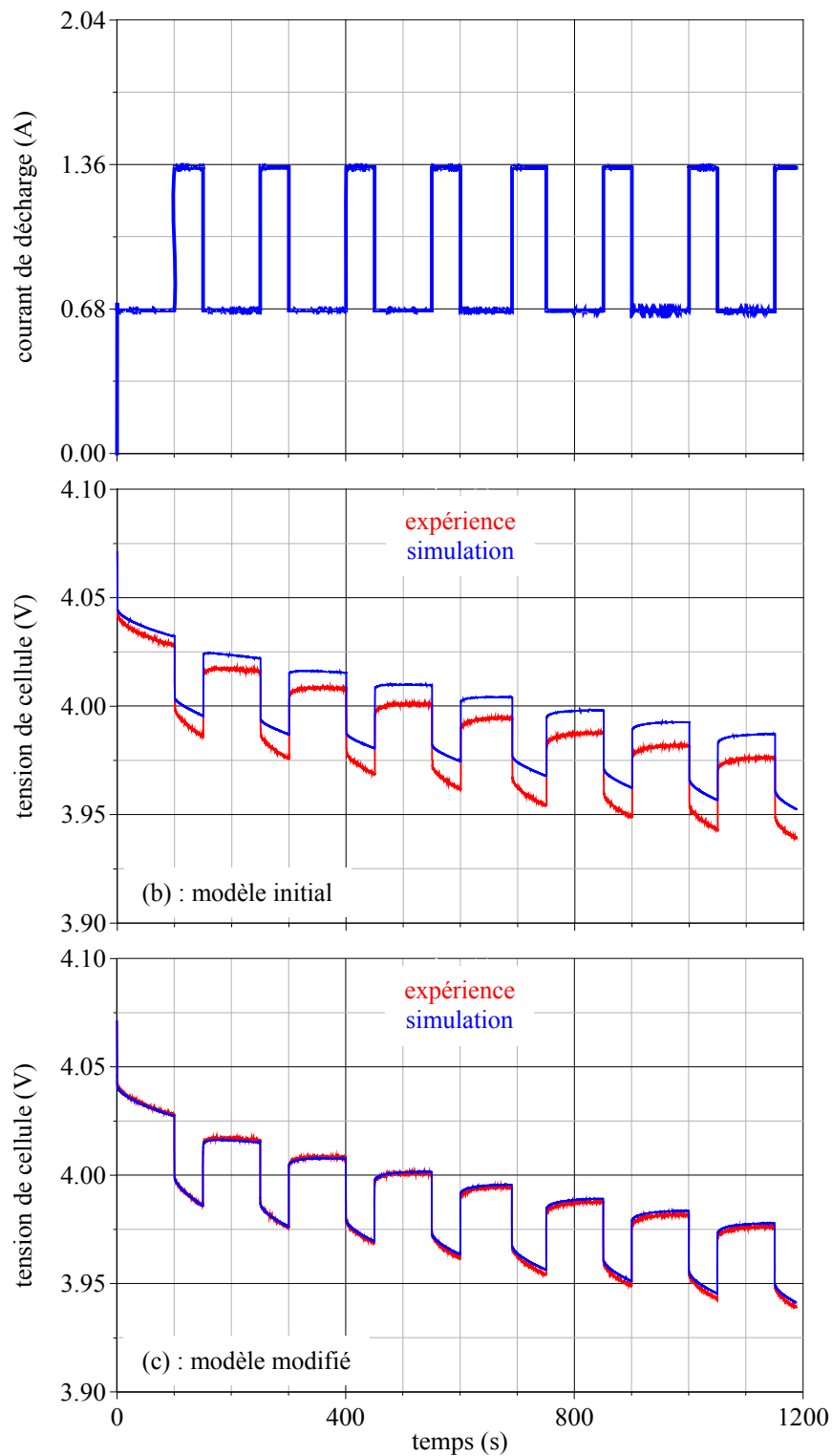


Figure 3.39 : Réponses expérimentale et simulée d'un élément lithium-ion à un profil de courant de décharge (intervalle de SOC : [80 % , 85 %], température : 20 °C)

Afin de s'affranchir des problèmes précédents, nous avons proposé une nouvelle approche, basée cette fois sur l'emploi de ligne de transmission. Le plus rapide des effets de ligne peut être représenté de façon précise par une ligne capacitive de transmission court-circuitée en sortie. La capacité de stockage peut quant à elle être choisie indépendante du courant. Un modèle énergétique s'appuyant sur ces considérations a été proposé, puis complété d'une impédance de concentration

pour rendre compte dans les temps courts de la diffusion des réactifs dans l'électrolyte, et d'une branche capacitive du premier ordre pour décrire le lent processus d'homogénéisation par diffusion de matière dans l'électrode négative. Les tests de validation expérimentale ont montré que le modèle proposé pouvait être très précis, à condition que le jeu de paramètres soit correctement défini. C'est là que réside certainement sa faiblesse principale, dans la mesure où lesdits paramètres sont inévitablement amenés à évoluer au cours du temps, par vieillissement du dispositif.

Il reste enfin des phénomènes importants à appréhender. En premier lieu, la diffusion des réactifs dans l'électrolyte doit être caractérisée à faible état de charge, de façon à introduire les courants limites de diffusion dans la description électrique des éléments lithium-ion. En second lieu, il reste à analyser l'influence de la température. Un couplage électrothermique peut en effet apparaître, surtout aux températures négatives, et même devenir prépondérant. On a pu observer, par exemple, une tension d'élément croître en régime de décharge (cf. figure 3.40).

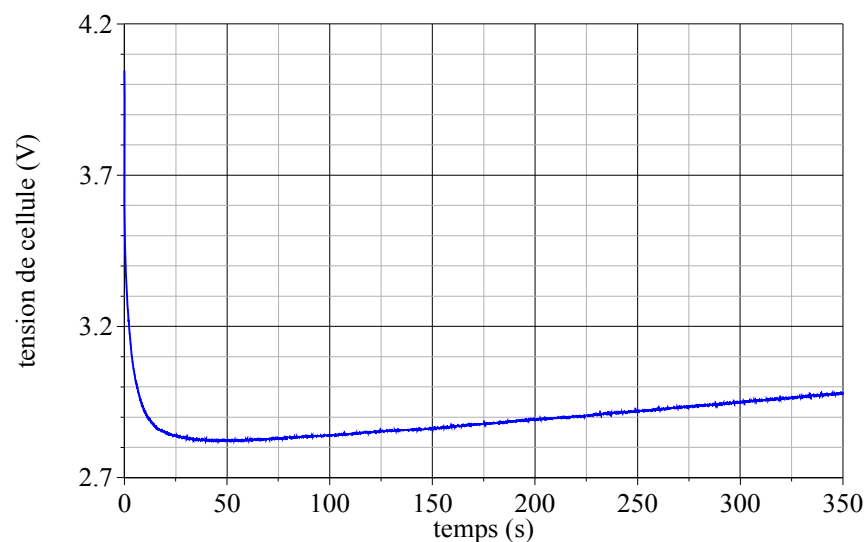


Figure 3.40 : Réponse en tension d'un élément lithium-ion à un échelon de courant d'amplitude $C/2$ (courant initial : 0A, intervalle de SOC : [80 % , 85 %], température : -20 °C)

CHAPITRE 4

SOC ET SOH - ETAT DE L'ART

ET CONTRIBUTION

Chapitre 4

SOC et SOH - Etat de l'art et contribution

L'emploi d'une batterie pour alimenter un appareil va inévitablement de paire avec une question récurrente, l'autonomie. Plus généralement il s'agit de mettre en œuvre une gestion batterie destinée à maintenir la batterie dans sa plage d'utilisation normale (tension, SOC, température...), on pourra d'ailleurs entendre parler de "battery management" auprès des spécialistes. Cette gestion s'appuie généralement sur deux paramètres clé, l'état de charge (abrégié par SOC pour state-of-charge) et l'état de santé (abrégié par SOH pour state-of-health), leur détermination est donc de première importance, ce chapitre en est l'objet.

Généralement, on s'accorde à définir le SOC comme étant la différence entre le SOC initial et le rapport de la charge délivrée par la batterie sur la capacité C en Ah théoriquement disponible dans les conditions d'utilisation. Ce qui s'écrit, en convention générateur, et en notant i le courant débité et T la température de fonctionnement :

$$\text{SOC}(t) = \text{SOC}(0) - \int_0^t \frac{i(\tau)}{C(T, i, \text{SOC})} \cdot d\tau \quad (4.1).$$

Point important à souligner, la capacité C ne doit pas être abusivement confondue avec la capacité nominale d'un élément neuf. La raison invoquée est simple, les performances énergétiques des cellules dépendent de manière significative du point de fonctionnement (température, courant, SOC et vieillissement).

Le SOC est souvent appelé "fuel gauge" dans les revues scientifiques, en référence au réservoir d'essence d'une automobile. Cependant, deux distinctions doivent être observées. La première concerne la longévité : si le combustible vient à manquer, ou bien s'il déborde au moment du plein à la pompe, il ne s'ensuit aucun préjudice matériel. En revanche, les surcharges et les surdécharges endommagent irréversiblement les batteries. La seconde différence porte sur les performances. La puissance mécanique dégagée par un moteur thermique est indépendante de la réserve de combustible. On ne peut en dire autant dès lors que l'on utilise une batterie dont les propriétés, entre autres choses la capacité et la puissance instantanée, peuvent considérablement changer avec son

état de charge et son âge en particulier. Il s'agit donc aussi d'avoir un moyen d'estimer le vieillissement de l'élément, i.e. le SOH.

Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement les méthodes les plus répandues et n'hésiterons pas à formuler des réserves d'usage si nécessaire. Toutefois, nous opérerons une dichotomie volontaire entre mondes académique (congrès, revues scientifiques...) et industriel. Les brevets seront traités à part pour mieux souligner les différences sensibles entre les solutions possibles et celles qui sont effectivement appliquées.

Nous apporterons un soin particulier au cas du filtre de Kalman. Deux raisons à cela. D'une part, c'est désormais un incontournable de la problématique, les dernières parutions le mettent souvent au banc d'essai, et ce sera l'occasion de mettre au clair l'apport de cet outil. D'autre part, nous aussi avons prospecté cette piste dans le but de mieux cerner les limites du procédé dans un cadre industriel (celui d'un projet de recherche commun avec la société Saft), et ce avec le concours d'électrochimistes de métier. Plus précisément, il s'agira de fournir un algorithme de détermination de paramètres significatifs pour être en mesure d'apprécier le SOC et le SOH, deux problèmes complémentaires.

Après un bref rappel sur les observateurs d'état et le principe du filtre de Kalman, notre étude s'orientera rapidement vers un choix de modèle adapté au problème. Si cet outil est devenu un classique pour l'estimation de paramètres de machines électriques, son application est ici délicate dans la mesure où aucune des variables estimées ne peut être déterminée par ailleurs, contrairement au cas d'une résistance rotorique, par exemple, accessible par des sondes de tension et de courant. Le lecteur comprendra donc l'importance accordée aux simulations dans lesquelles tous les paramètres et variables du système sont connus et peuvent être imposés. Cet appui numérique sera bien évidemment complété par l'implantation du filtre sur carte électronique temps réel. Des tests seront alors réalisés sur éléments réels pour valider le principe dans un environnement d'électronique de puissance.

4.1 : Etat de l'art sur la détermination du SOC et du SOH

4.1.1 : Les méthodes en boucle ouverte

Les problématiques SOC et SOH ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années,

notamment avec l'avènement de nouvelles technologies telles que la chimie lithium-ion, et sous l'impulsion du thème actuel de la gestion de l'énergie et de son enjeu (optimisation de la réserve d'énergie, équilibrage de cellules, détermination de la puissance disponible...). Les références sont nombreuses [64] [65], et bien souvent elles se recoupent. Il nous semble donc naturel de rappeler rapidement les principales méthodes dédiées à l'estimation du SOC et d'en faire la synthèse.

4.1.1.1 : La méthode coulombmétrique

Une première méthode, celle aussi la plus souvent employée, consiste à exploiter la définition du SOC (relation (4.1)). Le calcul revient alors à quantifier la charge délivrée par la batterie à partir de la mesure du courant de la batterie. La simplicité de cette méthode dissimule en fait trois complications. En premier lieu, l'accès au SOC initial n'est absolument pas garanti. Supposons par exemple un long temps d'arrêt de l'élément, l'auto-décharge risque de fausser le SOC final de la précédente utilisation. En second lieu, cette méthode intégrale est sensible aux bruits de mesure et à la résolution des capteurs. En outre, les offsets de sonde peuvent engendrer une forte dérive. Enfin, se pose toujours le problème de la capacité de référence qui intervient au dénominateur de la définition (4.1). Une pratique en boucle ouverte est donc risquée. Un équipement d'acquisition et de mesure précis, mais onéreux, peut y pallier en partie. Autre solution possible, ajouter une correction à la boucle ouverte, tel est le cas avec un observateur d'état de type filtre de Kalman par exemple.

4.1.1.2 : Le test de décharge

On peut aussi décharger la batterie pour vérifier la charge restante, ce procédé n'est bien évidemment pas possible lorsque la batterie est en cours d'exploitation. Il existe aussi des procédés basés sur la détection du coup de fouet [66]. Ce phénomène spécifique correspond à la faible chute de tension apparaissant juste après le début d'une phase de décharge d'une batterie au plomb. Le coup de fouet est caractéristique de la capacité disponible, son observation permet donc d'estimer le SOC. Néanmoins, cette méthode ne peut être appliquée dans le cadre d'une application industrielle à base d'éléments lithium-ion. Deux raisons à cela : un système en phase de fonctionnement ne peut pas être inopinément soumis à un échelon de courant d'une part, et le coup de fouet est spécifique des chimies à base de plomb d'autre part.

4.1.1.3 : Les tests s'appuyant sur des propriétés chimiques

Toujours dans le cadre des batteries au plomb, il existe une relation linéaire entre le SOC et les

variations de densité d'acide. Ces modifications sont détectables au travers de la concentration en ions, de la conductivité et de la viscosité. On l'aura compris, ce procédé demande de s'infiltrer dans la batterie, ce qui ne peut être mis en œuvre dans les applications industrielles.

4.1.1.4 : Le test via la mesure de tension en circuit ouvert

Cette méthode est en réalité une interpolation de courbe, elle nécessite de connaître a priori la caractéristique expérimentale qui lie la tension de circuit ouvert au SOC. Cependant, une nécessaire période de repos de 2 heures au minimum, permettant à la batterie de recouvrer son état d'équilibre thermodynamique, apparaît rapidement comme un facteur rédhibitoire. En outre, pour certaines technologies de batterie, la tension de circuit ouvert ne varie que faiblement en fonction du SOC. Pour certaines chimies à venir, cette dépendance est même quasiment inexistante. Dans ces conditions, la méthode de détermination de l'état de charge via la mesure de tension en circuit ouvert peut s'avérer très imprécise.

4.1.1.5 : La méthode spectroscopique

Aussi employée en modélisation, cette technique consiste à représenter la cellule par une impédance complexe sur une large gamme de fréquences, et ce pour différentes valeurs d'états de charge, de cycles (synonymes de vieillissement), de courants et de températures. Plusieurs études [67-72] ont montré que l'évolution de l'impédance dans le plan complexe était suffisamment caractéristique du SOC et du SOH de l'élément pour que ces deux derniers en soient déduits par corrélation. Bien souvent, un algorithme de logique floue est adjoint. Quand bien même l'injection de signaux de mesure superposés à ceux de commande est courante dans le cadre de détection de défauts des machines électriques, cette méthode est ici difficilement envisageable, compte tenu de la large plage de fréquences à couvrir.

La méthode spectroscopique est avant tout gourmande en temps, puisqu'il est nécessaire de caractériser l'élément diagnostiqué pour une large gamme de paramètres (courant, température, SOC, cyclage). En outre, l'appréciation peut être délicate. Car si la diminution de moitié de la capacité en ampère-heure est une information quantitative précise sur la charge débitable par la batterie, quelle conclusion tirer en revanche quant au SOH si la partie réelle de l'impédance complexe a doublé ? Ce procédé suppose donc aussi une longue expérience dans le domaine des batteries.

4.1.2 : Les méthodes en boucle fermée - Utilisation d'un observateur d'état

4.1.2.1 : Les observateurs d'état

Nombres d'articles cités font référence à l'emploi d'observateurs d'état. Aussi nous semble-t-il utile d'en rappeler les grandes lignes. Après un bref retour sur la représentation d'état d'un système, nous définirons ce qu'est un observateur d'un point de vue automatique, et nous précisons le principe de cet outil. Nous déclinons ensuite les deux observateurs cités en bibliographie, à savoir le filtre de Kalman et l'observateur par mode glissant.

La représentation d'état d'un système

Les systèmes dont le fonctionnement est décrit par des équations différentielles ou des relations de récurrence peuvent être représentés, au moins au voisinage d'un point de fonctionnement, par le système d'équations (4.2) dont la première égalité porte sur les variables d'état, et la seconde sur la sortie dudit système :

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{x}_k + \mathbf{B}_k \cdot \mathbf{u}_k + \mathbf{w}_k \\ \mathbf{y}_k = \mathbf{C}_k \cdot \mathbf{x}_k + \mathbf{D}_k \cdot \mathbf{u}_k + \mathbf{v}_k \end{cases} \quad (4.2).$$

Le vecteur $\mathbf{x}_k$ de $\mathfrak{R}^n$ est le vecteur d'état du système à l'instant courant indexé k . L'entrée déterministe est $\mathbf{u}_k$, vecteur de $\mathfrak{R}^p$. Le vecteur $\mathbf{w}_k$ de $\mathfrak{R}^n$ est le bruit stochastique, qui représente les entrées non mesurables qui affectent l'état du système. La sortie du système est $\mathbf{y}_k$ de $\mathfrak{R}^m$, obtenue par combinaison linéaire des états augmentée d'un vecteur $\mathbf{v}_k$ de $\mathfrak{R}^m$, qui modélise le bruit de mesure sur les capteurs. Les matrices $\mathbf{A}_k$ de $\mathfrak{R}^{n \times n}$, $\mathbf{B}_k$ de $\mathfrak{R}^{n \times p}$, $\mathbf{C}_k$ de $\mathfrak{R}^{m \times n}$ et $\mathbf{D}_k$ de $\mathfrak{R}^{m \times p}$, décrivent la dynamique et la structure du système. Elles peuvent varier au cours du temps. Viennent s'ajouter à la forme canonique les termes $\mathbf{v}_k$ et $\mathbf{w}_k$, signaux qui englobent généralement le bruit, les perturbations et l'inexactitude du modèle.

Les reconstituteurs d'état

Un observateur d'état, au sens automatique du terme, reconstruit certaines des variables d'états d'un système, voire toutes lorsque le système est complètement observable. On distingue deux applications : la commande où il autorise un retour d'état d'une part, et le diagnostic où il est un

moyen de vérifier la cohérence des informations données par un ensemble de capteurs d'autre part. Deux raisons motivent généralement l'emploi d'un observateur ; s'affranchir des capteurs pour diminuer le coût d'un système d'abord ; et accéder à des variables non mesurables ensuite. La figure 4.1 résume le principe d'un observateur. Le reconstituteur d'état "simule" le procédé par le biais d'un système dynamique auxiliaire, il dispose donc des mêmes entrées u_k pour reproduire le comportement du système réel.

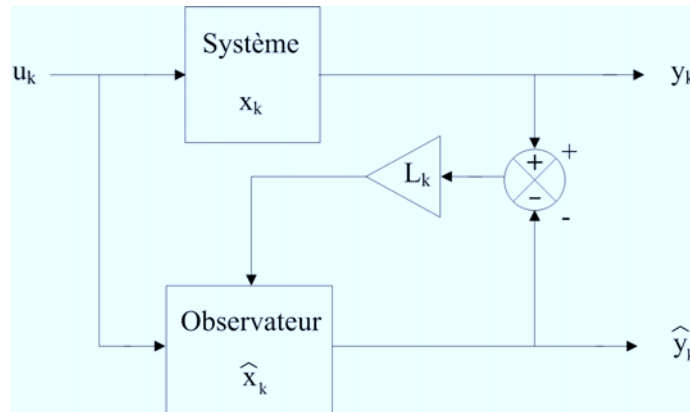


Figure 4.1 : Schéma de principe d'un observateur

Pour assurer la convergence de l'état estimé $\hat{x}_k$ vers l'état courant x_k , un terme de retour est inclus dans l'équation d'état de l'observateur, selon la relation (4.3) :

$$\begin{cases} \hat{x}_{k+1} = A_k \cdot \hat{x}_k + B_k \cdot u_k + L_k \cdot (y_k - \hat{y}_k) \\ \hat{y}_k = C_k \cdot \hat{x}_k + D_k \cdot u_k \end{cases} \quad (4.3).$$

Cette rétroaction correspond à la différence entre la sortie du modèle $\hat{y}_k$ et celle du système réel y_k , laquelle est pondérée par un gain L . C'est le procédé de synthèse dudit gain, entre autres choses, qui caractérise la nature de l'observateur (Luenberger, Kalman, mode glissant...). Classiquement, celui associé à l'observateur de Luenberger est déterminé de sorte à rendre la matrice $A - L \cdot C$ stable.

Le filtre de Kalman

Dans le domaine de l'automatique, le filtre de Kalman est connu comme étant un moyen intelligent et parfois optimal d'évaluer en ligne les variables d'état d'un système dynamique [73]. Si l'observateur de Luenberger est déterministe, celui de Kalman est stochastique, mais tous deux reposent sur la minimisation de l'écart commis entre les sorties réelles et estimées. La synthèse du

gain L fait intervenir un jeu d'équations discrètes récurrentes, solution du problème de minimisation de l'écart quadratique $\sum_{\hat{x},k} = E[(x_k - \hat{x}_k)(x_k - \hat{x}_k)^T]$ entre l'estimé $\hat{x}_k$ et son pendant réel x_k . Mathématiquement la convergence des grandeurs estimées vers les valeurs réelles est assurée sous couvert d'hypothèses, à savoir que les signaux $v_k \in \mathfrak{R}^m$ et $w_k \in \mathfrak{R}^n$ doivent être des bruits blancs (valeur moyenne nulle et covariance unitaire) et mutuellement non corrélés. En notant E l'espérance mathématique, ces hypothèses se notent :

$$E[w_n w_k^T] = \begin{cases} \Sigma_w & \text{si } n = k \\ 0 & \text{si } n \neq k \end{cases} \quad \text{et} \quad E[v_n v_k^T] = \begin{cases} \Sigma_v & \text{si } n = k \\ 0 & \text{si } n \neq k \end{cases} \quad (4.4).$$

En pratique, celles-ci sont rarement vérifiées, la méthode reste pourtant efficace.

Dans certaines références, les matrices sont aussi connues sous la désignation Q pour $E[w_n w_k^T]$, et R pour $E[v_n v_k^T]$. En théorie, Q et R reflètent la confiance accordée respectivement aux équations d'état $x_{k+1} = A_k \cdot x_k + B_k \cdot u_k$, et à la mesure $y_k = C_k \cdot x_k + D_k \cdot u_k$. En quelque sorte, ce sont deux paramètres de réglage du filtre, en sus des valeurs initiales du vecteur d'état et de la covariance $\Sigma_{x,0}^{\pm} = E[(x_0 - \overline{x_0^+})(x_0 - \overline{x_0^+})^T]$. Le choix des matrices Q et R est primordial pour la performance du filtre; elles influent de fait sur la dynamique du filtre durant toute la période d'observation [73]. D'une part il est bien connu que la bande passante du filtre est une fonction des matrices Q et R , d'autre part la convergence des variables estimées, même mal initialisées, peut être assurée par un choix judicieux des matrices de pondération [74]. En examinant les conditions de convergence, il apparaît qu'il faut augmenter (en norme) les matrices Q et R pour agrandir le domaine d'attraction tout en évitant les problèmes d'instabilité numérique. Or, d'une manière qualitative, le gain d'observateur L , et donc sa bande passante, sont proportionnels à la fois à Q et R^{-1} . Il faut donc choisir R et Q de telle sorte que le domaine de convergence soit suffisamment large et que la bande passante du filtre soit suffisamment étroite pour rejeter le bruit de mesure. Une approche adaptative est souvent envisagée; au début de l'observation, l'incertitude est importante en raison de mauvaises initialisations et de fortes non-linéarités, il est donc conseillé de maximiser le domaine de convergence ; une fois l'attraction acquise la bande passante du filtre peut être réduite pour affiner les estimés. En pratique, le réglage de R et Q ne suit pas de méthode systématique, les spécialistes reconnaîtront que leur expérience et les essais sont déterminants.

Le principal intérêt du filtre de Kalman réside dans la possibilité de l'appliquer à des systèmes

non linéaires, il est alors dit "étendu". En génie électrique, le cas se présente par exemple dans le cadre de la commande de machines synchrones à aimants permanents sans capteur [73], celle-ci faisant apparaître des fonctions sinusoïdales. En ce qui nous concerne, la non-linéarité proviendra du produit entre une variable d'état classique, à savoir une tension de capacité, et des paramètres du modèle électrique (résistance, capacité). Le filtre de Kalman étendu est à classer parmi les techniques de linéarisation du premier ordre de l'erreur d'observation, et consiste essentiellement à imiter le filtre de Kalman pour les systèmes linéaires en linéarisant, à chaque période d'échantillonnage, le système étudié le long des trajectoires estimées. Il est cependant connu que la stabilité de cet observateur n'est généralement pas acquise et que seuls des résultats locaux de convergences sont garantis.

L'observateur d'état par mode glissant

Les reconstituteurs par mode glissant se caractérisent par de grands gains, de façon à faire glisser l'erreur d'observation vers une surface de commutation sur laquelle l'erreur est linéaire et exponentiellement stable. En outre, ils sont réputés pour leur robustesse vis-à-vis des incertitudes du modèle grâce à l'utilisation de grands gains de correction. Leur synthèse ne requiert pas la connaissance exacte du système, mais uniquement la valeur maximale des incertitudes ou des non-linéarités qui perturbent le modèle du système. En revanche, l'observateur par mode glissant présente un inconvénient majeur : les termes non linéaires associés à la fonction "signe" entraînent des discontinuités sur la surface de glissement, lesquelles se traduisent par l'apparition d'oscillations. On parle encore de "shattering effect" dans les revues.

L'observateur d'état par mode glissant, dont l'équation d'état s'écrit :

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{x}}_{k+1} = \mathbf{A}_k \cdot \hat{\mathbf{x}}_k + \mathbf{B}_k \cdot \mathbf{u}_k + \mathbf{L}_k \cdot (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k) - \rho \cdot \Gamma \cdot \text{sgn}(\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k) \\ \hat{\mathbf{y}}_k = \mathbf{C}_k \cdot \hat{\mathbf{x}}_k + \mathbf{D}_k \cdot \mathbf{u}_k \end{cases} \quad (4.5),$$

fait apparaître deux termes de retour. Le premier d'entre eux, $\mathbf{L}_k \cdot (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k)$, est similaire à celui employé pour l'observateur de Luenberger. Le gain $\mathbf{L}$ est déterminé de sorte à rendre la matrice $\mathbf{A} - \mathbf{L}\mathbf{C}$ asymptotiquement stable, soit par placement de pôles, soit par la méthode LQ via la résolution de l'équation de Riccati. Le second terme, $\rho \cdot \Gamma \cdot \text{sgn}(\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k)$, doit être considéré comme un moyen d'assurer la stabilité en présence de perturbations. En outre, lorsque la sortie courante et l'estimé sont très proches, la contribution de ce terme non linéaire est non négligeable et elle accélère la dynamique de convergence. Γ représente les incertitudes du modèle, lesquelles sont

censées être bornées, et ρ découle quant à lui de la recherche d'une fonction de Lyapunov associée à l'erreur d'estimation $e = (x_k - \hat{x}_k)$. Toutefois le réglage pratique de ρ s'avère souvent délicat, il doit théoriquement majorer la précédente borne sans pour autant engendrer de trop fortes corrections au voisinage de la surface de glissement.

Dans le domaine des batteries, les paramètres internes sont fonctions du point de fonctionnement, et la courbe expérimentale de tension à vide $E_o(\text{SOC})$ est linéaire par morceaux. L'utilisation d'un observateur par modes glissants suppose donc de parvenir à résoudre en ligne les équations de Riccati et de Lyapunov. La numérisation de tels calculs n'est pas des plus aisée, ce qui fait de cet observateur un outil dédié aux systèmes linéaires.

4.1.2.2 : Emploi d'observateurs d'état pour estimer le SOC

Nous avons précédemment exposé la possibilité d'employer une boucle de retour pour compenser les erreurs de calculs de la boucle ouverte avec coulombmètre. Cette alternative peut s'envisager au moyen d'un observateur d'état. Qu'il soit de type Luenberger, Kalman ou reposant sur le procédé des modes glissants, l'observateur nécessite un modèle [75]. Celui-ci peut être de nature électrochimique, dans ce cas le point de départ est souvent le phénomène de diffusion gouverné par la loi de Fick [76] [77]. Les concentrations, entre autres, font alors office de variables d'état. Quant au SOC, il est représenté par l'intermédiaire du rapport entre la concentration moyenne en ions lithium et la concentration maximale [78].

En génie électrique, et lorsqu'il s'agit d'étudier le contrôle, l'interaction et la stabilité d'un système {batterie, (autre source), convertisseur(s), charge(s)}, on préférera de loin une approche plus macroscopique; nul besoin d'avoir accès aux grandeurs moléculaires. Ainsi les références provenant de revues du génie électrique proposent bien souvent des modèles électriques équivalents [79] [80] [81] [82] à base d'éléments passifs (capacités et résistances) et actifs (source de tension). Les valeurs données aux éléments sont fréquemment déterminées au moyen de caractérisations hors ligne [83]. Typiquement, l'élément est soumis à une série de créneaux, tension et courant de l'élément sont relevés, puis les données sont traitées afin d'en extraire les paramètres. Bien souvent l'identification est réalisée au moyen de l'algorithme des moindres carrés. Comme il existe trois variables de dépendance (SOC, courant, température), voire quatre avec l'âge, un maillage précis est aussi synonyme de campagnes de mesures gourmandes en temps. Lorsque le modèle n'est plus linéaire vis-à-vis des paramètres, l'extraction peut être réalisée par application d'un filtre de Kalman étendu dédié à l'identification [84] des paramètres.

En termes d'emploi de filtres de Kalman, G. Plett [79] [84] [85] est l'un des précurseurs dans la gamme lithium-ion, avec un large éventail de modèles électriques équivalents répondant à des degrés de précision croissants. Pour résoudre le problème d'extraction et de variation des paramètres selon le point de fonctionnement, G. Plett envisage de les déterminer en ligne [85]. Dans ce cas, le système devient non linéaire et le recours à la version étendue du filtre de Kalman est inévitable. Une première alternative, désignée par "joint estimation", consiste à incorporer les paramètres du système au vecteur d'état. Ce procédé introduit des matrices à larges dimensions, et l'algorithme systématique de résolution risque de surcharger les ressources numériques du microprocesseur. L'auteur n'y fait pas mention, mais on peut douter de la capacité du filtre à distinguer les contributions des différents éléments du modèle dans la tension d'élément, et on peut donc remettre en cause l'estimation correcte de toutes les variables d'état. D'ailleurs les essais de simulation que nous avons réalisés convergent vers cette idée.

Une autre solution, appelée "dual estimation", suggère l'emploi de deux filtres de Kalman étendus, le premier détermine les variables d'état (SOC, hystérésis...), le second les paramètres (capacité de l'élément, résistance interne...). L'échange d'informations entre les deux filtres est réciproque, les estimés de l'un étant utiles à l'autre. Ce principe est rendu possible car les variables d'états et les paramètres du système évoluent selon deux échelles de temps bien distinctes. Néanmoins, nous émettons des réserves sur cette assertion, et nous verrons en section 4.2.3.2 que les paramètres du modèle peuvent évoluer significativement sur de courtes durées.

Par la suite, des variantes se sont déclinées. J. Lee *et al.* [86] a par exemple préconisé de simplifier le modèle employé en le ramenant à 2 variables d'état (à savoir le SOC et une tension de capacité). Les dynamiques rapides sont reproduites au travers d'une résistance, représentant les phénomènes de transferts de charge et de couche double. Les dynamiques lentes quant à elles sont représentées par un dipôle RC parallèle, lequel est censé être l'image des phénomènes de diffusion. Pour anticiper les erreurs d'estimation dues à la relative simplicité du modèle, les auteurs proposent de jouer sur la valeur donnée à la matrice de synthèse R (laquelle, rappelons-le, correspond à la covariance des bruits de mesures) lors de fortes dynamiques, ou pour les faibles valeurs de SOC (synonyme de non-linéarité des paramètres), ou encore pour les courants élevés. L'objectif est donc de limiter significativement la contribution du modèle dans la synthèse de l'estimé, et de laisser une part plus importante à la mesure dans l'étape de correction. Cela nous semble contradictoire, mais les auteurs proposent pour ce faire d'augmenter la valeur de R, ce qui a pour effet immédiat de réduire le gain de correction L. Sur la base du même modèle, les auteurs ont aussi proposé un algorithme d'estimation de la capacité en Ah via un filtre de Kalman étendu [87].

Dans une version initialement dédiée aux batteries au plomb, Banghu *et al.* [83] traitent les variations de la capacité en Ah avec le vieillissement par l'emploi d'un filtre de Kalman étendu. Un modèle électrique équivalent d'ordre 4 est implanté. Hormis la capacité en Ah, tous les autres paramètres sont constants, hypothèse discutable dans la mesure où leur variabilité est fortement probable. Nous en verrons l'effet en section 4.3.1. A noter que le choix des variables d'état n'est pas non plus des plus judicieux, l'une d'entre elle n'étant en effet pas nécessaire (elle apparaît car les auteurs négligent une contribution en di/dt). Non seulement ce choix est discutable compte tenu des profils parfois très dynamiques, mais l'algorithme n'en est aussi que plus sensible au bruit de mesure. Cet article fait écho à l'avis que nous avons formulé précédemment sur le projet de G. Plett d'estimer un grand nombre de variables d'état [79] [84] [85], Banghu *et al.* restreignent la dimension du vecteur d'état et fixent certains paramètres.

Parfois ce sont jusqu'à trois filtres de Kalman qui sont simultanément mis en œuvre. Tel est le cas dans l'étude réalisée par A. Vasebi *et al.* concernant les batteries au plomb [88]. Le premier filtre, repris de l'article [83] et appelé "modèle RC", est associé à un circuit électrique équivalent avec une formulation d'état continue. Le second filtre, inspiré de la référence [84] et dénommé "modèle hystérésis", s'appuie sur un modèle représentant les phénomènes hystérésis dans une formulation d'état discrète. Enfin le troisième et dernier filtre est dédié à la détermination des trois paramètres du modèle hystérésis. Cette association permet de déterminer le SOC selon deux approches différentes.

Enfin, on citera la référence [89] pour son emploi d'un observateur par mode glissant, habituellement reconnu pour sa robustesse vis-à-vis des erreurs de modélisation. Le modèle reste de nature électrique du premier ordre à paramètres fixes, déterminés hors ligne par une série de tests de caractérisation, et la relation liant la tension à vide au SOC est une loi proportionnelle. Dans la mesure où plusieurs paramètres sont susceptibles d'évoluer, l'emploi d'un tel observateur ne nous semble pas des plus judicieux. Si L et Γ sont déterminés hors ligne, la plus grande diversité de points de fonctionnements (courant, SOC, jeu de paramètres du circuit électrique équivalent) doit être traitée sans avoir la certitude de couvrir tous les cas de figures possibles. S'ils sont calculés en ligne, des algorithmes autonomes de résolution d'équations de Riccati et de Lyapunov doivent être développés. Cette seconde méthode est d'ailleurs la plus sûre car elle s'adapte exactement au point de fonctionnement courant. En outre, l'auteur fait le choix de négliger l'un des termes en di/dt comme dans [83]. Nous avons pu constater, simulations sur Matlab-Simulink à l'appui, que ce choix s'avérerait pénalisant car il engendre un dépassement irréversible du SOC estimé.

4.1.3 : Conclusion

Les idées destinées à la détermination du SOC et du SOH ne manquent pas, à commencer par les procédés en boucle ouverte. Néanmoins toutes ne sont pas applicables à la technologie lithium-ion, et leur efficacité n'est en outre pas toujours assurée. En matière d'observateurs, G. Plett est le premier à avoir proposé une mise en œuvre complète, laquelle est depuis fréquemment revisitée et nuancée. Si la brique de départ reste souvent la même, c'est-à-dire l'emploi d'un circuit électrique équivalent, la détermination de la variable d'état SOC pour l'estimation de l'état de charge et l'estimation des paramètres du circuit pour le SOH, des variantes existent cependant. Celles-ci portent principalement sur l'ordre du modèle et dans la prise en compte ou non de contributions qui affinent la représentation d'état (hystérésis, relaxation, diffusion).

La mise en œuvre d'observateurs nécessite l'emploi d'un modèle de batterie. Dans la majorité des cas, il s'agit de circuits électriques équivalents. Souvent intuitive, leur structure peut aussi être guidée par le spectre d'impédance pour distinguer les différentes dynamiques. Quant à l'étape d'extraction des paramètres, deux voies sont envisageables, à savoir la caractérisation hors ligne pour une gamme de points de fonctionnement d'autant plus large que l'on veut le modèle précis, et le recours en ligne à un filtre de Kalman étendu. Simulations à l'appui, nous montrerons en section 4.3.2 qu'il convient de traiter l'extraction des paramètres avec grand soin. Par exemple, la résistance interne d'un élément lithium-ion peut doubler suite à une baisse de température ou par effet du vieillissement. Cette forte dynamique de variation peut entraîner des erreurs notables sur la prédiction du modèle.

Si l'estimation du SOC aboutit à une valeur numérique image de la charge débitée et donc facilement exploitable, la détermination du SOH est bien moins immédiate. La méthode consiste effectivement à estimer en ligne les paramètres du modèle, puis à apprécier les valeurs obtenues selon une procédure souvent très subjective, ou relevant du moins d'une certaine expérience.

4.1.4 : Les brevets

Dans ce paragraphe, nous allons présenter un état de l'art sur l'estimation du SOC et du SOH telle qu'elle est traitée dans les brevets. Nous aurions pu incorporer ces informations dans une partie générale en y mêlant les articles de revues, mais nous avons préféré les dissocier pour mieux souligner la dichotomie entre les solutions proposées par le monde académique, et celles retenues et finalement appliquées dans l'industrie.

Nous avons mené une recherche bibliographique dans une base de brevets, en l'occurrence "espacenet". Nous avons orienté notre recherche à partir de combinaisons des mots clés suivants : battery, state, charge, management, control, kalman filter, health. De plus, nous avons limité notre recherche aux brevets des années 1998 à août 2007. De nombreuses références correspondent au sujet, et une proportion non négligeable est d'origine asiatique.

En ce qui concerne la détermination du SOC, il s'agit bien souvent de méthodes dont le point de départ est de nature ampèremétrique [90], alors même que ce moyen est jugé dans les revues comme étant sujet à caution. Néanmoins quelques améliorations sont proposées par rapport à la version brute. Par exemple, la charge accumulée (ou débitée) peut être affectée d'une efficacité fonction du SOC, de la température et du courant. Bien souvent, cette méthode coulombmétrique n'est pas isolée, elle fonctionne fréquemment en tandem avec l'utilisation d'un circuit électrique équivalent (rudimentaire ou évolué) permettant de déterminer une tension de circuit ouvert liée au SOC via une table de valeurs [91]. Dans ce cas, la comparaison peut mettre en évidence un écart qui traduit une erreur d'intégration, et un terme correctif selon le niveau de différence en tension permet alors de compenser le SOC plus justement. Tel est le cas lorsque deux références en tension sont utilisées pour engendrer des corrections différentes [92]. Le modèle peut devenir plus élaboré lorsqu'il tient compte par exemple du phénomène d'hystérésis [93] ou des régimes transitoires [94]. Lorsque de tels modèles sont utilisés, la question se pose de savoir quelles valeurs donner aux différents paramètres susceptibles d'évoluer avec les conditions de fonctionnement. La société Nissan [95] a ainsi proposé un procédé avancé qui détermine, selon une méthode des moindres carrés [96], les composants d'un circuit électrique équivalent comprenant une source de tension (dont une contribution est d'origine hystérétique), une résistance série et un dipôle RC parallèle. Parfois l'emploi d'un filtre de Kalman est aussi indiqué dans le traitement du SOC [97] [98] [99] [100] [101], G. Plett en est souvent à l'origine.

En outre, plusieurs procédés s'appuient aussi sur la mesure tension de la batterie. Notre expérience dans le domaine et le recul acquis nous laisse quelque peu perplexe. En effet, plusieurs contributions différentes sont responsables de la tension batterie, encore faut-il pouvoir correctement les isoler, faire la part des choses et les quantifier avec précision. Néanmoins, nombre de brevets portent sur des applications de faible puissance (appareils électroniques portables), cas pour lequel le régime d'exploitation reste souvent nominal, avec peu d'appels de puissance et des transitoires peu marqués. Si bien que les paramètres ne changent pas de façon significative. La mesure de tension peut alors, dans une certaine mesure, être représentative du SOC.

En ce qui concerne la détermination du SOH, les brevets proposent surtout des recommandations

et préconisent le respect de valeurs de tension critiques à ne pas dépasser pour certains courants ou certaines températures. La spectroscopie d'impédance [102] et l'emploi d'un filtre de Kalman [103] [104] sont aussi envisagés.

En résumé, si les méthodes destinées à déterminer le SOC et le SOH exposées dans les revues scientifiques sont variées et originales, les brevets, quant à eux, sont généralement plus sobres, et bien souvent leur principe de fonctionnement reste opaque. La pratique courante repose sur l'emploi d'un coulombmètre, le résultat brut peut néanmoins être pondéré d'un facteur correctif. Certains brevets préconisent aussi de s'appuyer sur la tension de l'élément. Concernant le SOH on retrouve une méthode elle aussi fréquente dans le monde académique, à savoir la détermination des paramètres d'un circuit électrique équivalent par spectroscopie ou reconstituteur d'état.

4.2 : Contribution à la détermination en ligne du SOH d'un élément lithium-ion

Dans le cadre d'un partenariat avec la société Saft, nous avons considéré l'implantation d'un algorithme à base de filtre de Kalman en vue d'apprécier le SOH d'une cellule électrochimique de type lithium-ion. Le schéma retenu consiste à opter pour un modèle relativement simple et à déterminer en ligne les paramètres les plus significatifs vis-à-vis du SOH, et à apprécier leur évolution. Les outils de simulation numérique que sont Matlab/Simulink permettront de vérifier la fonctionnalité de l'algorithme, en particulier la convergence de l'observateur d'état. Dans un premier temps, le comportement du filtre proposé sera étudié en contrôlant parfaitement la nature de la sollicitation en courant. Un circuit électrique dédié sera employé pour générer toute forme de courant désirée et ainsi injecter des signaux suffisamment riches pour rendre le système observable et favoriser son diagnostic. L'étape suivante consistera à implanter un élément lithium-ion dans un environnement d'électronique de puissance et à étudier le comportement du filtre lorsque les sollicitations en courant ne sont plus maîtrisées mais imposées par la régulation du système.

4.2.1 : Choix du modèle

Rappelons que la méthode proposée pour apprécier le SOH consiste à déterminer en ligne les paramètres d'un modèle électrique équivalent significatifs vis-à-vis du SOH. Le choix du modèle est délicat car il doit satisfaire à des exigences contradictoires. Bien évidemment, il doit être précis de sorte à rendre compte de la réalité et à favoriser la convergence de l'observateur, cela implique donc

un ordre élevé. Cependant, l'algorithme doit être implémenté numériquement sur une carte électronique ou dans un microprocesseur, ce qui suppose des contraintes, et par suite un modèle relativement simple. En outre, la sensibilité au bruit augmente avec le nombre de variables d'état. S'orienter vers un classique modèle de type Thévenin (cf. figure 4.2) du premier ordre semble donc être un bon compromis.

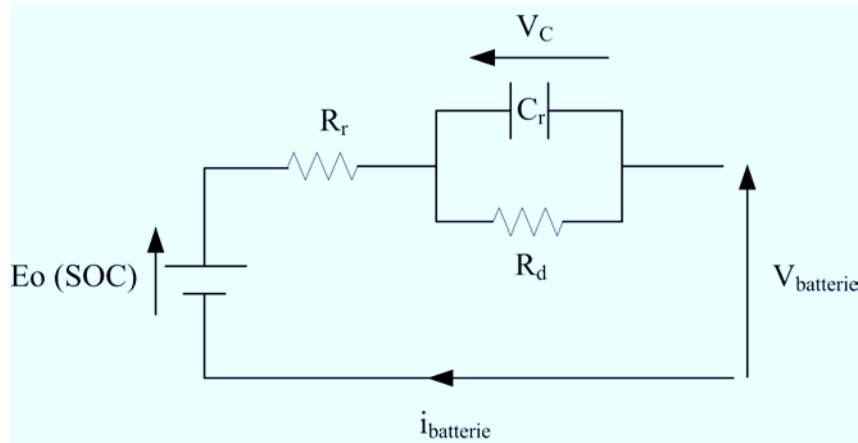


Figure 4.2 : Modèle retenu et associé au filtre de Kalman

L'entrée d'un tel système est le courant batterie i_{batterie} , et la sortie la tension batterie V_{batterie} . Elles sont habituellement et respectivement notées u et y par les automaticiens. La tension à vide E_o dépend du SOC selon une relation linéaire par morceaux (cf. figure 3.3), lequel SOC est estimé au moyen d'une méthode coulombmétrique. Quand bien même on pourrait juger ce modèle relativement rudimentaire, eu égard aux considérations du chapitre 3, il n'en est pas moins fortement non linéaire. Ce modèle comporte effectivement pas moins de 4 variables d'états, à savoir la tension de capacité V_c , la résistance R_r , la résistance R_d et la capacité C_r . Nous avons pris le parti arbitraire d'estimer le vecteur d'état $X = [x_1, x_2, x_3, x_4] = [V_c, 1/\tau, 1/C_r, R_r]$, avec $\tau = R_d C_r$. La représentation d'état du système s'écrit alors :

$$\begin{cases} \dot{X} = [-x_2 \cdot x_1 + x_3 \cdot u & 0 & 0 & 0]^T \\ y = E_o - x_1 - u \cdot x_4 \end{cases} \quad (4.6).$$

Les états de ce modèle sont entièrement reconstituables si le rang de la matrice d'observabilité est plein. Compte tenu de la non-linéarité du modèle, cela revient à étudier le rang du jacobien de la fonction vectorielle $[y, y^{(1)}, y^{(2)}, y^{(3)}]$, laquelle est constituée de la variable temporelle de sortie et de ses trois dérivées temporelles successives. Cette opération est équivalente à l'étude du déterminant D qui s'écrit :

$$\begin{aligned}
D = & x_1 \cdot x_2 \cdot u^{(1)} \cdot u^{(2)} - x_2 \cdot x_3 \cdot u \cdot (u^{(1)})^2 - 2 \cdot x_3 \cdot u \cdot u^{(1)} \cdot u^{(2)} \\
& + x_2 \cdot x_3 \cdot u^2 \cdot u^{(2)} + x_3 \cdot u^2 \cdot u^{(3)} - 5 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot (u^{(1)})^2 \\
& - x_1 \cdot u^{(1)} \cdot u^{(3)} - x_1 \cdot x_2 \cdot u \cdot u^{(3)} + 5 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot u \cdot u^{(2)} \\
& + x_1 \cdot (u^{(2)})^2 + x_3 \cdot (u^{(1)})^3
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Hormis la solution évidente nulle, l'annulation du déterminant revient à résoudre une équation différentielle non linéaire. Par exemple, on montre qu'une entrée sinusoïdale à valeur moyenne nulle est solution.

Certains auteurs ont déjà étudié l'estimation en ligne de paramètres de modèles électriques équivalents, mais celle-ci est souvent monovariable, portant soit sur la résistance interne [85], soit sur la capacité en Ah de l'élément [83] [85] [87]. Nous avons trouvé deux articles [84] [88] qui abordent l'estimation en ligne et simultanée de plusieurs paramètres, à savoir une résistance série et deux paramètres associés aux phénomènes d'hystérésis. Mais si le principe théorique et la synthèse des observateurs y sont développés, aucun résultat expérimental en revanche n'est véritablement détaillé. Notre approche permettra donc d'illustrer explicitement le comportement expérimental d'un tel observateur, elle se singularise aussi par les variables estimées.

4.2.2 : Validation du principe d'estimation par simulation

A plusieurs reprises dans ce mémoire, nous avons mis en évidence la variabilité des paramètres internes d'une batterie lithium-ion selon le courant, la température et le SOC, ainsi que leur propension à évoluer significativement avec le temps. Des tests sur élément réel pourraient donc aboutir à voir le filtre tendre asymptotiquement vers des valeurs, sans avoir de certitude pour autant. La simulation permet donc de vérifier la convergence du filtre vers des valeurs connues avec exactitude. Nous avons donc implanté l'algorithme sous le logiciel Matlab-Simulink.

Pour la simulation, on suppose que le circuit réellement observé est tel que schématisé figure 4.2. En d'autres termes, on suppose qu'il n'y pas d'erreur de modélisation. L'essai consiste à soumettre ce circuit à une sollicitation sinusoïdale en courant de valeur moyenne 3,5 A, d'amplitude 3 A et de fréquence 1 kHz. La fréquence d'échantillonnage est 20 fois plus importante et vaut donc 20 kHz. Les matrices de synthèse R et Q valent respectivement :

$$R = 10^{-2} \quad \text{et} \quad Q = \begin{bmatrix} 10^{-3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10^{-3} \end{bmatrix} \tag{4.8}$$

Les courbes de la figure 4.3 attestent du bon comportement du filtre en régime statique. Suite à des problèmes de simulation, c'est un autre jeu de paramètres qui a été utilisé pour éprouver le filtre en régime dynamique, en particulier la constante de temps passe de 20 ms à 10 s. La simulation consiste alors à soumettre un modèle de batterie à une sollicitation sinusoïdale en courant de valeur moyenne 3,5 A, d'amplitude 3 A et de fréquence 4 Hz. La fréquence d'échantillonnage est 40 fois plus importante et vaut donc 160 Hz. Là encore les courbes de la figure 4.4 illustrent la convergence du filtre. D'autres tests montrent que l'observabilité n'est plus maintenue pour des sollicitations en courant à valeur moyenne nulle, constat qui rejoint donc l'étude préalable du déterminant.

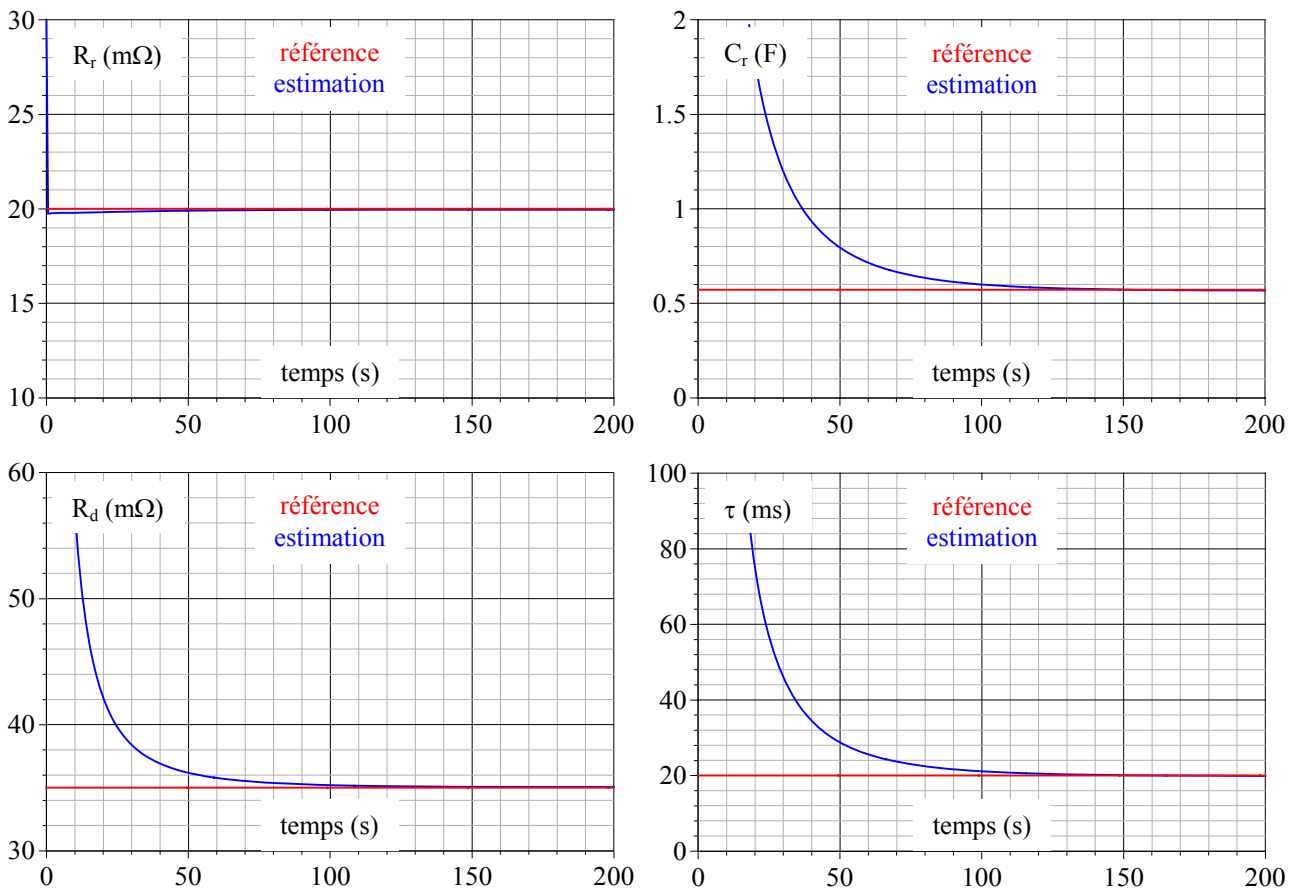


Figure 4.3 : Estimation des paramètres constants R_r , C_r , R_d et τ par simulation

En pratique la précision des capteurs peut pénaliser la mise en œuvre d'un algorithme, il nous semble donc opportun d'examiner la robustesse du filtre vis-à-vis d'erreurs d'acquisition sur les mesures courant et tension. Concernant la mesure courant, un offset de 0,5 A perturbe l'observateur, hormis pour la résistance série R_r , et une distorsion d'un facteur proportionnel de 1,2 affecte l'estimation de toutes les variables, excepté la constante de temps τ . La distorsion peut d'ailleurs être envisagée comme le couplage de deux phénomènes lorsque la sollicitation en courant est à valeur moyenne non nulle : d'une part un offset puisque la valeur moyenne est modifiée d'abord, d'autre part une erreur sur les paramètres puisque les variations sont elles aussi affectées.

Concernant la mesure tension, il semble que la détermination de R_r et C_r soient insensibles à un quelconque offset, en revanche seule la variable τ est indifférente au phénomène de distorsion.

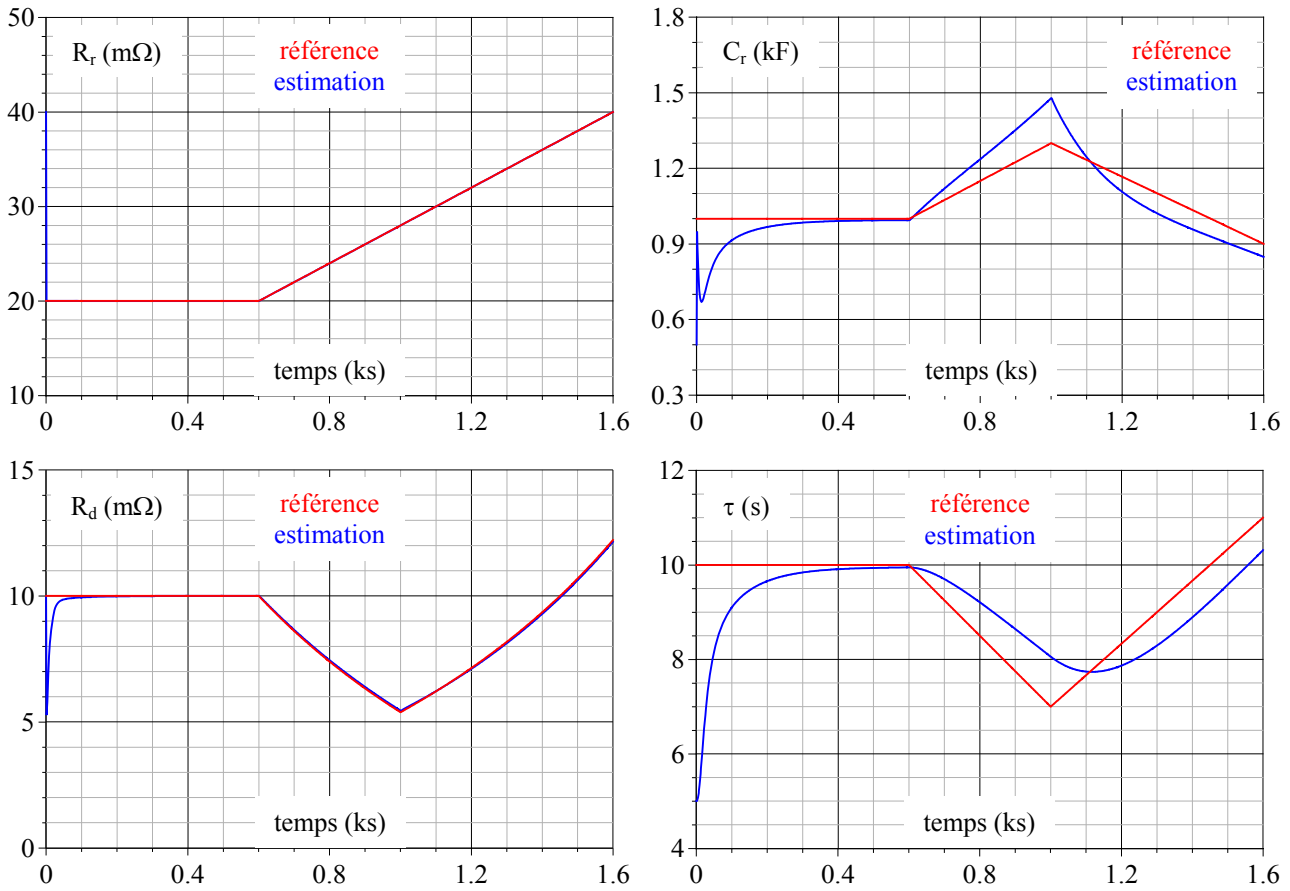
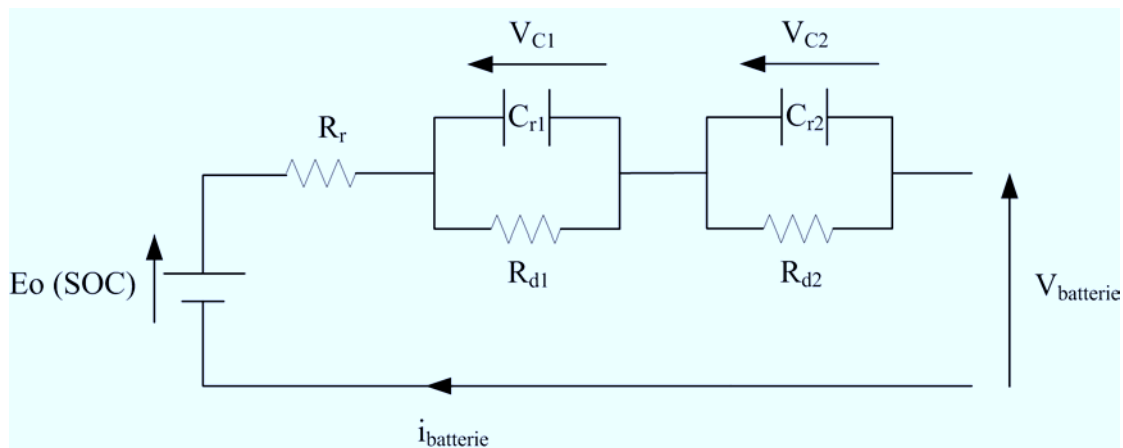


Figure 4.4 : Estimation des paramètres variables R_r , C_r , R_d et τ par simulation

On peut également s'interroger sur la sensibilité du filtre à une erreur de modélisation, d'autant que le circuit du premier ordre utilisé pour modéliser la batterie n'est, on l'a vu, que modérément fidèle. A ce titre, nous avons effectué d'autres simulations qui montrent que le comportement du filtre vis-à-vis d'un système du deuxième ordre (cf. figure 4.5) est relativement satisfaisant.



4.5 : Circuit électrique du deuxième ordre pour éprouver le filtre vis-à-vis des erreurs de modélisation

En effet, le filtre parvient toujours à estimer la résistance série R_r et la somme $R_{d1}+R_{d2}$. La divergence sur C_r et τ n'est pas surprenante, dans la mesure où deux cellules du premier ordre en série sont équivalentes à un deuxième ordre.

4.2.3 : Mise en œuvre du filtre dans un environnement contrôlé

Nous proposons dans un premier temps de montrer comment ce filtre réagit lorsque la sollicitation en courant est maîtrisée, c'est-à-dire imposée arbitrairement par l'expérimentateur. Ces tests doivent aussi illustrer la convergence du filtre sur éléments réels et la reproductibilité des essais expérimentaux.

4.2.3.1 : Le banc de test

Aussi bien pour imposer des courants continus que pour suivre des références quelconques, nous avons utilisé une charge active. Comme indiqué figure 4.6, elle est composée de deux IGBT (ou transistors MOS de puissance) en série. Le premier est piloté par un régulateur de courant de type PI et travaille dans son domaine de fonctionnement linéaire, lequel est caractérisé par un courant I_{DS} quasiment indépendant de la tension de drain :

$$I_{DS} = \frac{K}{2} \cdot (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (4.9),$$

V_{GS} étant la tension de grille, V_{TH} le seuil de mise en conduction, et K la transconductance du transistor. Ce régime de fonctionnement supposant une tension de drain plus grande que la tension de pincement du transistor, on ajoute une batterie au plomb en série avec l'élément lithium-ion testé. Comme toute l'énergie fournie par les batteries est dissipée dans le semiconducteur, un radiateur est indispensable. Le deuxième IGBT est utilisé comme disjoncteur de protection pour protéger l'élément sous test (noté DUT sur la figure 4.6) et la batterie additionnelle des courts-circuits survenant en cas de destruction accidentelle du premier interrupteur, ou de défaillance du régulateur. La nature même de cette charge induit l'absence totale de bruit de mesure lié au découpage, habituellement rencontré en électronique de puissance. L'environnement pratique se rapproche donc de l'environnement numérique employé en simulation. En outre, l'injection d'harmoniques utiles en vue d'une caractérisation d'éléments électrochimiques par spectroscopie est envisageable avec une telle structure.

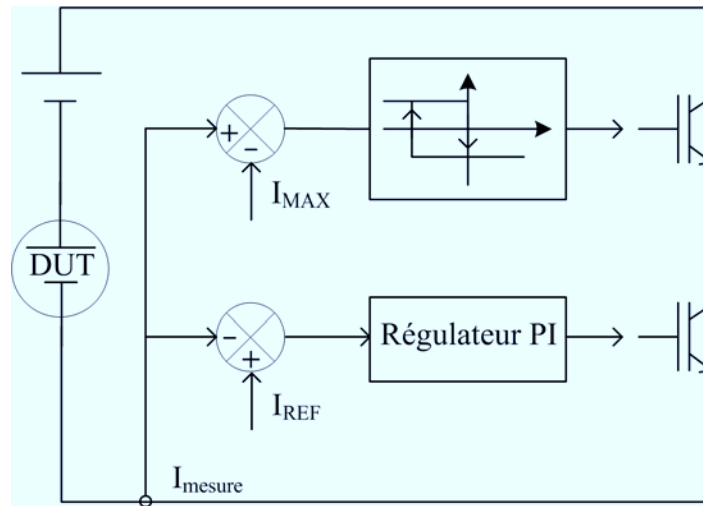


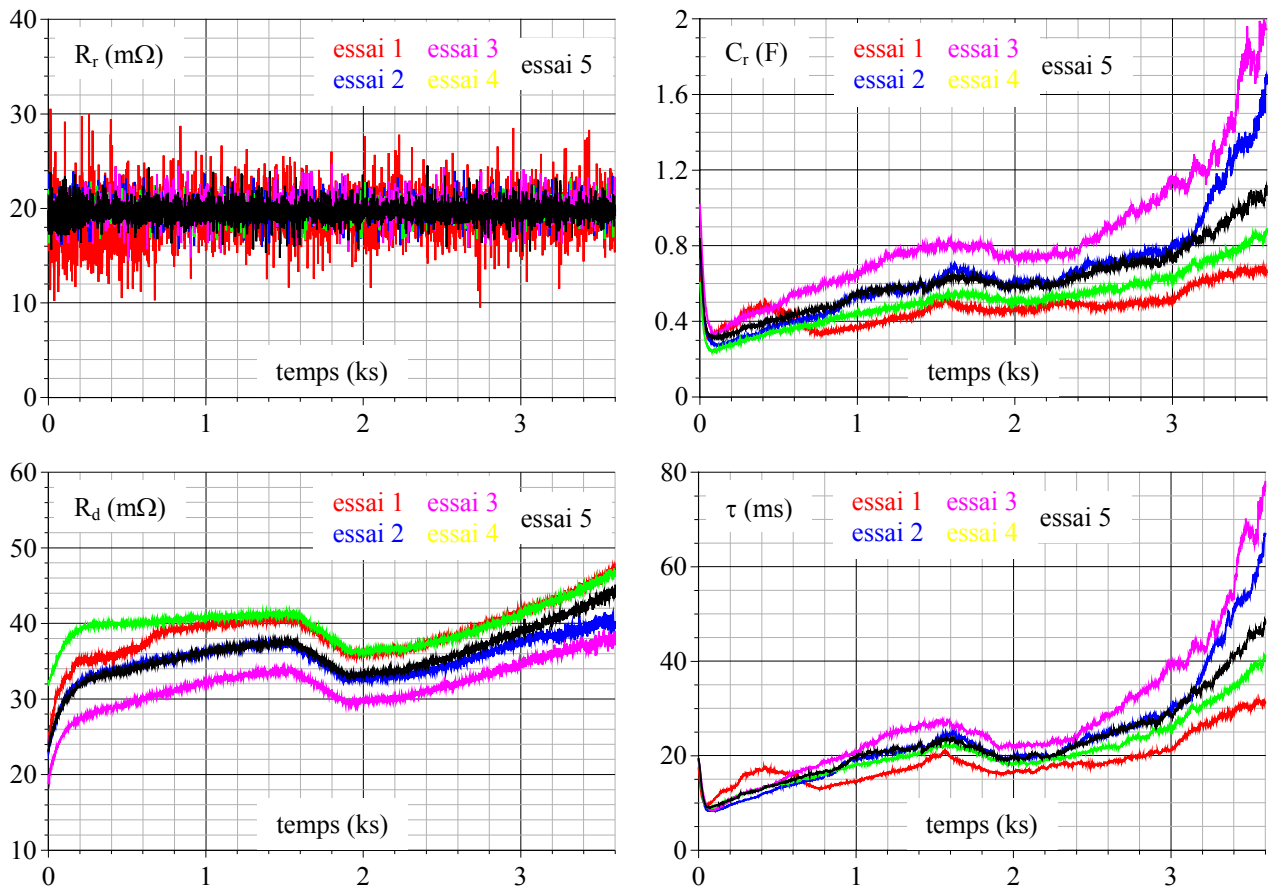
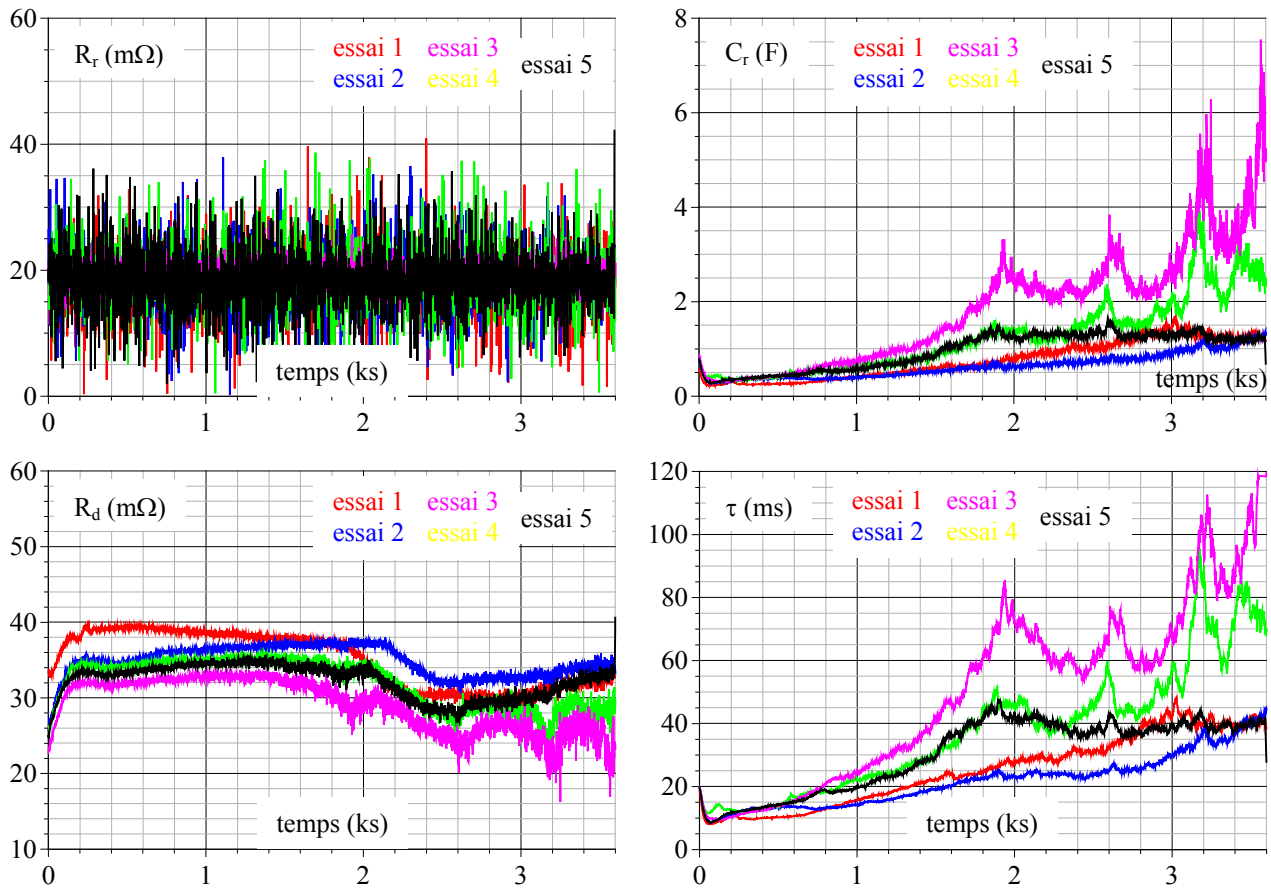
Figure 4.6 : Schéma de principe de la source active

4.2.3.2 : Résultats expérimentaux

L'algorithme est désormais implanté sur une carte de prototypage rapide dSPACE RTI1005. Les essais sont réalisés sur un élément lithium-ion MP 176065 à la température ambiante, et à partir d'une tension initiale de 4,04 V (i.e. un SOC de 82,7 %) en décharge, ou de 3,765 V (i.e. un SOC de 28,3 %) en charge. Les figures 4.7 et 4.8 ci-après présentent les courbes d'estimation des paramètres associés au modèle de la figure 4.2. La sollicitation en courant est de type sinusoïdal d'amplitude 3 A et de valeur moyenne 3,5 A. Le choix de ces valeurs n'est pas fortuit, il est intimement lié à la résolution de la carte électronique dSPACE. L'onde de tension doit effectivement garder une allure sinusoïdale en dépit de la discrétisation du signal engendrée par l'échantillonnage. En outre, la valeur moyenne doit autoriser une durée de décharge significative.

Compte tenu des ressources nécessaires à l'algorithme, la fréquence d'échantillonnage de dSPACE ne peut dépasser 40 kHz. La fréquence de la sollicitation est donc choisie égale à 1 kHz, de sorte à assurer un échantillonnage suffisant. Les matrices de synthèse R et Q conservent les valeurs indiquées en (4.8).

On notera, figures 4.7 et 4.8, l'évolution significative de tous les paramètres en cours de test sans pour autant savoir si celle-ci provient effectivement des paramètres internes eux-mêmes, d'une erreur sur le SOC estimé, ou bien d'une divergence du filtre. En particulier, l'augmentation régulière de R_d à partir de l'instant $t = 2000$ s peut être due à une surestimation du SOC (i.e. une surestimation de la tension à vide) par ampèremétrie. En outre la résistance série R_r coïncide avec la valeur utilisée dans le chapitre 3 pour le modèle avec ligne de transmission. Enfin, on assiste à une disparité beaucoup plus marquée lors des décharges.


 Figure 4.7 : Estimation de R_r , C_r , R_d et τ en décharge

 Figure 4.8 : Estimation de R_r , C_r , R_d et τ en charge

4.2.4 : Mise en œuvre du filtre dans un environnement électronique de puissance

L'emploi de la charge active nous a permis de réaliser une première série de tests sur élément réel, il s'agit désormais d'observer le comportement du filtre de Kalman associé à un élément lorsque celui-ci est intégré en tant que source dans un équipement d'électronique de puissance. Le montage utilisé est présenté figure 4.9. Il est constitué d'un hacheur 2 quadrants permettant de réguler le courant de batterie (élément lithium-ion en série avec une batterie 12 V au plomb), d'un hacheur de freinage permettant de réguler la tension de bus à 50 V pendant la décharge, et d'une alimentation stabilisée permettant de réguler la tension de bus à 50 V pendant la charge.

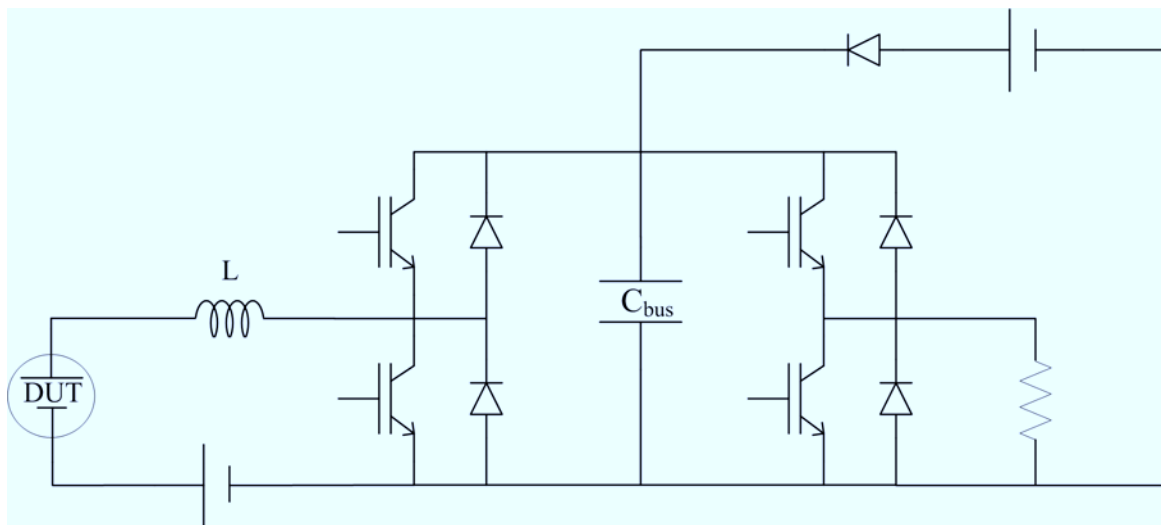


Figure 4.9 : Circuit pour tests en environnement électronique de puissance

Les fréquences de commutation et d'échantillonnage valent respectivement 1 kHz et 40 kHz. Les matrices de synthèse R et Q conservent les valeurs indiquées en (4.8). Toujours pour les raisons de résolutions invoquées précédemment, l'inductance L est choisie de telle sorte à assurer une ondulation de courant de l'ordre de 6 A aussi bien en charge qu'en décharge. Désormais la forme d'onde de courant traversant l'élément lithium-ion n'est plus imposée arbitrairement par l'expérimentateur mais générée par la régulation. Les essais aboutissent aux résultats présentés figure 4.10. Quand bien même la fréquence de découpage est identique à celle utilisée précédemment, à savoir 1 kHz, les paramètres diffèrent de façon significative, en particulier la capacité C_r et la constante de temps τ . En outre on note toujours un écart entre charge et décharge.

4.2.5 : Conclusion

La démarche suivie pour évaluer en ligne le SOH d'un élément lithium-ion a consisté à employer

un modèle du premier ordre de type Thévenin et à estimer en ligne toutes les variables d'état par filtre de Kalman. Si la simulation a clairement mis en évidence la convergence du filtre, les essais réels sont moins évidents à apprécier. La reproductibilité est bien vérifiée même si on note une relative dispersion. En outre rien ne prouve l'exacte convergence du filtre puisqu'aucun artifice ne permet d'avoir accès aux paramètres réels par ailleurs. En résumé, le filtre fournit des estimés bruts, mais ces valeurs ne sont pas exploitables en l'état pour dresser un diagnostic de l'élément avec certitude. Le concours d'électrochimistes de métier et l'expérience acquise dans le domaine par une large série d'essais pour différents points de fonctionnement sont indispensables. Ces considérations ont fait l'objet de mon déplacement au centre R&D de la société Saft à Bordeaux et restent sous le sceau de la confidentialité industrielle.

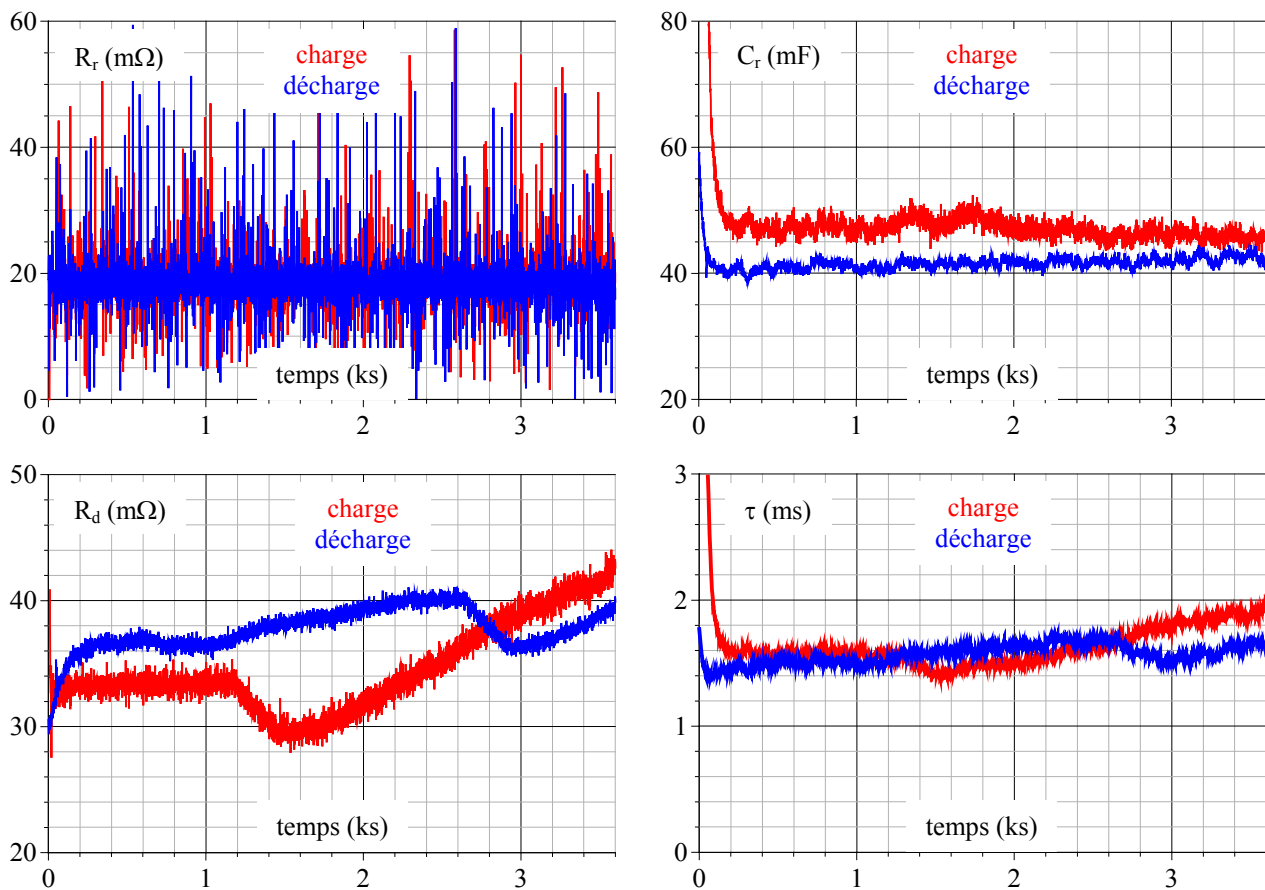


Figure 4.10 : Estimation de R_r , C_r , R_d et τ en environnement électronique de puissance

En définitive, le filtre de Kalman proposé se présente comme un outil supplémentaire contribuant à la problématique posée sur le SOH, mais à lui seul il reste insuffisant. Il peut néanmoins être fort utile s'il est joint à un algorithme de contrôle-commande. Tel est le cas pour des systèmes solaires où la connaissance des coefficients du modèle permet de déterminer le point de puissance maximale sans passer par la méthode MPPT (Maximum Power Point Tracking).

4.3 : Contribution à la détermination en ligne du SOC d'un élément lithium-ion

Nous avons bien insisté sur ce point dans l'étude de brevets, la méthode ampèremétrique demeure le procédé classique pour suivre le SOC d'un élément dans le milieu industriel, et ce même si elle présente une forte sensibilité vis-à-vis de la qualité de la mesure courant. A l'opposé, le monde académique place souvent en exergue l'emploi d'observateurs, dont la complexité peut toutefois vite apparaître comme un défaut rédhibitoire, quant à leur intégration sur des équipements industriels. Il nous semble donc nécessaire de faire la lumière sur ces observateurs, et en particulier de discuter de leur aptitude à lutter contre les incertitudes de mesure (défaut majeur de l'intégrateur) et les erreurs de modélisation, car ces points ne sont pas traités avec suffisamment d'insistance dans les articles. Il s'agit pourtant bien d'une condition sine qua non à leur mise en œuvre. La vocation de cette section est donc triple : justifier la mise en œuvre d'un observateur avant toute chose, proposer un algorithme le plus "digeste" possible, et l'éprouver sur banc de test.

4.3.1 : Proposition d'un algorithme

4.3.1.1 : Choix du modèle

Compte tenu de l'étude menée sur l'estimation en ligne du SOH, il semble cohérent de conserver le même modèle, ne serait-ce que pour profiter de son apport vis-à-vis de l'estimation en ligne des paramètres. En outre, cette représentation est souvent utilisée, et c'est par conséquent l'occasion d'en discuter la pertinence et d'en apprécier les performances. Cette représentation comprend donc 2 variables d'état, à savoir le SOC (lequel est lié la tension à vide E_o selon la relation linéaire par morceaux $E_o = a \cdot \text{SOC} + b$), et la tension de capacité V_C , régies par la représentation d'état suivante :

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} \text{SOC}_{k+1} \\ V_{C,k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1 - T_s/\tau) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \text{SOC}_k \\ V_{C,k} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -T_s/C_n \\ T_s/C_r \end{bmatrix} \cdot i_{\text{batterie},k} \\ V_{\text{batterie},k} = a_k \cdot \text{SOC}_k + b_k - V_{C,k} - R_r \cdot i_{\text{batterie},k} \end{cases} \quad (4.10),$$

C_n étant la capacité de la batterie en Ah, et T_s la période d'échantillonnage. Cette représentation fait intervenir certains des paramètres électriques du modèle, l'estimation du SOC et l'estimation des paramètres internes sont donc complémentaires. La première nécessite de connaître les paramètres

τ , C_r et R_r du circuit électrique équivalent, ainsi que la capacité en Ah de l'élément. La seconde requiert une information précise sur la tension à vide E_0 . Le déterminant de la matrice d'observabilité d'un tel système discret vaut a/τ . Il est donc d'autant différent de 0 que "a", le coefficient directeur de la loi affine par morceaux entre le SOC et la tension à vide, est grand. On peut donc prévoir une qualité d'estimation du SOC fonction de l'état de charge réel. En particulier, elle doit s'améliorer significativement en fin de décharge, zone où E_0 est fortement décroissante avec le SOC (cf. figure 3.3).

4.3.1.2 : Choix de l'observateur

Comme les paramètres R_r , R_d , et C_r dépendent du point de fonctionnement, l'emploi d'un filtre de Kalman étendu nous semble bien plus approprié au problème que l'observateur de type Luenberger ou mode glissant. Rappelons que ceux-ci nécessitent de recalibrer entre autre chose le gain L de la boucle de retour.

4.3.2 : Validation du principe par simulation

Vérifier la bonne convergence de l'algorithme revient à connaître par ailleurs la valeur réelle. Comme invoqué précédemment, le SOC est uniquement accessible de façon exacte via la tension à vide, laquelle suppose une période de repos suffisante. On ne peut donc pas espérer accéder à cette valeur étalon en ligne par un quelconque artifice. La simulation est donc un moyen commode de vérifier la fonctionnalité de l'algorithme proposé. Les essais numériques qui suivent consistent à soumettre le système à une sollicitation en courant et à en observer le SOC sous certaines contraintes. Pour des raisons de commodité numérique, le stimulus est délibérément différent de celui utilisé pour les essais réels, il s'agit d'un échelon de 22 A superposé à une onde sinusoïdale de fréquence 1 Hz. Le temps de décharge est donc réduit à un peu moins de 1 ks. La fréquence d'échantillonnage du filtre est de 20 kHz.

Comme déjà dit en section 4.2.3, les mesures réalisées sur équipements industriels peuvent souffrir d'imprécisions. Les figures qui suivent présentent l'écart entre le SOC estimé par Kalman et le SOC réel (courbes bleues), l'écart entre le SOC fourni par l'intégrateur et le SOC réel (courbes rouges), et la valeur du coefficient directeur "a" de la loi affine par morceaux liant le SOC à la tension à vide E_0 . La figure 4.11 sert d'essai étalon, pour lequel la mesure est juste. Dans le cas de la figure 4.12, la mesure de courant a un offset de 5 A. Dans celui de la figure 4.13, une distorsion

de 20 % est introduite dans la mesure du courant. Enfin, la figure 4.14 est associée à une erreur de 100 % sur la capacité.

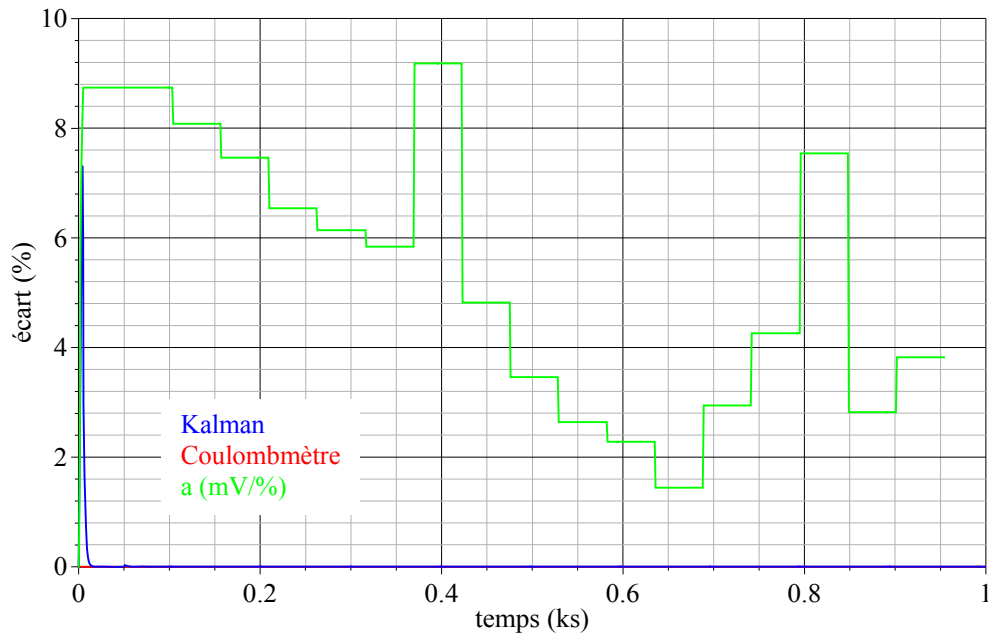


Figure 4.11 : Ecart entre SOC réel et SOC estimé lorsque l'acquisition des mesures est juste

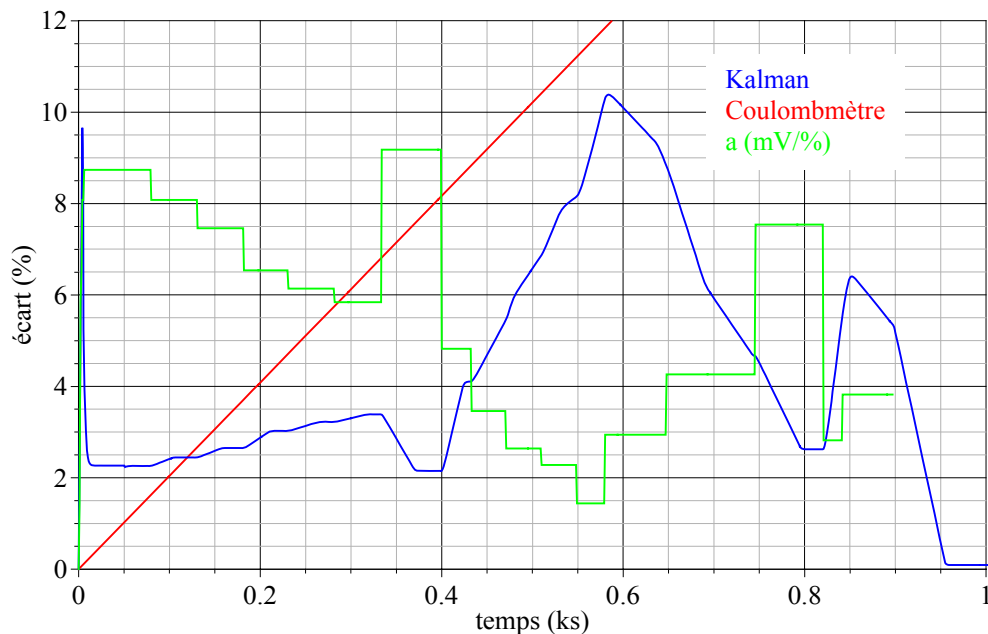


Figure 4.12 : Ecart entre SOC réel et SOC estimé avec offset sur la mesure courant

Premier constat, le filtre est meilleur que le coulombmètre dans tous les cas de figure, ce qui constitue un argument de poids pour justifier son emploi. Par ailleurs, l'observateur est indifférent à une erreur commise sur la capacité en Ah, ce qui est loin d'être le cas de l'intégrateur. En revanche, il reste relativement sensible à un offset et à une distorsion. Si on approfondit les résultats obtenus, on notera que les écarts maximaux entre SOC réel et SOC estimé coïncident avec les valeurs

minimales du coefficient directeur noté "a", pour lesquelles la dépendance entre état de charge et tension à vide est peu marquée. D'une manière générale, d'autres simulations tendent à montrer que l'estimation du SOC s'améliore avec ladite pente. D'ailleurs, on constate que l'écart entre SOC réel et SOC estimé s'annule en fin de décharge, lorsque "a" devient supérieur à 10 mV/%. Nous avons en outre étudié de tels effets sur la tension, les résultats indiquent clairement une intolérance, rien de surprenant puisque l'estimation au repos est elle-même faussée.

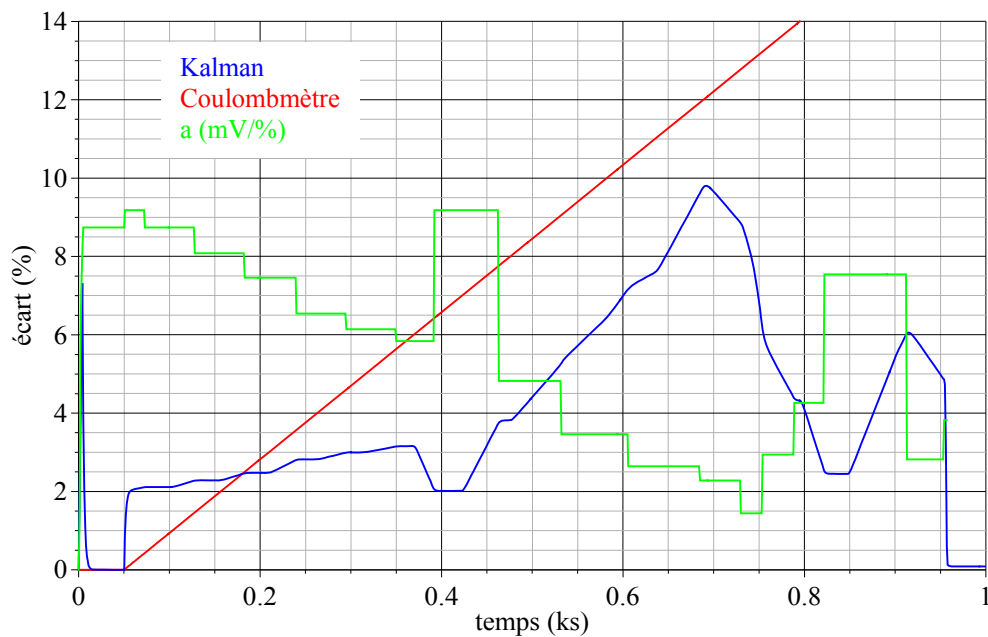


Figure 4.13 : Ecart entre SOC réel et SOC estimé avec distorsion sur la mesure courant

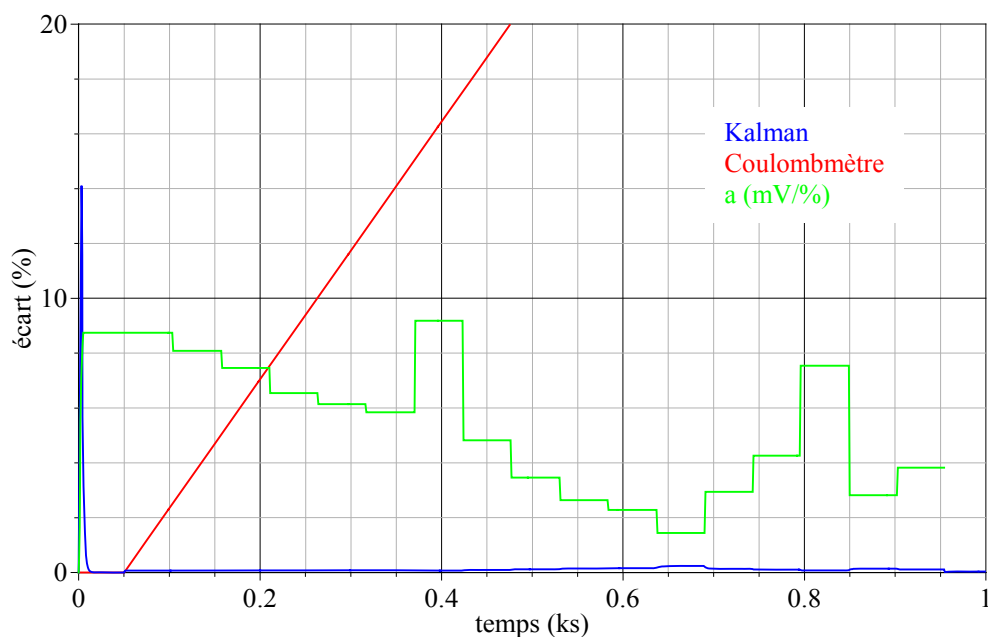


Figure 4.14 : Ecart entre SOC réel et SOC estimé avec erreur sur la capacité en Ah

Nous avons effectué une seconde série de tests portant sur des erreurs concernant les paramètres

du circuit électrique équivalent. Pour ce faire, nous avons envisagé d'estimer le SOC lorsque le filtre exploite une valeur erronée de 100% par valeur supérieure d'un des trois paramètres R_r , C_r et R_d . On constate, figure 4.15, que l'estimation du SOC est relativement sensible aux erreurs commises sur les paramètres. En particulier, la robustesse est faible vis-à-vis des erreurs commises sur les résistances R_r et R_d . Une brève réflexion sur le modèle de base avec source de tension et résistance série (figure 2.9) suffit à illustrer notre propos. A tension de batterie donnée et en convention générateur, une sous-estimation de la résistance (i.e. de la chute ohmique) doit être compensée par une sous-estimation de la tension à vide E_o , c'est-à-dire une sous-estimation du SOC. La figure ne le présente pas, mais une fois encore on constate que l'estimation se dégrade avec la diminution du coefficient directeur "a". D'ailleurs, l'erreur s'annule à nouveau en fin de décharge.

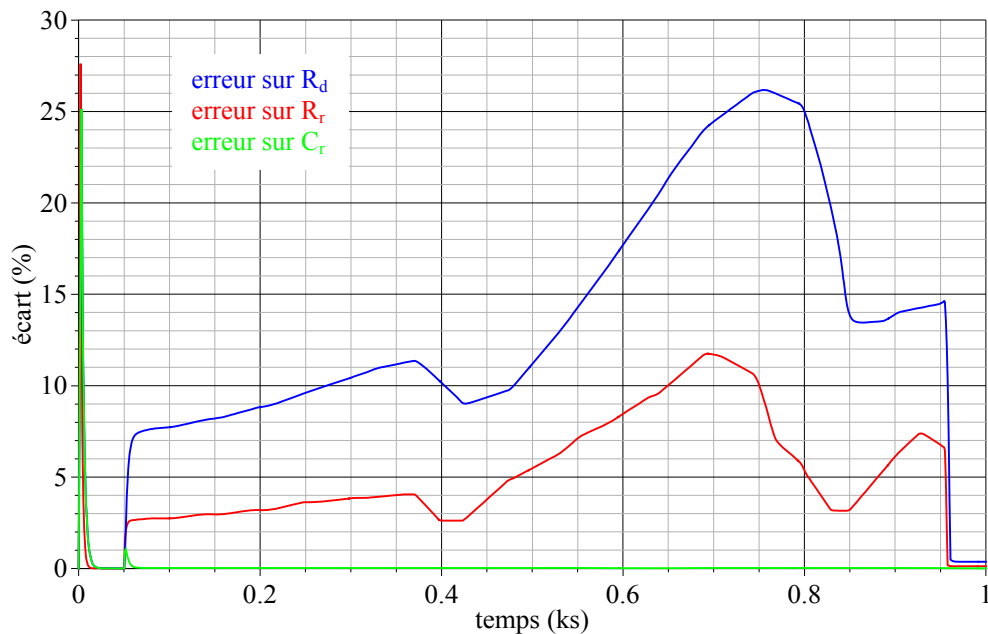


Figure 4.15 : Ecart entre SOC réel et SOC estimé avec erreur paramétrique

En résumé, le filtre de Kalman associé à l'estimation du SOC supporte relativement bien les erreurs d'acquisition sur la mesure courant. En particulier, il présente un sérieux avantage par rapport à l'intégrateur, il est indifférent à l'erreur commise sur la capacité en Ah. En revanche sa robustesse vis-à-vis d'erreurs paramétriques est modérée.

4.3.3 : Mise en œuvre sur élément réel

Le filtre de Kalman est désormais implanté sur une carte électronique dSPACE. L'élément réel est soumis à une sollicitation sinusoïdale en courant de valeur moyenne 3,5 A, d'amplitude 3 A et de fréquence 1 kHz. Autrement dit, il s'agit du stimulus utilisé pour éprouver le filtre de Kalman

étendu destiné à déterminer les paramètres internes R_f , C_r , et R_d du modèle de la figure 4.2. Nous disposons donc du paramétrage des éléments passifs du circuit électrique équivalent pour l'essai d'estimation du SOC, pour lequel la fréquence d'échantillonnage est de 20 kHz. Nous avons traité quatre cas de figure, en vue de comparer les performances du filtre de Kalman vis-à-vis de l'intégrateur (figures 4.16 et 4.17). Le cas "étalon" est obtenu lorsque la mesure de courant est propre ; les cas "offset" et "distorsion" renvoient respectivement à une mesure de courant affectée d'un offset de 2 A et à une distorsion associée à un facteur de proportionnalité 1,2 ; enfin le cas "erreur capacité" est envisagé en exploitant une capacité en Ah deux fois supérieure à la valeur réelle.

Concernant le filtre de Kalman, premier constat, une erreur sur la capacité en Ah n'entraîne aucun effet sur le comportement du filtre, ce que nous avons déjà remarqué en simulation. En effet, les courbes rouge et verte de la figure 4.16 se superposent. En outre, les cas distorsion et offset sont traités indifféremment, les courbes noire et bleue sont elles aussi confondues. Plus précisément, ces cas engendrent un dépassement dès la mise en conduction de l'élément.

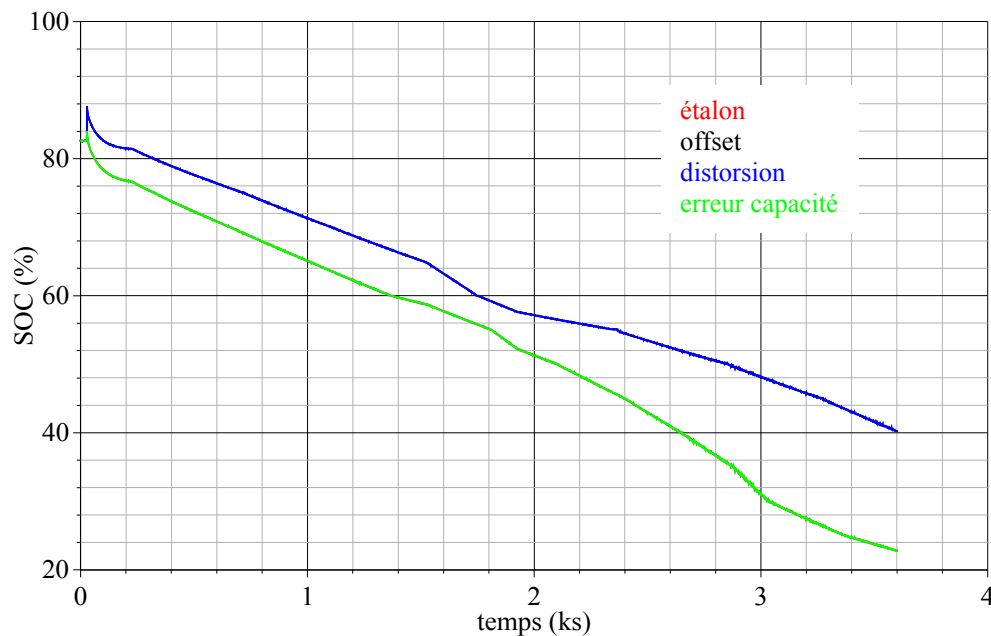


Figure 4.16 : Estimation du SOC par le filtre de Kalman dans les quatre cas envisagés

Le coulombmètre, quant à lui, est bien plus affecté par les erreurs d'acquisition, en atteste la plus large dispersion des SOC finaux (figure 4.17). En l'absence de défaut sur la mesure du courant, le coulombmètre aboutit à une estimation légèrement meilleure que le filtre de Kalman. De fait, l'intégrateur majore de 2,8 % la valeur réelle, tandis que le filtre la minore de 5,5 %. Les performances des deux estimateurs sont récapitulées dans le tableau de la figure 4.18. Dans les cas sans défaut, les erreurs commises par les estimateurs sont d'origine bien différente. Pour le coulombmètre, il s'agit certainement de la combinaison d'un offset d'intégration et d'une erreur

commise entre la capacité en Ah réelle et la valeur utilisée prise égale à la valeur nominale. Pour le filtre de Kalman, lequel est indifférent aux erreurs commises sur la capacité en Ah (cf. section 4.3.2 et figure 4.14), il y a fort à parier que l'écart provient majoritairement des valeurs données aux paramètres électriques, et dans une moindre mesure à un défaut d'acquisition sur les mesures courant et tension, ainsi qu'à l'emploi d'un modèle relativement simple.

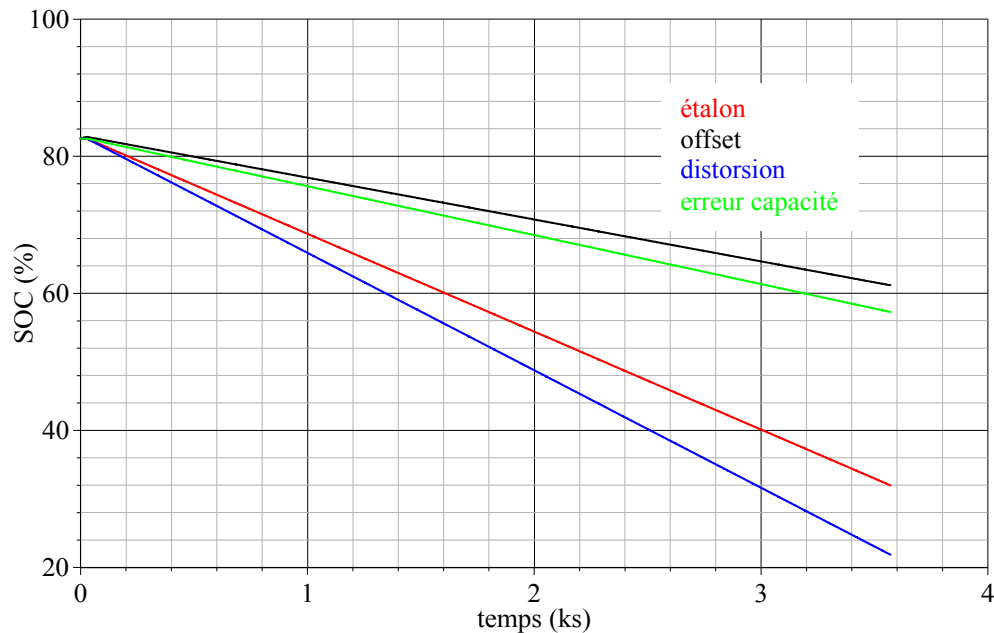


Figure 4.17 : Estimation du SOC par le coulombmètre dans les quatre cas envisagés

estimateur	défaut	SOC final (%)	SOC final réel (%)
Kalman	aucun	22,8	28,3
	offset	40,3	
	distorsion	40,3	
	erreur capacité	22,8	
Coulombmètre	aucun	31,7	28,3
	offset	61,1	
	distorsion	21,5	
	erreur capacité	57,1	

Figure 4.18 : Comparatif des SOC finaux des deux estimateurs

Ces essais permettent en outre de rebondir sur certains articles qui proposent d'employer deux filtres de Kalman destiné à l'estimation de variables d'état ou de paramètres. Il est clair que la

qualité d'estimation du SOC dépend de la précision avec lesquels ces paramètres sont connus, et réciproquement. La mise en œuvre de plusieurs filtres réduit la sensibilité au bruit de par la diminution de la dimension des vecteurs d'état, mais elle n'apporte pas plus de certitude.

4.3.4 : Conclusion

Parce qu'il risque d'engendrer des erreurs importantes sur le SOC suite à un offset d'acquisition par exemple, l'intégrateur de courant est souvent critiqué par les auteurs de revues scientifiques pour introduire l'emploi d'observateur d'état. Notre étude a le mérite de faire la lumière sur ce débat et de confronter les deux procédés. En particulier nous avons éprouvé le filtre de Kalman en présence d'erreur sur la mesure courant. Les simulations et les essais expérimentaux aboutissent à la même conclusion : si les paramètres du modèle sont correctement définis, le filtre surpasse l'intégrateur, ce qui nous amène à dire que l'observateur d'état peut apporter un réel plus. Néanmoins il faut bien avoir conscience que cette précédente condition sur les paramètres est très exigeante, compte tenu de leur forte variabilité avec le courant, la température, le SOC et le SOH. La remplir implique un long travail de caractérisation, lequel d'ailleurs n'est pas synonyme de certitude, et leur estimation en ligne n'est pas non plus acquise d'avance compte tenu de la dualité des estimations SOC - SOH.

4.4 : Conclusion

L'emploi d'une batterie pour alimenter un système électrique ou électronique s'accompagne d'une gestion batterie, c'est-à-dire d'un ensemble de mesures destinées à la préserver, en particulier limiter son emploi à sa plage d'utilisation prévue (tension, SOC, température...). Cette gestion s'appuie généralement sur deux paramètres clé, le SOC et le SOH, lesquels portent respectivement sur la charge débitée et sur le vieillissement de la batterie. Leur détermination est donc de première importance, elle servira à optimiser la réserve d'énergie, à équilibrer des cellules interconnectées par exemple, ou à déterminer la puissance encore disponible. SOC et SOH sont donc des thématiques à associer au "management" de batterie, il n'est donc pas rare de voir apparaître sur des schémas fonctionnels l'abréviation BMS pour Battery Management System.

Dans les brevets, la solution d'un intégrateur est souvent retenue pour estimer le SOC. Elle reste tout simplement une méthode peu onéreuse et facile à mettre en œuvre, avec ce qu'elle peut induire comme erreur. Le résultat de l'intégration peut néanmoins être pondéré d'un facteur correctif

fonction des conditions d'exploitation (température, courant, SOC...), ou bien suite à l'emploi combiné d'un modèle. Concernant le SOH, mondes académique et industriel se rejoignent, l'idée de base étant de déterminer les paramètres d'un circuit électrique équivalent par spectroscopie ou reconstituer d'état. Mais cette étape d'estimation ne suffit pas, faut-il encore savoir apprécier le degré de vieillissement de l'élément selon les variations desdits paramètres. C'est là que l'expérience dans le domaine prend le relais.

Ce chapitre a surtout permis de nous faire notre propre avis sur la mise en œuvre d'observateurs d'état, aussi bien pour le SOC que pour le SOH. Fréquemment vantés dans les revues pour estimer le SOC, nous avons effectivement constaté, par simulation et sur banc d'essai, leur apport lorsqu'il s'agit de lutter contre des défauts de mesure courant ou sur une forte erreur de la capacité de l'élément. En revanche, la connaissance des paramètres électriques du modèle équivalent doit être précise, faute de quoi l'estimation est faussée. La faiblesse du filtre de Kalman réside donc dans sa piètre robustesse vis-à-vis des paramètres.

Si certains auteurs proposent des modèles d'ordre supérieur à deux (SOC et dipôle RC parallèle au minimum comme variables d'état) et prétendent estimer en ligne un nombre assez important de paramètres, les différents essais que nous avons réalisés sur élément réel avec un modèle somme toute relativement simple nous rendent méfiants. L'exercice ne semble pas aussi simple que les articles peuvent le laisser penser. En particulier, l'emploi de modèles à ordre élevé risque de compromettre la capacité du filtre à distinguer les différentes contributions, et augmente inévitablement la sensibilité au bruit.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

L'étude des accumulateurs lithium-ion en vue de leur mise en œuvre apparaît comme un sujet à la frontière du génie électrique classique. Le premier chapitre a donc eu pour vocation d'initier et de rendre le lecteur plus familier avec ces récents dispositifs électrochimiques. Nous sommes donc revenus sur leurs propriétés attrayantes en termes de puissance et d'énergie spécifiques. Nous avons aussi expliqué en quoi un possible emballement thermique par réaction exothermique et la formation de dendrites contraignent à employer des matériaux d'insertion en guise d'électrode négative. Nous nous sommes également intéressés aux raisons technologique et économique qui ont orienté le choix de l'électrode positive et de l'électrolyte. Enfin, l'écriture des équations électroniques a mis en évidence le principe de fonctionnement dit "rocking chair". En termes de mise en œuvre de la technologie lithium-ion, nous avons envisagé les réalisations les plus significatives. Nous avons tout d'abord présenté les applications de faible puissance, c'est-à-dire celles associées à l'électronique portable, les premières d'un point de vue historique. Nous avons ensuite approfondi l'équipement de systèmes plus puissants. Même si des prototypes de véhicules hybrides ou électriques existent déjà, la production à grande échelle tarde à se concrétiser. L'intégration et la mise sur le marché de la technologie lithium-ion seront certainement progressives, principalement pour des raisons de coût et de sécurité. C'est bien dans le secteur spatial que les réalisations sont les plus abouties, l'emploi d'éléments lithium-ion devrait même s'y généraliser à l'avenir.

Dans le second chapitre, notre attention s'est portée sur la modélisation. Nous avons tout d'abord fourni au lecteur des éléments de modélisation physique. En particulier, nous avons commencé par représenter le comportement électrique du système électrochimique électrode-électrolyte. Ce travail a permis de distinguer différents phénomènes physiques (phénomène de couche double, transfert de charge, transport de matière) prenant part à la chaîne électrochimique, et d'appréhender les deux modes de fonctionnement (charge et décharge) de l'accumulateur. Les considérations de cinétique chimique et le traitement 1D des phénomènes de diffusion des ions dans l'électrolyte ont permis d'aller plus en avant dans la notion d'impédance faradique. Nous avons ensuite présenté une synthèse des modèles de batterie couramment rencontrés dans la littérature spécialisée. Commenant naturellement par les représentations de nature électrochimique, nous avons ensuite souligné la diversité des modèles électriques équivalents depuis les représentations classiques de

type Thévenin jusqu'aux modèles plus originaux. Le fonctionnement d'une batterie faisant intervenir un certain nombre de phénomènes chimiques et physiques interdépendants, notre étude a clairement montré qu'ils sont difficilement représentables par un seul et même modèle.

C'est dans le troisième chapitre que nous avons entrepris de caractériser et de modéliser des éléments lithium ion de 6,8 Ah pour les phases de décharge et de relaxation. Nous avons rapidement mis en évidence deux effets de ligne dans la réponse en tension d'un tel accumulateur suite à un échelon de courant. Afin d'introduire la notion de capacité de stockage, nous avons tout d'abord proposé un modèle énergétique de base, lequel apparaît imprécis vis-à-vis des phénomènes liés à la porosité des électrodes. Nous avons alors proposé une modélisation dite "distribuée" de l'énergie stockée. Une première approche a consisté à employer des modèles série ou parallèle à deux branches RC, à en déterminer l'impédance indicelle en vue de la caractérisation des différents paramètres électriques du modèle sur une unique fenêtre temporelle. Une seconde approche a reposé sur l'emploi d'un modèle multibranches. L'extraction des paramètres se faisant sur plusieurs fenêtres d'observation, nous avons souligné la pénibilité de la méthode. Compte tenu de la nature diffusive de plusieurs phénomènes (homogénéisation dans l'électrode positive par circulation d'un courant électrique, diffusion de Nernst dans l'électrolyte), nous avons finalement retenu une autre solution, basée celle-ci sur l'emploi d'une ligne capacitive de transmission court-circuitée en sortie, et appelée impédance de diffusion. Nous avons détaillé cet outil et expliqué sa mise en œuvre sur logiciel de simulation. Initialement précis, nous avons tout de même montré la possibilité d'affiner le modèle dans les temps courts par une impédance de concentration, et dans les temps longs par un dipôle RC. Tests de validation à l'appui, la précision d'une telle structure ne fait nul doute sous couvert d'avoir le bon jeu de paramètres, lesquels sont fonction du point de fonctionnement (température, courant, SOC), et sont inévitablement amenés à évoluer au cours du temps par vieillissement du dispositif. La difficulté à modéliser les batteries ne réside donc pas dans le choix de la structure du modèle, mais bien dans la paramétrisation des différents éléments constitutifs, longue et sujette à correction. Cet inconvénient souligne un problème plus général de reproductibilité.

Les accumulateurs électrochimiques lithium-ion peuvent être considérés comme des sources d'énergie non conventionnelles pour les électroniciens de puissance plutôt habitués au réseau triphasé. A cet effet, des outils doivent être mis à disposition pour connaître l'état de la source. Le quatrième chapitre a donc eu pour objet de proposer et de discuter des méthodes destinées à déterminer en ligne l'état de charge et l'état de santé d'une batterie lithium ion. Après un bref rappel des méthodes existantes, nous nous sommes orientés vers la mise en œuvre d'observateurs, et en

particulier le filtre de Kalman. Dans les revues, cette méthode est souvent mise en avant pour corriger les erreurs commises par le classique coulombmètre dans l'estimation du SOC, et éviter l'intrusion par spectroscopie d'impédance pour traiter le SOH. Nous avons envisagé notre étude comme une contribution dans le sens où nous avons examiné ces assertions, puis proposé notre propre approche. Nous avons ainsi justifié l'emploi d'un modèle relativement simple, et argumenté le choix du filtre de Kalman avant de l'éprouver par simulation, seul véritable moyen d'avoir accès à des paramètres ou variables d'états connus par ailleurs avec exactitude. Nous nous sommes attachés à montrer les limites du filtre, et nous avons bien insisté sur la complémentarité entre les estimations du SOC et du SOH. En outre, les différents essais réalisés nous ont permis de reconsidérer les résultats présentés dans certains articles de revue, et d'émettre des réserves quant à certaines conclusions. En particulier l'emploi de modèles précis d'ordre élevé pose deux problèmes majeurs : la sensibilité au bruit de mesure d'une part, et la difficile distinction des contributions des différents éléments du modèle d'autre part. Nous avons aussi clairement mis en évidence la fragilité de l'estimation du SOC vis-à-vis des paramètres, et la forte part de subjectivité dans l'appréciation du SOH à partir de l'estimation brute de paramètres. Finalement, plus délicat à mettre en œuvre que l'habituelle méthode ampèremétrique, le filtre apparaît comme un moyen auxiliaire d'accès au SOC et au SOH.

Ce mémoire ne clôt bien évidemment pas les problématiques auxquelles il a tenté de répondre, nous le considérons avant tout comme un support bibliographique, une base d'outils de modélisation et de caractérisation aussi, et enfin une réflexion quant à l'estimation en ligne du SOC et du SOH d'éléments lithium-ion. En particulier, la modélisation demande à être affinée en fin de décharge (prise en compte des limites de diffusion), les phénomènes électrothermiques demandent à être étudiés (modélisation thermique et description du couplage). Pour améliorer les algorithmes d'estimation du SOC et du SOH que nous avons proposés, et mieux cerner leur limite en vue d'une intégration industrielle, des essais complémentaires sur éléments réels seraient les bienvenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M. Broussely, "Practical lithium batteries from past to future", *International Meeting on lithium Batteries*, Biarritz, June 2006.
- [2] "Jamais Contente", *site internet* http://fr.wikipedia.org/wiki/Jamais_Contente.
- [3] S. Biscaglia, "Etat de l'art des batteries lithium-ion", *Journée thématique DGA-CNRS stockage de l'énergie*, Institut Saint-Louis, 23 et 24 octobre 2007.
- [4] J. Robert, J. Alzieu, "Accumulateurs considérations théoriques", *Technique de l'ingénieur*, D 3 351.
- [5] P. Desprez, "Batteries", *conférence industrielle dispensée dans le cadre de modules à l'ENSEM*, 2007.
- [6] J. Hajek, "Electrolyte pour électrodes de poids léger", *Brevet d'invention n° FR1.000.044*, Février 1952.
- [7] J. Robert, J. Alzieu, "Accumulateurs au lithium", *Technique de l'ingénieur*, D 3 354.
- [8] G-A. Nazri, G. Pistoia, "Lithium batteries : sciences and technologie", *Kluwer Academic Publishers*, Boston, 2004.
- [9] Saft, "Rechargeable lithium-ion battery MP 1760065", *site internet* http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/mp_176065.pdf.
- [10] Y. Nishi, "Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future", *Journal of Power Sources*, vol. 100, n° 1-2, pp.101-106, November 2001.
- [11] L. C. Schmidt, P. M. Skarstad, "The future of lithium and lithium-ion batteries in implantable medical devices", *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 742-746, July 2001.

- [12] C. F. Holmes, "The role of lithium batteries in modern health care", *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp.739-741, July 2001.
- [13] "Le roadster Tesla, une voiture de sport électrique anglo-américaine pour 2007", *site internet* <http://www.moteurnature.com/actu/2006/tesla-electrique-roadster.php>.
- [14] "The Most Coddled Automotive Battery Ever?", *site internet* <http://www.teslamotors.com/blog4/?p=59#more-59>.
- [15] "Tesla roadster", *site internet* http://en.wikipedia.org/wiki/Tesla_Roadster.
- [16] "Après plus de 30 ans de tests, l'étoile valide l'hybride, et va le jouer en grand", *site internet* http://www.moteurnature.com/actu/2003/toyota_prius_2.php.
- [17] "Toyota Prius 2 : l'hybride nouvelle génération a grandi", *site internet* <http://www.moteurnature.com/actu/2007/mercedes-hybrides.php>.
- [18] "Toyota Prius", *site internet* http://en.wikipedia.org/wiki/Toyota_Prius.
- [19] "Le Ford Escape hybride modèle 2008, aussi moderne d'aspect que de technique", <http://www.moteurnature.com/actu/2006/ford-escape-hybride-2008.php>.
- [20] "Ford Escape Hybrid", *site internet* http://en.wikipedia.org/wiki/Ford_Escape_Hybrid.
- [21] "Daimler-Chrysler va fabriquer un bus hybride diesel-électrique", *site internet* http://www.vehiculespropres.net/Actualite/DaimlerChryslerVaFabriquerUnBusHybrideDiesel_electrique.html.
- [22] *site internet*: http://www.transbus.org/construc/mercedes_citarog.html
- [23] C. C. Chan, "The State of the Art of electric, Hybrid, and fuel Cell Vehicles", *Proceedings of the IEEE*, vol. 95, n° 4, pp. 704-718, April 2007.
- [24] P. Fairley, "California to Rule on Fate of Evs, regulators rethink electric-drive options", *IEEE Spectrum*, vol. 44, n° 11, pp. 10-12, November 2007.

- [25] J. Voelcker, "Lithium Batteries take to the road", *IEEE Spectrum*, vol. 44, n° 9, pp. 18-23, September 2007.
- [26] planche technique, A123 Systems, "High lithium-ion ANR26650", 2006.
- [27] Saft, "Rechargeable Li-ion battery system Light energy storage for space application", *site internet* http://www.saft.fr/130-Catalogue/PDF/space_li-ion.pdf.
- [28] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, "Cinétique électrochimique", *Editions Hermann*, ISBN 2-7056-6295-2, Paris, 1996.
- [29] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux", *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, ISBN 2-88074-245-5, Lausanne, 1997.
- [30] A. B. De Vriendt, "La transmission de la chaleur", *Edition Gaëtan Morin*, vol. 1, tome 2, 3^{ème} édition, 1990.
- [31] J. S. Newman, "Electrochemical Systems", *Prentice-Hall*, Canada, 1991.
- [32] D. W. Dees, V. S. Battaglia, A. Bélanger, "Electrochemical modelling of lithium polymer batteries", *Journal of Power Source*, vol 110, n° 2, pp 310-320, August 2002.
- [33] J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi, D. R. Wheeler, "Modeling of lithium-ion batteries", *Journal of Power Source*, vol. 119-121, pp 838-843, June 2003.
- [34] K. Lahiri, A. Raghunathan, S. Dey, D. Panigrahi, "Battery driven system design: a new frontier in low power design", *VSLI Design 2002*, pp. 261-267, Bangalore, January 2002.
- [35] L. Benini, D. Bruni, A. Mach, E. Macii, M. Poncino, "Discharge current steering for battery lifetime optimisation", *IEEE Transactions on Computers*, vol. 52, n° 8, pp. 985-995, August 2003.
- [36] H. L. Chan, "A new battery model for use with battery energy storage systems and electric vehicles power systems", *IEEE Power Engineering Society Winter Meeting Conference*, vol. 1, pp. 470-475, Singapore, January 2000.

-
- [37] M. Ceraolo, "New dynamical models of lead-acid batteries", *IEEE Power Systems Transaction*, vol. 15, n° 4, pp.1184-1190, November 2000.
 - [38] Yoon-Ho Kim; Hoi-Doo Ha, "Design of interface circuits with electrical battery models", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 44, n° 1, pp.81-86, February 1997.
 - [39] J. P. Cun, J. N. Fiorina, M. Fraisse et H. Mabboux, "The Experience of a UPS Company in Advanced Battery Monitoring", *MGE UPS Systems*.
 - [40] Z. M. Salameh, M. A. Casacca, W. A. Lynch, "A mathematical model for lead-acid batteries", *IEEE Energy Conversion Transactions*, vol. 7, n° 1, pp.93-98, March 1992.
 - [41] M. A. Casacca, Z. M. Salameh, "Determination of lead-acid battery capacity via mathematical modeling techniques", *IEEE Energy Conversion Transactions*, vol. 7, n° 3, pp.442-446, September 1992.
 - [42] V. H. Johnson, "Battery performance models in ADVISOR", *Journal of Power Sources*, vol. 110, n° 2, pp.321-329, August 2002.
 - [43] A. Capel, "Mathematical model for the representation of the electrical behaviour of a lithium cell", *IEEE-PESC 2001*, vol. 4, pp. 1976-1981, Vancouver, June 2001.
 - [44] K. S. Champlin, K. Bertness, "Discrete frequency immittance spectroscopy (DFISTM) - a new technique for battery instrumentation", *The Sixteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, pp.111-116, Long Beach, January 2001.
 - [45] A. Tenno, R. Tenno, T. Suntio, "Battery impedance and its relationship to battery characteristics", *IEEE-INTELEC 2002*, pp.176-183, Montréal, September-October 2002.
 - [46] M. Ceraolo, "New dynamical models of lead acid batteries", *IEEE Transactions on Power systems*, vol. 15, n° 4, pp. 1184-1190, November 2000.
 - [47] E. Karden, R. W. De Doncker, "The non-linear low-frequency impedance of lead/acid batteries during discharge, charge and float Operation", *IEEE-INTELEC 2001*, pp.65-72, Edinburgh, October 2001.

- [48] H. Duval, "Computer model of lead acid starter battery in automobiles", *Journal of Power Sources*, vol. 53, n° 2 , pp. 351-357, February 1995.
- [49] M. Valvo, F. E. Wicks, D. Robertson, S. Rudin, "Development and application of an improved equivalent circuit model of lead acid battery", *IEEE-IECEC 1996*, vol. 2, pp. 1159-1163, Washington, August 1996.
- [50] C. C. Chan, E. W. C. Lo, S. Weixiang, "The available capacity computation model based on artificial neural network for lead-acid batteries in electric vehicles", *Journal of Power Source*, vol. 87,n° 1-2, pp.201-204, April 2000.
- [51] F. Huet, "A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 70, n° 1, pp.59-69, January 1998.
- [52] R. M. Spotnitz, "AC impedance simulation for lithium-ion cells", *The Fifteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, pp.121-196, Long Beach, January 2000.
- [53] B. Schweighofer, K.Raab, G. Brasseur, "Modeling of high power automotive batteries by the use of an automated test system", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 52, n° 4, pp. 1087-1091, August 2003.
- [54] E. Kuhn, C. Forgez, G. Friedich, "Modèle de batterie Ni-MH adaptée au génie Electrique description et validation expérimentale", *EF 2003*, Gif-sur-Yvette, décembre 2003.
- [55] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagnotte, G. Friedich, E. Kuhn, "Modelling Ni-mH using Cauer and Foster strictures", *Journal of Power Sources*, vol. 158, pp. 1490-1497, October 2005
- [56] M. Chen, G. A. Rincon-Mora, "An accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V Performance", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 21, n° 2, pp. 504-511, June 2006.
- [57] R. Rao, S. Vrudhula, A. N. Rakmatov, "Battery Modelling for energy-Aware system Design", *IEEE Computer*, vol. 36, n° 12, pp. 77-87, December 2003.

- [58] A. Degiovanni, "Thermal conduction in a multi layer slab with internal sources using a quadripole method", *International Journal of Heat and Mass Transfert*, vol. 312, n° 3, pp. 553-557, March 1988.
- [59] P. Leturcq, J.-M. Dorkel, F. E. Ratolojanahary, S. Tounsi, "A two-port network formalism for 3D heat conduction analysis in multilayered media", *International Journal of heat and Mass Transfert*, vol. 36, n°9, pp. 2371-2326, June 1993.
- [60] D. Maillet, S. André, J. C. Batsale, A. Degiovanni, C. Moyne, "Thermal Quadrupoles - Solving the heat equation through integral transforms", *John Wiley and Sons Ltd.*, ISBN 0-471-98320-9, 2000.
- [61] M. Urbain, S. Raël, S. Davat, "Energetical modeling of lithium-ion batteries", *IEEE-IAS 2007*, pp. 714-721, New Orleans, September 2007.
- [62] M. Urbain, S. Raël, S. Davat, P. Desprez, "Energetical modelling of lithium-ion battery discharge and relaxation", *IEEE-PESC 2008*, pp. 3628-3634, Rhodes, June 2008.
- [63] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and System", *John Wiley and Sons Editions*, ISBN 0-471-83122-0, 1987.
- [64] S. Piller, M. Perrin, A. Jossen, "Methods for state of charge determination and their application", *Journal of Power Sources*, vol. 96, n° 1, pp. 113-120, June 2001.
- [65] V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten, P. P. L. Regtien, "State-of-the-art of battery state-of-charge determination", *Measurement Science and Technology*, vol. 16, n° 12, pp. R93-R110, December 2005.
- [66] P. E. Pascoe, A. H. Anbuky, "Estimation of VRLA Battery capacity using the analysis of coup de fouet region", *IEEE-INTELEC 1999*, pp. 114-122, Copenhagen, June 1999.
- [67] K. Takeno, M. Ichimura, K. Takano; J. Yamaki, S. Okada, "Quick testing in lithium-ion battery packs with impedance-measuring technology", *Journal of Power Sources*, vol. 128, n° 1, pp. 67-75, March 2004.

- [68] K. Takano, K. Nozaki, Y. Saito, A. Negishi, K. Kato, Y. Yamaguchi, "Simulation study of electrical dynamic characteristics of lithium-ion battery", *Journal of Power Sources*, vol. 90, n° 2, pp. 214-223, October 2000.
- [69] E. Barsoukov, J. Kim, C. Yoon, H. Lee, "Universal battery parameterization to yield a non linear equivalent circuit valid for battery simulation at arbitrary load", *Journal of Power Sources*, vol. 83, n° 1-2, pp. 61-70, October 1999.
- [70] S. Rodriues, N. Munichandraiah, A. Shukla, "A review of state-of-charge indication of batteries by means of ac impedance measurements", *Journal of Power Sources*, vol. 87, n° 1-2, pp. 12-20, April 2000.
- [71] A. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater, D. Reisner, "Determination of state-of-charge and state-of-health of battery by fuzzy logic methodology", *Journal of Power Sources*, vol 80, n° 1-2, pp. 293-300, July 1999.
- [72] P. Singh, C. Fennie, D. Reisner, A. Salkin, "Fuzzy logic-enhanced electrochemical impedance spectroscopy (fleeis) to determine battery state-of-charge", *The Fifteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, pp.199-204, Long Beach, January 2000.
- [73] B. Nahidmobarakeh, "Commande vectorielle sans capteur mécanique des machines synchrones à aimants permanents : méthodes, convergence, robustesse, identification "en ligne" des paramètres", *Thèse de doctorat de l'INPL*, Nancy, décembre 2001.
- [74] D. Aubry, "Contribution à la synthèse d'observateur pour les systèmes non linéaires", *Thèse de doctorat de l'UHP-Nancy 1*, Nancy, juin 1999.
- [75] P. De. Larminat, "Automatique : commande des systèmes linéaires", *Hermes-Lavoisier*, seconde édition, 2004.
- [76] B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White, "Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources*, vol. 75, n° 1, pp. 56-63, September 1998.
- [77] K. A. Smith, C. Y. Wang, C. D. Rahn, "1-D electrochemical lithium-ion battery model for

- real-time application", *Advanced Automotive Battery Conference 2006*, Baltimore, May 2006.
- [78] S. Santhanagopalan, R. E. White, "Online estimation of state of charge of a lithium ion cell", *Journal of Power Sources*, vol. 161, n° 2, pp. 1346-1355, April 2006.
- [79] G Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPb-based HEV pack. Part 1. Background", *Journal of Power Sources*, vol. 134, n° 2, pp. 252-261, August 2004.
- [80] C. Barbier, H. Meyer, B. Nogarede, S. Bensaoud, "A battery state of charge indicator for electric vehicle", *International Conference of the Institution of Mechanical Engineers - Automotive Electronics*, pp. 29-34, London, May 1994.
- [81] R. Giglioli, P. Pelacchi, M. Raugi, G. Zini, "A state of charge observer for lead acid batteries", *Energia Electrica*, vol. 65, n° 1, pp.27-33, 1998.
- [82] M. Verbrugge, E. Tate, "Adaptive state of charge algorithm for nickel metal hydride batteries including hysteresis phenomena", *Journal of Power Sources*, vol. 126, n° 2, pp. 236-249, Februar 2004.
- [83] B. S. Banghu, P. Bentley, D. A. Stone, C. M. Bingham, "Nonlinear observer for predicting state of charge and state-of-health of lead acid batteries for hybrid-electric vehicles", *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 54, n° 3, pp. 783-794, May 2005.
- [84] G Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPb-based HEV packs. Part 2. Modeling and identification", *Journal of Power Sources*, vol. 134, n° 2, pp. 262-276, 2 August 004.
- [85] G Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPb-based HEV packs. Part 3. State and parameter estimation", *Journal of Power Sources*, vol. 134, n° 2, pp. 277-292, August 2004.
- [86] J. Lee, O. Nam, B. H. Cho, "Li-ion SOC estimation method based on the reduced order extended Kalman filtering", *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 1, pp. 9-15, November 2007.

-
- [87] S. J. Lee, J. H. Kim, J. M. Lee, B. H. Cho, "The State and Parameter Estimation of an Li-Ion Battery Using a New OCV-SOC Concept", *IEEE-PESC 2007*, pp. 2799-2803, Orlando, June 2007.
 - [88] A. Vasebi, M. Partvibkhsh, S. M. T. Bathaee, "A novel combined battery model for state-of-charge estimation in lead-acid batteries based on extended Kalman filter for hybrid electric vehicle applications", *Journal of Power Sources*, vol. 174, n° 1, pp. 30-40, November 2007.
 - [89] I. S. Kim, "Novel state of charge estimation method for lithium battery using sliding mode observer", *Journal of Power Sources*, vol. 163, n° 1, pp. 584-590, December 2006.
 - [90] R. Ying, "State of charge algorithm for a battery", *Brevet d'invention n° US6356083*, March 2002.
 - [91] S. W. Wook, H. S. Yun, G. J. Lim, "Method for compensating state of charge of battery and battery management system using the same", *Brevet d'invention n° US2007139013*, June 2007.
 - [92] G. J. Lim, H. S. Yun, S. W. Seo, "Method for compensating state of charge of battery, battery management system using the method, and hybrid vehicle having the battery management system", *Brevet d'invention n° US2007145948*, June 2007.
 - [93] R. J. Melichar, "Determination of ir-free voltage in hybrid vehicle applications", *Brevet d'invention n° WO2007070453*, June 2007.
 - [94] J. S. Koo, "Method of calculating aging factor of battery for hybrid vehicle", *Brevet d'invention n° US2007114972*, May 2007.
 - [95] H. Ashizawa, H. Nakamura, H. Asai, "State-of-charge estimating device of secondary battery", *Brevet d'invention n° US2007029973*, Februar 2007.
 - [96] M. Verbrugge, E. D. Tate, D. Frisch, B. J. Koch, "Method and apparatus for generalized recursive least-squares process for battery state of charge and state of health", *Brevet d'invention n° US2004162683*, August 2004.

- [97] C. C. Petrault, V. Bianchi, B. Criel, "System and method of determining the state of charge of a battery and use of such a method for charge management", *Brevet d'invention n° FR2853081*, October 2004.
- [98] G. Plett, "Method for calculating power capability of battery packs using advanced cell model predictive techniques", *Brevet d'invention n° US2005110498*, May 2005.
- [99] G. Plett, "Method and apparatus for a battery state of charge estimator", *Brevet d'invention n° US6534954*, Avril 2003.
- [100] G. Plett, "Method and system for battery state and parameter estimation", *Brevet d'invention n° WO2006057468*, June 2006.
- [101] E. D. Tate, M. W. Verbrugge, B. J. Koch, D. R. Frisch, "Generalized electrochemical cell state and parameter estimator", *Brevet d'invention n° US2005057255*, March 2005.
- [102] R. Srinivasan, H. M. Safarian, T. E. Phillips, P. R. Zarriello, B. G. Carkhuff, S. Chalasani, "Battery healthy monitor", *Brevet d'invention n° US2006170397*, August 2006.
- [103] G. Plett, "State and parameter estimation for an electrochemical cell", *Brevet d'invention n° US2006100833*, May 2006.
- [104] G. Plett, "Method and system for joint battery state and parameter estimation", *Brevet d'invention n° WO2006057469*, June 2006.

Ce mémoire traite de la modélisation électrique des accumulateurs lithium-ion, de l'estimation de leur état de charge (SOC) et de leur état de santé (SOH). Le premier chapitre revient sur les généralités concernant la technologie lithium-ion : caractéristiques, performances, constitution de l'élément de stockage, choix et nature des électrodes, conséquences qui en découlent d'un point de vue énergétique. Le principe de fonctionnement et les équations générales des phénomènes électrochimiques sont aussi développés. Des exemples d'application dans différents secteurs industriels sont ensuite proposés pour plusieurs gammes de puissance et d'énergie. Le second volet aborde la modélisation électrique des accumulateurs lithium-ion. Pour une meilleure compréhension des phénomènes complexes mis en jeu au sein des batteries, des éléments de modélisation physique sont exposés. Puis nous envisageons une synthèse des différents modèles de nature électrique rencontrés dans la littérature. Sur la base de campagnes de mesures menées sur un élément lithium-ion de 6,8 Ah, nous proposons, dans un troisième chapitre, notre propre modèle électrique équivalent valable pour les phases de décharge et de relaxation. En particulier nous déclinons plusieurs solutions pour distribuer l'énergie et rendre compte des différents effets de ligne. Les outils de caractérisation et les procédures d'extractions des paramètres sont traités en détail. Dans un dernier chapitre nous étudions les possibilités d'estimer en ligne l'état de charge (SOC) et l'état de santé (SOH) d'un élément lithium-ion en cours d'exploitation. Après un bref rappel des méthodes académiques et industrielles actuelles, nous nous orientons vers l'emploi d'un filtre de Kalman. Afin d'estimer ses performances par rapport au coulombmètre, nous proposons un modèle et un algorithme que nous évaluons par simulation et testons sur élément réel.

Mots clé : batterie, accumulateur lithium-ion, modélisation, caractérisation, état de charge, état de santé, SOC, SOH, observateur d'état, filtre de Kalman.

This dissertation of thesis deals with the electrical modelling of lithium-ion accumulators and the determination of both state-of-charge (SOC) and state-of-health (SOH). The first chapter is focused on generalities about lithium-ion technology: characteristics, qualities, constitution of the storage device, choice and nature of the electrodes and their consequences on energetical features. The principle and the general equations of the electrochemical phenomena are developed as well. Application examples from different industrial areas are displayed for several power and energy ranges. The second section is about the electrical modelling of lithium-ion accumulators. With a view to better understand the complex electrochemical phenomena, elements of physical modelling are proposed. Then, the synthesis of different electrical models released in the press is considered. On the basis of experimental campaigns lead on a 6.8 Ah lithium-element, we proposed, in a third chapter, our own equivalent electrical model suitable for both discharge phases and relaxation period. In particular, we depict several alternatives to distribute the energy and describe the different line effects. Both characterization tools and parameters extraction procedure are clearly detailed. In the last section, we tackle both SOC and SOH on-line determination. After a short review of academics and industrial solutions, we rapidly head towards the use of a Kalman filter. In order to compare its features versus the coulombmeter, we propose a model and an algorithm, numerical simulations and experimental tests are performed.

Key words: batteries, accumulators, lithium-ion, modelling, characterisation, state-of-charge, state-of-health, SOC, SOH, state observer, Kalman filtering.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Philippe LE MOIGNE, Professeur, Ecole Centrale de Lille, Villeneuve d'Ascq

Monsieur Daniel HISSEL, Professeur, FEMTO ST, Belfort

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur URBAIN Matthieu

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs Li-Ion. Estimation en ligne
de la SoC et de la SoH"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie électrique** »

Fait à Vandoeuvre, le 26 mai 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

