



**HAL**  
open science

# Contribution à l'estimation de l'état de santé en vue de la prédiction de la durée de vie utile résiduelle des batteries au lithium ion. Application : véhicules électriques

Hamza El Jebbari

► **To cite this version:**

Hamza El Jebbari. Contribution à l'estimation de l'état de santé en vue de la prédiction de la durée de vie utile résiduelle des batteries au lithium ion. Application : véhicules électriques. Energie électrique. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC227 . tel-03460565

**HAL Id: tel-03460565**

**<https://theses.hal.science/tel-03460565v1>**

Submitted on 1 Dec 2021

**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.



Normandie Université

## THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité GENIE ELECTRIQUE**

**Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie**

**Contribution à l'estimation de l'état de santé en vue de la  
prédiction de la durée de vie utile résiduelle des batteries au  
lithium ion. Application : véhicules électriques**

**Présentée et soutenue par  
HAMZA EL JEBBARI**

**Thèse soutenue le 03/03/2021  
devant le jury composé de**

M. MELIKA HINAJE	Professeur des universités, Université de Lorraine	Rapporteur du jury
M. AHMED RACHID	Professeur des universités, Université Amiens Picardie Jules Verne	Rapporteur du jury
M. ABDESSLEM DJERDIR	Maître de conférences HDR, Univ Tech de Belfort Montbeliard - UTBM	Membre du jury
M. MOHAMMED M'SAAD	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. RAFFAELE PETRONE	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. ALI SARI	Professeur des universités, Université Lyon 1 Claude Bernard	Président du jury
M. HAMID GUALOUS	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. RACHID OUTBIB	Professeur des universités, Université Aix Marseille 1 Provence	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par HAMID GUALOUS et RACHID OUTBIB, Laboratoire universitaire des sciences appliquées de Cherbourg (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE





# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>6</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>7</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>8</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 Généralités sur les systèmes de stockage électrique</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	13
1.2 Stockage électrique au coeur de la transition énergétique . . . . .	14
1.2.1 Futur de la production et la consommation énergétiques . . . . .	14
1.2.2 Nouveau paradigme pour les réseaux électriques . . . . .	15
1.2.3 Stockage électrique . . . . .	19
1.3 Description des batteries au Lithium . . . . .	27
1.3.1 Composants et principe de fonctionnement . . . . .	27
1.3.2 Caractéristiques électriques . . . . .	28
1.3.3 Technologies des matériaux . . . . .	30
1.4 Mécanismes de vieillissement des batteries . . . . .	32
1.4.1 Modes de vieillissement . . . . .	32
1.4.2 Mécanismes aux électrodes . . . . .	33
1.4.3 Autres modes de dégradation . . . . .	37
1.5 Impacts et solutions du vieillissement . . . . .	38
1.5.1 Assemblage des composants . . . . .	40
1.5.2 Technologies des matériaux . . . . .	40
1.5.3 Optimisation de l'utilisation . . . . .	41

1.6	Généralités sur la modélisation des batteries . . . . .	43
1.6.1	Description des performances . . . . .	44
1.6.2	Modèles du comportement . . . . .	45
1.6.3	Modélisation des mécanismes de vieillissement . . . . .	50
1.7	Conclusion . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Caractérisation expérimentale et vieillissement accéléré des batteries</b>	<b>53</b>
2.1	Introduction . . . . .	53
2.2	Équipements de test et batteries Li-ion étudiées . . . . .	54
2.2.1	Équipements de test . . . . .	54
2.2.2	Batteries Li-ion testées . . . . .	57
2.3	Tests préliminaires . . . . .	59
2.3.1	Motivations . . . . .	59
2.3.2	Protocole expérimental . . . . .	60
2.3.3	Résultats . . . . .	62
2.4	Tension en circuit ouvert . . . . .	66
2.4.1	Objectifs . . . . .	66
2.4.2	Protocole expérimental . . . . .	68
2.4.3	Résultats des mesures . . . . .	71
2.4.4	Résultats de la simulation . . . . .	74
2.5	Test de type HPPC . . . . .	78
2.5.1	Protocole expérimental . . . . .	78
2.5.2	Résultats . . . . .	79
2.6	Vieillissement accéléré . . . . .	81
2.6.1	Préliminaires . . . . .	81
2.6.2	Motif de sollicitation élémentaire . . . . .	81
2.6.3	Matrice des tests . . . . .	82
2.6.4	Test de référence . . . . .	84
2.6.5	Résultats . . . . .	86
2.7	Conclusion . . . . .	87
<b>3</b>	<b>Estimation de l'état de santé du système de stockage</b>	<b>89</b>
3.1	Introduction . . . . .	89

3.2	Synthèse des méthodes d'estimation . . . . .	90
3.2.1	Techniques sans modèle . . . . .	90
3.2.2	Méthodes basées modèle . . . . .	92
3.2.3	Comparaison des méthodes d'estimation . . . . .	95
3.3	Première approche : méthode basée modèle . . . . .	97
3.3.1	Description de la stratégie d'estimation . . . . .	97
3.3.2	Modèle d'évolution de la dégradation . . . . .	98
3.3.3	Identification des paramètres du circuit équivalent . . . . .	102
3.3.4	Indicateur de santé accessible en ligne . . . . .	106
3.3.5	Résultats de simulation et discussion . . . . .	107
3.4	Deuxième approche : apprentissage automatique . . . . .	115
3.4.1	Description de la stratégie d'estimation . . . . .	115
3.4.2	Présentation des données . . . . .	116
3.4.3	Extraction des caractéristiques . . . . .	117
3.4.4	Résultats . . . . .	122
3.5	Conclusion . . . . .	122
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>124</b>
	<b>Annexe 1</b>	<b>146</b>
	<b>Annexe 2</b>	<b>148</b>
	<b>Annexe 3</b>	<b>151</b>
	<b>Annexe 4</b>	<b>155</b>
	<b>Résumé</b>	<b>157</b>
	<b>Abstract</b>	<b>159</b>

# Table des figures

1.1	Trajet du système terrestre à la sortie de l'Holocène [143]. . . . .	15
1.2	Production d'électricité en GWh [57]. . . . .	16
1.3	Défis des réseaux électriques du futur. . . . .	17
1.4	Structure d'un système de stockage d'électricité. . . . .	20
1.5	Technologies de stockage stationnaire [107]. . . . .	22
1.6	Système de propulsion "tout électrique". . . . .	24
1.7	Système de propulsion hybride. . . . .	24
1.8	Diagramme de Ragone [107]. . . . .	25
1.9	Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion. . . . .	27
1.10	Courbes de charge et de décharge. . . . .	29
1.11	Comparaison des matériaux [107]. . . . .	32
1.12	Dépôt du lithium [37]. . . . .	34
1.13	Causes, mécanismes, modes et effets de la dégradation. . . . .	38
1.14	Pistes des solutions de la dégradation des batteries Li-ion. . . . .	39
1.15	Modélisation des batteries Li-ion. . . . .	44
1.16	Modèle électrochimique [53]. . . . .	47
1.17	Circuit électrique équivalent. . . . .	48
1.18	Modèle d'apprentissage automatique. . . . .	49
2.1	Campagne préliminaire. . . . .	54
2.2	Spectroscopie d'impédance. . . . .	56
2.3	Dispositif expérimental. . . . .	57
2.4	Support de la batterie Li-NMC. . . . .	57
2.5	Batterie LFP. . . . .	58
2.6	Tension - Li-NMC. . . . .	62
2.7	Tension - LFP. . . . .	63

2.8	Capacité. . . . .	63
2.9	Résistance ohmique - Li-NMC. . . . .	65
2.10	Température de surface. . . . .	65
2.11	Estimation du SoC - Approche basée modèle . . . . .	67
2.12	Profils du courant et de tension durant une séquence de test OCV. . . . .	70
2.13	Courbes OCV-SoC aux différentes températures. . . . .	72
2.14	Variations de l'OCV aux différents SoCs : (a) 100%, (b) 90%, (c) 80%, (d) 70%, (e) 60%, (f) 50%, (g) 40%, (h) 30% and (i) 20%. . . . .	73
2.15	Simulation de la tension terminale. . . . .	74
2.16	Tension mesurée - Li-NMC. . . . .	75
2.17	Tension mesurée et simulée : a) avec T, b) sans T. . . . .	76
2.18	Séquence d'impulsions. . . . .	78
2.19	Profils du test HPPC. . . . .	79
2.20	Résultats du test HPPC à 1C. . . . .	80
2.21	Protocole du vieillissement accéléré. . . . .	81
2.22	Profil de vitesse - WLTP. . . . .	82
2.23	Profil du courant - Li-NMC. . . . .	83
2.24	Décharge WLTP : a) courant appliqué, b) tension mesurée. . . . .	83
2.25	Impulsions du courant. . . . .	85
2.26	Profils du courant et de la tension - test de référence. . . . .	87
2.27	Capacité. . . . .	88
2.28	SoH. . . . .	88
3.1	Fonctions du BMS. . . . .	90
3.2	Estimation du SoH basée sur un circuit équivalent. . . . .	93
3.3	Estimation du SoH par apprentissage automatique. . . . .	95
3.4	Principe de la première approche. . . . .	98
3.5	Principe du processus de Wiener. . . . .	100
3.6	Deux chemins de dégradation. . . . .	101
3.7	Mise à jour des paramètres du modèle global. . . . .	101
3.8	Comportement de la tension d'une batterie Li-ion. . . . .	103
3.9	Identification des paramètres. . . . .	106
3.10	Estimation de $R_0$ . . . . .	108

3.11 Estimation de $R_p$ . . . . .	109
3.12 Évolution de la résistance totale . . . . .	109
3.13 Estimation de la dégradation . . . . .	111
3.14 Évolution des paramètres du modèle de Wiener . . . . .	112
3.15 Estimation de la dégradation . . . . .	113
3.16 Estimation de la dégradation . . . . .	114
3.17 Méthode d'apprentissage automatique. . . . .	115
3.18 Dégradation des batteries (a) capacité, (b) SoH . . . . .	116
3.19 V, I et T : B0005 (a), (c) et (e) ; B0006 (b), (d) et (f). . . . .	117
3.20 Caractéristiques F1 à F8 . . . . .	118
3.21 Caractéristiques F12, F15, F16 et F17 . . . . .	119
3.22 Évolution des caractéristiques de F1 à F8 . . . . .	120
3.23 Évolution des caractéristiques de F9 à F16 . . . . .	120
3.24 Évolution de la caractéristique F17 . . . . .	121
3.25 Description de l'approche d'apprentissage automatique . . . . .	121
3.26 Estimation de la dégradation . . . . .	123
3.27 Circuit équivalent du modèle thermique. . . . .	146
3.28 Spectre - Li-NMC relevé à 25°C. . . . .	150
3.29 Matrice de corrélation. . . . .	155

# Liste des tableaux

1.1	Comparaison entre les batteries Pb, NiCd, NiMH et Li-ion. . . . .	26
2.1	Caractéristiques du banc. . . . .	55
2.2	Caractéristiques de la chambre thermique. . . . .	55
2.3	Caractéristiques du spectroscope. . . . .	56
2.4	Caractéristiques de la batterie Li-NMC. . . . .	58
2.5	Caractéristiques de la batterie LFP. . . . .	59
2.6	Puissances - Li-NMC et LFP. . . . .	61
2.7	Valeurs relevées - Li-NMC à 20°C. . . . .	64
2.8	Erreur moyenne. . . . .	77
2.9	Variation des paramètres du modèle. . . . .	77
2.10	Matrice des tests. . . . .	84
3.1	Comparaison des méthodes d'estimation du SoH. . . . .	97
3.2	Paramètres de la simulation. . . . .	107
3.3	$R_0$ et $R_P$ mesurées . . . . .	108
3.4	Estimation de la RUL. . . . .	112
3.5	Erreur moyenne de prédiction . . . . .	114
3.6	Erreur moyenne . . . . .	122

# Nomenclature

**BMS** : battery management system

**CC** : courant constant

**CEC** : cycle équivalent complet

**CP** : puissance constante

**CV** : tension constante

**DOD** : profondeur de décharge

**DVA** : analyse différentielle de tension

**EIS** : spectroscopie d'impédance électrochimique

**HPPC** : Hybrid Pulse Power Characterization

**ICA** : analyse incrémentale de la capacité

**Li-ion** : batterie au lithium ion

**LR** : régression linéaire

**NiCd** : batterie au nickel cadmium

**NiMH** : batterie au nickel-hydrure métallique

**OCV** : Tension en circuit ouvert

**Pb** : batterie au plomb

**PEM** : membrane échangeuse de protons

**RUL** : durée de vie utile résiduelle

**SEI** : interface solide-électrolyte

**SoC** : Etat de charge

**SoH** : Etat de santé

**SVR** : régression à vecteurs de support

**VE** : véhicule électrique

**VHR** : véhicule hybride rechargeable

# Introduction générale

Depuis des décennies, de nombreux experts se penchent sur la question du dérèglement climatique. C'est un problème majeur posé à l'humanité toute entière. Les catastrophes climatiques qui en découlent se font plus fréquentes, plus intenses. Le réchauffement de la planète est la conséquence de l'effet de serre. Ce phénomène naturel permet de retenir sur terre une partie de l'énergie produite par le soleil. Sans l'effet de serre, la température ambiante serait trop froide pour permettre la vie. Or, sous l'impulsion des activités industrielles humaines, ce phénomène se trouve actuellement renforcé. Certes, les variations climatiques peuvent avoir certaines causes "naturelles" liées à l'activité solaire ou à des évolutions de long terme des équilibres climatiques. Toutefois, la situation actuelle du climat n'est pas liée à ce type de variations : le climat se transforme, brutalement, et cela est causé par les activités humaines à travers, principalement, l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et notamment du dioxyde de carbone.

Une grande partie de ces émissions provient de la production d'électricité dans des centrales thermiques à combustible fossile (fioul, charbon et gaz naturel), ainsi que du transport routier. Afin de réduire les émissions de  $CO_2$ , un grand intérêt est porté depuis quelques années à deux pistes : la production d'électricité à partir des sources d'énergie dites renouvelables et le retour aux voitures à engin électrique. Ces deux pistes vont potentiellement modifier le paradigme des réseaux électriques, en parallèle avec la "révolution numérique". Pour les deux voies, le stockage d'électricité est au centre des interrogations. Stationnaire pour la première, il permet de remédier au problème de l'intermittence des sources renouvelables et ainsi assurer un équilibre entre la production et la consommation. Embarqué pour la deuxième, il est indispensable pour alimenter le moteur électrique qui propulse le véhicule. Parmi les solutions de stockage disponibles, celui de type électrochimique par les batteries au lithium ion (Li-ion) est largement privilégié. En effet, les technologies Li-ion sont dotées d'une densité d'énergie intéressante, ne possèdent pas

d'effet mémoire et ont un taux d'autodécharge faible. Actuellement, ces batteries sont les plus utilisées dans les voitures "tout électrique" et les voitures hybrides.

Cependant, ces batteries sont considérées comme le maillon faible de la chaîne de traction électrifiée à cause de leur durée de vie limitée, la complexité de prévoir leur fin de vie et celle d'estimer de façon fiable leur réserve énergétique disponible à chaque instant. En particulier, l'intégration des batteries Li-ion en tant que solution de stockage embarquée est confrontée à un défi majeur qui est le vieillissement de ces éléments. Le mot vieillissement signifie ici la dégradation des performances des batteries. Ce phénomène est le résultat de divers mécanismes physico-chimiques qui prennent lieu au niveau des différents composants de la batterie, à savoir les électrodes, l'électrolyte, les collecteurs du courant, etc. Ces mécanismes dépendent des conditions d'opération, notamment l'amplitude du courant injecté ou soustrait, la profondeur de décharge et la température extérieure. Par ailleurs, le vieillissement se produit tant durant la conduite du véhicule en cyclage que durant son repos en calendaire. Ce phénomène induit une perte de performance de la batterie qui se manifeste par la réduction de sa capacité et/ou la croissance de sa résistance. Ceci se traduit par la diminution de la quantité d'énergie, qui est en lien direct avec l'autonomie du véhicule, ainsi que la puissance délivrée par la batterie, qui conditionne l'accélération du véhicule, sa capacité de traction et son aptitude à franchir des côtes.

La compréhension des différents aspects des mécanismes de dégradation et le déploiement d'algorithmes de surveillance fiables et robustes reste une tâche délicate. Les solutions doivent garantir un suivi précis des états internes de la batterie tout au long de sa durée de vie, dans des conditions d'opération et d'environnement variables. Pourtant, l'accomplissement de cette tâche est nécessaire pour réussir l'intégration des batteries Li-ion dans un véhicule électrique. En effet, l'amélioration de la gestion de l'élément de stockage, qui passe inévitablement par la connaissance de ses états internes, constitue l'une des voies envisageables pour accroître sa durée de vie, et réduire ainsi son coût de possession. Il est à noter ici qu'une deuxième voie existe pour accroître cette durée de vie. Elle consiste en la recherche de nouveaux matériaux offrant des meilleures performances en termes d'énergie et de puissance. Les efforts de recherche dans cette direction doivent être assistés par une optimisation de l'utilisation de la batterie afin de maximiser sa durée de vie. D'où le besoin de la mise en place des stratégies de gestion qui prennent en

compte l'évolution du niveau de dégradation de la batterie. Or, pour assurer cette mission, l'état de santé (SoH) de la batterie constitue un paramètre capital qui doit être évalué en permanence. De plus, la connaissance du SoH permettra de prédire la durée de vie utile résiduelle.

L'état de santé n'est pas directement mesurable, il doit donc être estimé. Dans le contexte des véhicules électriques en usage réel, une méthode qui nécessite peu de mesures à obtenir en temps réel est requise. Une méthode idéale serait capable de fournir une estimation de SoH rapidement à partir des mesures obtenues par le Battery Management System (BMS), à savoir la tension, le courant et la température de surface de la batterie. En plus, vu la puissance de calcul limitée qu'offre le BMS, la méthode doit mettre en jeu des algorithmes peu gourmands en temps de calcul. Un compromis entre la précision et la complexité doit être trouvé afin d'implémenter les solutions en embarqué.

Dans ce cadre, deux objectifs principaux sont visés à travers ce travail. D'une part, l'étude expérimentale du comportement ainsi que du vieillissement des batteries Li-ion sous différentes conditions d'opération. Et d'autre part, l'élaboration d'une nouvelle approche pour l'estimation de l'état de santé des batteries. Ainsi, une intense activité de caractérisation est conduite après la prise en main d'un nouveau dispositif expérimental d'une échelle industrielle. En effet, plusieurs protocoles de tests sont mis en oeuvre pour apporter de nouvelles connaissances sur l'évolution de certains paramètres des batteries. Ensuite, la question de l'estimation du SoH est abordée. D'abord, une synthèse exhaustive des méthodes existantes est réalisée. Puis, deux solutions sont proposées afin de répondre au mieux aux exigences d'une application en ligne.

Dans le premier chapitre, le positionnement du stockage d'électricité est souligné dans un monde marqué par une transition de paradigme énergétique motivée par les défis climatiques. La lumière est focalisée ensuite sur la place des batteries Li-ion dans cette mouvance technologique. Le principe de fonctionnement, les caractéristiques électriques ainsi que les différents composants des batteries Li-ion sont explicités. Par la suite, la question du vieillissement des batteries est abordée en mettant l'accent sur les différentes pistes envisageables pour remédier à ce problème.

L'activité expérimentale est présentée au second chapitre. Dans un premier temps, un banc de test industriel a été acquis par le laboratoire. Puis des tests de caractérisation préliminaires ont été réalisés afin de mettre en route le dispositif expérimental. Ensuite,

une première campagne expérimentale a été menée pour étudier le comportement d'un paramètre clé des batteries qui est la tension en circuit ouvert. Ce dernier rentre en jeu lors de l'élaboration des modèles de simulation. Ainsi, deux technologies de batteries ont été testées à plusieurs niveaux de températures. Cette étude a permis d'apporter une nouvelle évaluation de l'impact des variations de l'OCV sous l'effet de la température sur le comportement des éléments du circuit équivalent de la batterie. La deuxième campagne expérimentale était consacrée à la mise en œuvre du vieillissement accéléré des batteries. Le protocole des tests est élaboré en alternant des phases de sollicitations dynamiques émulant deux modes d'opération en véhicule tout électrique et hybride. Ensuite, un test de référence fut réalisé afin de mesurer les caractéristiques des batteries et ainsi quantifier leurs niveaux de dégradation.

Le troisième chapitre est consacré au développement des méthodes pour l'estimation du SoH des batteries. D'abord, une synthèse comparative des techniques employées dans la littérature est conduite. L'objectif étant de classer les méthodes selon leur adéquation avec les contraintes d'une application implémentée en embarqué. Ensuite, une première solution est proposée qui consiste en une méthode basée modèle. Puis une deuxième solution basée sur des techniques d'apprentissage automatique est développée afin d'améliorer la qualité de l'estimation.

Enfin, ce document s'achève par l'exposition des conclusions générales tirées des différentes parties de ce projet de thèse, avec la mise en avant des perspectives pour des travaux futurs.

# Chapitre 1

## Généralités sur les systèmes de stockage électrique

### 1.1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à la présentation du contexte général de notre problématique. Le positionnement du stockage est souligné dans un monde marqué par une transition de paradigme énergétique motivée par les défis climatiques. Puis la lumière est mise sur la place des batteries Li-ion dans cette mouvance technologique axée, entre autre, autour du stockage d'énergie. Nous expliciterons par la suite le principe de fonctionnement, les caractéristiques électriques ainsi que les différents composants des batteries Li-ion.

Nous aborderons, dans un second temps, la question du vieillissement des batteries en passant en revue les différents mécanismes de dégradation, ainsi que les impacts sur les performances énergétiques et de puissance de la batterie. Ensuite, les différentes pistes envisageables pour remédier à ce problème sont discutées.

## 1.2 Stockage électrique au coeur de la transition énergétique

### 1.2.1 Futur de la production et la consommation énergétiques

Selon les estimations du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), les activités humaines ont provoqué un réchauffement planétaire d'environ 1 °C au-dessus des niveaux préindustriels, avec une fourchette probable allant de 0,8 °C à 1,2 °C. Il est probable que le réchauffement planétaire atteindra 1,5 °C entre 2030 et 2052 s'il continue d'augmenter au rythme actuel (estimation avec un degré de confiance élevé) [64]. S'inscrivant dans la tendance au réchauffement à long terme enregistrée depuis l'époque préindustrielle, la température moyenne à la surface du globe observée durant la décennie 2006 - 2015 a été supérieure de 0,87 °C à la température moyenne durant la période 1850 - 1900.

Le réchauffement planétaire anthropique (i.e. d'origine humaine) estimé correspond au niveau de réchauffement observé à  $\pm 20$  % près et augmente actuellement de 0,2 °C par décennie sous l'effet des émissions passées et présentes. Ce réchauffement dû aux émissions anthropiques mondiales qui ont eu lieu depuis l'époque préindustrielle jusqu'à présent persistera pendant des siècles à des millénaires et continuera de causer d'autres changements à long terme dans le système climatique tels que l'élévation du niveau de la mer [122]. Les impacts du réchauffement planétaire sur les systèmes naturels et humains sont déjà visibles [159, 139]. De nombreux écosystèmes terrestres et océaniques et certains des services qu'ils rendent ont déjà changé sous l'effet du réchauffement planétaire [42, 97].

Cependant, le fait d'atteindre des émissions anthropiques de  $CO_2$  nettes égales à zéro et de les stabiliser à ce niveau ainsi que la diminution du forçage radiatif net autre que celui dû au  $CO_2$  [140] mettraient un terme au réchauffement planétaire anthropique sur des échelles de temps multi décennales. À des échelles de temps plus grandes, le maintien des émissions anthropiques de  $CO_2$  mondiales nettes négatives et/ou de nouvelles réductions du forçage radiatif autre que celui dû au  $CO_2$  pourraient encore se révéler nécessaires pour empêcher un réchauffement supplémentaire dû aux rétroactions du système terrestre [143] et inverser le processus d'acidification des océans [149] et s'avéreront nécessaires pour réduire au minimum l'élévation du niveau de la mer [34].

Aujourd'hui, l'humanité est exposée au risque de voir les rétroactions auto-renforcées pousser le système terrestre vers un seuil planétaire qui, s'il est franchi, pourrait empêcher la stabilisation du climat à des hausses de température modérées et provoquer, en revanche, un réchauffement continu sur une trajectoire "Terre chaude", même si les émissions anthropiques sont réduites. Le franchissement de ce seuil entraînerait une température moyenne mondiale beaucoup plus élevée que celle de toute période interglaciaire au cours des 1,2 million d'années passées et un niveau de la mer nettement plus élevé qu'à tout autre moment de l'actuelle époque géologique qu'est l'Holocène [100]. Ce scénario cataclysmique est illustré sur la Figure 1.1 . Si le seuil est franchi, la trajectoire qui en résulte risque de provoquer de graves perturbations des écosystèmes, des sociétés et des économies [117]. Une action humaine collective est nécessaire pour détourner le système terrestre d'un tel seuil potentiel et le maintenir dans un état habitable de type interglaciaire. Une telle action implique la gestion responsable de l'ensemble du système terrestre (i.e. biosphère, climat et sociétés) et comprend la décarbonisation de l'économie mondiale [128], la valorisation des puits de carbone de la biosphère [62], les changements de comportement [60], les innovations technologiques [135], les nouvelles modalités de gouvernance [116] et la transformation des valeurs sociales [39].

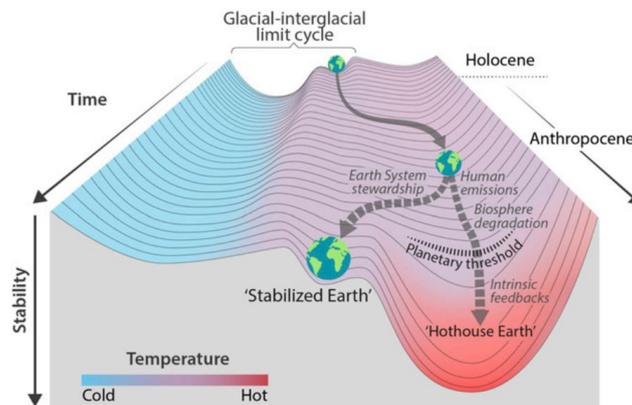


FIGURE 1.1 – Trajet du système terrestre à la sortie de l'Holocène [143].

## 1.2.2 Nouveau paradigme pour les réseaux électriques

Le réchauffement climatique est principalement la conséquence des émissions des gaz à effet de serre [1]. Parmi eux, le dioxyde de carbone  $CO_2$  est considéré comme le principal gaz à effet de serre [65]. Ce gaz est essentiellement émis par la combustion des énergies fossiles, en particulier le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Par ailleurs, l'accord de

Paris, qui engage les parties à maintenir la hausse de la température moyenne mondiale - par rapport aux niveaux préindustriels - en dessous du seuil de 2°C et intensifier leurs efforts pour l'empêcher de dépasser 1,5°C, implique que les parties doivent prendre des mesures promptes pour réduire les émissions des gaz à effet de serre [26]. De telles mesures ont des conséquences directes sur les réseaux électriques, puisque la production d'électricité est responsable d'une part importante des émissions mondiales, principalement dues aux centrales électriques à combustibles fossiles. En effet, cette production est en nette croissance ces dernières années, comme le montre bien le graphe de la Figure 1.2.

Ainsi, la quantité d'électricité produite à partir des ressources fossiles était de 17 093 549 GWh en 2018, ce qui a représenté environ 64,20% de la production totale mondiale d'électricité chiffrée à 26 628 783 GWh. Cette contribution des ressources fossiles dans le mix énergétique mondial, a relâché environ 33 285 millions de tonnes de  $CO_2$  dans l'atmosphère [57].

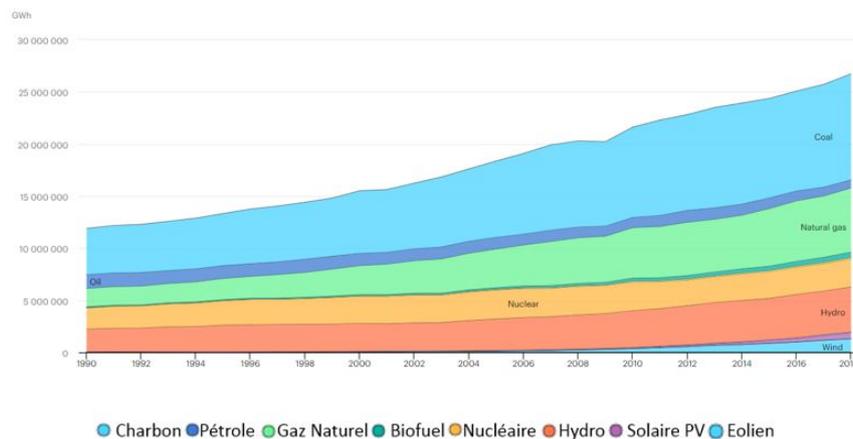


FIGURE 1.2 – Production d'électricité en GWh [57].

La substitution des réseaux électriques conventionnels par des réseaux plus respectueux de l'environnement et plus durables sans compromettre la portée et la qualité des services actuellement fournis est en soi une tâche considérable. Cela implique l'intégration d'un ensemble significatif de technologies de production d'énergie renouvelable à inertie limitée [30, 67], telles que les générateurs à turbine éolienne [162] et les panneaux photovoltaïques [41], l'expansion des réseaux de transmission et de distribution [112, 136] et finalement l'adoption des solutions de stockage de l'énergie [9, 180]. En outre, cette tâche déjà onéreuse sera probablement rendue plus délicate par la demande supplémentaire en électricité prévue en raison des tendances à l'adoption des véhicules électriques [90], étant donné que les constructeurs automobiles s'éloignent également des combustibles fossiles.

Somme toute, le principal défi consiste à modifier sensiblement les réseaux électriques sans compromettre les normes de sécurité et de fiabilité atteintes avec les réseaux conventionnels, pendant que la demande d'électricité augmente constamment. La concrétisation de cet objectif implique un profond changement de paradigme dans la manière dont les réseaux électriques sont conçus et exploités [96]. Ainsi, les réseaux électriques de demain sont amenés à relever plusieurs défis, qui sont illustrés sur la Figure 1.3.



FIGURE 1.3 – Défis des réseaux électriques du futur.

### **A - Production décentralisée**

Il est important de réussir l'intégration de la production décentralisée d'électricité dans les réseaux de transport et de distribution. Avec le raccordement des technologies émergentes notamment les micro réseaux, la mobilité électrique et le stockage stationnaire, qui établissent toutes une communication bidirectionnelle avec le réseau électrique, une stratégie de contrôle fiable sera nécessaire pour gérer les transactions d'électricité et le contrôle du réseau en temps réel, surtout si l'on considère l'intégration dynamique et distribuée de la mobilité électrique et de la gestion réactive de la consommation face à des tarifs dynamiques.

### **B - Valorisation des mégadonnées**

Des grands volumes de données issues de sources hétérogènes sont générées à différents niveaux du réseau électrique, à l'heure de la révolution numérique [126]. Ces données ont une valeur potentielle pour les producteurs d'électricité, les gestionnaires de réseau et

les utilisateurs finaux. Elles peuvent être exploitées moyennant des algorithmes de « big data » à différentes fins, comme la prévision de l'offre et de la demande d'électricité, l'estimation en temps réel de l'état et le contrôle du réseau, etc.

## **C - Protection**

Il est nécessaire de repenser les modes de protection des réseaux électriques. Les systèmes de protection actuels assument un flux de courant unidirectionnel, de la centrale en amont vers les charges. L'intégration de la production décentralisée dans le réseau va changer la donne. La détection et la mesure des courants de défaut sont compromises et les dispositifs de protection existants peuvent ne pas réagir pour assurer une isolation appropriée des défauts [123]. Des solutions techniques sont à trouver pour ces questions, qui peuvent nécessiter des investissements importants.

## **D - Inertie**

Les réseaux électriques actuels s'appuient sur le grand nombre de générateurs synchrones pour assurer le contrôle de la tension et la stabilisation de la fréquence. Avec la pénétration croissante des énergies renouvelables, la nécessité de systèmes de production couplés à des dispositifs d'électronique de puissance pour contribuer activement à la stabilité et à la sécurité du réseau deviendra essentielle [108].

## **E - Stockage d'énergie**

Un des grands défis réside dans le déploiement des solutions de stockage ainsi que leur intégration au réseau. Les capacités de stockage se distingueront par leur caractère stationnaire raccordé en un point fixe du réseau ou mobile embarqué dans les véhicules électriques [14]. Les capacités de stockage mobiles offriront aux gestionnaires de réseaux un gisement significatif de flexibilité : à l'horizon 2035, la puissance cumulée des batteries incluses dans le parc de véhicules électriques pourrait en effet atteindre 10 à 30 GW [6].

La nécessité de corriger le déséquilibre entre l'énergie fournie au réseau et celle consommée en emmagasinant la quantité excédentaire est bien importante pour parvenir à une économie à faible empreinte de carbone. Dans cette perspective, le stockage est considéré comme un élément essentiel de la chaîne d'approvisionnement énergétique moderne, puisqu'il permet de combler les lacunes et d'améliorer l'efficacité. C'est pourquoi le stockage

d'énergie a récemment attiré l'attention des gouvernements, des parties prenantes, des chercheurs et des investisseurs, dans la mesure où il peut être exploité pour renforcer les performances de la chaîne d'approvisionnement énergétique.

### 1.2.3 Stockage électrique

#### A - Exploitation en stationnaire

Assurer le bon fonctionnement des réseaux électriques comportant une forte proportion d'énergies renouvelables fera apparaître d'importants besoins de flexibilité pour assurer à tout instant le bon équilibre entre l'offre et la demande. Le développement du stockage stationnaire de l'électricité s'inscrit alors dans ce cadre plus général du développement des flexibilités. Par ailleurs, l'ajustement de la production, le pilotage de la consommation ou encore le développement du réseau, notamment les interconnexions constituent aussi des sources de flexibilité.

Le stockage stationnaire s'adresse en principe aux systèmes de conversion directe des ressources à haute variabilité telle que l'éolien et le solaire photovoltaïque, dans lesquels la puissance électrique fluctue fortement. Grâce au concept de stockage de l'énergie, ces ressources renouvelables peuvent être rendues fiables et stables. Pour ces énergies intermittentes, dont la production n'est souvent pas en phase avec la demande, le stockage est indispensable sinon il faut recourir à des sources d'énergie complémentaires polluantes pour produire de l'électricité lorsqu'elles n'en génèrent pas. Outre le fait que certaines périodes de l'année sont sans vent ou sans soleil, on observe des fluctuations importantes de production même lorsqu'il y a du soleil ou du vent. Le stockage permet de lisser ces fluctuations. Par conséquent, un large développement des énergies renouvelables intermittentes va donc nécessiter dans l'avenir un important déploiement des moyens de stockage. Ceci offre la possibilité d'améliorer l'insertion des systèmes renouvelables dans les réseaux électriques avec une meilleure garantie de leur production. En somme, l'intensification des moyens de stockage combinée à une gestion d'énergie associée aux moyens modernes de communication à travers l'internet des objets conduit à ce que l'on appelle aujourd'hui les réseaux intelligents [16, 144].

Cependant, l'électricité est une forme particulière de l'énergie qui se stocke rarement directement. En revanche, l'électricité peut être convertie en d'autres formes qui sont stockables. La Figure 1.4 montre de façon générique les éléments d'un système de stockage

d'électricité. Le bloc "forme intermédiaire d'énergie" représente le réservoir, c'est-à-dire la partie stockant l'énergie.

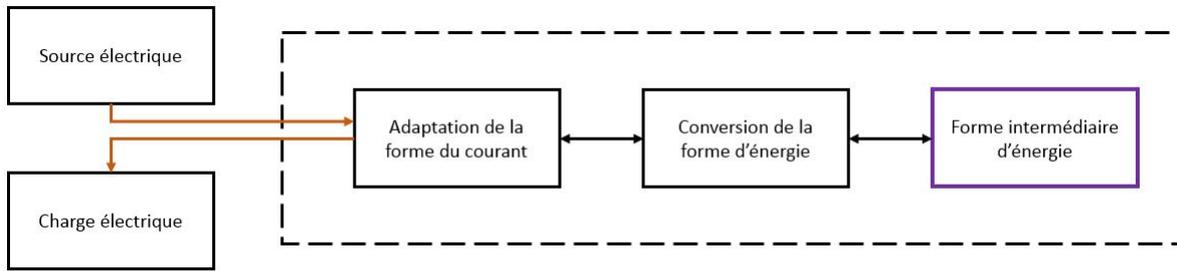


FIGURE 1.4 – Structure d'un système de stockage d'électricité.

D'un point de vue technologique, il est possible de distinguer sept catégories de stockage stationnaire d'électricité selon la forme intermédiaire de l'énergie exploitée.

**A.1 - Potentielle** Elle est associée à la gravité terrestre, lorsque une masse est transférée d'une altitude à une autre dans des stations de transfert d'énergie par pompage, dites STEP [172]. Ce type de stockage d'énergie est massivement exploité dans le monde et représente une capacité de régulation tout à fait significative en puissance et de nombreuses installations sont en construction. Dans le contexte actuel de très forte croissance des sources à haute variabilité, ces centrales ont un rôle important à jouer. En effet, on considère qu'un GW de puissance de stockage supplémentaire permet d'accepter 4 à 5 GW de nouvelles sources renouvelables.

**A.2 - Cinétique** Il s'agit des systèmes en rotation dits volants d'inertie [85]. Le principe consiste à faire tourner un volant à très grande vitesse pour emmagasiner une quantité significative d'énergie cinétique. Le volant est accéléré et freiné par une machine électrique qui permet ainsi d'effectuer les charges et décharges du système avec un haut rendement. La limite en vitesse est conditionnée par les propriétés mécaniques des matériaux utilisés et par la forme du volant.

**A.3 - Magnétique** Ce sont les systèmes de stockage constitués d'une inductance en matériau supraconducteur sans noyau ferromagnétique [47]. Un cryostat, pour le maintien à très basse température, un réfrigérateur de très basse température et un convertisseur électronique de puissance d'interface sont requis. Ce dernier permet de la charger ou de la décharger. Ces systèmes sont adaptés à des opérations de haute réactivité de l'ordre de

quelques dizaines de millisecondes à quelques secondes, voire la minute. Les applications qui motivent l'essentiel des recherches actuelles sont principalement l'alimentation de charges impulsives tels que les lanceurs électromagnétiques et l'amélioration de la qualité de puissance sur les réseaux électriques.

**A.4 - Pression des fluides compressibles** Ce type de stockage consiste à utiliser de l'énergie électrique pour comprimer un gaz, généralement de l'air, dans des cavités naturelles ou dans des réservoirs artificiels de taille plus modeste mais pouvant en contrepartie supporter des pressions plus élevées. La détente de ce gaz sert ensuite à régénérer de l'électricité [21]. Sur ce principe, diverses solutions ont été mises en œuvre et elles font encore l'objet de travaux d'amélioration pour obtenir un bilan énergétique satisfaisant. a) hydropneumatique, qui exploite une interface fluide et a priori dédiée à du stockage à petite et moyenne échelle ; b) en caverne avec une turbine à gaz, exploité pour du stockage de masse depuis les années 1970 ; c) adiabatique en caverne, incluant un stockage de la chaleur résultant de la compression pour la restituer à la détente.

**A.5 - Electrostatique** Les technologies traditionnelles des condensateurs ne permettent le stockage d'énergie qu'à de courtes échelles de temps. L'arrivée des technologies dites de supercondensateurs [3], au début des années 1980 a étendu la plage d'utilisation de ces dispositifs avec des capacités plus significatives atteignant aujourd'hui plusieurs milliers de farads. Le phénomène de double couche aux deux interfaces d'électrode-électrolyte dans un matériau à haute porosité, tel que le charbon actif, est exploité.

**A.6 - Chimique** Il s'agit du stockage via l'hydrogène [7]. Cette solution consiste à associer un électrolyseur pour convertir l'électricité en hydrogène, un dispositif de stockage d'hydrogène et une pile à combustible pour la conversion en électricité de l'hydrogène et de l'oxygène récupéré lors de l'électrolyse ou pris de l'air. Alors que le procédé alcalin est le plus mature, le procédé PEM (électrolyte membrane polymère échangeuse de protons) est plus prometteur, aucun électrolyte circulant n'est en effet nécessaire, ce qui simplifie le système et l'hydrogène peut être directement produit à haute pression par compression électrochimique directe. Le rendement atteint alors 70 à 80%. Mais l'inconvénient majeur vient du coût des matériaux catalyseurs.

**A.7 - Électrochimique** Cette catégorie concerne les batteries [124] qui existent depuis un siècle dans les fonctions de secours et de démarrage. Elles sont apparues ensuite dans l'alimentation des appareils portables puis la mobilité électrique, et commencent à se développer commercialement aujourd'hui sur les réseaux électriques, notamment pour accompagner la progression des énergies renouvelables intermittentes. Bien que les modèles d'affaires restent à clarifier, des premières expériences voient actuellement le jour [81]. Elle pourrait constituer un élément de réponse aux futurs besoins de flexibilité des systèmes d'énergie, en particulier sur un horizon de court terme jusqu'à quelques heures. La technologie au lithium-ion connaît une croissance très vigoureuse dans ce domaine avec 40 GWh en 2015 et 400 GWh prévus en 2025.

Il est à noter que deux paramètres sont particulièrement caractéristiques des technologies de stockage d'énergie. D'une part, la puissance disponible en charge et en décharge, autrement dit le "débit" avec lequel le dispositif remplit ou vide son réservoir d'énergie. D'autre part, la constante du temps en heures qui renseigne sur la réactivité du système de stockage en indiquant principalement le temps de décharge du système.

Une comparaison des différentes solutions de stockage stationnaire d'électricité sur la base de ces deux critères est illustrée sur la Figure 1.5. Il apparaît que les batteries répondent à une large gamme de contraintes que ce soit en terme de puissance allant de 1 kW jusqu'à environ 100 MW ou encore en réactivité dans le temps de l'échelle de la minute jusqu'à celle des heures. Elles peuvent ainsi satisfaire les cahiers des charges de nombreuses applications de stockage stationnaire et ce à plusieurs échelles.

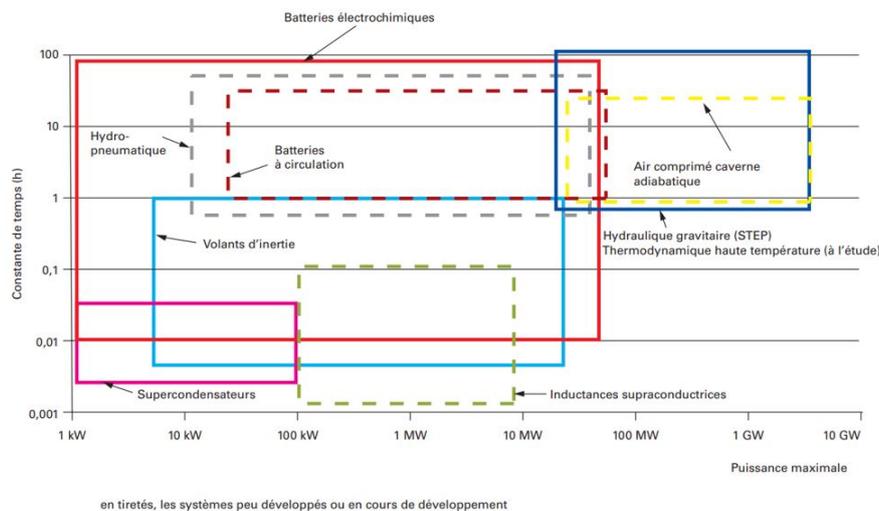


FIGURE 1.5 – Technologies de stockage stationnaire [107].

Néanmoins, le marché du stockage d'énergie pour les réseaux électriques offre à l'industrie de la batterie des perspectives nettement plus limitées que celles qui sont liées à la voiture électrique [27]. En effet, la demande mondiale de batteries Li-ion a été en 2016 de 1,6 GWh pour le stockage stationnaire dédié aux réseaux électriques, contre 20 GWh pour le véhicule électrique. Ainsi, le développement de l'industrie des véhicules électriques pourrait être la force motrice du secteur des énergies renouvelables en rendant les batteries Li-ion plus rentables dans le cadre d'une économie d'échelle [12].

## **B - Mobilité électrique et applications en embarqué**

Les transports représentent un tiers de la consommation d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre en France, ce qui fait de la mobilité un enjeu majeur de la transition énergétique. Les objectifs fixés par les pouvoirs publics sont en phase avec cet enjeu. La Loi pour la transition énergétique et la croissance verte [95] prévoit 2,5 à 3 millions de VE/VHR en circulation en 2025 et 3,6 à 4,3 millions ainsi que 7 millions de points de recharge en 2030 [75]. Par ailleurs, le Plan Climat envisage mettre fin à la vente de véhicules diesel et essence en 2040 [120].

À mi-2018, environ 161 700 véhicules électriques et hybrides rechargeables circulaient en France, avec 36% de particuliers et 64% de professionnels, représentant ainsi 0,41% du parc automobile total et 1,8% des ventes de véhicules depuis début 2018. En nombre de véhicules, la France se positionne ainsi à la deuxième place au sein de l'Europe derrière la Norvège, pays très précurseur dans ce domaine. En termes de part de marché en revanche, seuls les pays du Nord en Europe ont une pénétration des véhicules électriques qui commence à être significative.

Le stockage embarqué permet d'assurer soit une autonomie totale dans un véhicule "tout électriques", soit une autonomie partielle sur des portions de trajet, ou bien il permet simplement d'améliorer le bilan énergétique de solutions conventionnelles alimentées par un carburant dans un véhicule hybride. La Figure 1.6 met en évidence le cas de la propulsion "tout électrique" et la Figure 1.7 celui de la propulsion hybride, éventuellement rechargeable. Dans les véhicules tout électriques, l'élément de stockage assure l'autonomie du véhicule et subit des décharges dont le profil dépend des trajets parcourus, alors que la recharge est généralement réalisée selon un profil limité en puissance par le dimensionnement du chargeur et/ou par celui de la batterie. Tandis que dans les véhicules à propulsion

hybride, le dispositif de stockage joue un rôle bien différent : il constitue un élément clé de l'optimisation de la gestion d'énergie permettant la réduction de consommation du carburant embarqué. En effet, il autorise entre autres le sous-dimensionnement du moteur thermique, lui permettant de travailler à des points de fonctionnement plus favorables en termes de rendement énergétique et permet également la récupération d'énergie lors du freinage récupératif.

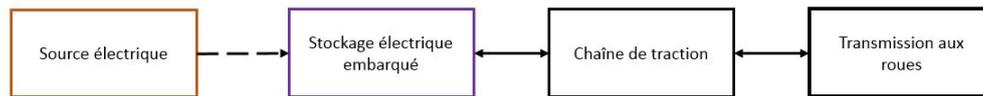


FIGURE 1.6 – Système de propulsion "tout électrique".

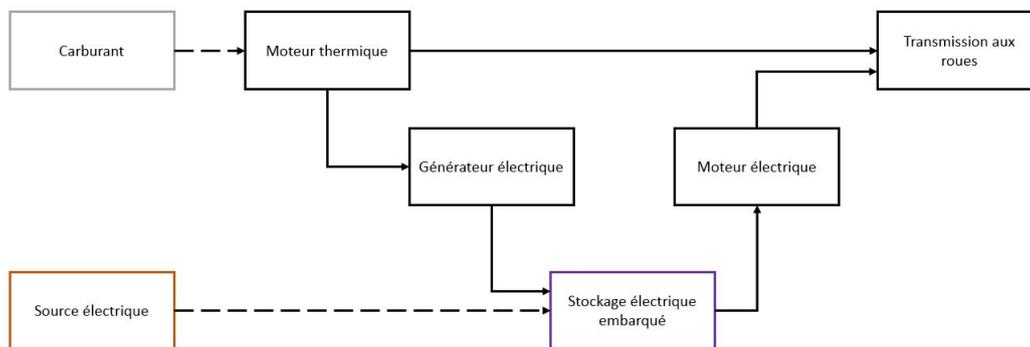


FIGURE 1.7 – Système de propulsion hybride.

L'intelligence dans les recharges ainsi que la possibilité d'échanges bidirectionnels avec le réseau constituent des leviers particulièrement importants pour exploiter tout le potentiel de la propulsion électrique et pour favoriser son développement. En effet, la minimisation des impacts environnementaux des véhicules électriques, notamment leurs émissions de gaz à effet de serre, dépend de la façon dont est produite l'électricité qui sert à les recharger [127]. Par ailleurs, sachant que ces véhicules sont dotés de batteries à forte capacité énergétique de quelques dizaines de kWh et qu'ils passent une grande partie de leur vie stationnés, ils peuvent apporter un soutien non négligeable au réseau en constituant un grand accumulateur dispersé qui aiderait à l'insertion des énergies renouvelables intermittentes. En effet, en imaginant un scénario avec un parc d'un million de véhicules électriques en France, avec une moyenne de 20 kWh d'énergie embarquée, cela suppose une quantité d'énergie disponible de 20 GWh. Cette énergie peut constituer une réserve qui peut aider à lisser la courbe de puissance du réseau demandée. Sans modifier les installations domestiques actuelles, la puissance de charge/décharge de chaque véhicule sur

le réseau est limitée à environ 3 kW, ce qui ferait une puissance disponible de 3 GW au total dans le scénario ci-dessus. Cette puissance représente l'équivalent de trois réacteurs nucléaires ou plus de la moitié de la puissance utilisable grâce aux stations de transfert d'énergie par pompage [63]. Cependant, ce type d'utilisation dit "véhicule au réseau" nécessite un très large déploiement de prises de raccordement au réseau, par exemple sur chaque place de stationnement, et que des modèles d'affaires pertinents voient le jour [46, 170].

Lorsqu'il s'agit de la mobilité électrique, la masse et le volume de la source d'énergie embarquée sont deux contraintes majeures à considérer [177]. Par conséquent, la puissance spécifique en W/kg et l'énergie spécifique en Wh/kg sont les deux caractéristiques principales qui déterminent le choix d'une technologie donnée pour un véhicule électrique. En effet, l'énergie spécifique conditionne l'autonomie du véhicule tandis que la puissance informe sur sa capacité d'accélération et de freinage récupératif [160]. De ce point de vue, les batteries Li-ion offrent le meilleur compromis : énergie spécifique/puissance spécifique. Le diagramme de Ragone montré sur la Figure 1.8 illustre bel et bien la supériorité de la technologie Li-ion. De plus, les batteries Li-ion se caractérisent par une tension électrique élevée, un faible taux d'autodécharge, l'absence du besoin de maintenance et un niveau de toxicité très bas par rapport aux batteries au plomb acide, au nickel cadmium et au nickel-hydrure métallique. Le Tableau 1.1 présente une synthèse de la comparaison entre ces quatre technologies de batteries.

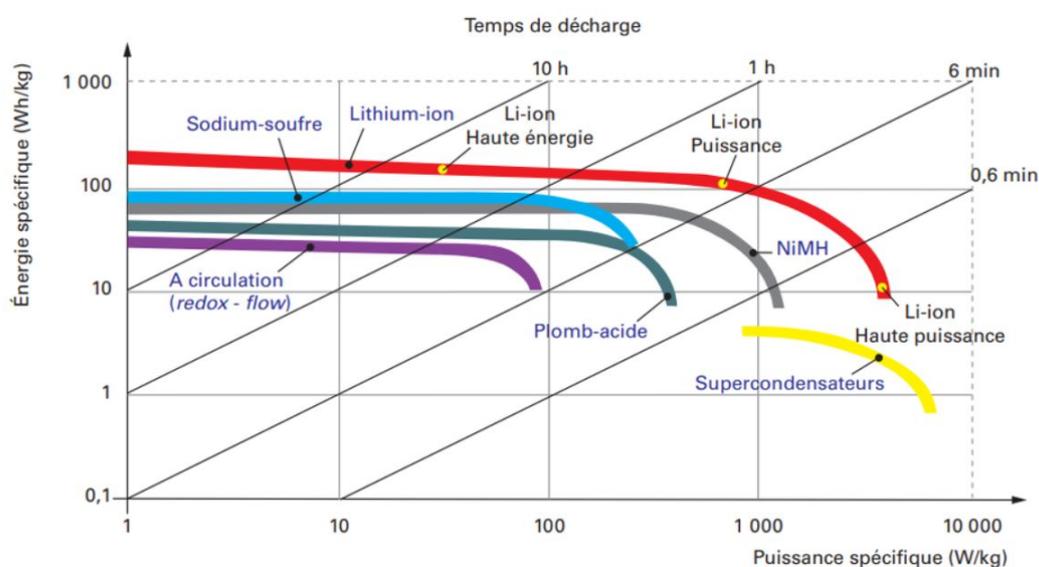


FIGURE 1.8 – Diagramme de Ragone [107].

Spécifications	Plomb acide	NiCd	NiMH	Li-ion
Énergie spécifique (Wh/kg)	30 - 50	45 - 80	60 - 120	90 - 190
Résistance ( $m\Omega$ )	<100	100 - 300	200 - 300	150 - 300
Nombre de cycles	200 - 300	1000	300 - 500	500 - 2000
Durée de la recharge rapide	8 - 16h	1h	2 - 4h	<1h
<b>Tension (V)</b>				
Nominale	2	1.2	1.2	3.3 - 3.8
Maximale	2.4	1.45	1.45	3.6 - 4.2
Minimale	1.75	1	1	2.5 - 2.8
<b>Température (°C)</b>				
Charge	-20 à 50	0 à 45	0 à 45	0 à 45
Décharge	-20 à 50	-20 à 65	-20 à 65	-20 à 60
Régime de courant	0.2 C	1 C	0.5 C	[1, 10] C
Maintenance	3 - 6 mois	30 - 60 jours	60 - 90 jours	Aucune
Toxicité	Très élevée	Très élevée	Basse	Basse

TABLE 1.1 – Comparaison entre les batteries Pb, NiCd, NiMH et Li-ion.

## 1.3 Description des batteries au Lithium

### 1.3.1 Composants et principe de fonctionnement

Le principe régissant une batterie Li-ion est celui de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique à travers deux demi-réactions d'oxydoréduction, se déroulant chacune à une demi-pile appelée "électrode". Lorsque la batterie est en "décharge", une des électrodes va s'oxyder en libérant des électrons dans un circuit électrique externe et des ions  $Li^+$  vont se désinsérer de la maille du matériau qui la compose pour transiter à travers l'électrolyte vers la seconde électrode. Cette dernière va se réduire en consommant les électrons en plus d'insérer les ions  $Li^+$  dans sa structure. En "charge", les réactions sont inversées en appliquant un courant entre les électrodes à l'aide d'un générateur. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 1.9 où les rôles joués par les deux électrodes sont inversés selon la charge ou la décharge. Ainsi, les électrodes des batteries Li-ion sont constituées des matériaux d'insertion dont la structure cristallographique est capable de loger puis libérer des ions  $Li^+$  sans rupture de la liaison chimique durant les cycles de charge et décharge [89, 88]. La structure de ces électrodes ne se modifie pas pendant l'utilisation de la batterie, ce qui limite notamment la formation de dendrites. L'électrode qui possède le plus haut potentiel électrique est communément désignée comme "électrode positive". Elle se compose souvent d'un oxyde de métal de transition. En revanche, les matériaux carbonée, en principe le graphite, sont les plus employés comme "électrode négative". La différence de potentiel entre les deux forme la force électromotrice de la batterie.

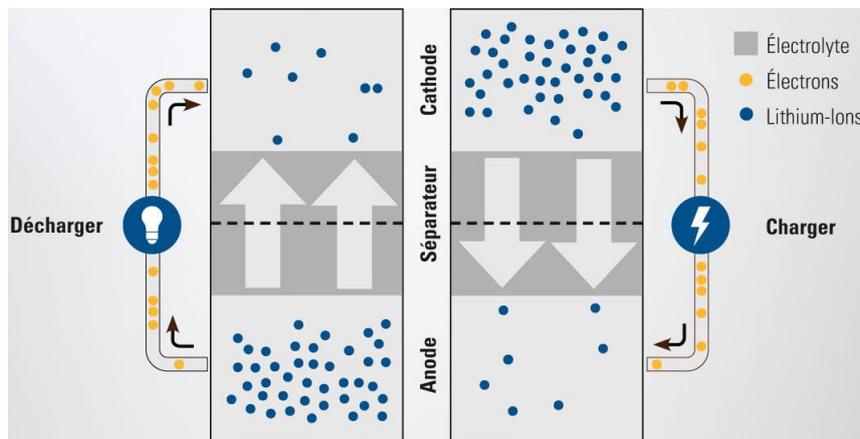


FIGURE 1.9 – Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion.

Les électrodes sont séparées par un milieu conducteur d'ions et électroniquement isolant : l'électrolyte. La plupart des électrolytes sont des liquides anhydres, composés d'un

sel de lithium [151] dissous dans un mélange de solvants organiques dipolaires aprotiques [5]. Les solvants doivent présenter une faible viscosité, une constante diélectrique élevée afin de favoriser la dissociation du sel, et demeurer dans un état liquide sur une large plage de température. Le sel de lithium dissous dans le solvant doit être le plus conducteur possible et l'électrolyte doit être stable sur un large domaine d'électroactivité. Aucun solvant ne permet à lui seul d'atteindre toutes ces propriétés et il est souvent nécessaire d'en mélanger plusieurs pour arriver à satisfaire la totalité du cahier des charges fixé les batteries Li-ion [111].

Par ailleurs, les matériaux actifs sont déposés sur des collecteurs de courant. L'aluminium s'est avéré être le collecteur de courant idéal pour la cathode, en raison de sa capacité à s'auto-stabiliser dans les électrolytes à un potentiel supérieur à 4 V, un processus connu sous le nom de passivation, qui dispense de l'utilisation de tout métal noble [150]. A l'anode, le cuivre est le collecteur de courant privilégié, puisqu'il ne forme pas d'alliage avec le Li à faible potentiel et est donc capable de maintenir son intégrité mécanique lors des cycles de charge/décharge [146]. Afin d'assurer l'adhésion des matériaux actifs à ces surfaces métalliques, les polymères et les gels d'origine synthétique ont été identifiés comme des liants efficaces pour les deux électrodes. Finalement, un séparateur, généralement constitué d'un film micro-poreux de polyéthylène ou de polypropylène, est utilisé comme barrière physique entre les électrodes dans les électrolytes liquides [10]. Cette barrière peut également prendre la forme d'un électrolyte polymère solide [76], d'un verre conducteur de lithium [22] ou d'un liquide ionique [142].

### 1.3.2 Caractéristiques électriques

**A - Tension** Elle apparaît aux bornes d'une batterie comme étant la conséquence de la réactivité entre les électrodes. En effet, lorsque deux électrodes sont immergées dans un électrolyte, une différence de potentiel apparaît. Quand la batterie est au repos, sa tension atteint son état d'équilibre et est nommée tension à vide traduit en anglais par OCV pour Open Circuit Voltage.

**B - Capacité** C'est la quantité de charge électrique délivrée ou accumulée par la batterie durant la décharge ou la charge. Elle égale à l'intégrale du courant par rapport au temps. En notant  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$  les instants respectifs du début et fin de décharge et de charge

indiqués sur la Figure 1.10,  $i$  le courant, la capacité est définie par l'équation 1.1 et l'équation 1.2 :

$$C_{discharge} = \int_{t_1}^{t_2} i dt \quad (1.1)$$

$$C_{charge} = \int_{t_3}^{t_4} i dt \quad (1.2)$$

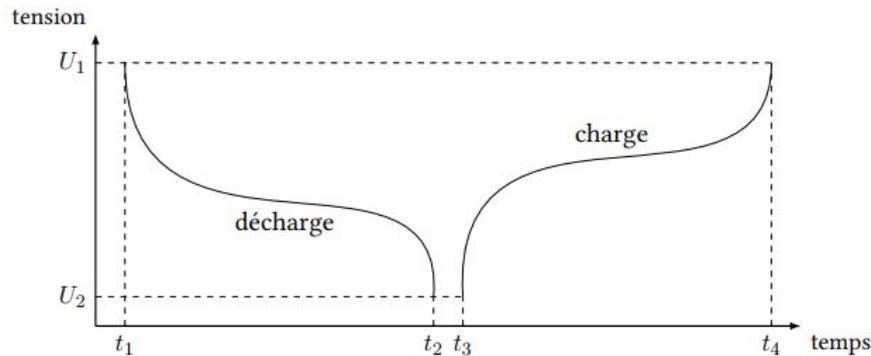


FIGURE 1.10 – Courbes de charge et de décharge.

**C - Énergie** De la même façon que la capacité, l'énergie est définie par les équations 1.3 et 1.4 en notant  $u$  la tension :

$$E_{discharge} = \int_{t_1}^{t_2} i u dt \quad (1.3)$$

$$E_{charge} = \int_{t_3}^{t_4} i u dt \quad (1.4)$$

**D - Régime de courant** Lorsque le courant appliqué est constant, il peut être normalisé par la capacité pour être exprimé en régime. Un régime à nC est alors calculé selon l'équation 1.5 :

$$n = \frac{i}{C} \quad (1.5)$$

**E - État de charge** Traduit en anglais par "state of charge", c'est une grandeur qui indique la quantité de charge qui peut être restituée à un moment donné par rapport à la capacité totale de la batterie. Lorsque la batterie est complètement chargée son SoC est égal à 100% et lorsque la cellule est complètement déchargée son SoC est 0%. Ainsi le SoC est calculé selon l'équation 1.6 :

$$SoC(t_a) = SoC(t_b) \pm \frac{1}{C} \int_{t_a}^{t_b} i(t) dt \quad (1.6)$$

**F - Etat de santé** Traduit en anglais par "state of health", il est défini comme la capacité que la batterie est capable de délivrer, et aussi d'emmagasiner, à un moment donné de sa vie par rapport à la capacité qu'elle pouvait délivrer au moment de sa fabrication. Il est calculé selon l'équation 1.7

$$SoH = 100 \frac{C_t}{C_0} \quad (1.7)$$

**G - Résistance** Elle est définie par l'équation 1.8

$$R = \frac{u}{i} \quad (1.8)$$

Cette grandeur ne représente qu'une partie de l'impédance de la batterie émanant des processus électrochimiques se déroulant à différents niveaux de ses composants. Ceci sera revu en détail au chapitre suivant.

Il convient de préciser que la capacité, l'énergie et l'état de santé sont dépendants de la façon dont ils sont mesurés. En effet, selon la valeur du courant, la tension de la cellule est modifiée par les effets de polarisation et elle atteint la tension de coupure à un temps différent. Cela change donc la capacité mesurée.

### 1.3.3 Technologies des matériaux

Les électrodes sont censées faciliter le transit des électrons ainsi que celui des ions. Il faut donc considérer à la fois leur structure cristallographique en plus de la structure de leurs bandes électroniques. Par ailleurs, et contrairement aux électrodes métalliques, les électrodes à insertion ne sont pas directement impliquées dans la réaction d'oxydoréduction mais accueillent ses produits et ses réactifs. Elles sont composées d'un matériau poreux et conducteur, dit "matériau actif", dans lequel le lithium peut s'insérer et se désinsérer. Afin de répondre aux exigences d'utilisation en véhicules électriques, les matériaux actifs doivent contenir une densité d'énergie massique et volumique élevée, supporter mécaniquement et thermiquement la réaction électrochimique de façon réversible et enfin être produits à faible coût et faire preuve d'une faible toxicité.

**A - Matériaux d'électrode négative** Les électrodes négatives sont, pour plus de 85% d'entre elles, en graphite  $LiC_6$  dont la capacité spécifique théorique est de  $372Ah.kg^{-1}$ . Sa structure en feuillets de graphène en fait un matériau idéal pour l'intercalation réversible d'ions lithium. Il faut néanmoins distinguer le graphite naturel du graphite artificiel, l'un et l'autre équitablement représentés dans la production actuelle des batteries. Le graphite naturel est moins cher mais moins pur que le graphite de synthèse obtenu à partir du pétrole.

Le titanate de lithium  $Li_4Ti_5O_{12}$ , noté LTO, est le deuxième matériau le plus utilisé. Il possède une structure spinelle  $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ . Il a un comportement biphasique lors de l'intercalation/désintercalation des ions lithium qui s'opère avec une très faible expansion volumique. Par rapport au graphite, sa structure lui permet d'accepter des régimes élevés avec une grande réversibilité. Son plateau de potentiel élevé pour un matériau d'électrode négative de 1,5 V par rapport à  $Li^+|Li$ , même s'il ne permet pas une forte densité d'énergie de la cellule complète, limite les réactions parasites avec l'électrolyte et permet d'atteindre une durée de vie plus longue [59]. Cependant, par rapport au graphite son coût est plus élevé et sa capacité massique plus faible de  $175Ah.kg^{-1}$ .

**B - Matériaux d'électrode positive** La première famille des matériaux d'électrode positive concerne les oxydes de métaux de transition  $LiMO_2$ . Leur structure lamellaire consiste en une alternance de couches d'octaèdres d'oxydes de métaux de transition et d'ions lithium, présentent une très bonne densité d'énergie 600 à  $700 Wh.kg^{-1}$  grâce à un potentiel moyen autour de 3,8 V par rapport à  $Li^+|Li$ . Le premier composé de cette famille développé et commercialisé pour les applications électroniques portables, est l'oxyde de cobalt lithié  $LiCoO_2$ . Cependant, ce matériau présente des incompatibilités avec les applications automobiles à savoir son coût élevé, sa toxicité et son instabilité aux états délithiés [129]. Ces considérations ont orienté les recherches vers la substitution totale ou partielle du cobalt par d'autres métaux tels que le nickel et le manganèse. Ainsi, trois matériaux ont été développés. D'abord, le lithium manganese qui présente une faible résistance interne et peut être rechargé rapidement. Ce type est thermiquement stable mais sa durée de vie est limitée [154]. Ensuite, le lithium nickel manganese cobalt qui est une la technologie en pleine croissance. Ce matériau présente des bonnes densités d'énergie et de puissance [11]. Enfin, le lithium nickel cobalt aluminium qui a des propriétés proches de celles du NMC. Il permet d'emmagasiner davantage d'énergie. En revanche sa durée

de vie est plus limitée [153].

La deuxième famille est celle des phosphates de métaux de transition  $LiMPO_4$ . Ces matériaux de structure olivine, ont attiré les attentions suite à la découverte de l'activité électrochimique de composés comportant des groupes polyanioniques et un métal de transition [114]. Le  $LiFePO_4$  noté LFP, est le matériau le plus attractif de cette famille. Son potentiel est de 3,45 V par rapport à  $Li^+|Li$ , ce qui limite sa densité d'énergie en-dessous de celle des oxydes lamellaires qui est de  $520 Wh.kg^{-1}$ . Malgré ceci, le LFP présente de nombreuses qualités : à la fois le faible coût des matériaux précurseurs, l'absence de toxicité, la stabilité structurale et thermique des phases lithiée et délithiée et la très bonne cyclabilité [49].

Une comparaison qualitative entre les quatre matériaux de cathode cités ainsi que le LTO est illustrée sur la Figure 1.11.

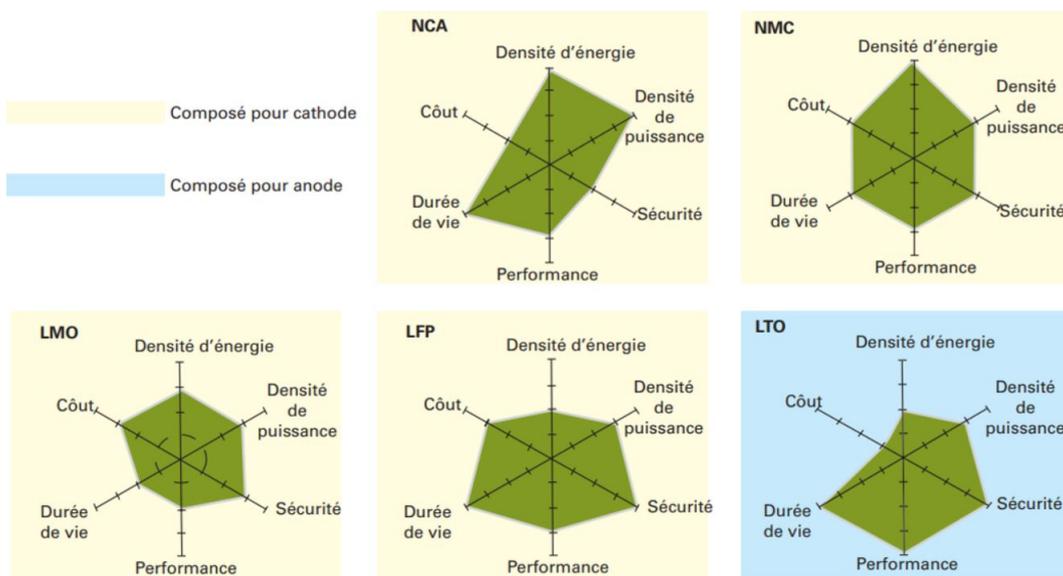


FIGURE 1.11 – Comparaison des matériaux [107].

## 1.4 Mécanismes de vieillissement des batteries

### 1.4.1 Modes de vieillissement

L'analyse du vieillissement des batteries Li-ion est généralement effectuée en séparant les phases d'utilisation de la batterie. Ainsi, trois modes sont à distinguer. D'abord, le calendrier qui concerne la dégradation qui se produit lorsque la batterie est au repos. En effet, même quand elle n'est pas utilisée, la batterie subit des phénomènes de dégradation.

Ensuite, le cyclage qui a lieu lorsque la batterie est en opération. L'enchaînement des séquences de charge et de décharge déclenche des mécanismes de dégradation. Enfin, le vieillissement combiné est la dégradation d'une batterie sujette à une succession de phases de repos et de cyclage.

Par ailleurs, l'utilisation de la batterie Li-ion diffère largement selon l'application. Une classification basique en quatre modes de fonctionnement a été proposée [63] : charge, décharge, repos et maintien de charge. Ainsi, durant la charge, de l'énergie est apportée à la batterie ; pendant la décharge, de l'énergie est sollicitée ; au repos la batterie est laissée en libre évolution ; et enfin, le maintien de charge consiste en une charge pour maintenir l'état de charge de la batterie en compensant les pertes.

## 1.4.2 Mécanismes aux électrodes

### A - Anode

**A.1 - Formation de la couche SEI** La croissance de la SEI sur l'électrode négative est le mécanisme de vieillissement prépondérant en début de vie des accumulateurs Li-ion. La croissance de cette couche a pour conséquence une diminution de la capacité à cause de la consommation du lithium cyclable et une augmentation de l'impédance due à la diminution de la conductivité ionique. Bien que le phénomène de formation de la SEI s'opère particulièrement pendant les tout premiers cycles de la batterie, la SEI va connaître au fil de la vie de la batterie, une certaine croissance et une modification de sa structure. A long terme, cette croissance peut entraîner une obturation progressive de la porosité de l'électrode et modifier les propriétés de transport des ions  $Li^+$  [36]. La SEI peut se craqueler, favorisant ainsi l'invasion des espèces dans le graphite. Ces invasions provoquent la perte de matière active par l'exfoliation du graphite. D'autre part, les fissures dans la SEI permettent à nouveau la réaction de réduction de l'électrolyte ce qui implique des nouvelles pertes de lithium cyclable.

Enfin, la SEI peut également être déstabilisée par la présence de cations provenant de l'électrode positive [24]. Par exemple, les électrodes LFP subissent une dissolution de certaines espèces, en particulier le fer, au cours du temps, un phénomène qui s'accroît à haute température. En effet, le fer dissous pouvait migrer jusqu'à l'électrode négative pour s'y déposer sous forme métallique et avoir un rôle de catalyseur dans la décomposition de l'électrolyte, ce qui favorise la formation et la croissance de la SEI, et entraîne une forte

augmentation de la résistance de l'électrode [77].

**A.2 - Dépôt du lithium métallique** Puisque le lithium s'intercale dans le graphite à un potentiel proche de celui auquel le lithium se réduit sous sa forme métallique ( $< 200$  mV vs.  $Li^+/Li$ ), des précautions sont à prendre pour éviter le dépôt de lithium métallique, appelé "lithium plating" [94]. Ce phénomène est particulièrement accentué lorsque la batterie fonctionne à faibles températures du fait de la faible diffusivité du lithium à froid ou à des régimes de charge importants selon les caractéristiques de l'électrolyte [119]. Fan et al. [37] ont montré que le lithium se dépose d'abord sur la surface du graphite puis croît ensuite au-dessus de la SEI, comme illustré sur la Figure 1.12. La présence de lithium métallique au sein des batteries Li-ion pose des problèmes similaires à ceux rencontrés lors des premières utilisations de lithium métallique en tant qu'électrode négative. Le lithium métallique ayant tendance à croître sous forme de dendrites, ce qui peut être dangereux si elles arrivent à percer le séparateur et créer un court-circuit. Par ailleurs, le faible potentiel du lithium métallique provoque une vive réaction avec l'électrolyte qui engendre une formation supplémentaire de SEI et davantage du lithium cyclable est perdu.

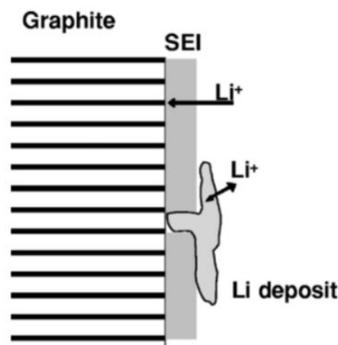


FIGURE 1.12 – Dépôt du lithium [37].

**A.3 - Exfoliation et fissuration des particules du graphite** Les carbonates d'éthylène réagissent facilement avec le lithium. Ainsi, dès la première charge, leurs produits de réduction contenant deux groupes Li-carbonate, précipitent rapidement et forment un film de passivation résistant. En outre, les carbonates de propylène sont réduits de façon similaire mais, en raison de leur groupement méthyle supplémentaire, leurs produits de réduction vont former moins rapidement le film qui sera peu cohésif. La co-intercalation des molécules de solvant sera davantage présente du fait de l'absence de SEI stable protégeant

le graphite, ce qui entraînera une exfoliation des feuillets de graphène et une fissuration possible des particules de graphite [4]. Ces fissures sont à l'origine d'un phénomène de dégradation critique puisqu'elles vont créer une nouvelle surface non protégée par la SEI, permettant la réduction supplémentaire de l'électrolyte et donc la consommation d'ions lithium cyclables. Elles peuvent aussi occasionner l'exfoliation partielle de particules de graphite, formant des cavités entre les feuillets. Ces cavités seront le siège privilégié de réduction de l'électrolyte qui y sera piégé [36].

Par ailleurs, l'insertion et l'extraction répétée du lithium au sein de l'électrode négative provoque des défauts et un certain désordre dans la structure cristalline du graphite qui se traduit par une diminution de la taille moyenne des cristallites [133]. À terme, cette reconstruction combinée avec le film de passivation peut isoler complètement les particules de graphite entre elles, ou du collecteur de courant. Les particules de graphite se retrouvent ainsi désactivées puisqu'isolées électriquement. Cette désactivation des particules du fait de leur déconnection électrique de la masse de l'électrode est un mécanisme notable de perte de capacité de l'électrode négative. La perte de capacité de l'électrode de graphite entraîne une perte de capacité de la batterie tout entière [101].

**A.4 - Electrode négative en LTO** Malgré sa faible densité énergétique, le LTO est un matériau d'insertion d'avenir car il présente une durabilité majeure en comparaison avec le graphite, en vieillissement en cyclage comme en vieillissement calendaire [145]. Comme son potentiel relatif au lithium est relativement haut, la formation de la couche SEI et la déposition du lithium métallique sont pratiquement inexistantes, même à fort régime de charge [2]. Le principal mécanisme de vieillissement des électrodes titanate semble être la production de gaz, ce qui constitue un problème de sécurité qui freine l'introduction de cette technologie dans les applications de transport. En plus, la génération de gaz peut aboutir à une rapide perte de capacité si des particules se trouvent isolées à cause du blocage du chemin ionique ou électronique [161].

## **B - Cathode**

**B.1 - Dissolution à haut potentiel** Certains ions de la structure des oxydes de métaux de transition peuvent perdre en stabilité à haut potentiel et entraîner une dissolution partielle de l'électrode. C'est particulièrement le cas lorsque la batterie est chargée jus-

qu'à des tensions de l'ordre de 4.5V, où une dégradation des ions de l'électrode positive apparaît. Cette dissolution des espèces en surface pourrait être causée par une rupture ou un affaiblissement des liaisons chimiques C-O et C-H de la couche formée en surface des particules du fait des contraintes appliquées pendant l'extraction d'une plus grande quantité de lithium [19].

Une étude menée par Delacourt et al. [24] a proposé un mécanisme pour ce genre de dissolution d'ions portant sur le manganèse, élément présent dans les électrodes positives en oxydes de métaux. Le manganèse qui s'est déposé dans la porosité de la SEI sur l'électrode négative subit plusieurs transformations de phases qui vont causer des changements locaux de morphologie de la couche pendant le cyclage et donc provoquer des fissurations et une augmentation de la porosité du film. Cette nouvelle surface non protégée va inévitablement être le siège d'une nouvelle décomposition de l'électrolyte, favorisant la croissance de la SEI.

**B.2 - Formation d'une couche de surface** Au cours du vieillissement, que ce soit en calendaire ou en cyclage, une couche se forme à la surface des particules de l'électrode positive. Cette couche de protection peut être assimilée à celle de l'électrode négative puisqu'elle est composée de produits de dégradation des solvants et du sel de lithium composant l'électrolyte [171, 185]. Il a été montré que les espèces réduites au niveau de l'électrode positive NMC jouaient le rôle de couche de protection et empêchaient la dissolution continue des cations des oxydes de transition [8]. Concernant les électrodes positives LFP, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique menées par Kim et al. [71] ont mis en évidence une croissance de l'impédance interfaciale au cours du cyclage de la batterie. Cette résistance peut être liée à la formation d'un film de LiF, par la réaction de LiFePO<sub>4</sub> en présence de traces de HF, présent dans les solutions contenant le sel  $LiPF_6$ , à la surface des particules de l'électrode qui est imperméable aux ions lithium.

**B.3 - Diminution de la porosité** Lors du cyclage de la batterie, une diminution de la porosité de l'électrode LFP apparaît, due à une agglomération des nanoparticules du matériau [125]. Cette modification de porosité a été observée par Nagpure et al. [110] via une augmentation de la diffusivité thermique de l'électrode. Une baisse de la porosité aura un impact direct sur les performances de la batterie puisqu'il en résultera une augmentation de la résistance de l'électrode.

### 1.4.3 Autres modes de dégradation

La recherche sur les mécanismes de dégradation des batteries Li-ion s'est principalement focalisée sur l'étude des électrodes positive et négative ainsi que sur la dégradation de l'électrolyte. Cependant, d'autres éléments sont susceptibles de vieillir au sein de la cellule et peuvent contribuer directement à la perte de performances. Dans cette perspective, Nagpure et al. [109] se sont intéressés à la dégradation du collecteur de courant en cuivre de l'électrode négative. Ainsi, une forte concentration d'atome de lithium à la surface du collecteur, en particulier quand la batterie est entièrement chargée, a été mise en évidence. Cependant, le lithium ne devrait pas être en mesure de diffuser dans le cuivre du fait de l'importante énergie d'activation nécessaire. Il semblerait tout de même que le lithium puisse migrer dans la masse du cuivre par des mécanismes d'insertion et extractions électrochimiques, expliquant ainsi la présence de lithium détecté par l'équipe de Nagpure [63]. Ceci aurait deux conséquences : d'une part, la perte du lithium cyclable et donc la perte de capacité ; d'autre part, l'altération des caractéristiques électriques et thermiques du collecteur de courant du fait de la présence de lithium en son sein, mesurable par une augmentation de son impédance. La contribution de ce phénomène à la perte de capacité par rapport aux autres mécanismes décrits dans les différentes parties de ce rapport n'a cependant pas encore été clairement identifiée. Des défauts lors de la mise en œuvre ou la présence d'impuretés lors de la synthèse des matières actives peuvent également provoquer une décohésion entre la matière active et le collecteur et amener à une fin de vie prématurée de la cellule.

Finalement, il nous paraît important de préciser que dans le cadre de l'analyse du vieillissement, trois phénomènes proches sont à distinguer. D'abord, un mécanisme de vieillissement qui est une réaction parasite responsable de la dégradation de la batterie. Ensuite, un mode de dégradation qui est une conséquence directe d'un mécanisme de vieillissement, par exemple la perte de la matière active, la perte du lithium cyclable, etc. Enfin, une dégradation des performances qui est une augmentation de l'impédance et/ou une diminution de la capacité de la batterie. La Figure 1.13 résume les facteurs de stress ainsi que les mécanismes, les modes et les effets de la dégradation des batteries Li-ion.

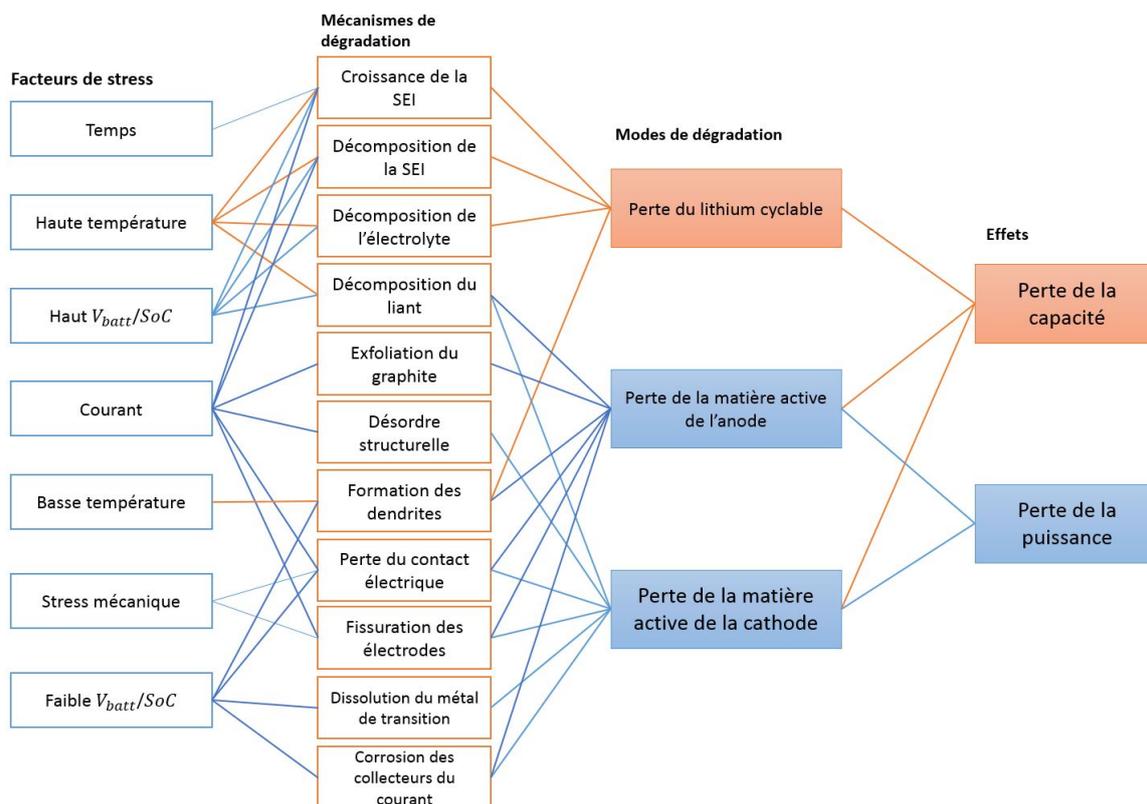


FIGURE 1.13 – Causes, mécanismes, modes et effets de la dégradation.

## 1.5 Impacts et solutions du vieillissement

En raison de la diversité des matériaux à insertion utilisés en tant qu'électrodes dans les batteries Li-ion, une multitude de mécanismes de vieillissement ont été recensés ayant tous des effets distincts. Cependant, dans une approche systémique d'un véhicule électrique [152], les performances les plus intéressantes à analyser sont l'énergie et la puissance qu'on peut injecter ou soutirer de la batterie. Ainsi, le lien entre le "niveau système" et le "niveau macroscopique" s'établit moyennant la capacité et l'impédance de la batterie. En effet, ces deux grandeurs caractéristiques sont l'image de la dégradation des performances du système. Les modes de dégradation induisant une baisse de la capacité se produisent de trois manières : perte de lithium cyclable LLI, perte de matière active positive  $LAM_{PE}$  et perte de matière active négative  $LAM_{NE}$ . Tandis que l'augmentation d'impédance est liée à la détérioration du chemin électronique à cause de la disparition d'une certaine quantité de conducteur électronique ou à la détérioration du circuit ionique à cause de l'apparition d'espèces opposant une certaine résistance à la circulation d'ions lithium comme la SEI.

Le développement de l'étude de vieillissement des batteries Li-ion ces dernières années émane du fait que les spécificités du cahier des charges automobile sont exigeantes et

ce pour différentes raisons. D'abord, le prix de la batterie comparé à celui du véhicule permet difficilement son remplacement. Un véhicule et sa batterie ont également une durée de vie environ trois fois plus importante que de l'outillage portatif. Ensuite, la tolérance de dégradation des performances est beaucoup plus faible. En effet, s'il est envisageable de faire fonctionner un téléphone ou un ordinateur avec une perte de capacité de plus de 30 % sans gêne particulière, cela devient impossible dans le cas automobile. Enfin, les contraintes de fonctionnement sont beaucoup plus élevées. Les températures de fonctionnement comprises entre -20 et 60°C ainsi que l'amplitude et la dynamique des courants de charge et de décharge caractéristiques de l'automobile sont beaucoup plus stressants pour la batterie et provoquent une accélération importante des phénomènes de vieillissement.

Il est clair que les applications des batteries dans le domaine du transport constituent donc un défi pour la technologie du Li-ion. Les pistes d'amélioration des caractéristiques des batteries Li-ion, en particulier leur durée de vie, sont regroupées en trois axes à savoir l'assemblage des composants, les technologies des matériaux et l'optimisation de l'utilisation. La Figure 1.14 résume les pistes de solutions envisageables.

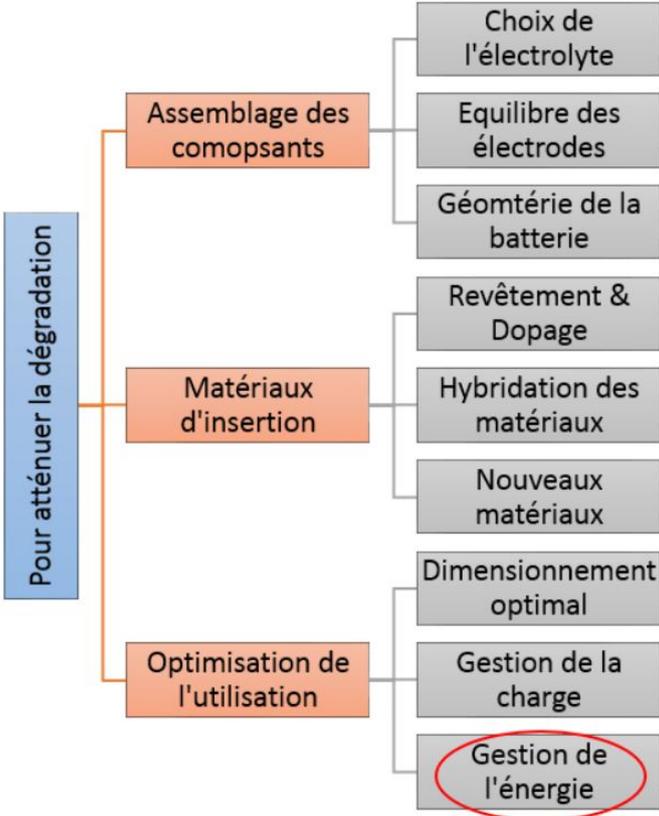


FIGURE 1.14 – Pistes des solutions de la dégradation des batteries Li-ion.

### 1.5.1 Assemblage des composants

Il existe actuellement de nombreux matériaux destinés aux batteries Li-ion pour les électrodes, les électrolytes, les additifs, etc. Ces matériaux doivent être combinés de façon à minimiser les éventuelles réactions parasites ou jacentes des mécanismes de dégradations. Ceci passe par un choix judicieux de l'électrolyte. Des études ont montré une très bonne durabilité des batteries lorsque des électrolytes autres que  $LiPF_6$  sont utilisés [73]. Un autre point concerne l'équilibre des électrodes. En effet, l'équilibre entre la quantité de matière active positive et négative préserve la santé des électrodes mutuellement [181]. Finalement, la géométrie d'une cellule élémentaire de batterie impacte ses performances en terme de circulation d'électrons et de dissipation thermique [40, 82]. Donc une conception qui prend en considération les phénomènes multi-physiques de la batterie Li-ion est recommandée.

### 1.5.2 Technologies des matériaux

Plusieurs techniques permettent de prolonger la durée de vie des batteries Li-ion : le revêtement [33], le dopage [157] et l'hybridation. Le revêtement consiste à appliquer une fine couche d'un matériau protecteur aux particules de matière active. La finalité de cette couche est d'isoler la matière active afin de la protéger des réactions de décomposition par contact avec l'électrolyte. Ce revêtement améliore aussi la stabilité structurale des électrodes [83]. Le dopage consiste à modifier la structure de la matière active en substituant une partie du lithium cyclable ou du métal de transition par un autre élément, qui ne contribue pas à la réaction d'insertion mais rendra la structure plus résistante, ce qui peut améliorer la longévité de la batterie [61]. Enfin, l'hybridation des électrodes consiste à combiner des particules de matière active différentes dans un même assemblage d'électrode. L'électrode résultante aura des caractéristiques intermédiaires aux deux matériaux [20]. Le but de l'hybridation est de tirer profit des meilleures caractéristiques de chaque matériau d'électrode en termes d'énergie, de puissance et de durabilité.

En plus de ces techniques qui tentent de tirer le maximum de profit des technologies de matériaux déjà existantes, une autre voie de recherche consiste en l'élaboration de nouveaux matériaux pour les électrodes. Parmi les matériaux des électrodes positives on trouve des matériaux d'insertion comme des olivines ( $LiMnPO_4$ ,  $LiCoPO_4$ ), avec la même capacité spécifique que le LFP mais dotés de potentiels électriques plus élevées. On trouve

aussi des électrodes lamellaires comme le  $Li_2MnO_3$ , qui peut atteindre  $458 Ah.kg^{-1}$  pour la même tension que le  $LiCoO_2$  et des structures spinelles comme le  $LiCo_2O_4$  avec la même tension et la capacité spécifique que  $LiMn_2O_4$  mais d'une forme plus compacte ce qui offre plus de capacité volumique. D'autres matériaux, autres ceux à insertion, sont à l'étude. Nous citons à titre d'exemple le  $CuF_2$  avec plus de  $400 Ah.kg^{-1}$  [113] ou encore les cathodes au soufre avec des performances atteignant  $1287.7 Ah.kg^{-1}$  [86, 138].

Concernant les électrodes négatives, le lithium métallique constitue depuis longtemps le graal des batteries au lithium, avec une capacité théorique 10 fois plus importante que celle du graphite de  $3860 Ah.kg^{-1}$ . Le principal problème de cette électrode est son irréversibilité avec une croissance dendritique au contact de l'électrolyte liquide conventionnel. Ainsi, une solution consistant en l'utilisation d'un électrolyte solide en céramique suscite l'intérêt des chercheurs depuis quelques années [98]. La batterie qui en découle, dite "toute-solide" avec une anode en lithium métallique, pourrait représenter une rupture technologique en permettant d'atteindre une densité énergétique avoisinant les  $400 Wh.kg^{-1}$ . D'autres matériaux candidats pour succéder au graphite comme électrode négative sont développés. Parmi ces matériaux, le silicium  $Li_{15}Si_4$  attire l'attention de la communauté scientifique, par son faible coût, son abondance, son faible potentiel et sa forte capacité qui est proche de celle du lithium métal à  $3\ 347 Ah.kg^{-1}$ . Son principal inconvénient est le changement de volume de plus de 200% entre l'état déchargé et l'état chargé. Ces dilatations produisent des fractures de particules menant à l'isolement de matière active et détruisent la SEI protectrice ce qui conduit à une éternelle réformation de SEI.

### 1.5.3 Optimisation de l'utilisation

Les démarches entreprises citées ci-dessus tentent à prolonger la durée de vie et améliorer les performances des batteries par des améliorations voire des ruptures de technologie. Une autre démarche tant complémentaire que nécessaire consiste en l'exploitation jusqu'au bout des possibilités offertes par les technologies de matériaux actuels. Ceci s'inscrit aussi dans un souci de consommation modérée des ressources naturelles.

## **A - Dimensionnement optimal**

L'intégration d'une batterie dans un véhicule électrique représente un défi considérable. Il s'agit d'un processus d'ingénierie multidisciplinaire alliant des aspects mécaniques, électrochimiques, thermiques et économiques. Les profils de conduite ainsi que les conditions environnementales doivent être également considérées. Par ailleurs, il est indispensable de prendre en compte le phénomène de dégradation de la batterie dès les phases initiales de la conception. Ceci passe par une compréhension approfondie du comportement des batteries pendant l'utilisation du véhicule, en fonction des multiples facteurs de stress, y compris la température, l'intensité du courant et l'état de charge.

Ainsi, l'optimisation du dimensionnement de la batterie consiste en une approche holistique multi-physique et multi-objectifs [93]. Les variables critiques à optimiser sont : l'épaisseur des électrodes, la tailles des particules et la porosité des matériaux [48]. A titre d'exemple, une électrode plus épaisse peut provoquer une plus grande chute de potentiel à l'intérieur de l'électrode en raison de l'augmentation de la résistance interne. Pourtant, cette même épaisse électrode offre un plus grand volume pour contenir plus de matières actives, résultant en une énergie spécifique de décharge plus élevée [43]. Des simulations détaillées doivent être menées pour trouver de tels compromis. Par conséquent, l'amélioration des performances de la batterie notamment sa durée de vie passe par l'optimisation de ses paramètres clés durant la phase de dimensionnement [92].

## **B - Gestion de la recharge**

Le protocole de charge peut jouer un rôle important dans la vie d'une batterie. Trois protocoles ont été comparés [182]. Le premier protocole consiste à charger la batterie à courant constant jusqu'à ce qu'elle atteigne sa tension maximale, puis à maintenir ce niveau de potentiel jusqu'à ce que le courant chute à un certain seuil prédéfini. Cette méthode peut être modifiée où la première phase se fait à puissance constante. Un troisième protocole comprend une première phase de charge à un faible courant pendant une demi-heure, puis une charge selon la première technique. Les résultats de cette étude ont montré que la deuxième méthode de charge permet une plus grande longévité des batteries. Par ailleurs, la stratégie de charge optimale dépend de la sensibilité de la batterie à chaque facteur de vieillissement. Un compromis peut être trouvé entre la rapidité de la charge et le moment de la journée pour minimiser les dégradations calendaire et en cyclage.

## C - Gestion de l'énergie durant l'utilisation

Les batteries Li-ion sont systématiquement équipées d'un système de gestion BMS<sup>1</sup>. Ce dispositif veille à ce que la batterie reste dans sa plage de fonctionnement sécurisée en la protégeant contre la sur-intensité, la surcharge, la sous-décharge, la surchauffe, le sous froid et le déséquilibre.

Lorsque la batterie se compose de plusieurs éléments, ceux-ci sont tous légèrement différents. Au cours de la vie de la batterie, ces éléments ne sont pas soumis aux mêmes contraintes thermiques, ce qui peut accentuer l'hétérogénéité de leur comportement. Pour favoriser un comportement uniforme et éviter que certains éléments soient plus stressés que d'autres, le BMS assure l'équilibrage de leur charge [70]. Il existe principalement deux stratégies : l'équilibrage passif dissipatif et l'actif non dissipatif. Lors d'un équilibrage passif [99], un regroupement de résistances est utilisé pour dissiper le surplus d'énergie par effet de joule. Cette méthode est moins coûteuse mais aussi moins efficace vu qu'elle génère de la chaleur. Pour l'équilibrage actif [50], l'énergie est transférée des cellules surchargées vers les cellules sous chargées. Ainsi, l'énergie n'est pas perdue mais cela nécessite une électronique coûteuse et complexe.

Cependant, les BMS actuels ne tiennent pas compte des différences dans le niveau de dégradation de chaque cellule. Cette information doit être intégrée dans le BMS via un indicateur de l'état de santé SoH afin de quantifier le vieillissement des batteries. Ceci permettrait de renforcer les stratégies de contrôle déployées à bord d'un véhicule électrique résultant en une gestion optimale de la batterie. Une telle démarche résulte en le prolongement de la durée de vie de la batterie.

C'est dans cette dernière catégorie que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est de développer des techniques d'estimation en ligne de l'état de santé des batteries en vue de leur intégration dans les stratégies de gestion d'énergie déployées à bord d'un véhicule électrique.

## 1.6 Généralités sur la modélisation des batteries

En génie électrique, la batterie Li-ion est traitée comme un dipôle qui répond par un changement de tension aux sollicitations de courant et inversement. La réponse de ce

---

1. Battery Management System.

dipôle dépend, en plus du niveau de courant ou de tension, de la température, de son état de charge et de santé. La batterie Li-ion est un composant complexe et par conséquent sa modélisation l'est aussi. Le comportement de la batterie est lié à plusieurs phénomènes physico-chimiques. De plus, la batterie est un système où différentes échelles temporelles comme spatiales doivent être prises en compte. Certains phénomènes sont très rapides, en dessous de la seconde, comme le transport d'électrons dans le circuit électrique et d'ions à travers l'électrolyte [66]. D'autres phénomènes sont plus lents, comme les phénomènes de la double couche électrique [84] ou la diffusion d'ions à l'intérieur de l'électrode [45]. Enfin, les effets d'hystérésis, l'autodécharge et le vieillissement de la batterie ont un effet significatif dans une échelle temporelle très lente allant au-delà de la journée [74].

Les approches de la modélisation des batteries Li-ion peuvent être classifiées en trois catégories selon leur complexité et leur application : modèles de performances, de comportement et de vieillissement. La Figure 1.15 illustre une synthèse des différentes méthodes.

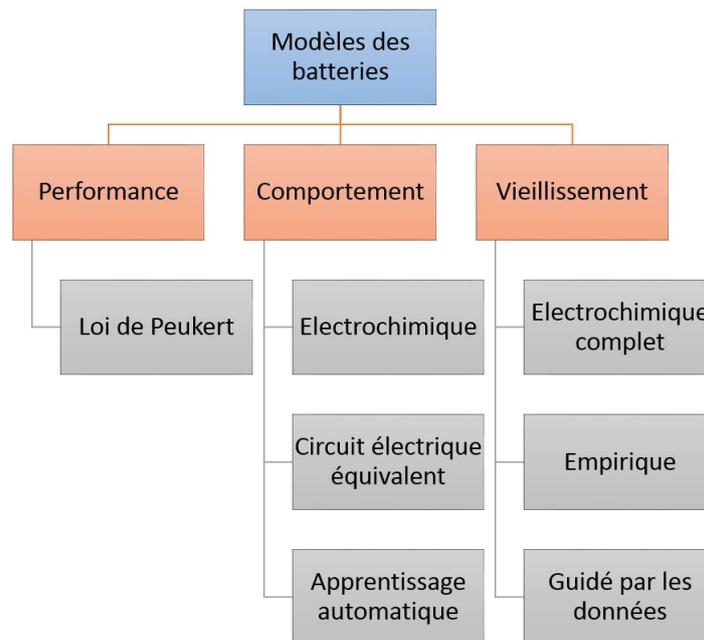


FIGURE 1.15 – Modélisation des batteries Li-ion.

### 1.6.1 Description des performances

Les modèles de performances servent à décrire les performances de la batterie selon les conditions d'utilisation d'une manière très simplifiée : c'est le cas, par exemple, de la modélisation empirique de la capacité par la loi de Peukert [164]. En effet, certaines applications requièrent une connaissance générique des caractéristiques de la batterie : capacité,

impédance, énergie embarquée, puissance admissible, etc. Ces applications comprennent par exemple les analyses de coût ou du cycle de vie [68]. Des modèles simples permettent de réaliser ce type d'analyses, ou du moins de donner une première approximation qui peut être ensuite affinée par un modèle de plus grande complexité.

Ces méthodes sont les plus anciennes mais elles sont toujours d'une grande utilité pour évaluer le comportement général d'une batterie. Parmi les grandeurs modélisées se trouvent le plus souvent la tension aux bornes, la capacité ou la résistance équivalente à la chute de tension induite par une impulsion de courant constant. Elles sont déduites à partir des courbes de décharges à différents régimes et à différentes températures communiquées par les fabricants. Sur ce type de courbes, la tension mesurée lors de différentes décharges à régime fixe est représentée en fonction de la profondeur de décharge ou du temps. Une expression mathématique, par exemple avec un ajustement polynomial, peut être élaborée où les coefficients sont une fonction de l'état de charge, du régime, de la température, etc.

## 1.6.2 Modèles du comportement

Un modèle de comportement tente de reproduire la réponse de la batterie suite à des sollicitations plus ou moins complexes. Les deux comportements les plus intéressants à modéliser, d'un point de vue applicatif, sont le comportement électrique et le comportement thermique. Dans cette catégorie, trois types de modèles sont à distinguer selon leur niveau d'abstraction. Au premier niveau se placent les modèles électrochimiques de type boîte blanche. Il s'agit ici d'une approche fondamentale où les différents phénomènes physico-chimiques sont décrits à travers des équations aux dérivées partielles bien détaillées. Au deuxième niveau figurent les modèles en circuit électrique équivalent de nature boîte grise. Ils sont basés sur une approche phénoménologique où le modèle fournit une représentation des relations entre les entrées et les sorties de la batterie sans examiner les fondements physiques. C'est un moyen de simplification qui recourt à une topologie comportant des composants électriques et mettant en jeu des équations différentielles ordinaires. Au plus haut niveau se situent les modèles d'apprentissage automatique qui ont une structure en boîte noire. Ils consistent à faire correspondre les sorties aux entrées de la batterie après avoir extrait des données les dépendances entre les différents paramètres durant la phase d'apprentissage.

## A - Électrochimique

Ces modèles décrivent les phénomènes de transport et la cinétique des différentes espèces chimiques impliquées dans les réactions à l'œuvre dans les électrodes et l'électrolyte. Rappelons que pour qu'un courant circule dans le circuit externe de la batterie, il faut qu'un transfert de lithium s'opère entre les deux électrodes. Ces phénomènes créent des gradients de concentration dans l'électrolyte et dans les électrodes. Dans la phase solide des électrodes, la diffusion est responsable du transport du lithium. La diffusion d'une espèce chimique a lieu lorsque celle-ci est mobile et qu'il existe un gradient de concentration. L'espèce va alors migrer vers les zones de basse concentration pour se répartir de manière homogène. Dans l'électrolyte, les espèces chimiques en jeu sont chargées, ce sont des cations lithium  $Li^+$  et des anions complémentaires, ces derniers varient selon les types d'électrolytes. Ces ions se déplacent sous l'effet combiné du gradient de concentration par diffusion et du champ électrique local par conduction. La conduction électrique en solution est responsable de la migration d'une espèce chargée dans un champ électrique. Un autre phénomène intéressant est celui de la capacité de la double couche. Une capacité de double couche apparaît lorsqu'une solution ionique se retrouve en contact avec une paroi dont le potentiel est différent. Ce phénomène confère un comportement légèrement capacitif à la batterie. Enfin, la convection est un mécanisme thermique qui transporte la chaleur par déplacement de matière dans un fluide.

Pour tenir compte de toutes ses activités, les modèles électrochimiques les plus précis s'appuient sur une représentation mathématique des phénomènes physiques à l'aide d'équations aux dérivées partielles. Ce type d'équations est largement utilisé en physique car il permet de décrire localement des objets complexes qui évoluent dans plusieurs dimensions. Ici, les phénomènes électrochimiques s'inscrivent dans le temps et l'espace. Les modèles physiques ainsi construits sont très précis. Le modèle électrochimique le plus utilisé, et qui sert de base à de nombreux autres, est le modèle dit "dualfoil" qui a été développé dans les années 1990 par l'équipe du professeur J. Newman à l'université de Berkeley [29]. Ce modèle appréhende les phénomènes sur deux échelles : macro et microscopique. Au niveau macroscopique, on modélise les échanges entre les composants de la batterie où les variables évoluent selon une dimension longitudinale allant de l'électrode négative à la positive. En revanche, au niveau microscopique, on modélise les réactions ayant lieu dans chacune des électrodes, en considérant toutes les particules d'une élec-

trode comme des sphères de la même taille. Dans ce modèle les variables évoluent selon la dimension radiale de la particule. Les deux échelles sont illustrées sur la Figure 1.16.

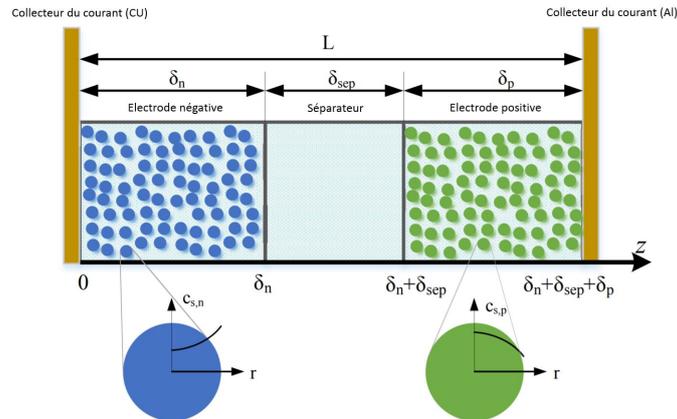


FIGURE 1.16 – Modèle électrochimique [53].

Le modèle macro se base sur la théorie de l'électrode poreuse [103]. Les densités de courant électroniques et ioniques sont calculées par des lois d'Ohm et sont reliées par la loi de conservation de charge. Le modèle micro, se base principalement sur l'équation de Butler-Volmer définissant la vitesse de la réaction électrochimique et sur l'équation de diffusion solide du lithium [80]. À des régimes de courant relativement faibles les chutes de tension ohmiques peuvent être négligées ce qui amène au modèle de "particule unique" [53], où la vitesse de réaction est considérée identique dans toutes les particules indépendamment de leur position. N'ayant généralement pas de solution analytique, les équations des modèles électrochimiques sont résolues par des méthodes numériques telles que la méthode des différences finies ou encore la méthode des éléments finis. De ce fait, la complexité de leur résolution numérique les rend inadaptés à des applications embarquées en temps réel [184]. Ces modèles sont plutôt adaptés aux simulations des batteries lors de la phase de conception et de dimensionnement.

## B - Circuit électrique équivalent

Ces circuits cherchent à reproduire deux éléments principaux : la tension en circuit ouvert OCV et l'impédance de la batterie. Pour l'OCV une source de tension est souvent employée. En ce qui concerne l'impédance, un agencement des résistances et capacitances en série et en parallèle est privilégié comme illustré sur la Figure 1.17. Il est à noter que l'impédance est la conséquence de divers phénomènes physico-chimiques se produisant à des échelles temporelles différentes. Ainsi au niveau des microsecondes les phénomènes ma-

gnétiques prennent lieu. Les phénomènes de transfert de charge et de de double couche se déroulent à l'échelle de millisecondes et des secondes. Enfin, les phénomènes de transport de masse tels que la diffusion et la migration s'étendent de quelques minutes jusqu'aux heures. Ces modèles simples ne permettent pas de décrire finement le comportement électrochimique complexe mis en jeu. Pour les améliorer, il faut ajuster leurs paramètres en fonction de l'état de la batterie. Pour ce faire, les paramètres peuvent se cartographier hors-ligne en fonction de plusieurs grandeurs caractéristiques, à savoir l'état de charge, la température, le courant et l'état de santé.

En ligne, l'estimation des paramètres de ces modèles électriques équivalents permet de les améliorer encore plus. La méthode des moindres carrés récurrents [32, 174] et le filtre de Kalman [179, 56] sont les plus employés pour effectuer cette tâche.

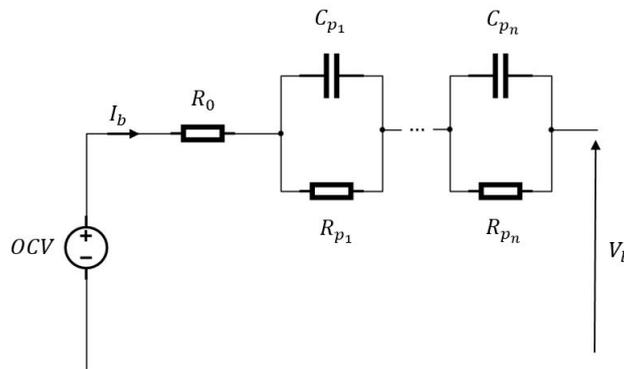


FIGURE 1.17 – Circuit électrique équivalent.

Selon l'application visée, le niveau d'exigence du modèle diffère. Dans une application en véhicule hybride, la connaissance avec précision de l'impédance de diffusion n'est pas nécessaire, ni l'OCV à tout niveau de SoC. Dans cette application la batterie est utilisée avec des impulsions bidirectionnelles rapides et très fortes dans une plage de SoC assez réduite autour de 50 ou 60%. Ici, nous avons besoin de déterminer précisément la résistance série et la résistance de transfert de charge, ainsi que l'influence du niveau de courant sur les paramètres du modèle. En revanche, pour un véhicule tout électrique les régimes de courant sont faibles, les impulsions sont de longue durée et la plage de SoC est plus large. Il nous faut donc bien connaître l'OCV et l'impédance de diffusion dans tout le domaine de variation de SoC. Inversement, la connaissance de l'influence du niveau de courant sur l'impédance devient secondaire, parce que cela n'aura qu'un faible impact sur la précision de la tension.

Bien que cette classe de modèle ne permet pas d'obtenir une précision comparable à

celle des modèles électrochimiques, elle possède un avantage d'une autre nature. En effet, ces modèles, mettant en jeu des équations différentielles ordinaires, sont plus simples à résoudre. De ce fait, ils sont adaptés aux missions de contrôle sous les exigences d'une application en temps réel. Ces modèles peuvent être donc embarqués dans le BMS puisqu'ils nécessitent des plus faibles puissances de calcul par rapport aux modèles électrochimiques [104].

### C - Apprentissage automatique

L'apprentissage automatique est une forme d'intelligence artificielle qui permet à un système d'apprendre à partir des données et non à l'aide d'une programmation explicite. Au fur et à mesure que les algorithmes ingèrent les données de formation, il devient possible de créer des modèles plus précis basés sur ces données. Un modèle est le résultat généré lorsqu'on entraîne un algorithme d'apprentissage automatique avec des données. Après la formation, quand on fournit des données en entrée au modèle, on obtient un résultat en sortie. Suivant cette démarche, un modèle axé sur les données peut être construit pour établir une relation entre des entrées telles que le courant et/ou la température, et des sorties telles que l'état de charge et/ou la tension, sans aucune connaissance préalable des phénomènes physico-chimiques régissant la batterie. Un tel modèle ainsi établi est étroitement lié à l'historique des données et des mesures. Sa construction est réalisée selon le processus schématisé sur la Figure 1.18.

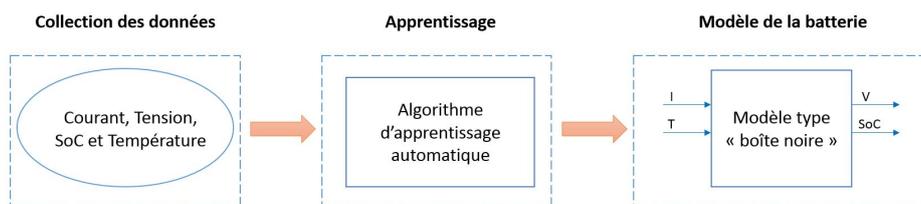


FIGURE 1.18 – Modèle d'apprentissage automatique.

En raison du rythme soutenu du progrès des méthodes d'apprentissage automatique, ces techniques sont de plus en plus utilisés pour modéliser les batteries Li-ion [155, 15]. En plus, en considérant les mécanismes internes complexes et les conditions de fonctionnement incertaines, il est souvent délicat d'établir un modèle de batterie qui puisse reproduire avec précision son comportement dynamique. Les modèles en boîte noire ont le potentiel de surmonter ces obstacles. Cependant, leur performance est conditionnée par la quantité

et la qualité des données d'apprentissage disponibles. Ce dernier point limite encore leur utilisation dans les BMS.

### 1.6.3 Modélisation des mécanismes de vieillissement

Les modèles de vieillissement sont conçus pour décrire l'évolution de la dégradation de la batterie. Cette classe de modèles est différente de celles de performance et du comportement parce que l'échelle temporelle des phénomènes responsables de la dégradation est plus grande que celle des phénomènes régissant le comportement ou affectant à un moment donné les performances. Ici aussi, nous pouvons distinguer entre trois approches : électrochimique, empirique et guidée par les données

#### A - Approche électrochimique

Il s'agit de compléter le modèle électrochimique de comportement en y intégrant les équations décrivant les mécanismes de vieillissement. D'après la littérature, la perte de lithium cyclable par la formation et accroissement de la SEI est le mécanisme prépondérant dans la perte de capacité d'une batterie Li-ion. C'est pour cette raison que les équations liées à ce phénomène sont les plus adoptées pour compléter le modèle électrochimique. Parmi ces équations, on trouve la cinétique de Tafel pour la réaction de réduction du solvant [130] ou encore le taux de croissance de la couche de SEI [148].

L'inconvénient majeur de ces modèles est la puissance de calcul nécessaire à allouer. La complexité des équations empêche toute résolution manuelle ou analytique, il faut donc utiliser une méthode de résolution numérique. Ceci est à prendre en compte quand on envisage une application embarquée visant à achever des missions en temps réelle sur des calculateurs implémentés sur un BMS.

#### B - Méthodes empiriques

Ces modèles décrivent l'évolution de la capacité et/ou l'impédance en fonction des facteurs de stress tels que le courant, la température et la profondeur de décharge à travers des équations mathématiques spécifiques. Ces équations ne sont pas nécessairement liées aux processus physiques ou chimiques se produisant dans la batterie. Elles visent à reproduire et à étendre le comportement de la capacité et/ou de la résistance observé durant les tests de vieillissement accéléré. Le protocole expérimental implique souvent

un nombre élevé de batteries et divers conditions de tests afin de saisir au plus large possible l'influence des différents paramètres d'entrée. L'objectif de cette approche est de quantifier directement l'impact des facteurs de vieillissement pour obtenir une expression descriptive du niveau de performance de la batterie, en fonction des conditions de vie qu'elle a subi. Ces études peuvent traiter indépendamment le vieillissement calendaire [51], le vieillissement cyclique [169] ou leur combinaison [55].

Différentes formules empiriques ont été élaborées en partant des lois de vitesse des réactions chimiques telles que la loi d'Arrhenius et la loi d'Eyring. Ainsi, on trouve des formes exponentielles [118, 131], polynômiales [141] ou les deux à la fois [35, 102]. A noter que pour le vieillissement calendaire, la baisse de la capacité est souvent exprimée en fonction de la racine carrée du temps écoulé [78].

Les modèles empiriques sont intéressants dans la mesure où ils proposent des équations de courbes de tendances simples pour substituer à de lois électrochimiques complexes. C'est donc une manière de contourner ce problème par la pratique et la mesure. Cependant, leur inconvénient réside dans le fait que les courbes extrapolées sont obtenues pour des conditions de tests bien contrôlées. Il faut veiller à effectuer des tests exhaustifs qui collent bien avec l'utilisation réelle finale d'un véhicule électrique. Dans le cas contraire, la prévision du vieillissement perd tout intérêt et surtout toute fiabilité.

## **C - Techniques guidées par les données**

Cette approche concerne une classe de modèles pilotés uniquement par les données. Ils reposent sur un ajustement statistique à partir des informations disponibles sur la capacité et/ou la résistance [134]. Il s'agit de considérer le niveau de dégradation comme une variable aléatoire dans un modèle ajustée par divers paramètres. La forme générique de ce modèle est constituée de deux fonctions : une première qui décrit la forme de l'accélération de la dégradation (e.g. loi d'Arrhenius, loi linéaire ou loi exponentielle, etc.) et une deuxième fonction stochastique telle que le mouvement Brownien. Il est à noter que la première fonction est gouvernée par des paramètres représentant l'historique de la dégradation et l'influence des facteurs de stress.

Parmi les modèles les plus utilisés dans cette catégorie on trouve le processus de Wiener [28, 158] et le processus de Gamma [91, 163]. L'avantage de ces modèles réside dans leur capacité à reconstruire le chemin de dégradation d'un système complexe tout

en intégrant les variabilités et gérant les incertitudes liées aux changements des facteurs de stress et des conditions d’opération, à la différence des modèles empiriques. Cependant, cette intégration passe par l’estimation en ligne des paramètres du modèle statistique. Et c’est là où demeure la difficulté de cette approche puisque des outils théoriques doivent être développés à chaque nouvelle exigence de l’application.

## 1.7 Conclusion

La dégradation des batteries Li-ion est la conséquence des phénomènes physico-chimique. Ces mécanismes combinés engendrent la perte de capacité et/ou la croissance de l’impédance de la batterie. Ceci résulte en la réduction du réservoir énergétique de la batterie ainsi que sa capacité en puissance.

Dans ce contexte, la gestion d’énergie d’une batterie à bord d’un véhicule électrique doit être menée sur l’ensemble de leur cycle de vie. Sans quoi le gain amené par le développement de nouveaux matériaux ne peut pas être démontré, tant économiquement qu’environnementalement. Certes, les coûts liés aux batteries demeurent élevés mais, sous condition que leur dimensionnement ainsi que leur utilisation fassent bien l’objet d’une optimisation globale, ces systèmes pourront être rentabilisables. Cependant, cet indispensable travail d’optimisation nécessite une bonne modélisation des phénomènes à l’origine du vieillissement. Ainsi, en parallèle des recherches visant à faire émerger de nouvelles technologies de batterie Li-ion, la conduite d’études pour caractériser finement les technologies existantes est un sujet d’égale importance.

# Chapitre 2

## Caractérisation expérimentale et vieillissement accéléré des batteries

### 2.1 Introduction

Avant d'entamer le travail de modélisation de la batterie Li-ion en vue de l'estimation de ses états internes, il est primordial d'étudier expérimentalement son comportement. Cette thèse a coïncidé avec l'acquisition du laboratoire LUSAC d'un banc de test de batterie d'une échelle industrielle. Une première partie du travail a consisté en la prise en main de la machine à travers la conduite d'une campagne préliminaire de tests expérimentaux. L'objectif de cette campagne est de créer une base de données importante en traitant différents aspects du comportement des batteries Li-ion. Ainsi, deux technologies des batteries ont été étudiées. Le protocole expérimental était conçu de façon à mettre en avant l'impact de la puissance appliquée, qui est une condition d'opération, et la température extérieure représentant les conditions climatiques. Les mesures de la tension, de la capacité et de la résistance sont traitées et les données sauvegardées dans des cartographies. Ces dernières sont employées par la suite lors des tâches de simulation et d'identification. La Figure 2.1 illustre la description de l'approche adoptée dans cette campagne expérimentale.

Ensuite, l'étude du comportement de la tension en circuit ouvert (OCV) a été conduite. Il s'agit d'un paramètre clé vu son rôle dans l'estimation de l'état de charge (SoC). Un protocole expérimental a été élaboré et réalisé pour étudier la variation de la corrélation OCV - SoC sous l'effet de la température. Ensuite, l'impact de cette variation sur les



FIGURE 2.1 – Campagne préliminaire.

paramètres de modèle équivalent de la batterie a été analysé et quantifié. La comparaison entre les résultats des mesures et des simulations a permis d'évaluer l'importance de la prise en compte de la variation de l'OCV sous l'effet de la température dans une approche basée modèle. Ainsi, ce travail était l'occasion d'explorer une piste qui n'a pas encore été rapporté dans la littérature.

La troisième partie de ce chapitre présente les résultats du test normalisé HPPC (pour Hybrid Pulse Power Characterization). Ce test a été élargie à différentes températures d'opération. L'objectif étant de caractériser en détail le comportement des paramètres du modèle équivalent.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la mise en œuvre du test de vieillissement accéléré des batteries Li-ion. Le protocole expérimental est élaboré pour émuler deux modes d'opérations en véhicules tout électrique et hybride. Un profil de conduite normalisé a été adopté et mis à l'échelle d'une batterie. Le schéma de déroulement des tests ainsi que les résultats obtenus sont présentés.

## 2.2 Équipements de test et batteries Li-ion étudiées

### 2.2.1 Équipements de test

Le laboratoire LUSAC dispose d'une salle de caractérisation des batteries équipée d'un banc de test industriel, une chambre thermique et un spectroscope d'impédance.

## A - Banc de test

Les opérations de charge et de décharge des batteries sont réalisées par le banc de test « Battery Test System 17200 » de Chroma. Ce dernier est équipé d'un contrôleur, un convertisseur bidirectionnel AC-DC est deux modules de décharge régénérative de quatre voies chacun. Les variables électriques ainsi que la température sont mesurées et enregistrées pour l'exploitation ultérieure. Le Tableau 2.1 résume les principales caractéristiques du banc de test.

<b>Nombre de voies</b>	8
$I_{max}$ par voie	62.5 A
$V_{max}$ par voie	20 V
<b>Résolution</b>	
<b>Courant</b>	5 mA
<b>Tension</b>	0.5 mV

TABLE 2.1 – Caractéristiques du banc.

## B - Chambre thermique

La température est contrôlée par une chambre thermique « Vötsch » (VT3 4034) qui offre une plage de conditionnement allant de  $-42^{\circ}\text{C}$  à  $180^{\circ}\text{C}$ . Puisque les tests conduits ont pour température minimale  $-15^{\circ}\text{C}$  et température maximale  $40^{\circ}\text{C}$ , la chambre thermique est capable d'assurer une température constante et stable durant les tests comme les niveaux choisis sont bien loin de ses limites supérieure et inférieure. Le Tableau 2.2 résume les principales caractéristiques de la machine.

<b>Température</b>	
<b>Maximale</b>	$-42^{\circ}\text{C}$
<b>Minimale</b>	$180^{\circ}\text{C}$
<b>Variation de la température</b>	
<b>Chauffage</b>	3.2 K/min
<b>Refroidissement</b>	4 K/min

TABLE 2.2 – Caractéristiques de la chambre thermique.

## C - Spectroscopie d'impédance

Une station électrochimique modulaire « Zahner Zenium /IM6 » est disponible au laboratoire (Figure 2.2). Ce dispositif peut gérer des courants allant jusqu'à  $\pm 3A$ . Cette station est équipée de deux modules de puissance externes PP241, conçus pour étendre la plage des courants jusqu'à  $\pm 40A$  dans une plage de tension de  $\pm 5V$ . Le Tableau 2.3 résume les principales caractéristiques de cet équipement.

<b>Nombre de voies</b>	2
<b>Fréquence</b>	10 $\mu$ Hz - 100 MHz
$P_{max}$	200 W
<b>Précision</b>	
<b>Tension</b>	$\pm 0.1\%$ / $\pm 1mV$
<b>Courant</b>	$\pm 0.25\%$ / $\pm 1mA$

TABLE 2.3 – Caractéristiques du spectroscopie.



FIGURE 2.2 – Spectroscopie d'impédance.

Ainsi, le dispositif expérimental est monté de la façon illustrée sur la Figure 2.3. Les batteries sont mises dans la chambre thermique pour conditionner leur température d'opération. Puis, les profils de courant ou de puissance sont appliqués par le banc de test Chroma. Enfin, les données sont collectées et enregistrées sur un ordinateur qui permet également le pilotage du banc de test.

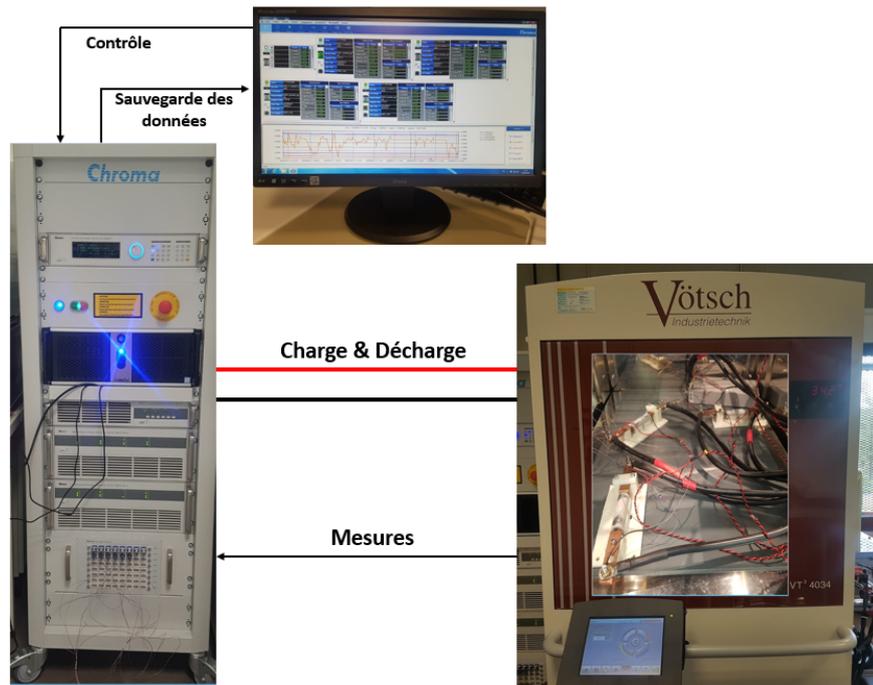


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental.

## 2.2.2 Batteries Li-ion testées

### A - Lithium Nickel Manganèse Cobalt

Parmi les technologies de batteries étudiées : la Li-NMC. Des batteries commerciales du modèle cylindrique INR 21700-30T du fabricant Samsung sont retenues. Le matériau actif de l'électrode positive est le  $Li(NiMnCo)O_2$  tandis que l'électrode négative est composée de graphite. Les principales caractéristiques de cette batterie sont détaillées sur le Tableau 2.4. Afin de pouvoir connecter les batteries cylindriques au banc de test et au spectroscope, un support doté de deux connecteurs en cuivre a été fabriqué en impression 3D. La Figure 2.4 montre le design réalisé.

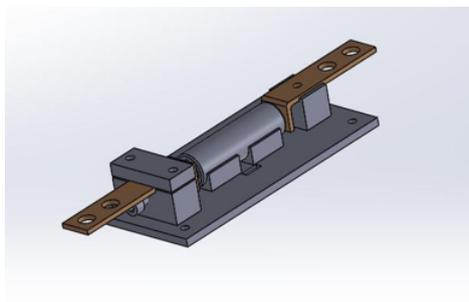


FIGURE 2.4 – Support de la batterie Li-NMC.

Propriétés	Li-NMC
Électriques	
Capacité Nominale	3 Ah
Tension Nominale	3.6 V
Tension de fin de charge	4.2 V
Tension de fin de décharge	2.5 V
Courant maximum en décharge	35 A
Mécaniques	
Longueur	70.30 mm
Diamètre	21.22 mm
Masse	69 g

TABLE 2.4 – Caractéristiques de la batterie Li-NMC.

## B - Lithium Fer Phosphate

La deuxième technologie de batterie étudiée est la LFP. Une batterie commerciale du modèle prismatique CA60F-I du fabricant Calb est retenue. Le matériau actif de l'électrode positive est l'oxyde du phosphate de fer lithié  $LiFePO_4$  tandis que l'électrode négative est composée de graphite. La Figure 2.5 montre une la batterie LFP étudiée et ses principales caractéristiques sont détaillées sur le Tableau 2.5.



FIGURE 2.5 – Batterie LFP.

Propriétés	LFP
Électriques	
Capacité Nominale	60 Ah
Tension Nominale	3.2 V
Tension de fin de charge	3.65 V
Tension de fin de décharge	2.5 V
Courant maximum en décharge	120 A
Mécaniques	
Longueur	245 mm
Largeur	115 mm
Épaisseur	44 mm
Masse	2 kg

TABLE 2.5 – Caractéristiques de la batterie LFP.

## 2.3 Tests préliminaires

### 2.3.1 Motivations

Les performances en matière d'énergie et de puissance des batteries Li-ion sont étroitement liées. De plus, ces batteries ont des comportements différents selon la capacité initiale résiduelle, le régime de décharge et la température extérieure. En outre, les conditions de fonctionnement telles que les régimes de charge/décharge ou les températures extérieures ont une grande influence sur les performances à bord et la durée de vie des batteries Li-ion. En effet, l'autonomie limitée des véhicules électriques, qui est l'un des principaux obstacles à leur adoption à grande échelle sur le marché, peut fortement fluctuer en raison de l'influence des conditions climatiques. Des études récentes rapportent des réductions de l'autonomie allant jusqu'à 33 % dans des conditions de chaleur extrême et jusqu'à 60 % dans des conditions de froid extrême. En outre, l'efficacité des batteries Li-ion diminue considérablement à basse température. Cette efficacité chute de 20% en passant d'une température de 20°C à une température basse de 0°C.

Nous avons constaté l'absence des méthodes de caractérisation génériques normalisées qui sont simples à mettre en œuvre et qui puissent s'adapter à plusieurs types de

batterie Li-ion sous différentes conditions de fonctionnement. Dès lors, nous avons établi une procédure des tests de caractérisation dans l'objectif de mettre en avant l'impact de la puissance de décharge appliquée et la température extérieure. Ces deux dernières doivent être vues comme des paramètres du haut niveau de contrôle dans toute stratégie de gestion d'énergie des systèmes employant des batteries Li-ion.

### 2.3.2 Protocole expérimental

L'objectif de cette campagne préliminaire des tests de caractérisation est l'évaluation des effets combinés de la puissance de décharge appliquée et la température extérieure sur le comportement des batteries. Ceci est réalisée à travers la mesure de la capacité et de la résistance ohmique de la batterie en décharge à puissance constante pour une température extérieure donnée. En plus, une base de données contenant la tension, le courant, la température de surface et l'état de charge est construite pour chaque puissance de décharge appliquée et chaque température extérieure.

Chaque séquence de test se déroule en deux étapes. Une première phase d'initialisation dont le but est d'enlever les résidus de la précédente séquence de test et assurer les mêmes conditions initiales pour la suite. Ainsi, une décharge complète à un courant constant est effectuée suivie d'une demi-heure de pause. Puis, la batterie est chargée entièrement. Enfin, une seconde pause d'une demi-heure est imposée.

Ensuite, la deuxième phase consiste en une décharge complète à puissance constante. La caractérisation de la batterie est basée sur les données collectées durant cette étape.

Le protocole expérimental consiste en la répétition de cette séquence de test à neuf températures extérieures sur un intervalle de  $[0, 40^{\circ}\text{C}]$ , en avançant avec un pas de  $5^{\circ}\text{C}$ . Pour chaque température de test la première phase est menée dans les mêmes conditions de courant et de tension, tandis que la batterie est déchargée à différentes puissances lors de la deuxième phase de  $0.2P_n$  à  $1.5P_n$  où  $P_n$  désigne la puissance nominale calculée selon l'équation 2.1.

$$P_n = I_n V_n \quad (2.1)$$

où  $I_n$  et  $V_n$  sont les valeurs nominales du courant et de la tension, respectivement.

Les niveaux de puissance de décharge relatifs aux deux technologies étudiées sont regroupés dans le Tableau 2.6. L'objectif dans cette première étude préliminaire est de

balayer une large plage de fonctionnement des batteries.

Puissance (W)	Li-NMC	LFP
$0.2P_n$	2.1	38.4
$0.5P_n$	5.4	96
$0.75P_n$	8.1	144
$1P_n$	10.8	192
$1.25P_n$	13.5	240
$1.5P_n$	16.2	288

TABLE 2.6 – Puissances - Li-NMC et LFP.

Les tests préliminaires se déroulent selon le Protocole 1.

---

### Protocole 1 Campagne de tests préliminaires

---

1.  $T_i \leftarrow 0$  ▷ initialisation température
2. **Tant que**  $T_i \leq 40$  **Faire**
3. **Pour**  $\tau = 1$  jusqu'à 6 **Faire**
4.  $P_i \leftarrow P(0.25P_n.\tau)$
5. Décharge\_I<sup>1</sup> (100%) ▷ début de la phase d'initialisation
6. Pause<sup>2</sup> (30 min)
7. Charge<sup>3</sup> (100%)
8. Pause (30 min) ▷ fin de la phase d'initialisation
9. Décharge\_P<sup>4</sup> (100%) ▷ phase de caractérisation à  $P_i$
10. **Fin Pour**
11. **Fin Tant que**

- 
1. Décharge\_I(x) exprime une action de décharge de la batterie à courant constant de x%.
  2. Pause(x) indique un repos de x minutes.
  3. Charge(x) spécifie une action de charge de la batterie à x%.
  4. Décharge\_P(x) exprime une action de décharge de la batterie à puissance constante de x%.

### 2.3.3 Résultats

#### A - Tension de décharge

Les profils de la tension en décharge des batteries Li-NMC et LFP sont montrés sur Figure 2.6 et la Figure 2.7, respectivement. Ces profils sont regroupés par puissance de décharge. Pour chaque puissance, la décharge est effectuée à neuf niveaux de températures extérieures. Ces résultats montrent que la décharge est plus rapide pour des grandes puissances et des basses températures. Par conséquent la quantité de charge récupérée est plus faible dans ces deux conditions. Dans la suite, nous allons évaluer l'évolution de la capacité des deux technologies en fonction de la puissance de décharge appliquée ainsi que la température extérieure.

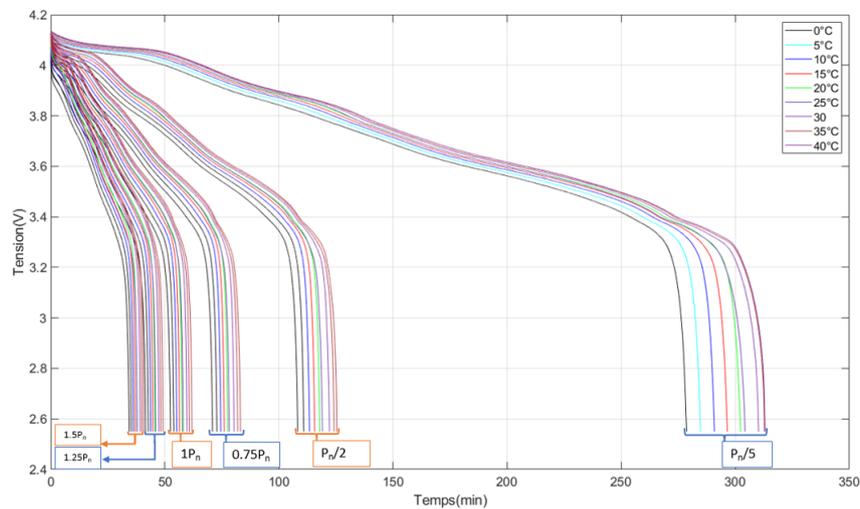


FIGURE 2.6 – Tension - Li-NMC.

#### B - Capacité de la batterie

La caractérisation de la capacité permet de déterminer la capacité réelle de la batterie en décharge. Elle correspond à la quantité totale de charge enlevée pendant la décharge à puissance constante. Cette capacité est sensible à différents facteurs comme la température extérieure, le courant de décharge et l'état de santé de la batterie. La Figure 2.8 présente l'évolution de la capacité réelle en décharge en fonction de la puissance appliquée et la température extérieure des batteries Li-NMC et LFP. Pour les deux types de batterie, les résultats des mesures montrent que pour une même puissance de décharge, la capacité réelle décroît quand la température diminue. Par ailleurs, pour une même

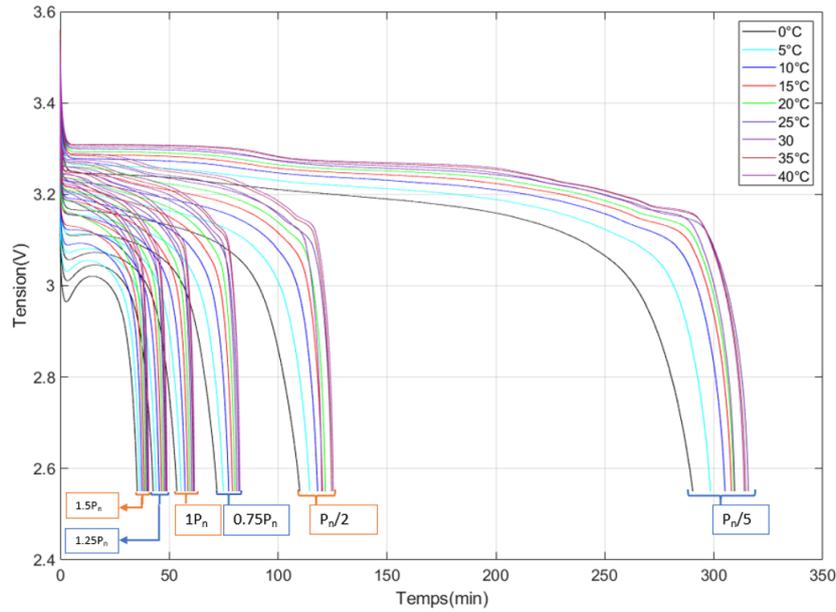
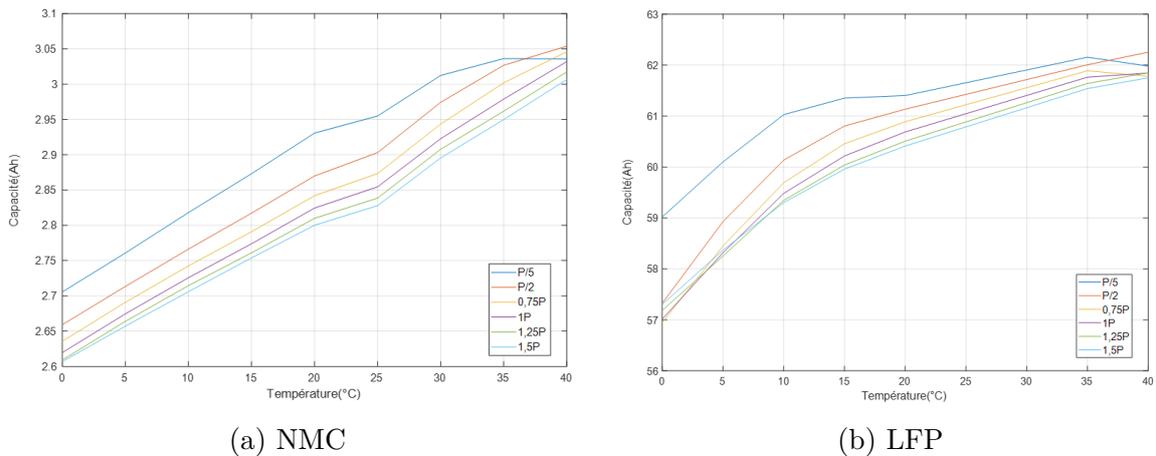


FIGURE 2.7 – Tension - LFP.

température extérieure, la capacité réelle a tendance de baisser pour des puissances de décharge importantes.

L'analyse de la variation de la capacité en décharge de la batterie en fonction de la puissance appliquée et de la température extérieure nous permettra d'établir des cartographies qui seront intégrées par la suite dans le modèle équivalent de la batterie. Ces tables seront utilisées dans la phase de la validation du modèle. Cette validation sera conduite sous des profils de courant variables différents des profils de puissance décharge constante utilisés pour la calibration du modèle.



(a) NMC

(b) LFP

FIGURE 2.8 – Capacité.

## C - Résistance ohmique

La partie de la résistance mesurée ici correspond à celle qui est due aux connectiques et à l'électrolyte de la batterie Li-ion. Elle se manifeste par la chute initiale de la tension immédiatement après la fermeture du circuit. Cette résistance est dite "résistance ohmique".

Pour chacun des cinquante-quatre tests, nous avons relevé la valeur de la tension initiale, la tension au début de la décharge et le courant de décharge correspondant. Sachant que la fréquence d'échantillonnage vaut 2 Hz. La résistance ohmique est alors calculée selon l'équation 2.2.

$$R = \frac{V_{t=0.5s} - V_{t=0s}}{I_{t=0.5s}} \quad (2.2)$$

A titre d'exemple, le Tableau 2.7 montre les valeurs relevées pour les tests effectués à 20°C pour six puissances de décharge, relatives à la batterie Li-NMC.

Puissance	$V_{t=0}$ (V)	$V_{t=0.5s}$ (V)	$I_{t=0.5s}$ (A)
$0.2P_n$	4.137	4.131	0.5223
$0.5P_n$	4.136	4.120	1.3098
$0.75P_n$	4.137	4.113	1.9683
$1P_n$	4.136	4.104	2.6307
$1.25P_n$	4.137	4.097	3.2944
$1.5P_n$	4.137	4.088	3.9612

TABLE 2.7 – Valeurs relevées - Li-NMC à 20°C.

Ainsi, la résistance ohmique est calculée en fonction de la puissance appliquée et la température extérieure. L'évolution de la résistance ohmique de la batterie Li-NMC est montrée sur la Figure 2.9, en fonction de la puissance et de la température extérieure respectivement. Il est constaté que la résistance ohmique est inversement proportionnelle à la température : à plus haute température la résistance est plus faible tandis que cette résistance augmente à basse température. Ceci s'explique par le fait que les réactions chimiques dans l'électrolyte sont accélérées à haute température, ce qui permet une meilleure conductivité des charges. Tandis qu'en basse température les réactions chimiques sont ralenties ce qui diminue la conductivité électrique et fait accroître la résistance par la suite.

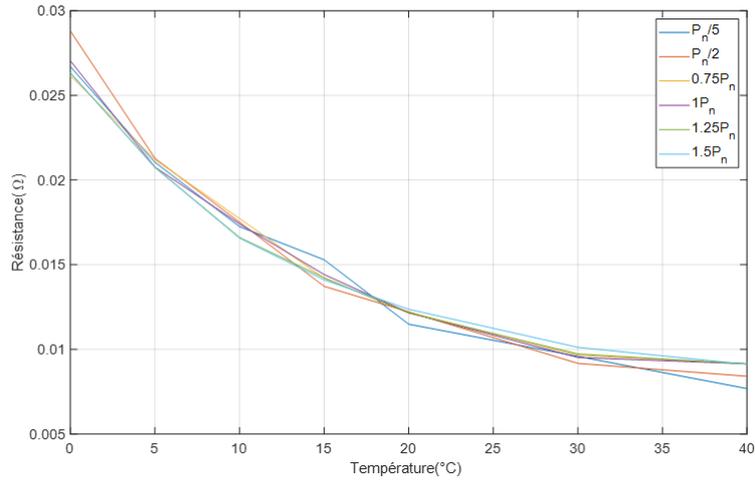
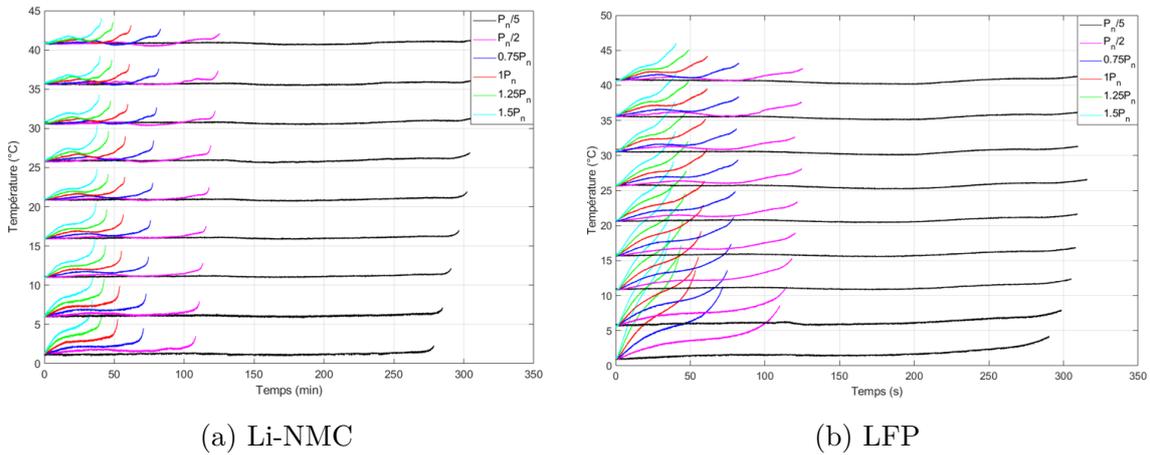


FIGURE 2.9 – Résistance ohmique - Li-NMC.

## D - Température générée

Un autre aspect des résultats concerne la température générée par la batterie Li-ion pendant la décharge à puissance constante. Pour suivre l'évolution de la température, des sondes thermocouples de type T ont été utilisées pour mesurer la température de surface des batteries durant la décharge. Les résultats des mesures obtenues relatives aux technologies Li-NMC et LFP sont montrés sur la Figure 2.10. Ensuite, l'intérêt sera porté sur l'estimation de la température interne de la batterie Li-ion.



(a) Li-NMC

(b) LFP

FIGURE 2.10 – Température de surface.

L'équation 2.3 de la chaleur permet d'écrire le bilan des échanges et de stockage d'énergie au sein de la batterie.

$$C_p \frac{\delta T_{in}}{\delta t} = -q_n + \dot{Q} \quad (2.3)$$

où  $C_p$  représente la capacité thermique,  $T_{in}$  la température interne de la cellule,  $t$  le temps,  $\dot{Q}$  la quantité de chaleur produite. Par convention si  $\dot{Q}$  est positif la quantité de chaleur est générée, dans le cas opposé elle est consommée.  $q_n$  représente le flux de chaleur transmis de l'intérieur à la surface de la cellule par le biais d'élément de conduction thermique. Le flux de chaleur dégagé de l'intérieur vers l'extérieur est égal, par principe du théorème de conservation de l'énergie, au flux de chaleur dégagé de la surface à l'air ambiant, selon l'équation 2.4.

$$q_n = h_{in} (T_{in} - T_{surf}) = -h_{out} (T_{amb} - T_{surf}) \quad (2.4)$$

où  $T_{surf}$  représente la température de surface,  $T_{amb}$  la température de l'air ambiant. Dans cette équation  $h_{in}$  et  $h_{out}$  sont les coefficients de transfert de chaleur interne et externe. Ces coefficients de transfert de chaleur regroupent plusieurs modes de transport de la chaleur : conduction, convection et rayonnement. A l'intérieur de la cellule le mode de transport dominant est la conduction thermique, tandis qu'à l'extérieur, il s'agit plutôt de convection et rayonnement. La modélisation du comportement thermique est explicitée en Annexe 1.

## 2.4 Tension en circuit ouvert

### 2.4.1 Objectifs

La caractérisation de la tension en circuit ouvert revient à déterminer expérimentalement sa corrélation avec l'état de charge. Ce dernier est l'équivalent de la jauge du niveau de carburant dans les voitures à engin de combustion, et il est souvent employé comme la base de toute stratégie de gestion d'énergie ainsi que pour la prévision du kilométrage résiduel d'un véhicule électrique.

La technique la plus simple pour estimer le SoC de la batterie est celle dite du "comptage coulombique". Elle consiste en le calcul de l'intégrale du courant durant l'utilisation de la batterie. Cependant, comme il s'agit d'une technique en boucle ouverte, la précision de l'estimation est affectée par les incertitudes de mesure et par l'inexactitude de la valeur initiale du SoC. Afin de remédier aux problèmes mentionnés, les techniques d'estimation basées sur un modèle équivalent de la batterie ont été proposées selon le schéma de la Fi-

gure 2.11. Dans cette approche, l'OCV est traité comme une variable d'état et est estimé par un observateur. Ensuite, le SoC est déduit selon une corrélation pré-établie.

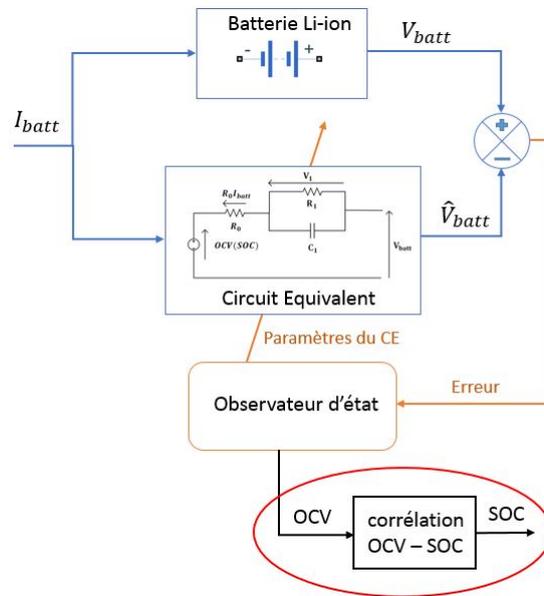


FIGURE 2.11 – Estimation du SoC - Approche basée modèle

D'un point de vue électrochimique, l'OCV d'une batterie Li-ion est définie par l'équation 2.5, où  $V_{positive}^{eq}$  et  $V_{negative}^{eq}$  sont les potentiels en état d'équilibre des électrodes positive et négative, respectivement.

$$OCV = |V_{positive}^{eq} - V_{negative}^{eq}| \quad (2.5)$$

Des auteurs ont étudié les impacts des facteurs externes comme la température et le vieillissement sur ce paramètre. Farman et Sauer [38] ont étudié l'effet de la température sur l'OCV de deux types de batteries : Li-NMC et LTO. Les auteurs ont confirmé que la température impacte de façon significative le comportement de l'OCV et par conséquent la précision de l'estimation du SoC. Ils ont proposé un modèle simplifié d'OCV tenant compte d'un terme de correction de la température. Dans une autre étude, Duong et al. [31] ont intégré une corrélation OCV - SoC qui dépend de la température dans une approche basée modèle pour l'estimation du SoC. Les auteurs ont affirmé que la dépendance à la température est critique et doit être prise en compte pour une estimation plus précise du SoC dans des conditions de sollicitations dynamiques.

L'objectif de ce travail est d'approfondir l'investigation de ce phénomène. Nous allons étudier par la voie de l'expérimentation comment l'impact de la température sur le com-

portement de l'OCV se répercute sur l'estimation finale du SoC dans une approche basée modèle. À cette fin, des tests de mesure de l'OCV sont conduits à différentes températures de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$ . Puis, la corrélation OCV-SOC est modélisée sous une forme polynomiale, pour chaque température de test. Ensuite, chaque polynôme est intégré dans un modèle Thevenin de premier ordre pour simuler la tension terminale de la batterie. Ainsi, on obtient les réponses de tension correspondant à chaque corrélation OCV-SOC identifiée à une température donnée. Enfin, les tensions terminales simulées sont comparées aux tensions mesurées. De cette façon, l'influence de la variation de la corrélation OCV-SOC sous l'effet de la température sur la tension terminale de la batterie est mise en évidence. Cette procédure permettra de déterminer si l'impact de la température sur l'OCV doit être intégré dans le modèle.

## 2.4.2 Protocole expérimental

Deux méthodes de mesure de l'OCV sont fréquemment proposées dans la littérature. La première consiste à solliciter une batterie initialement chargée par une succession de décharges à courant constant jusqu'à un faible SoC. Entre deux sollicitations, la batterie est laissée au repos afin de stabiliser sa tension. La tension mesurée à la fin de cette phase de repos correspond à l'OCV. En reliant les OCVs à différents SoCs, on obtient l'évolution de l'OCV en fonction du SoC après décharge.

La deuxième méthode consiste à décharger la batterie initialement chargée avec un courant très faible par rapport à sa capacité jusqu'à 0%. Comme la batterie peut être considérée en état quasi stationnaire pendant la sollicitation à un tel faible courant, sa tension pendant la sollicitation peut donc être prise comme l'OCV.

Par rapport à la première méthode qui mesure l'OCV à différents SoCs, l'avantage de la deuxième approche est qu'elle permet d'obtenir des courbes continues de l'OCV. En revanche, son inconvénient est que la durée d'essai est longue et peu flexible. Sur ce point, la première méthode offre la possibilité de contrôler la durée d'essai en fonction du nombre des points du SoC testés ainsi que de la durée de la pause entre deux sollicitations. Ainsi, la première méthode est retenue dans ce travail.

L'objectif de l'étude est l'évaluation de l'effet de la variation de la corrélation OCV-SOC sous l'effet de la température sur l'identification du modèle équivalent. Pour cette raison, le test de l'OCV est répété en entier à différents niveaux de température allant

de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$ . De cette façon, la batterie est testée sur une large plage de conditions d'environnement : très basse, ambiante et très haute température, sans dépasser les marges de sécurité mentionnées par le fabricant.

La caractérisation de l'OCV se déroulent selon le Protocole 2.

---

## Protocole 2 Campagne de caractérisation de l'OCV

---

1. **Pour**  $T_i = -10^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $40^{\circ}\text{C}$  **Faire**
2. Conditionnement <sup>5</sup>(12h)
3. Charge (100%)
4. **Tant que**  $SoC \geq 0\%$  **Faire**
5. Pause (3h) ▷ mesure de l'OCV
6. Décharge\_I (10%) ▷ décrémenter <sup>6</sup> par  $\Delta SoC = 10\%$
7. **Fin Tant que**
8. **Fin Pour**

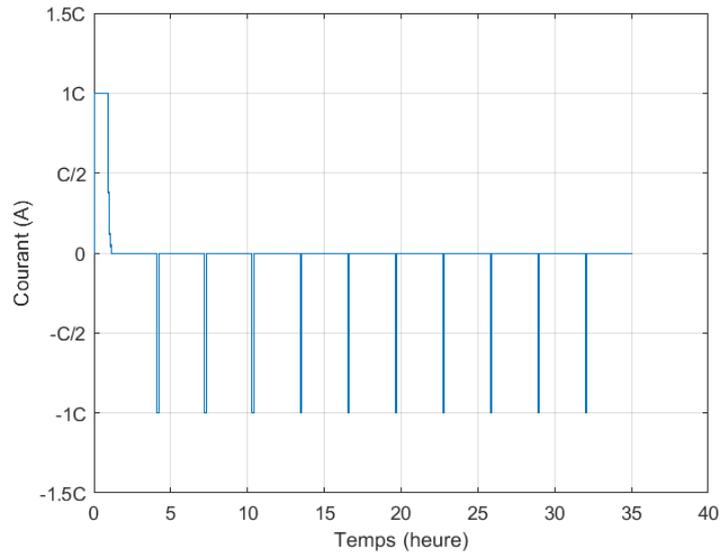
---

La Figure 2.12 montre à titre d'exemple les profils du courant et de tension durant une séquence de test à  $T_{test} = 20^{\circ}\text{C}$ . Enfin, il est à noter que dans cette étude, le SoC est calculé sur la base de la capacité nominale d'une batterie fraîche mesurée dans les conditions détaillées par le fabricant. En plus, cette étude ne s'intéresse pas à l'effet d'hystérésis : seul le comportement en décharge de la batterie est étudié.

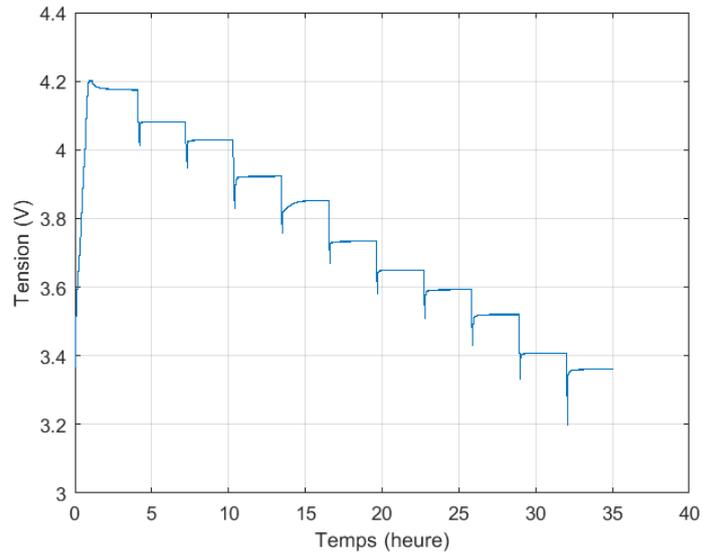
---

5. Conditionnement(x) signifie que la batterie est mise en repos au sein de la chambre thermique pendant une durée x afin que sa température interne atteigne le niveau de test.

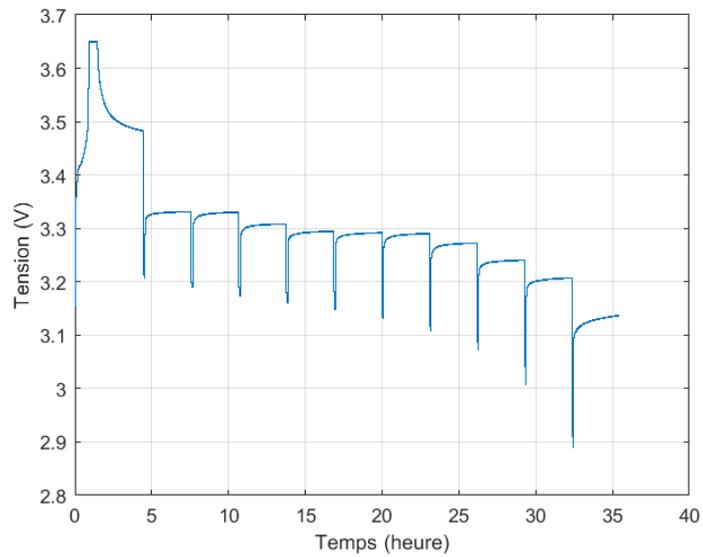
6. Afin de contrôler le pas de décrémentation du SoC, la formule suivante est employée :  $\Delta SoC = \frac{I\Delta t}{C}$ , où I est le courant appliqué,  $\Delta t$  la durée de décharge et C la capacité de la batterie.



(a) Profile du courant.



(b) Profile de tension - batterie Li-NMC.



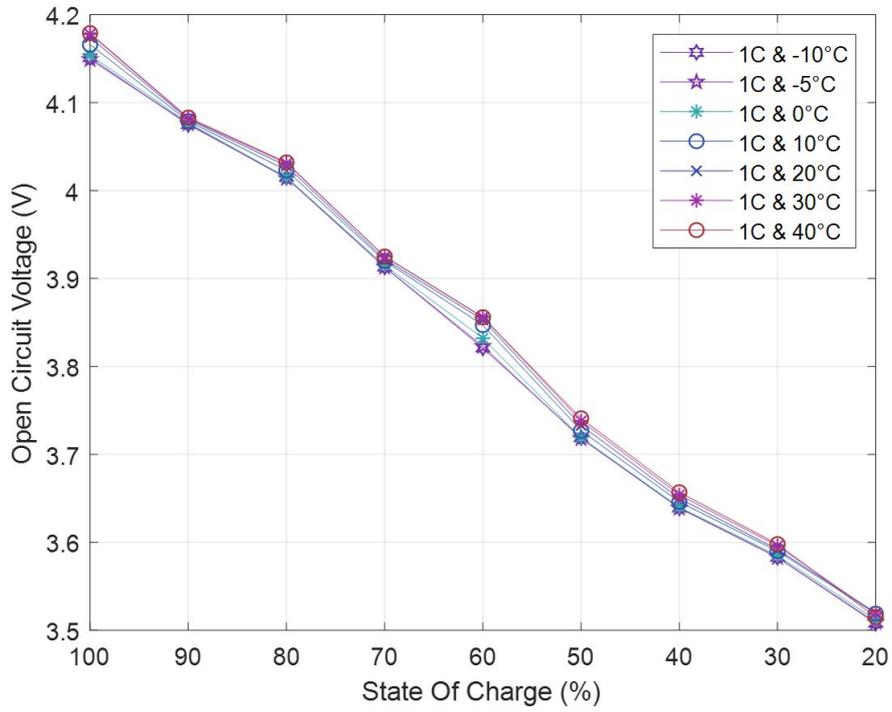
(c) Profile de tension - batterie LFP.

### 2.4.3 Résultats des mesures

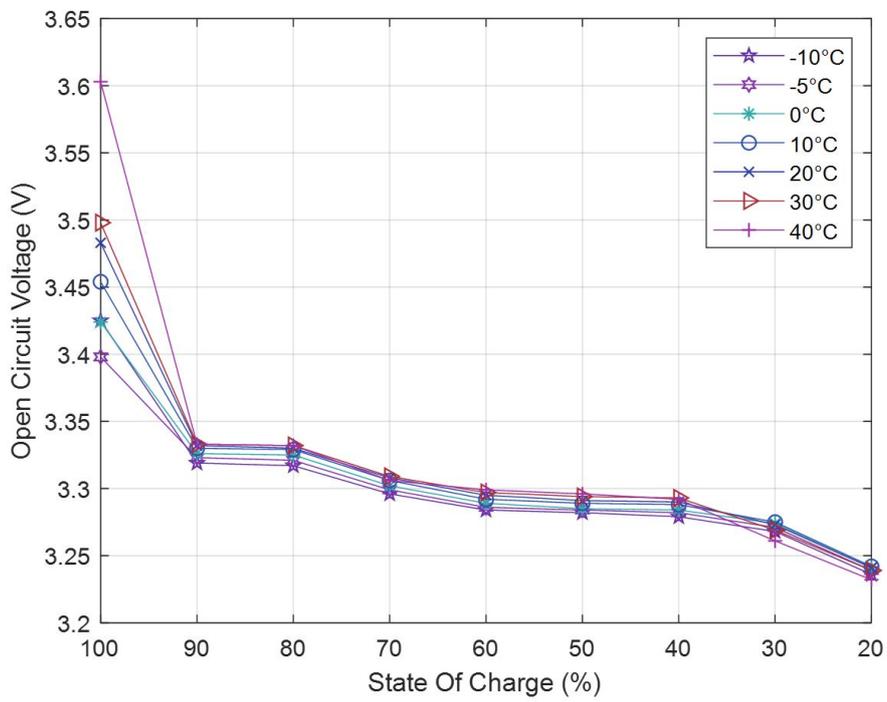
Les courbes OCV - SoC obtenues pour les deux batteries sont montrés sur la Figure 2.13. Les batteries se comportent différemment. D'une part, les courbes de la technologie LFP présentent une région presque plate entre SoC = 70% et SoC = 40%. Cependant, une baisse significative de l'OCV est visible pour la LFP à l'état initial qui correspond à la transition de SoC = 100% à SoC = 90%. D'autre part, les courbes de la technologie Li-NMC ne présentent aucune région plate. Les courbes diminuent de façon "monotone" sans sauts brusques.

Pour les deux batteries, un léger décalage est visible entre les courbes mesurées à des températures différentes. En ce qui concerne la Li-NMC, ce décalage est plus important dans deux zones : la première est située au début de la décharge entre SoC = 100% et SoC = 90%, la seconde est plutôt située entre SoC = 70% et SoC = 50%. Pour la LFP, la différence entre les valeurs de l'OCV est plus importante à SoC = 100%. Ensuite, les décalages entre les courbes restent conformes à partir de SoC = 90% jusqu'à SoC = 20%.

Pour approfondir l'analyse des mesures, l'évolution de chaque point d'OCV mesuré à un SoC donné est tracée en fonction de la température. Les résultats sont montrés sur la Figure 2.14. Pour la Li-NMC, une première observation est à noter : l'OCV suit une tendance croissante proportionnelle à la température. Cette tendance démarre progressivement pour les températures négatives, puis elle accélère en un saut entre 0°C et 10°C. Le passage des températures négatives aux températures positives a un impact direct et clairement visible sur l'OCV de la batterie. Puis, une fois que la température est positive, la croissance de l'OCV se poursuit, mais de manière beaucoup moins abrupte. Dans le cas de la LFP, on observe une tendance à la hausse de l'OCV proportionnelle à la température, sauf pour les deux derniers points mesurés où elle diminue à partir de 20°C.

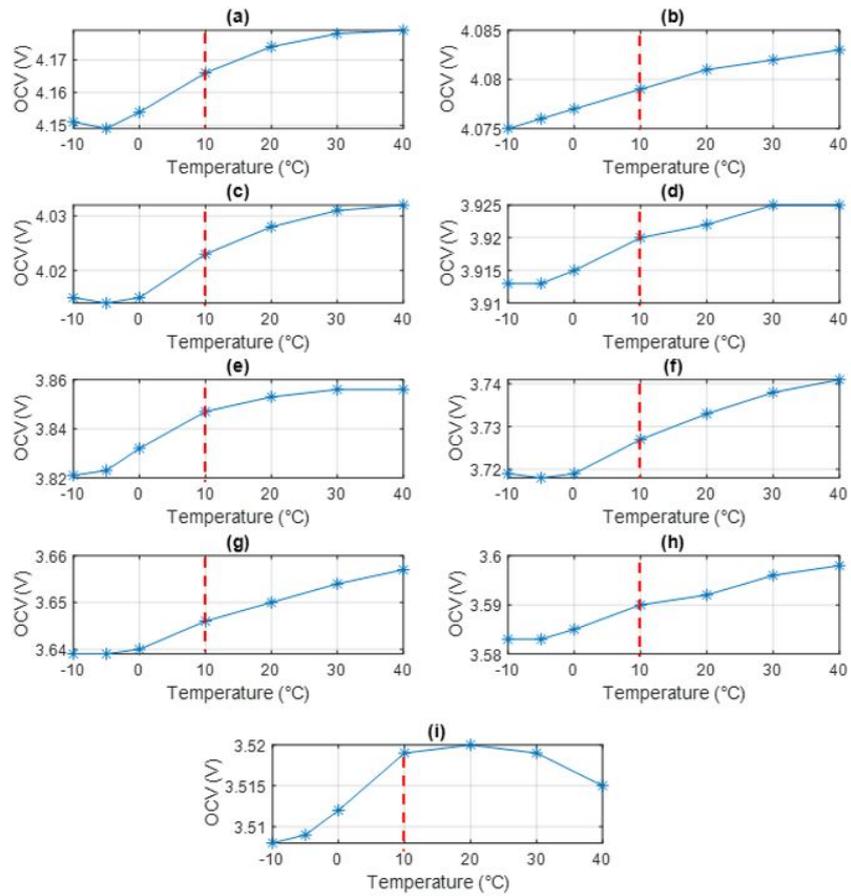


(a) Li-NMC.

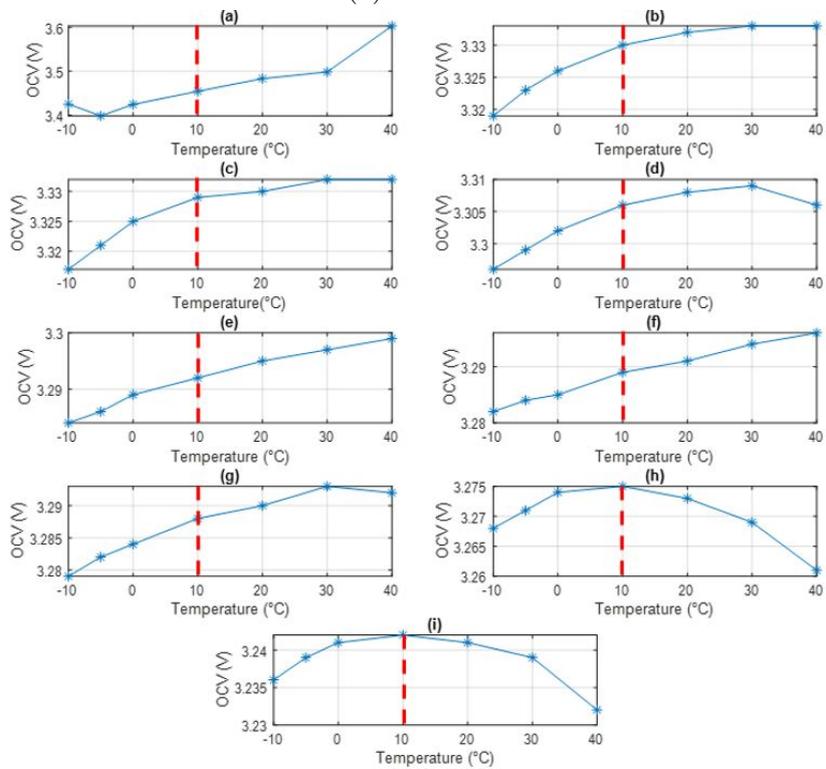


(b) LFP.

FIGURE 2.13 – Courbes OCV-SoC aux différentes températures.



(a) Li-NMC.



(b) LFP.

FIGURE 2.14 – Variations de l'OCV aux différents SoCs : (a) 100%, (b) 90%, (c) 80%, (d) 70%, (e) 60%, (f) 50%, (g) 40%, (h) 30% and (i) 20%.

## 2.4.4 Résultats de la simulation

Dans le paragraphe précédent, l'écart de l'OCV dû à la variation de température est présenté et analysé. Dans cette partie, nous allons évaluer si l'effet de la variation de température sur la corrélation OCV - SoC a un impact pertinent sur les processus d'identification et de simulation du modèle équivalent de Thevenin. Pour y arriver, la comparaison entre les profils de tension mesurés et les profils simulés avec et sans inclusion de la dépendance de la température dans la corrélation OCV - SoC est réalisée selon le schéma de la Figure 2.15.

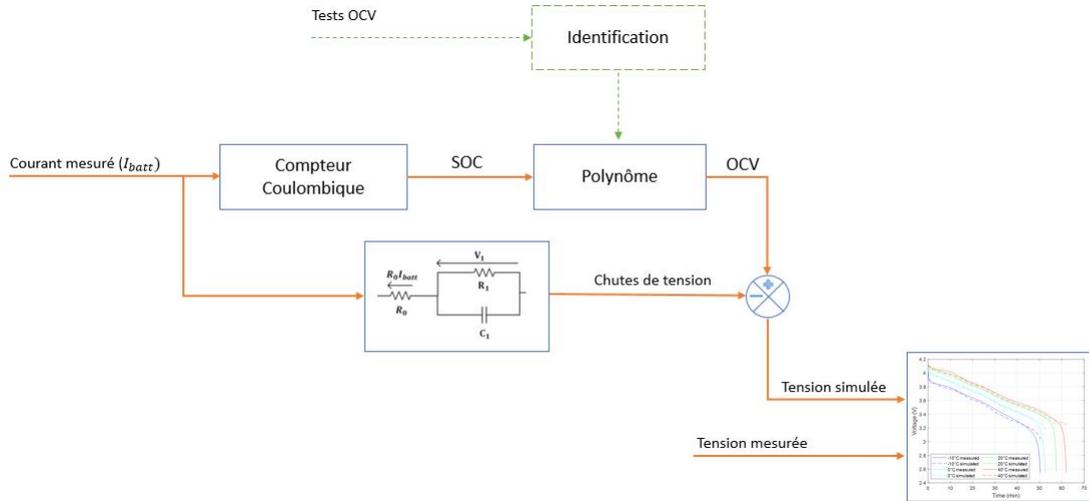


FIGURE 2.15 – Simulation de la tension terminale.

Le profil du courant à l'entrée du modèle est utilisé pour estimer, d'une part, le SoC de la batterie selon la méthode de comptage coulombique, et d'autre part, les chutes de tension via le modèle équivalent. Par la suite, un polynôme de degré huit est employé pour modéliser la corrélation OCV-SoC (équation 2.6). L'impact de la température est ainsi inféré dans les coefficients  $a_i$  avec  $i \in [0, 8]$ .

$$OCV = \sum_{i=0}^8 a_i(T) SoC^i \quad (2.6)$$

Les profils de tension obtenus durant la campagne de test présentée à la *Section 1.3* pour une décharge à  $1P_n$  de la batterie Li-NMC sont retenus ici pour servir comme mesures. Ces profils sont montrés sur la Figure 2.16. Il est observé que la tension terminale de la batterie est fortement influencée par la variation de température. Ce phénomène sera caractérisé par la modification des paramètres du modèle équivalent de Thevenin.

Ainsi, afin d'évaluer l'influence des variations de l'OCV, sous l'effet de la température,

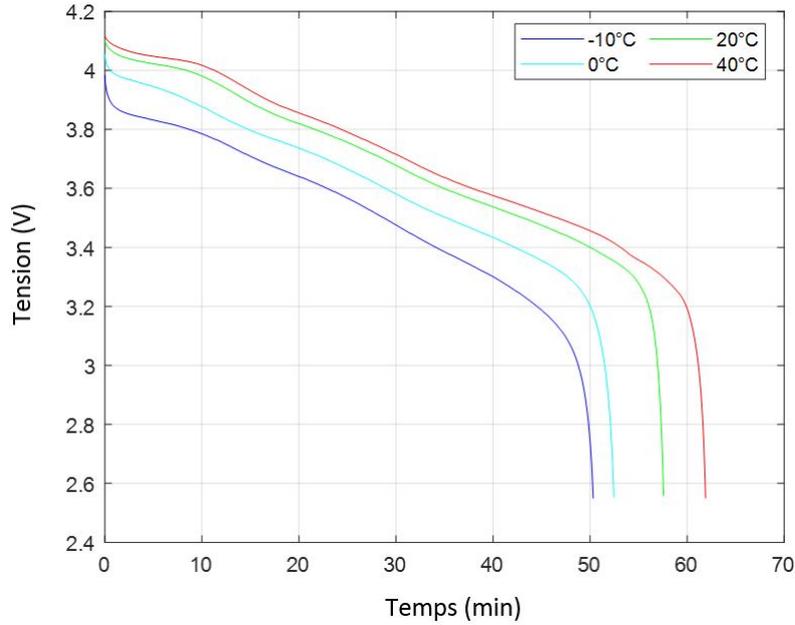
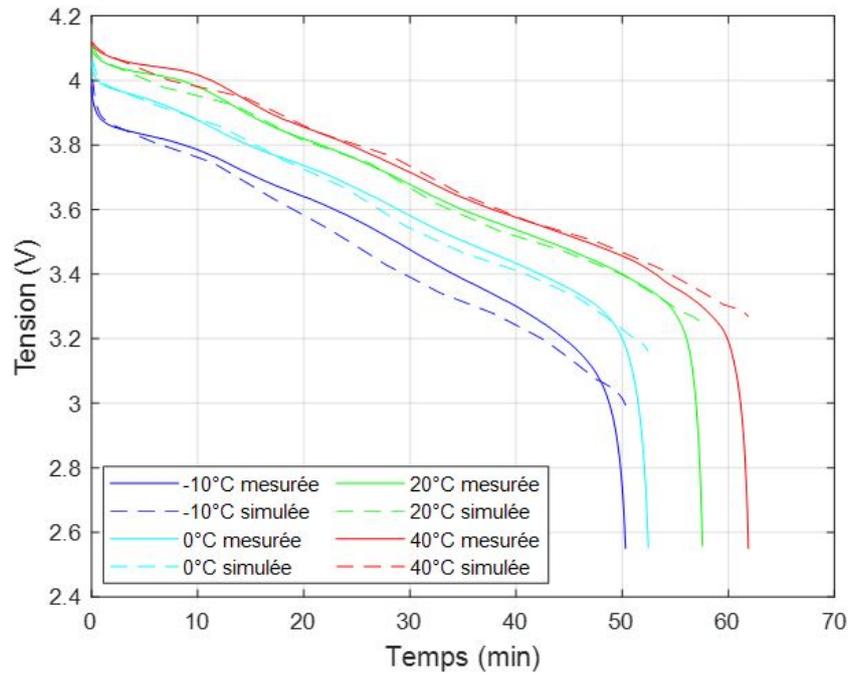


FIGURE 2.16 – Tension mesurée - Li-NMC.

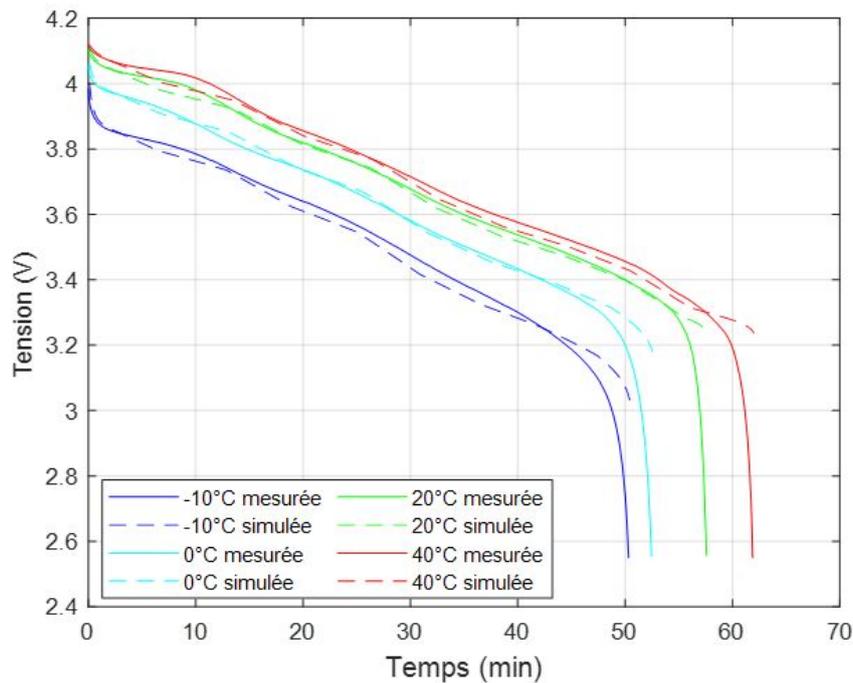
sur les paramètres du modèle, deux différentes identifications sont réalisées. Le premier groupe de paramètres -nommé "avec T"- est composé des résultats des identifications effectuées en tenant compte des dépendances de la température dans la corrélation OCV-SoC (équation 2.6) pour chaque température. Alors que le second ensemble de paramètres -nommé "sans T"- est obtenu en employant la même corrélation OCV-SoC (i.e. polynôme identifié à 20°C) lors de toutes les identifications.

Pour chacun des deux groupes de paramètres la réponse en tension de la batterie est simulée puis comparée à la tension mesurée. Les résultats sont montrés sur la Figure 2.17. Hormis une légère différence au niveau des identifications obtenues à -10 °C, les erreurs moyennes évaluées entre les courbes mesurées et simulées (Tableau 2.8) sont assez similaires dans les deux cas. En particulier, les valeurs d'erreur moyenne les plus faibles sont obtenues pour des températures positives.

Ensuite, les variations des paramètres du modèle de Thevenin introduits par la variation de l'OCV, sous l'effet de la température, sont analysées. À cette fin, les résultats des identifications obtenues pour la décharge de la batterie à 20°C sont pris comme valeurs de référence pour étudier les variations des paramètres. Les variations exprimées en pourcentage de la résistance interne  $R_p = 0,0251 \Omega$  et de la constante de temps  $\tau_p = 26,2$  s du modèle sont reportées dans le Tableau 2.9. Il est possible d'affirmer que les températures en dessous de zéro ont un impact profond sur la hausse de la résistance interne. Comme



(a) Avec T



(b) Sans T

FIGURE 2.17 – Tension mesurée et simulée : a) avec T, b) sans T.

prévu, la procédure d'identification est capable d'intégrer la chute de tension causée par la température, ce qui permet d'obtenir des courbes acceptables qui s'ajustent à la fois avec et sans tenir compte des dépendances de la température dans le comportement de l'OCV. Néanmoins, si aucune différence pertinente ne peut être constatée dans l'ajustement des courbes, comme le montre le Tableau 2.8, il convient de souligner que ce n'est pas le cas

Température (°C)	Erreur moyenne (%)	
	Avec T	Sans T
- 10	1.5569	0.9876
0	0.7857	0.6965
20	0.3049	0.5522
40	0.7375	0.7890

TABLE 2.8 – Erreur moyenne.

pour les paramètres identifiés. En effet, en se référant au Tableau 2.9, certaines différences pertinentes sont observées dans les paramètres identifiés. Concernant  $R_0$ , une différence d'environ 40%, 30% and 8% est constatée à  $-10^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ , respectivement. Tandis qu'une différence d'environ 10% et 5% est observée pour  $\tau_p$  en basse et haute températures, respectivement. Ce comportement confirme que la prise en compte de la variation de l'OCV, sous l'effet de la température, peut jouer un rôle important dans l'identification des paramètres. En effet, les basses températures peuvent induire une forte variation des paramètres identifiés affectant à la fois l'analyse et l'exploitation des résultats obtenus.

Température (°C)	Variation (%)			
	Avec T		Sans T	
	$R_0$	$\tau_p$	$R_0$	$\tau_p$
-10	+120	-17.5	+160	-25.2
0	+33.5	-16.8	+63.6	-26.3
40	-6.8	+30.8	-14.7	+35.1

TABLE 2.9 – Variation des paramètres du modèle.

## 2.5 Test de type HPPC

### 2.5.1 Protocole expérimental

Le test HPPC a été proposé dans des normes internationales<sup>7</sup>. Il s'agit d'appliquer un train d'impulsions de courant en charge et en décharge puis mesurer la réponse en tension à chaque impulsion. De l'analyse de cette réponse en tension, les paramètres  $R_0$  et  $R_P$  peuvent être extraits. Dans l'objectif d'établir une cartographie holistique des paramètres du circuit électrique équivalent, il faut balayer toute la plage du SoC. En plus, les impulsions doivent couvrir plusieurs régimes de courant pour révéler l'impact de l'amplitude du courant sur les paramètres. En outre, elles doivent être appliquées en charge et en décharge afin d'étudier l'effet du sens de courant sur l'évolution des paramètres. Et finalement, le test entier est à répéter à différentes températures en vue de l'intégration de son effet sur le comportement de la batterie.

Sur la lumière de ces réflexions, une version étendue du test HPPC est élaborée. Ainsi, le test est conduit à trois températures : 0°C, 25°C et 40°C. Une séquence de cinq impulsions de courant est appliquée dont les amplitudes sont variables. Une impulsion en charge de 10 secondes est suivie après 40 secondes d'une impulsion en décharge de 10 secondes pour chaque régime de courant. Les couples d'impulsions sont séparés de 10 minutes. La Figure 2.18 illustre une séquence d'impulsions pour la batterie Li-NMC. Cette séquence est appliquée à chaque 10% du SoC en allant de 100% jusqu'à 0%. La décharge de 10% du SoC est effectuée à un courant constant.

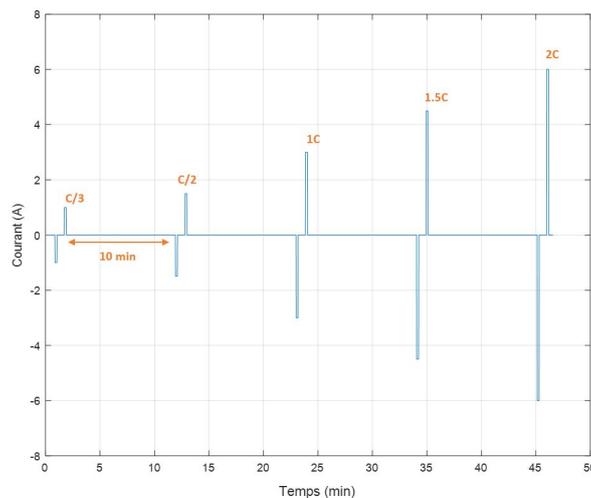


FIGURE 2.18 – Séquence d'impulsions.

7. Hybrid pulse power characterization test figure dans les normes IEC 62660-1 et ISO 12405 -1/2

Le test de type HPPC est réalisé selon le Protocole 3.

---

### Protocole 3 Campagne de caractérisation HPPC

---

1. **Pour**  $T_i \in \{0, 25, 40\}$  **Faire**
  2. Conditionnement (12h)
  3. Charge (100%)
  4. **Tant que**  $SoC \geq 0\%$  **Faire**
  5. Sollicitation<sup>8</sup> (10) ▷ mesure de  $R_0$  et  $R_p$
  6. Décharge\_I (10%)
  7. Pause (30 min)
  8. **Fin Tant que**
  9. **Fin Pour**
- 

La Figure 2.19 montre les profils du courant appliqué et celui de la tension obtenue.

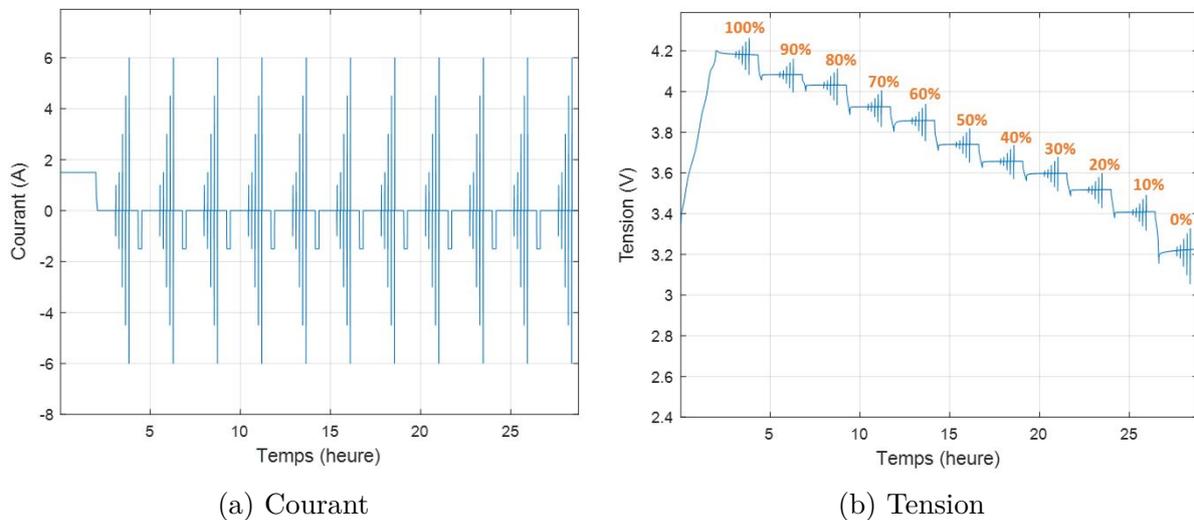


FIGURE 2.19 – Profils du test HPPC.

## 2.5.2 Résultats

Les résultats de mesures des paramètres  $R_0$  et  $R_p$  sont montrés sur la Figure 2.20. Les paramètres sont tracés en fonction de l'état de charge pour les trois températures de test

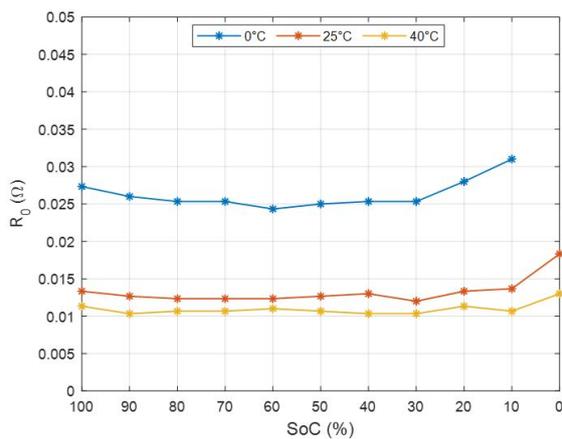
---

8. Sollicitation (x) indique une application de x impulsions à la batterie.

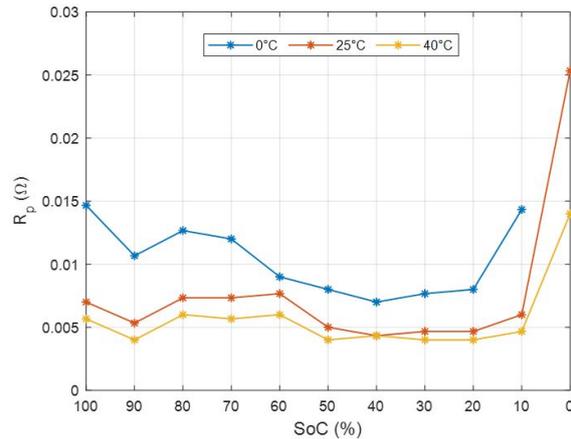
correspondant à un courant de décharge de 1C.

Il est constaté que la température a un impact prononcé sur les paramètres. En effet, les résistances  $R_0$  et  $R_p$  sont inversement proportionnelles à cette dernière : lorsque la température augmente, les valeurs des deux résistances diminuent. Par ailleurs, les valeurs des résistances sont plus grandes dans les extrémités, c'est à dire à 100% et 0% du SoC. Ce phénomène est plus accentué chez la résistance de polarisation  $R_p$ . Ce constat nous laisse supposer que le fonctionnement d'une batterie en dehors d'une plage d'environ [80% – 20%] induit une croissance rapide de sa résistance et accélère, par conséquence, sa détérioration. Ainsi, le protocole du vieillissement accéléré présenté à la prochaine section est conçu de manière à vérifier cette hypothèse.

Pour la courbe en bleu, le dernier point n'a pas pu être mesuré. A cette température de 0°C et lorsque la batterie est vide, l'application d'une impulsion de courant induit une chute de tension importante qui dépasse la limite de sécurité indiquée par le fabricant.



(a)  $R_0$ .



(b)  $R_p$ .

FIGURE 2.20 – Résultats du test HPPC à 1C.

## 2.6 Vieillessement accéléré

### 2.6.1 Préliminaires

L'étude du vieillissement de la batterie Li-ion consiste à établir un lien entre l'utilisation de la batterie et l'évolution de ses performances. L'utilisation est modélisée par la répétition d'un motif élémentaire de sollicitation : par exemple un cycle de charge-décharge ou un profil dynamique de courant. Tandis que les performances, notamment la capacité et la résistance, sont mesurées tout au long du vieillissement via un test de référence.

Le protocole de vieillissement adopté dans cette thèse suit le schéma générique de la Figure 2.21, où la répétition du motif élémentaire de sollicitation peut être périodiquement arrêtée, au bout d'un nombre donné de cycles, pour réaliser la mesure des performances de la batterie selon un test de référence défini. Dans la suite du chapitre, sont présentées les méthodes de modélisation des sollicitations ainsi que du protocole de test de référence.

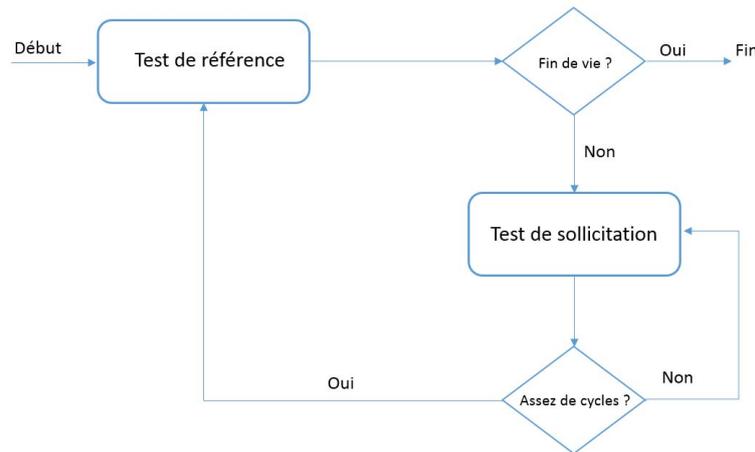


FIGURE 2.21 – Protocole du vieillissement accéléré.

### 2.6.2 Motif de sollicitation élémentaire

Le motif de sollicitation à appliquer doit refléter de façon réaliste l'utilisation d'une batterie Li-ion à bord d'un véhicule électrique. La procédure généralement employée consiste à construire une sollicitation élémentaire à partir d'un profil de conduite standard tel qu'employé par les constructeurs automobiles lors des essais d'homologation des véhicules à engin de combustion. Ces profils découlent des données de navigation collectées pendant

une certaine durée. Ainsi, le profil de conduite issu de la procédure WLTP<sup>9</sup> est adopté. Cette nouvelle procédure remplace le NEDC<sup>10</sup>. Le profil de vitesse issu de la procédure WLTP est montré sur la Figure 2.22.

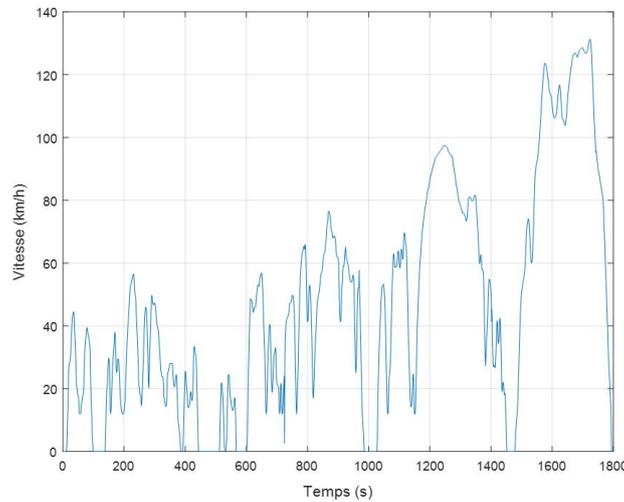


FIGURE 2.22 – Profil de vitesse - WLTP.

A partir de ce profil de vitesse, le profil de courant est élaboré puis mis à l'échelle de la batterie Li-NMC étudiée. La Figure 2.23 illustre le profil du courant établi. La convention du banc de test Chroma 17020 est telle que le courant est négatif en décharge et positif en charge. A titre d'exemple, pour effectuer une décharge complète de la batterie, le profil du courant est répété presque cinq fois. Le profil du courant appliqué ainsi que celui de la tension mesurée durant une décharge WLTP complète sont montrés sur la Figure 2.24.

### 2.6.3 Matrice des tests

Selon le niveau d'électrification du véhicule, allant du plus bas dans les voitures "micro hybrid" au plus élevé dans les voitures tout électriques, le profil de demande en puissance est différent. D'une part, il y a une distinction entre des périodes de charge et de décharge en véhicule tout électrique, contrairement à la sollicitation continue en véhicule hybride électrique. D'autre part, la plage d'état de charge et l'amplitude du courant varie avec le niveau d'électrification du véhicule : état de charge entre 0% et 100% et régime de courant modéré inférieur à 2C en véhicule tout électrique, ou bien état de charge restreint

9. Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures, traduit par la procédure d'essai mondiale harmonisée pour les voitures particulières et véhicules utilitaires légers. Elle a été mise au point sous les auspices du Forum mondial pour l'harmonisation des réglementations sur les véhicules de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies.

10. Nouveau cycle européen de conduite.

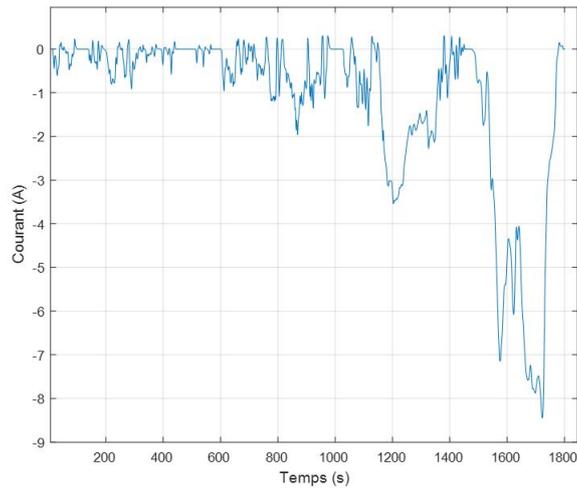


FIGURE 2.23 – Profil du courant - Li-NMC.

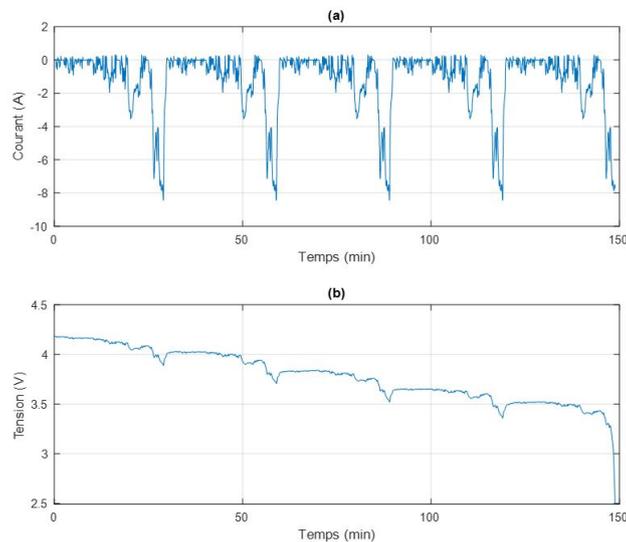


FIGURE 2.24 – Décharge WLTP : a) courant appliqué, b) tension mesurée.

entre 40% et 60% et régime de courant élevé jusqu'à 10C en véhicule hybride électrique [13]. Il s'avère utile d'étudier l'impact des deux différentes profondeurs de décharge sur le vieillissement de la batterie Li-ion. Ainsi, deux plages de fonctionnement sont retenues : un premier cyclage sur un intervalle de SoC de [0% - 100%] et un deuxième sur un intervalle de [40% - 80%]. Concernant la température, vue des limitations du temps, le protocole de vieillissement accéléré s'est déroulé à un seul niveau de température, qui est de 35°C. La matrice du test de sollicitation est résumée sur le Tableau 2.10.

<b>Facteur</b>	<b>Niveau</b>	
Type de sollicitation	Dynamique (WLTP)	
Profondeur de décharge	100 %	40 %
Plage du SoC	0% - 100%	40% - 80%
Température d'opération	35 °C	

TABLE 2.10 – Matrice des tests.

## 2.6.4 Test de référence

Le protocole de vieillissement a été développé de telle sorte qu'il existe une mesure régulière de référence des dégradations, à travers deux grandeurs macroscopiques : la résistance et la capacité. Leur évolution a donc été choisie en tant que réponse. Dans un souci d'assurer une comparabilité des résultats, le test de référence est conduit après chaque cinq jours de sollicitation durant lesquels toutes les batteries ont subi quinze cycles équivalents complets (CEC) à une fréquence de trois par jour. A noter qu'un CEC est atteint lorsque la capacité cumulative en décharge équivaut la valeur de la capacité totale disponible. En d'autres termes, pour les batteries testées sur l'intervalle [0% - 100%], un CEC correspond à une seule décharge. Tandis que pour les batteries testées sur l'intervalle [40% - 80%], un CEC correspond à deux décharges et demie.

### A - Mesure de la capacité

La technique la plus utilisée pour déterminer la capacité d'une batterie est la chronopotentiométrie à courant constant CC qui consiste à mesurer la variation de potentiel en appliquant un courant positif pour charger la batterie jusqu'à atteindre la valeur limite de tension maximale. Il est commun de faire suivre cette mesure par une chronoampérométrie, où l'on fixe la tension et mesure la variation d'intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur de seuil. Ce protocole CCCV permet un contrôle plus fin jusqu'à la pleine charge. Il convient ensuite de décharger la batterie en appliquant un courant constant jusqu'à la limite de tension minimale. Puis la valeur de la capacité est obtenue en intégrant le courant de décharge par rapport au temps.

## B - Mesure de la résistance

La résistance est mesurée en appliquant des impulsions de courant. Les résistances en décharge  $R_{disch}$  et en charge  $R_{ch}$  peuvent alors être calculées à partir des équations 2.7 et 2.8, avec les temps caractéristiques indiqués sur la Figure 2.25.

$$R_{disch} = \frac{OCV_1 - V_{t_1}}{I_{disch}} \quad (2.7)$$

$$R_{ch} = \frac{V_{t_3} - OCV_2}{I_{ch}} \quad (2.8)$$

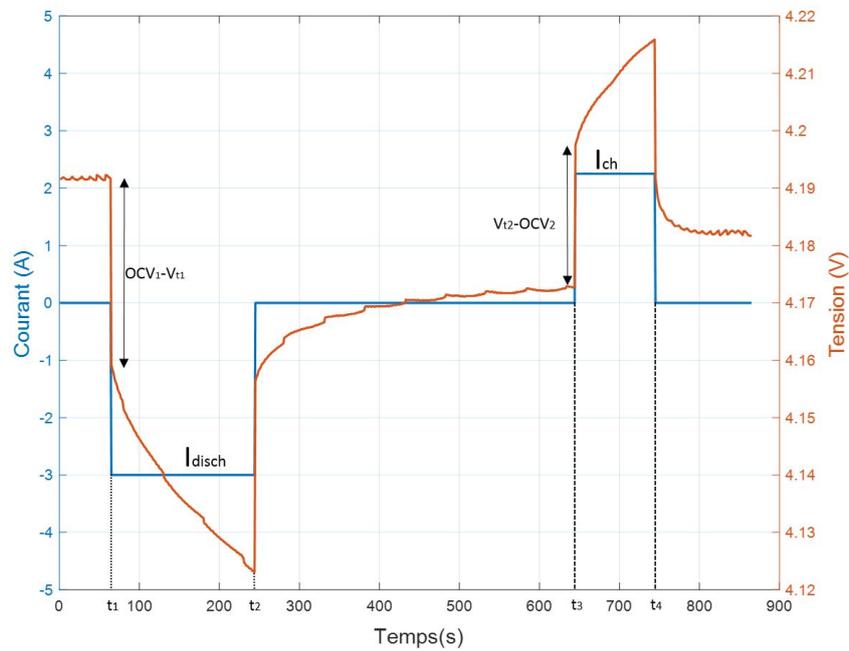


FIGURE 2.25 – Impulsions du courant.

En effectuant les deux mesures, le test de référence est réalisé selon le Protocole 4.

---

#### Protocole 4 Test de référence

---

1. Décharge\_I (100%) ▷ début de la phase d'initialisation
  2. Pause (30 min)
  3. Charge (100%)
  4. Pause (30 min) ▷ fin de la phase d'initialisation
  5. Décharge\_I (100%) ▷ mesure de la capacité à 0.2C
  6. Pause (30 min)
  7. Charge (100%)
  8. Sollicitation (3) ▷ mesure de la résistance
- 

Afin de mesurer le niveau de dégradation dans les conditions nominales de fonctionnement, le test de référence est réalisé à une température de 25°C. Par ailleurs, la première phase d'initialisation permet d'enlever les résidus de la dernière opération. De cette façon, les mesures sont conduites dans les mêmes conditions pour assurer la comparabilité des résultats. En outre, le régime de courant appliqué lors de la décharge à la cinquième étape est de 0,2C. Ce niveau de courant est recommandé par le fabricant pour assurer une mesure de la capacité nominale. En plus, les impulsions de courant sont appliquées au seul moment lorsque la batterie est complètement chargée. Ceci est imposé par une contrainte de temps : appliquer les impulsions sur tous les niveaux de SoC prolongera la durée de test, qui est d'emblée d'environ quinze heures. Un test de mesure assez long aura des effets de dégradation qui vont s'interférer avec les effets des tests de sollicitations.

Les profils du courant et de la tension durant une séquence entière du test de référence sont montrés sur la Figure 2.26.

### 2.6.5 Résultats

La chute de la capacité mesurée à la fin de chaque semaine de vieillissement qui équivaut quinze CEC est montrée sur la Figure 2.27. La capacité des batteries poursuit

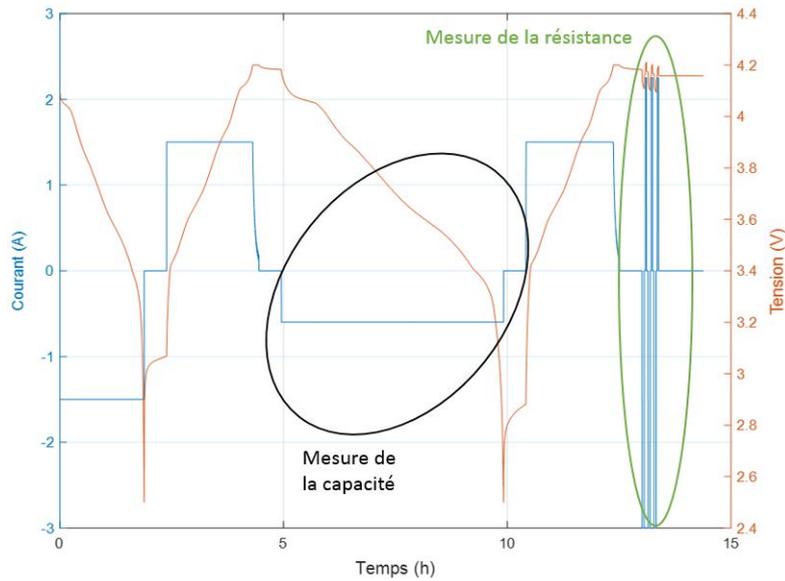


FIGURE 2.26 – Profils du courant et de la tension - test de référence.

une tendance décroissante due au cyclage répétitif. En revanche, une phase de croissance est observée entre les semaines neuf et dix. Cette période a coïncidé avec la fermeture du laboratoire. Il en est déduit qu'un arrêt prolongé de la sollicitation permet la régénération de la capacité.

Afin de comparer les chemins de dégradation, les capacités sont rapportées à leurs valeurs initiales respectives pour illustrer l'évolution de leurs SoHs. Les résultats sont montrés sur la Figure 2.28. Il est observé que la décroissance du SoH des batteries A, B et C se déroule à une vitesse plus importante que celle des batteries D, E et F. Ce phénomène est expliqué par la profondeur de décharge à laquelle les batteries sont sujettes. En effet, le premier groupe fonctionne sur une plage de 100% en comparaison à 40% pour le deuxième.

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'activité expérimentale conduite a été présentée. L'objectif étant de comprendre différents aspects du comportement des batteries dans diverses conditions d'opération. Une contribution principale consiste en l'évaluation de l'impact des variations de l'OCV sous l'effet de la température sur le comportement des éléments du circuit équivalent. Les éclairages tirés de cette étude permettent d'améliorer les performances en matière de simulation. Dans un deuxième temps, le protocole du vieillissement accéléré a été conçu et mise en oeuvre. Deux scénarios d'usage ont été émuloés en fonction de la

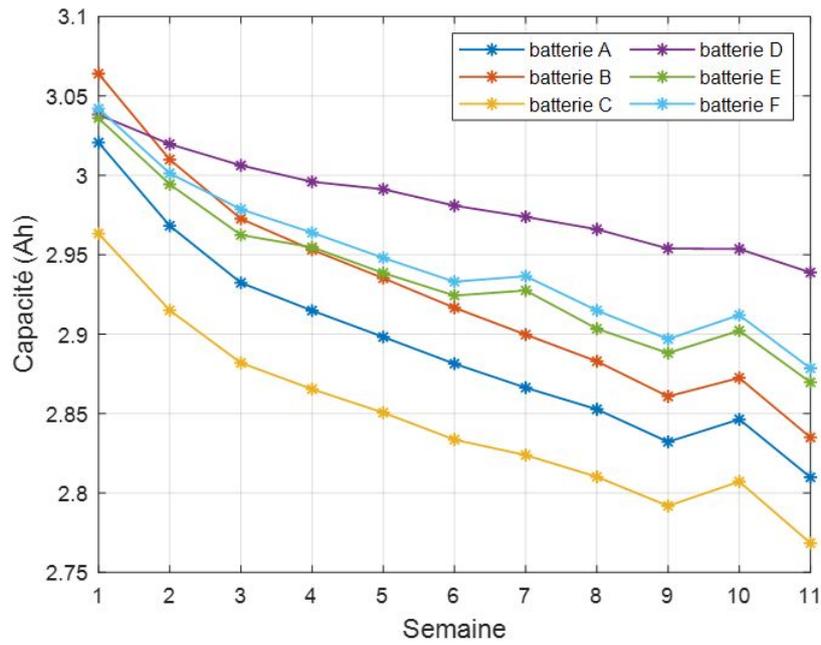


FIGURE 2.27 – Capacité.

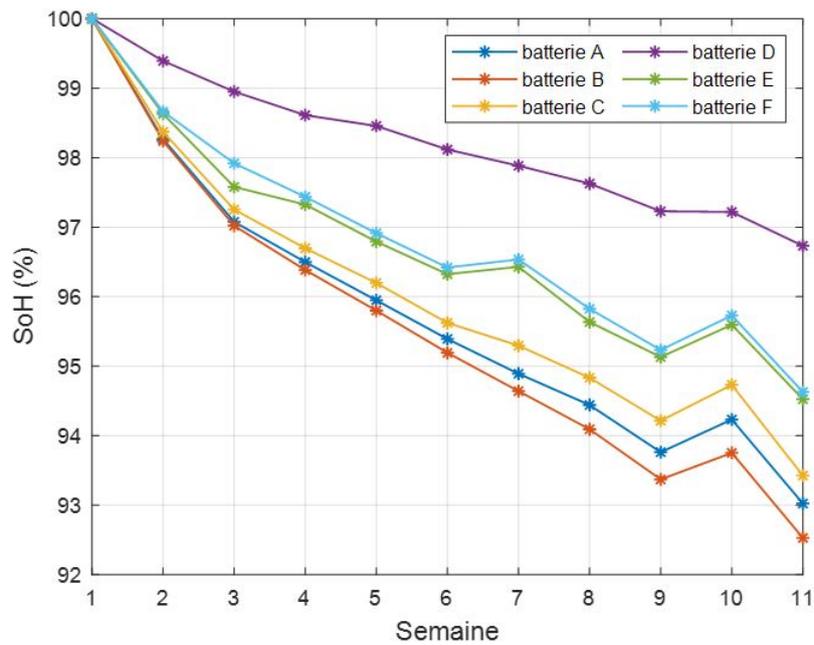


FIGURE 2.28 – SoH.

profondeur de décharge de la batterie. Les résultats obtenus durant ce dernier serviront comme base pour le développement et la validation des méthodes d'estimation de l'état de santé au Chapitre 3.

# Chapitre 3

## Estimation de l'état de santé du système de stockage

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, la problématique de l'estimation de l'état de santé est abordée. Il s'agit d'une fonction principale du système de gestion qui permet d'évaluer le niveau de dégradation des batteries. En plus, cette fonction établit le lien entre, d'une part le niveau de protection, et d'autre part, le niveau de contrôle, comme illustré sur la Figure 3.1.

Ainsi, cette problématique est traitée en deux étapes. Dans un premier temps, une revue exhaustive des méthodes existantes est réalisée. Les avantages et les limitations de chaque méthode sont soulignés dans le cadre d'une application implémentée sur un BMS. Une classification des méthodes est proposée selon les contraintes d'un usage en embarqué à bord d'un véhicule électrique. Cette classification tient compte des mesures disponibles en temps réel, de la puissance de calcul offerte par le BMS et de la nature dynamique des conditions d'opération. Suite à ce travail de synthèse, deux approches ont été retenues : une méthode basée modèle et une technique d'apprentissage automatique. Puis les efforts se sont concentrés sur l'identification des pistes d'améliorations pour chacune des deux solutions retenues. Pour la première, nous avons proposé une nouvelle version en ligne du modèle de dégradation du processus de Wiener. Pour la seconde, une nouvelle technique d'analyse de corrélation est employée pour améliorer la qualité de l'estimation.

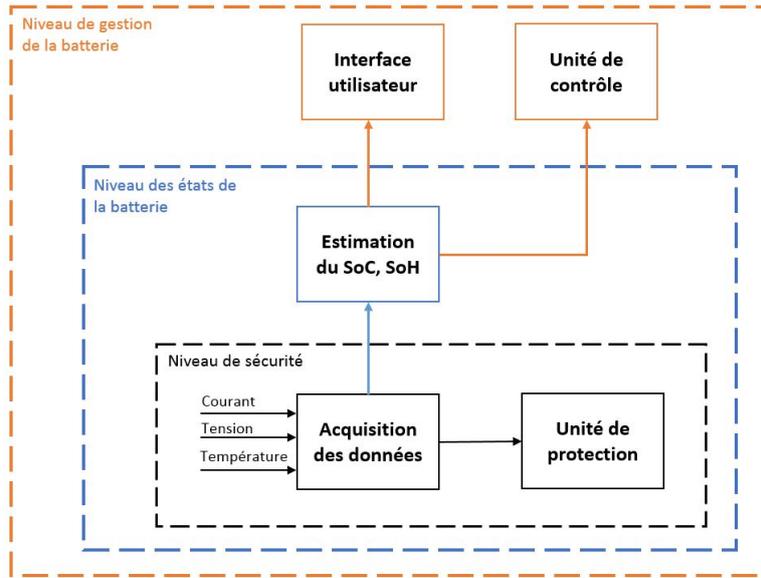


FIGURE 3.1 – Fonctions du BMS.

## 3.2 Synthèse des méthodes d'estimation

Après avoir présenté les divers aspects de la modélisation des batteries Li-ion, nous allons nous intéresser maintenant à la problématique spécifique de l'estimation du SoH. Nous allons examiner les différentes méthodes qui existent dans la littérature. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : des méthodes basées sur un modèle et des méthodes non basées modèle.

### 3.2.1 Techniques sans modèle

Cette première catégorie regroupe deux familles de méthodes, à savoir les méthodes dites de mesures directes et les méthodes d'analyses indirectes.

#### A - Mesure directe

Il s'agit ici d'un ensemble de mesures effectuées dans un environnement contrôlé et moyennant des appareils spécifiques.

**A.1 - Capacité** La procédure de mesure est celle introduite à la Section 2.6.4 du deuxième Chapitre. Puisque le SoH est défini à partir de la capacité, la mesure de cette dernière fournit la plus précise des informations. C'est également une méthode simple à réaliser. En plus, les protocoles de test sont matures et normalisés permettant une me-

sure précise de la capacité. Cependant, il est difficile d'adopter cette méthode pour une application en embarqué à bord d'un véhicule électrique puisque ce n'est pas pratique d'effectuer une décharge complète à courant constant. De un parce que les profils d'opération d'un VE sont dynamiques. De deux, même en arrêt ce n'est pas envisageable qu'un utilisateur déchargera la batterie de son véhicule complètement dans le réseau vu le coût de l'opération. En somme, cette méthode est plus adaptée à un usage en laboratoire [166].

**A.2 - Spectroscopie d'impédance électrochimique** Cette méthode permet de mesurer l'impédance de la batterie sur une large plage de fréquence fournissant ainsi des informations sur la résistance ohmique, la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et de diffusion (*voir Annexe 2*). Puisque ces caractéristiques évoluent au fur et à mesure que la batterie vieillisse, leur évaluation peut renseigner sur le niveau de SoH [156]. Il est à noter qu'il est possible de construire une corrélation entre la croissance de la résistance ohmique et la chute de la capacité de la batterie Li-ion [44]. Il s'agit d'une méthode fiable pour évaluer le SoH d'une batterie Li-ion. Cependant, cette technique est chronophage et nécessite des équipements spécifiques coûteux et volumineux ce qui entrave son application en embarqué. A noter que des auteurs ont proposé des techniques pour identifier quelques paramètres de l'impédance à partir des courbes de charge et de décharge sans passer par la spectroscopie [23, 105]. Néanmoins, ces techniques sont limitées aux charges et décharges à courant constant.

## **B - Mesures et analyse indirectes**

Il s'agit ici des méthodes qui exploitent les variations de tension lors de la charge ou la décharge pour suivre l'état interne de la batterie.

**B.1 - Analyse incrémentale de la capacité (ICA)** Consiste à calculer la dérivée de la capacité par rapport à la tension ( $dC/dV$ ) sur un petit intervalle de tension. La courbe de cette dérivée tracée présente des pics qui contiennent des informations sur le SoH : en charge, un décalage vers la droite de tous les pics indique une augmentation de la résistance interne [noauthor\_\_quick\_\_2018]; une diminution de l'aire des pics indique une perte de capacité [147].

**B.2 - Analyse différentielle de la tension (DVA)** Consiste à calculer la dérivée de la tension par rapport à la capacité ( $dV/dC$ ). La courbe tracée de cette dérivée présente également des pics. Pour la DVA, le SoC étant en abscisse, un rapprochement de deux pics correspond à une réduction de la capacité.

Il est à noter que l'intensité des pics varie en fonction du courant. Ainsi à un régime de C/25 les pics sont plus clairs et conviennent mieux à l'estimation du SoH. Cependant, il n'est pas évident qu'une batterie Li-ion d'un véhicule électrique fonctionne à ce régime. Des régimes de courant plus forts sont proposés pour analyser les courbes ICA, tels que C/3 et C/2 au détriment de la précision [52].

### 3.2.2 Méthodes basées modèle

#### A - Équivalent électrique

Il s'agit ici d'employer des observateurs pour identifier les paramètres du circuit équivalent ECM dans une approche en boucle fermée où l'erreur de la tension estimée est réinjectée comme feedback. Ainsi, une fois les paramètres identifiés, à savoir l'OCV, les résistances et la capacitance, le SoH est estimé à travers des cartographies. Ces cartographies, issues des tests de vieillissement accéléré en laboratoire, définissent les correspondances entre les paramètres et l'état interne de la batterie [17]. Cette approche est schématisée sur la Figure 3.2.

Le filtre de Kalman et ses variantes sont largement employés pour achever cette tâche d'identification, notamment le filtre de Kalman étendu EKF [186], le filtre de Kalman dit "Unscented" UKF [137], le filtre EKF adaptatif (AEKF) [54] et le filtre particulaire [165], etc. Une autre technique d'identification des paramètres du circuit équivalent fréquemment utilisé est celle des moindres carrés récursifs RLS [87, 79]. Par ailleurs, des algorithmes d'optimisation sont employés pour résoudre le problème d'identification, tel que l'algorithme génétique [175, 18]. Il est à noter que étant donné que les paramètres de l'ECM changent constamment en fonction de la dégradation et des conditions de fonctionnement, ils sont généralement estimés conjointement avec le SoC afin d'améliorer également la fiabilité et la précision de l'estimation de ce dernier [167].

Puisque le SoH est un indicateur qui varie lentement dans le temps, il n'est pas nécessaire de le calculer à chaque instant. Si le SoH et les paramètres de l'ECM sont estimés à la même échelle de temps, cela entraînera une réduction de la stabilité des algorithmes

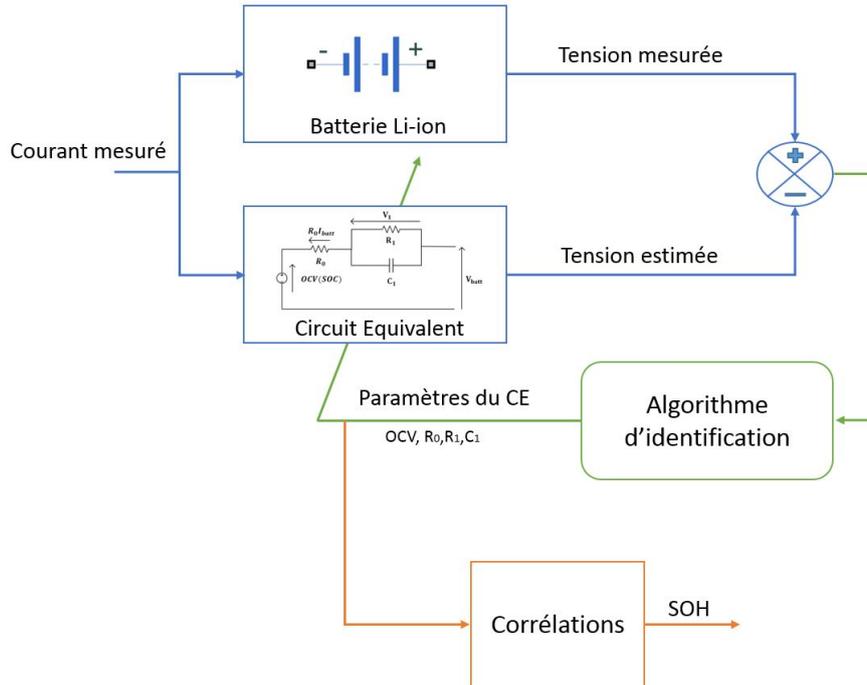


FIGURE 3.2 – Estimation du SoH basée sur un circuit équivalent.

d'estimation et aussi une augmentation du temps de calcul. Compte tenu de ces considérations, des auteurs ont identifié les paramètres et estimé le SoH à différentes échelles de temps [58, 176].

Cette approche est bien adaptée pour une estimation du SoH en temps réel dans une application embarqué tel que le véhicule électrique. Elle ne nécessite que des simples mesures du courant et de tension fournies par le BMS. Cependant, il faut veiller à élaborer un circuit équivalent qui reproduit le comportement de la batterie d'une façon fiable, précise et robuste face aux bruits de mesures.

## B - Modèle électrochimique

En principe, il s'agit de la même approche que celle du paragraphe précédent, consistant à identifier des paramètres du modèle corrélés avec le SoH, mais avec deux différences. D'une part, le modèle employé ici est issu de la modélisation électrochimique. Souvent c'est le modèle simplifié de particule unique qui est adopté [69]. D'autre part, les paramètres du modèle à estimer sont de nature physicochimique et non pas électrique : nous citons la quantité de lithium cyclable [183, 106], le coefficient de diffusion solide [121, 25] ou encore la combinaison des deux [168]. Cependant, l'accès à ces paramètres dans une application en ligne est une tâche compliquée à achever.

## C - Apprentissage automatique

La démarche suivie pour estimer le SoH par un modèle d'apprentissage automatique est différente de celle de construction d'un modèle de comportement. Ici la première étape de la phase d'apprentissage consiste à la détermination des caractéristiques signatures de la dégradation à partir des signaux mesurés à savoir le courant, le tension et la température. Puis, le modèle est entraîné afin qu'il puisse établir les relations entre les caractéristiques et le SoH. Une fois le modèle est validé, il est implémenté pour achever l'estimation du SoH en ligne dès que des nouvelles données de mesures sont disponibles. Cette démarche en deux phases est schématisée sur la Figure 3.3. L'extraction des caractéristiques est l'étape critique de cette méthode. Elle affecte de manière significative l'estimation du SoH. Il est primordial de préparer des données d'entrée significatives et précises pour produire une estimation fiable et pertinente.

Lorsque les données d'entrées avec leurs sorties correspondantes sont collectées et correctement représentées, un algorithme d'apprentissage doit être soigneusement choisi. Il existe un large éventail d'algorithmes, qui peuvent être classés en deux grandes catégories : les algorithmes d'apprentissage supervisé et les algorithmes d'apprentissage non supervisé. dans le premier cas le développeur est là pour "guider" l'algorithme sur la voie de l'apprentissage en lui fournissant des exemples qu'il estime probants après les avoir préalablement étiquetés des résultats attendus. L'algorithme apprend alors de chaque exemple en ajustant ses paramètres de façon à diminuer l'écart entre les résultats obtenus et les résultats attendus. La marge d'erreur se réduit ainsi au fil des entraînements, avec pour but, d'être capable de généraliser son apprentissage à de nouveaux cas. Pour la deuxième catégorie, l'apprentissage par la machine se fait de façon totalement autonome. Des données sont alors communiquées à la machine sans lui fournir les exemples de résultats attendus en sortie. Concernant les applications, l'apprentissage non supervisé est principalement utilisé en matière de clustering, procédé destiné à regrouper un ensemble d'éléments hétérogènes sous forme de sous-groupes homogènes ou liés par des caractéristiques communes. En revanche, L'apprentissage supervisé est généralement effectué dans le contexte de la classification lorsque la variable de sortie est une catégorie, ou de la régression lorsque la variable de sortie est une valeur réelle.

L'estimation du SoH des batteries est considérée comme un problème de régression vu que la sortie du modèle est une valeur numérique. Les chercheurs emploient différents

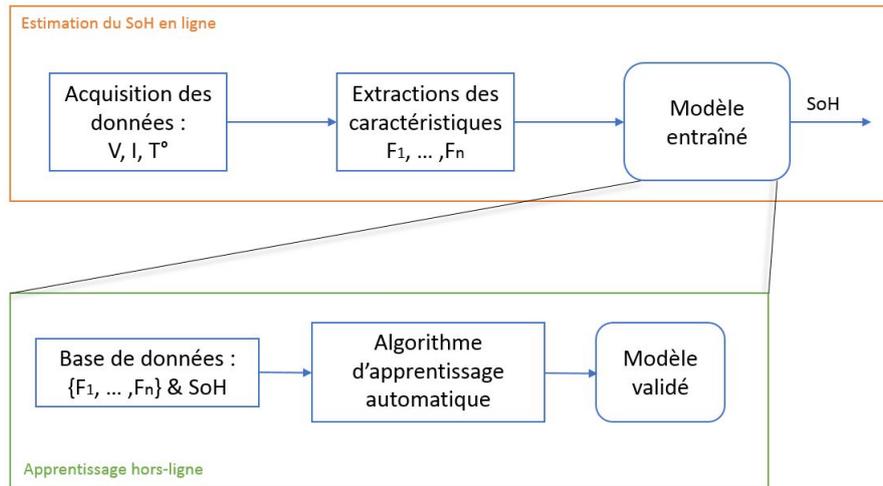


FIGURE 3.3 – Estimation du SoH par apprentissage automatique.

algorithmes de régression pour achever cette tâche, tels que les réseaux de neurones artificiels [178], la machine à vecteurs de support (SVM) [72] ou encore la régression vectorielle de support [173].

### 3.2.3 Comparaison des méthodes d'estimation

Nous avons souligné au premier chapitre l'importance de l'évaluation du niveau de dégradation d'une batterie Li-ion en usage réel sur un VE. Cela se traduit par l'obtention d'un indicateur fiable de l'état de santé de la batterie, qui doit être mis à jour en temps réel, sans interrompre l'opération du véhicule. Cependant, nous venons de voir dans ce chapitre qu'il n'existe pas à ce jour une méthode permettant de satisfaire tous ces critères à la fois. En effet, toutes les méthodologies mentionnées proposent de bons résultats, mais sous certaines conditions de test.

L'adaptation d'une solution dans le contexte du VE en usage réel requiert une méthode flexible, nécessitant peu de mesures à obtenir en temps réel. En plus, ce genre de missions n'offre pas une grande puissance de calcul puisque les BMS sont en grande majorité dotés des unités de microcontrôleurs limités en performance par rapport aux ordinateurs de calculs hors ligne, qui peuvent servir à faire tourner des simulations lourdes et chronophages. D'autre part, la méthode choisie doit fournir des résultats fiables et acceptable à partir de la simple mesure des signaux qu'offre le BMS, à savoir le courant, la tension et la température de surface des batteries Li-ion.

La réflexion sur le choix d'une méthode adéquate est menée selon plusieurs critères.

D'abord, la technique doit assurer un bon niveau de précision où la valeur estimée du SoH soit la plus proche possible de la valeur réelle. Puis, il faut veiller à réduire le nombre de paramètres mis en jeu dans l'approche développée. En particulier, ces paramètres ne doivent pas nécessiter une connaissance profonde des caractéristiques électrochimiques de la batterie, comme par exemple l'épaisseur des électrodes, le coefficient de diffusion, etc. Ensuite, la méthode doit être sobre en terme de puissance de calcul afin de pouvoir l'implémenter en embarqué.

La comparaison entre les différentes approches est résumée sur le Tableau 3.1. Les notes attribuées aux méthodes reflètent leurs performances dans une application implémentée en embarqué. Puis, la somme de ces notes est calculée pour aboutir au total indiqué sur la dernière colonne du tableau. La classification qui en découle correspond aux exigences d'un usage en ligne.

La méthode du circuit électrique arrive en tête du classement avec dix points. Cependant, ce modèle ne permet pas, à lui seul, de prédire la RUL. Pour cette raison, nous proposons de coupler le circuit équivalent avec le processus de Wiener. Cette nouvelle combinaison permet de réaliser deux objectifs à la fois. D'abord, la RUL peut être prédite grâce à l'estimation de l'évolution de la dégradation qu'offre le processus de Wiener. Ce dernier a été toujours employé d'une façon hors ligne, où ses paramètres sont mis à jour en se basant sur une information qui n'est pas obtenue en temps réel. Grâce à la solution proposée, l'information sur la dégradation est acquise à travers le circuit équivalent pour mettre à jour le processus de Wiener en temps réel. Ceci est le deuxième objectif réalisé. En somme, les deux modèles se complètent pour tirer le maximum de profits de leurs propriétés respectives.

Les méthodes d'apprentissage automatique arrivent en seconde place du classement avec neuf points. Cette piste sera explorée dans un deuxième temps.

Il convient de noter que l'approche des modèles empiriques n'est pas retenue même si elle marque le deuxième meilleur score en terme de prédiction de la RUL. En effet, cette approche n'est pas bien adapté à un usage en ligne vu que le modèle développé est souvent biaisé par son protocole expérimental.

Méthode	Précision	Requiert peu de données	En ligne	Sens physique	Prédiction de la RUL	Total
Mesures	5 +	5 +	3 -	2 +	3 -	6
Électrochimique	5 +	1 +	3 -	4 +	1 +	8
Empirique	3 +	2 +	1 -	1 +	3 +	8
Électrique	3 +	4 +	3 +	1 +	1 -	<b>10</b>
Apprentissage	5 +	2 -	3 +	1 -	4 +	<b>9</b>

TABLE 3.1 – Comparaison des méthodes d’estimation du SoH.

### 3.3 Première approche : méthode basée modèle

#### 3.3.1 Description de la stratégie d’estimation

L’objectif est de développer une méthode d’estimation du SoH sans interrompre le fonctionnement de la batterie, à partir des mesures du courant et de tension disponible sur un BMS. Cette méthode doit être sobre et peu gourmande en puissance de calcul vu les contraintes d’une application embarquée en ligne. En outre, la technique d’estimation à élaborer doit s’adapter aux changements des conditions d’opération de la batterie.

De la synthèse des méthodes existantes, il a été conclu que les solutions d’estimation du SoH basées sur un circuit électrique équivalent permettent de satisfaire aux exigences d’un usage en embarqué. Cependant, ces solutions à elles seules sont incapables de fournir une estimation de la durée de vie utile résiduelle de la batterie. Elles doivent être complétées par un modèle d’évolution de la dégradation.

Ainsi, la première solution adoptée consiste en la combinaison d’un modèle de comportement sous forme de circuit équivalent et un modèle d’évolution de la dégradation qui est le processus de Wiener. Dans cette configuration, le premier modèle fournit au deuxième l’information sur l’état actuel des paramètres internes de la batterie. Ce dernier délivre une projection future de l’évolution de l’état de la batterie.

Le processus de Wiener a été employé pour la modélisation de la dégradation et la prédiction de la RUL des batteries. Cependant, dans tous les travaux consultés, l’information sur la dégradation, qu’est la capacité, utilisée pour mettre à jour les paramètres du processus est obtenue hors ligne. En revanche, pour un déploiement réussi d’une telle

solution, il faut que la correction du chemin de dégradation soit réalisée à partir d'une information de dégradation obtenue en ligne.

Pour cette raison, nous avons proposé de combiner le processus de Wiener avec un circuit électrique équivalent. En effet, la capacité est estimée en ligne à partir de l'identification des paramètres du circuit moyennant une corrélation établie préalablement. Puis les paramètres du processus de Wiener sont mis à jour. Ainsi, le chemin de dégradation est corrigé en ligne. La Figure 3.4 illustre l'approche adoptée.

Les différents éléments de cette première solution sont détaillés dans les paragraphes suivants. D'abord, la modélisation de la dégradation par le processus de Wiener est explicitée. Ensuite, l'identification des paramètres du circuit équivalent est présentée. Enfin, les résultats de la combinaison des deux modèles sont discutés.

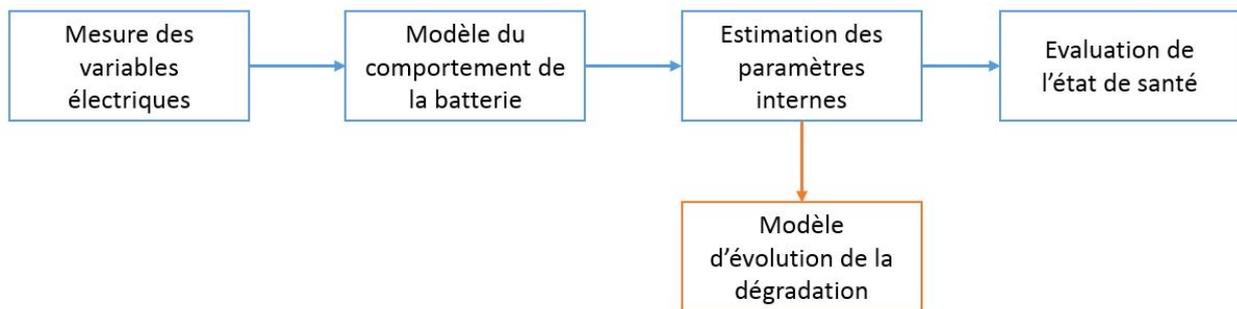


FIGURE 3.4 – Principe de la première approche.

### 3.3.2 Modèle d'évolution de la dégradation

Dans cette partie, le modèle décrivant le comportement de la dégradation est présenté. Plus précisément, au vu du caractère aléatoire inhérent, l'évolution de la dégradation est supposé décrite par un processus de Wiener. Ainsi, soit  $\{D(t), t \geq 0\}$  le processus stochastique décrivant la progression de la dégradation. Le processus de Wiener est alors construit selon l'équation 3.1.

$$D(t) = D_0 + \int_0^t \mu(\tau, \theta) d\tau + \sigma_B B(t) \quad (3.1)$$

où  $D_0$  est l'état initial de la dégradation,  $\mu$  est une fonction qui modélise la forme et la vitesse de la dégradation, elle est paramétrée par le vecteur  $\theta$ .  $\sigma_B$  est le coefficient de diffusion qui décrit l'amplitude de la dispersion et  $B(t)$  le mouvement Brownien responsable de l'aspect stochastique de la variable de dégradation  $D(t)$ .

Afin d'adapter le processus de Wiener à notre problématique de dégradation des batteries, deux hypothèses sont établies.

### Hypothèses

**(H1)** La dégradation est assumée évoluer selon une tendance de forme linéaire (à savoir  $\mu(t, \tau) = \lambda$ ) avec une condition initiale est nulle (c'est-à-dire,  $D_0 = 0$ ).

**(H2)** Le mouvement Brownien est similaire pour tout intervalle  $[D_i, D_{i+1}]$  avec  $i \in \llbracket 1, n \rrbracket$ .

La forme qui découle de ces hypothèses de travail est décrite dans l'équation 3.2.

$$D(t) = \lambda t + \sigma_B B \tag{3.2}$$

A l'état initial, on suppose que la batterie est neuve. Ceci veut dire qu'elle n'a subi ni des profils de sollicitation ni de longues périodes de stockage en calendaire. Par ailleurs, la vitesse de la détérioration est conditionnée par un coefficient de tendance noté  $\lambda$ .

La Figure 3.5 illustre le principe de modélisation de la dégradation par le processus de Wiener. Ce principe revient à utiliser les mesures de la dégradation réalisées dans le passé antérieur à l'instant  $t$ , c.-à-d.  $\{D(s), s < t\}$ , pour identifier les paramètres du modèle de Wiener, à savoir  $\lambda$  et  $\sigma_B$ . A l'arrivée d'une nouvelle information sur la dégradation à un instant  $i$ , les paramètres du modèle sont mis à jour et la suite du chemin de dégradation, c.-à-d.  $\{D(s), s > t\}$ , est extrapolée. Lorsque la dégradation  $D(t)$  atteint le seuil de défaillance  $w$ , la batterie est déclarée non opérationnel. Sa fin de vie est considérée comme étant l'instant où la dégradation franchit  $w$  pour la première fois. Ce seuil correspond à la chute de capacité à 80% de sa valeur initiale ou la multiplication de la valeur de la résistance par deux.

Il convient de noter que la méthode proposée permet d'évaluer le SoH sur la base de la perte de capacité ou bien l'augmentation de la résistance. Cependant, étant donné que la majorité des méthodes d'estimation du SoC se basent sur la connaissance de la capacité, la perte de cette dernière est privilégiée pour évaluer le SoH de la batterie dans ce travail. Ainsi, la dégradation  $D(t)$  est calculée selon l'équation 3.3, où  $C(t)$  désigne la capacité totale en décharge mesurée ou estimée à chaque inspection de l'état de dégradation de la

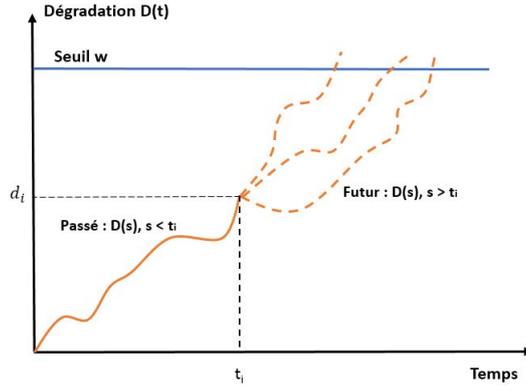


FIGURE 3.5 – Principe du processus de Wiener.

batterie, et  $C_0$  est la capacité totale en décharge initiale.

$$D(t) = 1 - \frac{C(t)}{C_0} \quad (3.3)$$

De cette façon,  $D(t)$  a une tendance croissante avec  $D_0=0$ .

Après avoir défini le modèle de dégradation, il convient maintenant d'introduire la représentation d'état du système étudié. L'objectif est de construire la structure sur laquelle se baseront les calculs de la mise à jour des paramètres du processus de Wiener. En effet, à bord d'un véhicule électrique, la batterie Li-ion subit un profil de sollicitation dynamique, engendrant des profondeurs de décharge variantes, le tout dans des températures qui ne sont pas constantes. Cela induit une variation de la vitesse de dégradation de la batterie. Par conséquent, le coefficient de tendance  $\lambda$  ne doit pas être fixé à une valeur constante durant toute la vie de la batterie.

A titre d'illustration, la Figure 3.6 montre que les deux systèmes sont au même niveau de dégradation. Si l'historique de la dégradation n'est pas considéré, on peut deviner par erreur que les deux systèmes vont arriver à leurs fins de vies au même moment. Or, le cas (a) semble bien atteindre le seuil de défaillance  $w$  avant le cas (b) compte tenu des chemins de détérioration parcourus. Ainsi, il s'avère important d'employer une version du processus de Wiener où l'historique entier du chemin de la dégradation est pris en compte lors de la mis à jour des paramètres  $\lambda$  et  $\sigma_B$ .

Pour intégrer l'historique des observations, une procédure d'actualisation du coefficient  $\lambda$  est envisagée par un modèle de marche aléatoire dans le temps  $\lambda_i = \lambda_{i-1} + \eta_{i-1}$  où  $\eta_i \sim N(0, Q_i)$ . Ainsi, le coefficient de tendance  $\lambda$  évolue comme étant une variable aléatoire qui dépend de l'historique de la dégradation, avec une distribution conditionnée par  $\lambda_{i-1}$ .

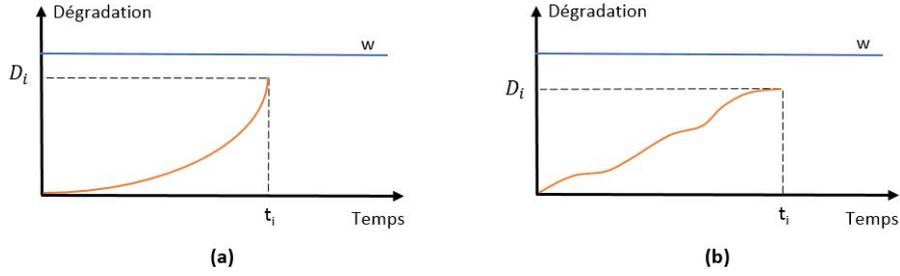


FIGURE 3.6 – Deux chemins de dégradation.

Un modèle d'espace d'état est construit selon l'équation 3.4 où le processus de Wiener est employé comme équation de mesure. En outre, la marche aléatoire du coefficient de tendance est considérée comme équation d'état.

$$\begin{cases} \lambda_i = \lambda_{i-1} + \eta_{i-1} \\ D_i = D_{i-1} + \lambda_{i-1} (t_i - t_{i-1}) + \sigma_{B_i} B \\ \eta_i \sim N(0, Q_i) \text{ avec } i \in \llbracket 1, n \rrbracket \end{cases} \quad (3.4)$$

où  $t_0 = 0$  et  $D_0 = 0$ . Comme l'équation d'état doit refléter la variation du coefficient de tendance sur un court intervalle d'échantillonnage, on estime que  $\lambda_i$  se situera autour de  $\lambda_{i-1}$ , ajusté par le terme de bruit  $\eta_{i-1}$ . Les coefficients de tendance  $\lambda_n$  et de diffusion  $\sigma_{B_n}$  sont estimés à partir des évaluations de la dégradation effectuées jusqu'à l'instant  $t_n$ . Ces informations sont regroupées dans l'ensemble  $D_{0:n} = \{D_0, D_1, \dots, D_i, \dots, D_n\}$ . Ainsi, cette approche permet d'établir le lien entre l'historique de la dégradation et les paramètres du modèle, selon le schéma de la Figure 3.7.

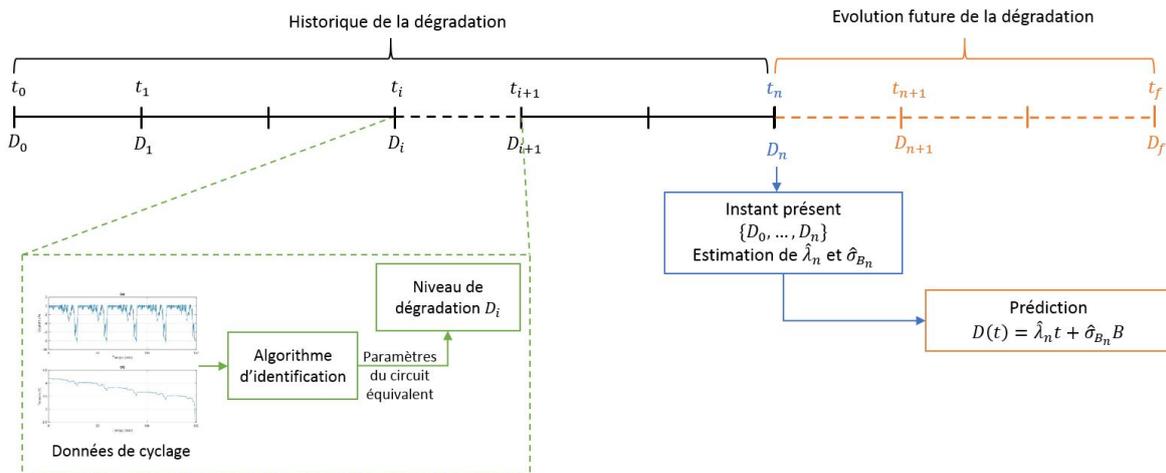


FIGURE 3.7 – Mise à jour des paramètres du modèle global.

Dans l'équation 3.4, le coefficient de tendance  $\lambda_n$  suit une distribution qui peut être estimée par un filtre récursif dès qu'une nouvelle information  $D_n$  est disponible. A l'issue de cette opération, le coefficient  $\sigma_{B_n}$  est mis à jour en employant les résultats de l'estimation de  $\lambda_n$ .

Finalement, l'actualisation des paramètres du modèle de la dégradation est exécutée selon l'algorithme 1.

La description détaillée des algorithmes 3, 4 et 5 est fournie en Annexe 3.

---

**Algorithme 1** Estimation de la dégradation

---

1. Lire  $(n, \lambda_0, P_0, \sigma_{B_0}, Q_0)$
  2.  $\lambda \leftarrow \lambda_0, P \leftarrow P_0$
  3. **Pour**  $i = 2$  **jusqu'à**  $n$  **Faire**
  4.  $(\lambda, P) \leftarrow \text{Estimer\_K}(\lambda, P)$  ▷ voir algorithme 3 - Annexe 3
  5.  $\text{Estimer\_L}(\lambda, P)$  ▷ voir algorithme 4 - Annexe 3
  6.  $\hat{\lambda}_i \leftarrow \lambda$
  7.  $\hat{\sigma}_{B_i} \leftarrow \text{Estimer\_S}(\hat{\lambda}_i, D(t_{i-1}), D(t_{i-2}))$  ▷ voir algorithme 5 - Annexe 3
  8.  $D(t_i) \leftarrow \hat{\lambda}_i(t_i - t_{i-1}) + \hat{\sigma}_{B_i} B$
  9. **Fin Pour**
- 

### 3.3.3 Identification des paramètres du circuit équivalent

Le circuit électrique équivalent de la batterie est composé d'une source de tension  $V_{OC}$ , une résistance en série  $R_0$  et une branche RC constituée d'une résistance  $R_P$  et une capacitance  $C_P$  mises en parallèle. Le circuit est illustré sur la Figure 1.17 du premier chapitre. Il permet de reproduire le comportement de la tension terminale d'une batterie. Ce dernier est divisé en deux parties selon la vitesse des processus sous-jacents comme illustré sur la Figure 3.8.

Ce circuit offre un bon compromis entre la précision et le coût de calcul. En effet, les modèles d'ordre supérieur, constitués de plus de deux branches RC, se caractérisent

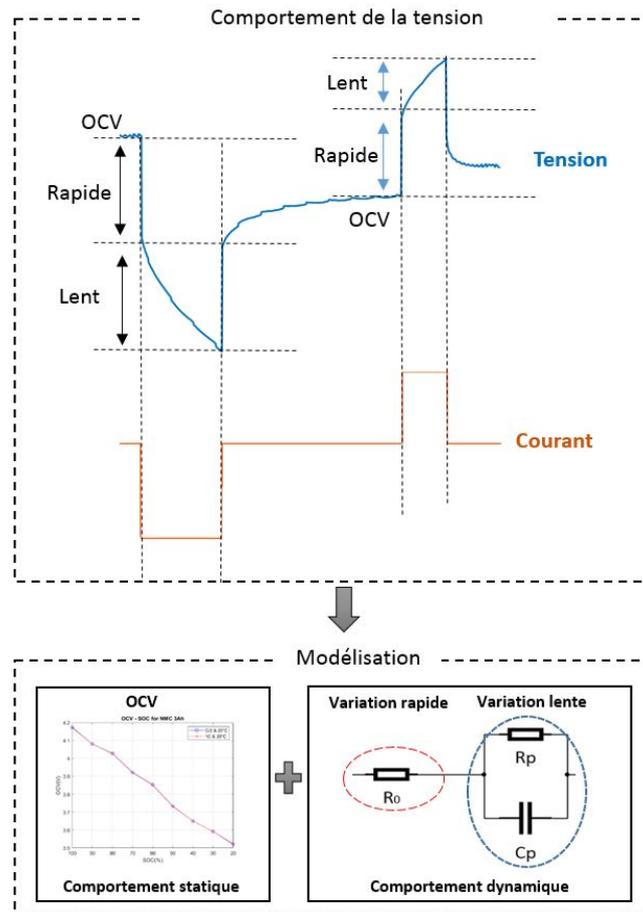


FIGURE 3.8 – Comportement de la tension d’une batterie Li-ion.

par une complexité significativement élevée et sont donc mal adaptés aux exigences des applications en ligne. Il à noter que le modèle de dans sa forme la plus simple assume deux hypothèses. Premièrement, la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  demeure constante à l’égard de l’état de charge. Deuxièmement, les paramètres  $R_0$ ,  $R_P$  et  $C_P$  ne varient ni durant les opérations de charge et de décharge, ni en fonction de la température de la batterie, ni en fonction de l’état de charge. Ces deux hypothèses doivent être rejetées parce qu’elles rendent le modèle inapproprié à la simulation des comportements dynamiques de la batterie. En effet, la précision du modèle se voit augmenter à des niveaux acceptables en incorporant la température, le SoC et l’opération de charge et de décharge dans les quatre paramètres du circuit équivalent. Par conséquent, l’étude et l’intégration des effets de la température et du SoC sur les paramètres du circuit équivalent feront l’objet des deux paragraphes suivants.

## A - Définition de cartographies

La corrélation entre la tension en circuit ouvert et l'état de charge a été étudiée à la *Section 2.4, Chapitre 2*. Cette corrélation est intégrée à la procédure de l'identification en ligne des paramètres du circuit équivalent.

L'identification hors-ligne des paramètres restants du circuit électrique équivalent à savoir  $R_0$ ,  $R_p$  et  $C_p$ , est conduite expérimentalement selon le test HPPC dont le protocole et les résultats sont présentés à la *Section 2.5, Chapitre 2*.

## B - Stratégie d'identification des paramètres en ligne

Le circuit électrique équivalent s'exprime sous forme d'équations différentielles ordinaires. La structure du modèle aboutit aux équations 3.5 et 3.6.

$$\dot{V}_p = \frac{-V_p}{R_p C_p} + \frac{I_b}{C_p} \quad (3.5)$$

$$V_b(t) = V_{oc}(t) - V_p(t) - R_0 I_b(t) \quad (3.6)$$

La fonction de transfert du système s'écrit sous la forme de l'équation 3.7.

$$\frac{(V_{oc} - V_b)(s)}{I_b(s)} = R_0 + \frac{R_p}{1 + sR_p C_p} \quad (3.7)$$

La transformation bilinéaire est employée pour la discrétisation de la fonction de transfert selon la formule 3.8.

$$s \rightarrow \frac{2}{T_s} \frac{1 - z^{-1}}{1 + z^{-1}} \quad (3.8)$$

où  $T_s$  est le temps d'échantillonnage. Le système est discrétisé afin d'implémenter l'algorithme d'identification sur un calculateur numérique.

Le développement du calcul aboutit à l'équation 3.9.

$$\begin{aligned} (V_{oc} - V_b)(z^{-1}) &= \frac{2R_p C_p - T_s}{2R_p C_p + T_s} z^{-1} (V_{oc} - V_b)(z^{-1}) \\ &+ \frac{1}{2R_p C_p + T_s} \left[ T_s (R_0 + R_p) (1 + z^{-1}) + 2R_0 R_p C_p (1 - z^{-1}) \right] I(z^{-1}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

La forme récurrente du système est établie selon l'équation 3.10.

$$y_k = \theta_k^T \phi_k \quad (3.10)$$

où :

$$y_k = (V_{oc} - V_b)_k \quad (3.11)$$

$$\phi_k = [(V_{oc} - V_b)_{k-1} \quad I_k \quad I_{k-1}] \quad (3.12)$$

et :

$$\theta_k = [\theta_1 \quad \theta_2 \quad \theta_3] \quad (3.13)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \frac{2R_p C_p - T_s}{2R_p C_p + T_s} \\ \theta_2 = \frac{(R_0 + R_p)T_s + 2R_0 R_p C_p}{2R_p C_p + T_s} \\ \theta_3 = \frac{(R_0 + R_p)T_s - 2R_0 R_p C_p}{2R_p C_p + T_s} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

L'algorithme des moindres carrés récursifs avec un facteur d'oubli est employé pour calculer le vecteur de paramètres :  $\theta = (\theta_1 \quad \theta_2 \quad \theta_3)$ . L'algorithme s'exécute après chaque nouvelle acquisition des trois grandeurs :  $V_b$ ,  $I_b$  et  $V_{oc}$ . Les deux premières sont mesurées, tandis que  $V_{oc}$  est calculée à partir du SoC selon la corrélation élaboré au chapitre précédent. Le SoC est calculé par la méthode de comptage coulombique. La démarche d'identification est schématisée sur la Figure 3.9. Enfin, les paramètres du circuit électrique équivalent sont obtenus selon l'équation 3.15.

$$\left\{ \begin{array}{l} R_0 = \frac{\theta_2 - \theta_3}{1 + \theta_1} \\ R_p = \frac{2(\theta_3 + \theta_1 \cdot \theta_2)}{1 - \theta_1^2} \\ C_p = \frac{T_s}{4} \frac{(1 + \theta_1)^2}{\theta_3 + \theta_1 \cdot \theta_2} \end{array} \right. \quad (3.15)$$

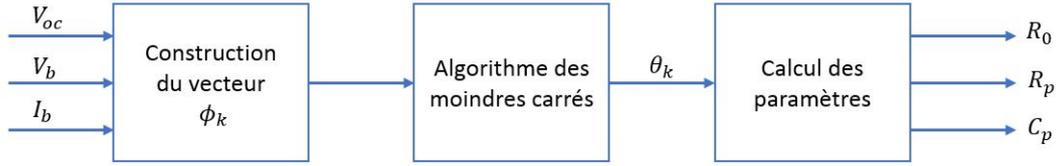


FIGURE 3.9 – Identification des paramètres.

### 3.3.4 Indicateur de santé accessible en ligne

L'objectif de cette section est d'élaborer un indicateur de santé IS la batterie. Cet indicateur servira comme étant l'information d'entrée du processus de Wiener, sur la base de laquelle les paramètres du processus seront mis à jour. Afin d'achever une implémentation en ligne du processus de Wiener, l'IS doit être extrait durant le fonctionnement de la batterie, sans interrompre son opération. Ainsi, il est construit à partir des paramètres du circuit électrique équivalent. Les paramètres sont identifiés en ligne à partir des mesures du courant et de la tension moyennant l'algorithme des moindres carrés avec un facteur d'oubli. La résistance de la batterie est la somme de la résistance ohmique  $R_0$  et la résistance de polarisation  $R_p$ . Une augmentation  $R_0$  et de  $R_p$  peut servir à quantifier la dégradation de la capacité de la batterie [132]. Dans une récente étude [115], une relation linéaire entre la chute de la capacité de la batterie et l'incrément de la résistance a été mise en lumière. Ainsi, l'indicateur de santé est calculé par l'équation 3.16.

$$\Delta R = \Delta R_0 + \Delta R_p \quad (3.16)$$

où :

$$\begin{cases} \Delta R_0 = R_0^i - R_0^0 \\ \Delta R_p = R_p^i - R_p^0 \end{cases} \quad (3.17)$$

avec  $R_0^i$  et  $R_p^i$  les valeurs identifiées de la résistance ohmique et la résistance de polarisation, à un cycle  $i$ , respectivement. Tandis que  $R_0^0$  et  $R_p^0$  sont les valeurs au cycle initial.

L'estimation des deux paramètres est décrite par l'algorithme 2

---

**Algorithme 2** Estimation de l'indicateur de santé

---

1. Lire (m)
  2. **Pour** k = 1 **jusqu'à** m **Faire**
  3.  $\phi_k \leftarrow [(V_{oc} - V_b)_{k-1} \quad I_k \quad I_{k-1}]$
  4.  $K_k \leftarrow P_{k-1} \phi_k [\mu + \phi_k P_{k-1} \phi_k^T]$
  5.  $P_k \leftarrow \frac{1}{\mu} (I - K_k \phi_k) P_{k-1}$
  6.  $\theta_k \leftarrow \theta_{k-1} + K_k (y_k - \theta_k^T \phi_k)$
  7. **Fin Pour**
  8.  $R_0 \leftarrow \frac{\theta_2 - \theta_3}{1 + \theta_1}$  ;  $R_p \leftarrow \frac{2(\theta_3 + \theta_1 \theta_2)}{1 - \theta_1^2}$
  9.  $\Delta R \leftarrow \Delta R_0 + \Delta R_p$  ▷ équations 3.16 et 3.17
- 

### 3.3.5 Résultats de simulation et discussion

#### A - Paramètres de la simulation

Les paramètres de la simulation sont résumés sur le Tableau 3.2.

Paramètre	Signification	Valeur Numérique
<b>n</b>	nombre des données disponibles de la dégradation	145 cycles
<b>m</b>	fenêtre des mesures enregistrées pour l'identification	80 min

TABLE 3.2 – Paramètres de la simulation.

## B - Identification en ligne

Afin de tester la robustesse de cette méthode d'identification des paramètres du circuit électrique équivalent, le profil de sollicitation dynamique du courant issu du standard WLTC est appliqué (voir la *Section 2.6 du Chapitre 2*). Les valeurs mesurées de  $R_0$  et  $R_P$  sont données au Tableau 3.3.

Résistance	Valeur réelle
$R_0$	0.0112
$R_P$	0.01

TABLE 3.3 –  $R_0$  et  $R_P$  mesurées

Les différents blocs d'identification sont implémentés sur Matlab Simulink. Les résultats de l'identification de  $R_0$  et  $R_P$  sont montrés sur la Figure 3.10 et la Figure 3.11, respectivement. La méthode d'identification fournit des résultats satisfaisants. En effet, les valeurs estimées sont proches de celles mesurées. Hormis les dépassements du départ, l'estimation converge vers la valeur réelle et demeure stable sur toute la plage du fonctionnement de la batterie.

La Figure 3.12 donne l'évolution de  $R$  la résistante globale équivalente du modèle électrique sur toute la période d'analyse, c'est-à-dire les 170 cycles considérés. Une augmentation importante est constatée sur les 20 premiers cycles (aussi entre 65 et 75). Pour le reste, la tendance de croissance est plutôt linéaire et moins accentuée.

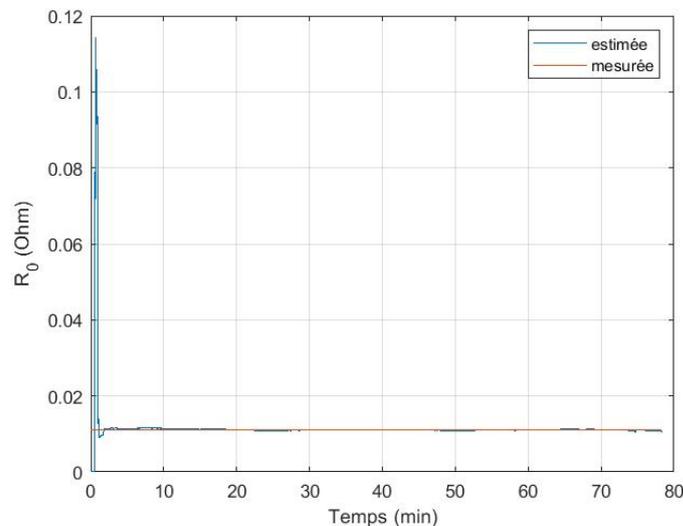


FIGURE 3.10 – Estimation de  $R_0$

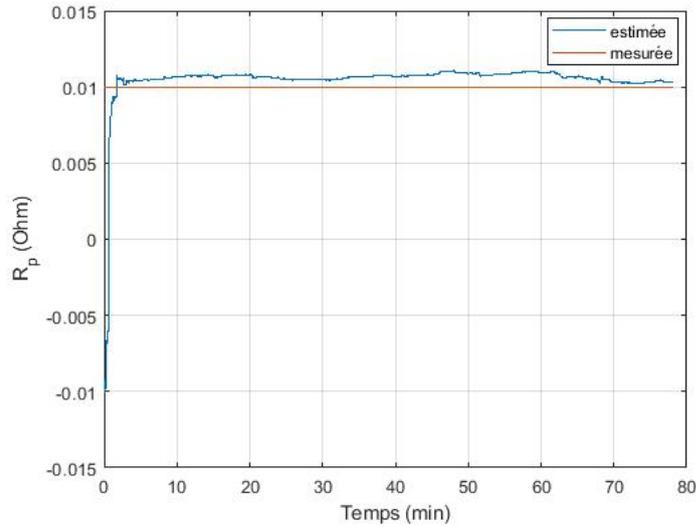


FIGURE 3.11 – Estimation de  $R_p$

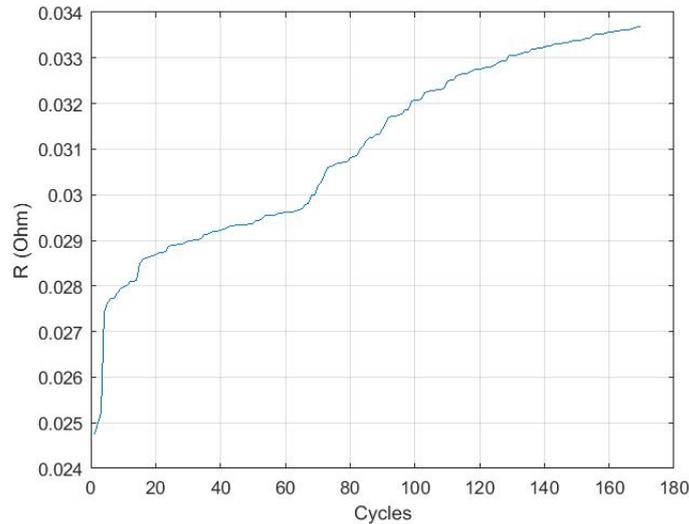


FIGURE 3.12 – Évolution de la résistance totale

### C - Estimation de la dégradation

Il convient de rappeler que les paramètres du modèle équivalent sont identifiés à partir des mesures de la tension, du courant et de la température. Puis, l'indicateur de santé est calculé à partir des valeurs de  $R_0$  et  $R_p$ . Ensuite le niveau de dégradation est évalué à travers la corrélation de l'IS et la capacité.

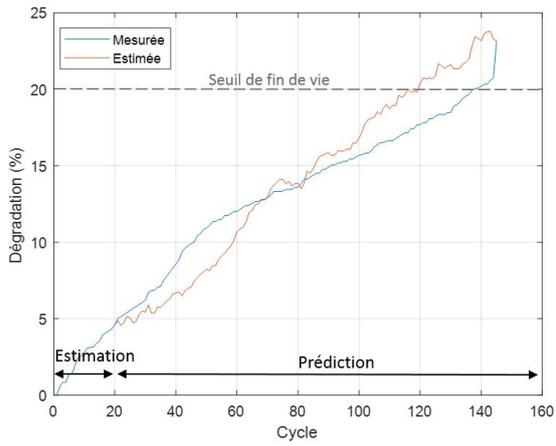
Dès l'arrivée d'une nouvelle information sur la dégradation  $D(n)$ , l'estimation des paramètres du processus de Wiener est réalisée. D'abord, la mise à jour du coefficient de tendance  $\lambda$  est achevée moyennant l'estimation de  $\hat{\lambda}_n$  par le filtre de Kalman et un lisseur. Puis, le coefficient de diffusion  $\sigma_{B_n}$  est déterminé par une formule analytique. Finalement,

le modèle  $D(t) = \hat{\lambda}_n t + \sigma_{B_n} B$  est recalculé et par conséquent le chemin futur de la dégradation est corrigé. En suivant ce schéma, le processus de Wiener est adapté à une application en ligne en se basant sur une information préalablement déterminée par le modèle électrique équivalent.

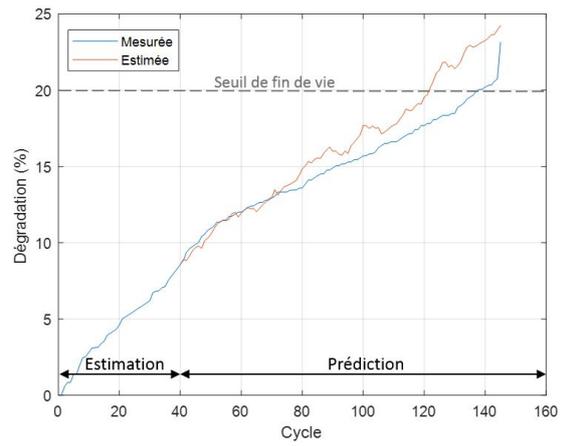
**C.1 - Premier jeu de données** Dans un premier temps, les données de vieillissement accéléré des batteries disponibles en accès libre sont employées. Il s'agit d'une base de données préparée par le centre de recherche Ames rattaché à la NASA. La technologie de batterie testée est la  $LiCO_2$ . Durant cette campagne, les batteries subissaient une succession des opérations de charge et de décharge complètes à courant constant. Le protocole expérimental est conduit jusqu'au seuil de fin de vie des batteries. Ainsi, ce dépôt de données est assez complet et réaliste pour permettre la validation de la méthode d'estimation de la dégradation développée.

Les données de dégradation de la batterie sont divisées en six parties. En effet, au bout de chaque vingt cycles, l'estimation du niveau de détérioration est réalisée, puis les paramètres du modèle de Wiener sont mis à jour. Ensuite, la prédiction de l'évolution future du chemin de dégradation est achevée.

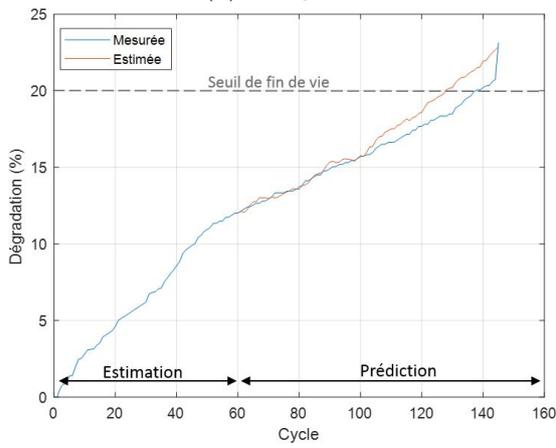
Les résultats sont montrés sur la Figure 3.13. Il est constaté que la précision de la prédiction est proportionnelle à la quantité des données disponible pour l'estimation des paramètres du modèle de dégradation. La courbe estimée s'approche de celle mesurée au fur et à mesure que le modèle dispose de plus d'information sur le passé de la dégradation. Cependant, nous pouvons remarquer que la méthode est capable de fournir des bons résultats de prédiction de la suite de la dégradation avant que la moitié des cycles ne soit écoulée. Ainsi, la fin de vie de la batterie est estimée avec précision dès le quatre-vingtième cycle. Ceci montre qu'une alerte précoce sur la défaillance du système de stockage peut être lancée en ligne grâce à la technique élaborée. Enfin, vers la fin de la dégradation, l'estimation atteint ses meilleurs niveaux de précision.



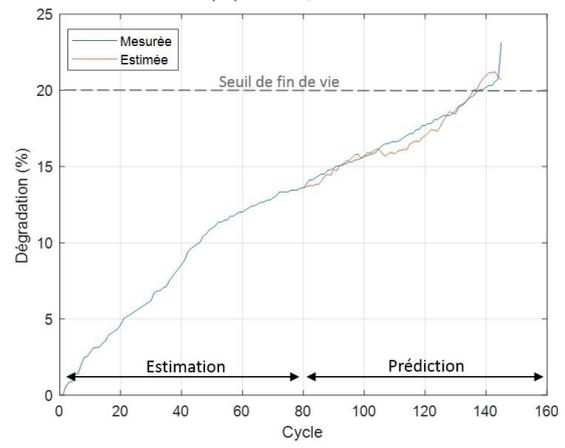
(a) 20 cycles



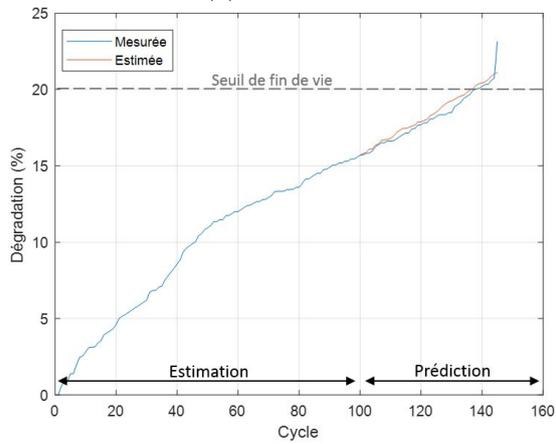
(b) 40 cycles



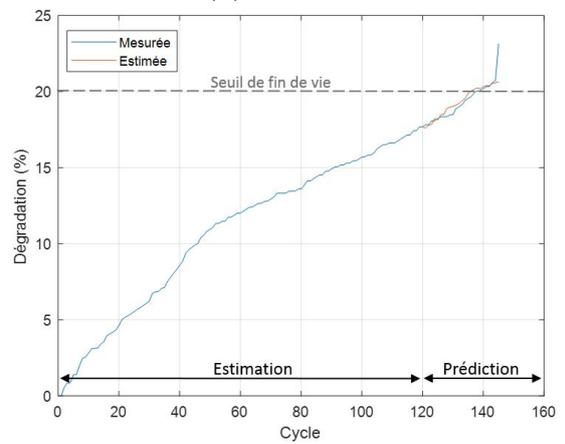
(c) 60 cycles



(d) 80 cycles



(e) 100 cycles



(f) 120 cycles

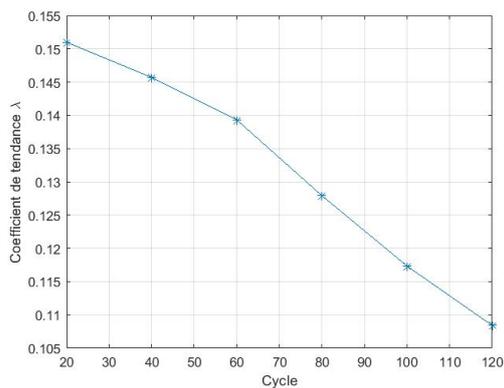
FIGURE 3.13 – Estimation de la dégradation

Les résultats de l'estimation de la durée de vie résiduelle RUL est donnée sur le Tableau 3.4. Il est constaté que l'erreur d'estimation de la fin de vie est inversement proportionnelle à la quantité de données disponible pour l'actualisation des paramètres du modèle.

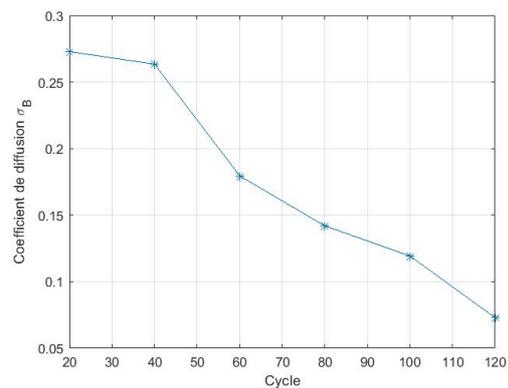
Cycle d'estimation	RUL (cycles)		Erreur (cycles)
	Réelle	Estimée	
20	120	96	24
40	100	82	18
60	80	68	12
80	60	56	4
100	40	37	3
120	20	20	0

TABLE 3.4 – Estimation de la RUL.

La Figure 3.14 montre l'évolution des paramètres du modèle de Wiener en fonction des cycles. Les deux coefficients, de tendance et de diffusion, évoluent de manière décroissante tout au long de la vie de la batterie. Cette tendance s'explique pour le premier coefficient  $\lambda$  par la diminution de la pente de dégradation durant le vieillissement de la batterie. Par ailleurs, la chute du coefficient de diffusion  $\sigma$  trouve sa raison dans la diminution de la dispersion de la dégradation.



(a) Coefficient de tendance  $\lambda$



(b) Coefficient de diffusion  $\sigma$

FIGURE 3.14 – Évolution des paramètres du modèle de Wiener

**C.2 - Deuxième jeu de données** Dans un deuxième temps, les données de dégradation préparées dans le cadre de cette thèse sont employées pour tester la méthode développée. Il s'agit des données issues de la campagne de vieillissement accéléré présenté à la *Section 2.6 du Chapitre 2*. Ainsi, les premiers résultats sont montrés sur la Figure 3.16. L'estimation des paramètres du modèle est réalisée en se basant sur les données des six premières semaines de vieillissement. Les deux premières batteries A et B subissent une profondeur de décharge de 100%. Tandis que les batteries C et D sont soumises à une profondeur de 40%. Il est remarqué que même à un stade précoce de la dégradation, la méthode de prédiction parvient à suivre la tendance de détérioration et en particulier les phases de régénération de la capacité.

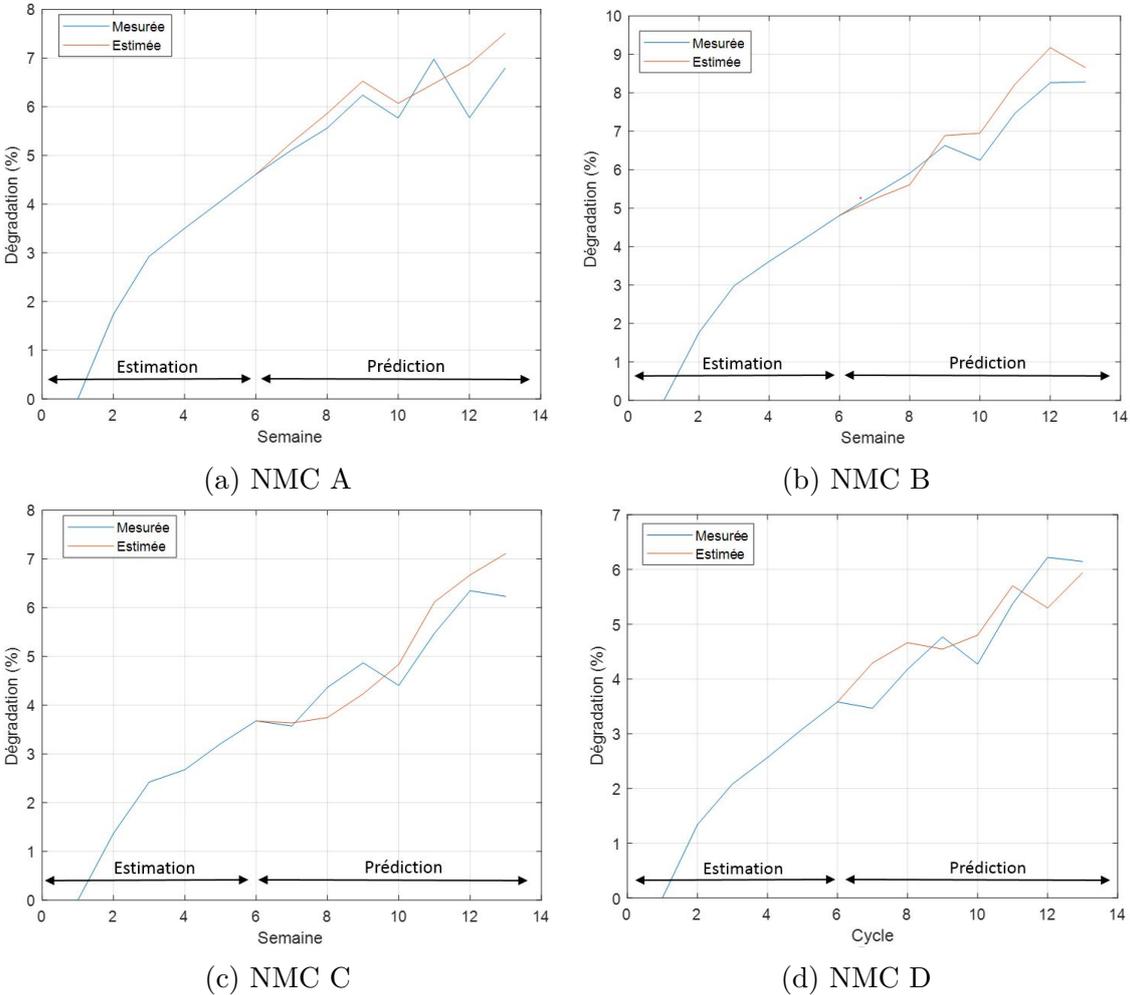


FIGURE 3.15 – Estimation de la dégradation

Ensuite, les données des dix premières semaines sont employées pour estimer les paramètres du modèle. La prédiction de la suite de la détérioration est conduite pour les trois dernières semaines. Pour la batterie NMC A, une phase de régénération importante de la

capacité est observée entre les semaines onze et douze. Le modèle parvient à fournir une bonne estimation et ne pas s'éloigner du chemin de la dégradation. Les trois autres batteries présentent une tendance similaire mais plus accentuée pour la NMC B en raison de son importante profondeur de décharge. Là aussi, le modèle parvient à suivre l'évolution de la dégradation même à ce stade précoce de la vie des batteries.

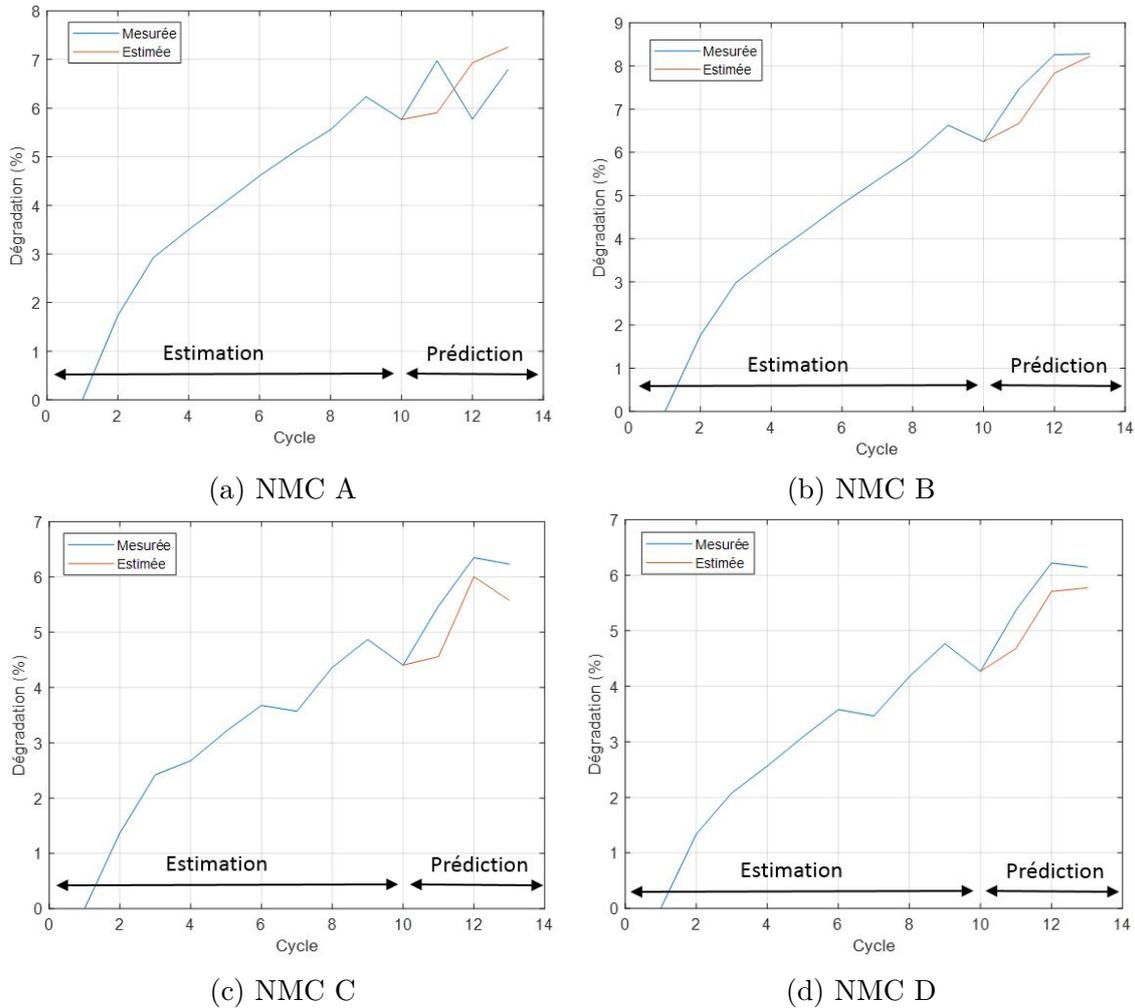


FIGURE 3.16 – Estimation de la dégradation

Le résultat du calcul de l'erreur moyenne de prédiction pour les quatre batteries est donné sur le Tableau 3.5.

Semaines d'estimation	Batterie			
	A	B	C	D
Six	9.76%	9.49%	8.27%	8.55%
Dix	6.94%	6.83%	6.18%	6.37%

TABLE 3.5 – Erreur moyenne de prédiction

## 3.4 Deuxième approche : apprentissage automatique

### 3.4.1 Description de la stratégie d'estimation

La solution développée à la section précédente fournit des bons résultats, mais ne détecte pas les phases de régénération de la capacité. L'objectif ici est d'élaborer une technique d'estimation du SoH et prédiction du RUL capable de suivre ces régénérations. Ainsi, la méthode d'apprentissage automatique est adoptée. Cette approche est classée en seconde place en terme d'adéquation avec les contraintes de notre application comme indiqué sur le Tableau 3.1.

Afin de fournir aux algorithmes d'apprentissage le maximum d'information possible, dix-sept caractéristiques sont extraites des signaux mesurés, à savoir le courant, la tension et la température. Ce nombre n'a pas encore été reporté dans la littérature.

Concernant les algorithmes d'apprentissage, deux techniques sont retenues à savoir la régression linéaire LR et la régression à vecteurs de support SVR. Leurs performances sont améliorées dans ce travail en les combinant avec une nouvelle méthode d'analyse de corrélation qui est "le meilleur sous ensemble". Cette technique consiste à construire le modèle de prédiction à travers la sélection de l'information la plus pertinente contenue dans les caractéristiques.

Les modèles sont entraînés avec les données de deux batteries. Puis, la méthode est testée en ligne en utilisant les données d'une troisième batterie vieillie dans des conditions différentes des deux premières. De cette façon, la généralisabilité de la technique d'estimation est validée. La Figure 3.17 illustre l'approche adoptée.

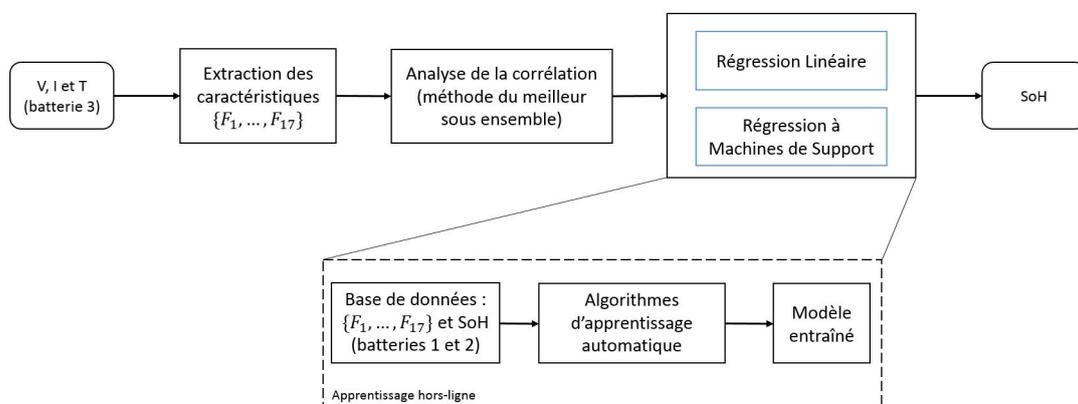


FIGURE 3.17 – Méthode d'apprentissage automatique.

### 3.4.2 Présentation des données

Les données employées sont issues d'une base de données ouverte. Nous rappelons qu'il s'agit des batteries cylindriques 18650 avec une cathode en  $LiCO_2$  dont la capacité nominale est 2.2 Ah et la tension nominale équivaut 3.7 V. Durant cette campagne, les batteries sont chargées à un courant constant de 1.5 A jusqu'à une tension de 4.2 V puis cette tension est maintenue jusqu'à ce que le courant de charge chute à 20 mA. La décharge est conduite à un courant constant de 2 A. Les batteries désignées par B0005 et B0006 sont déchargées jusqu'à 2.7V et 2.5V, respectivement. Suite au traitement des données, les résultats de cette campagne de vieillissement sont montrés sur la Figure 3.18.

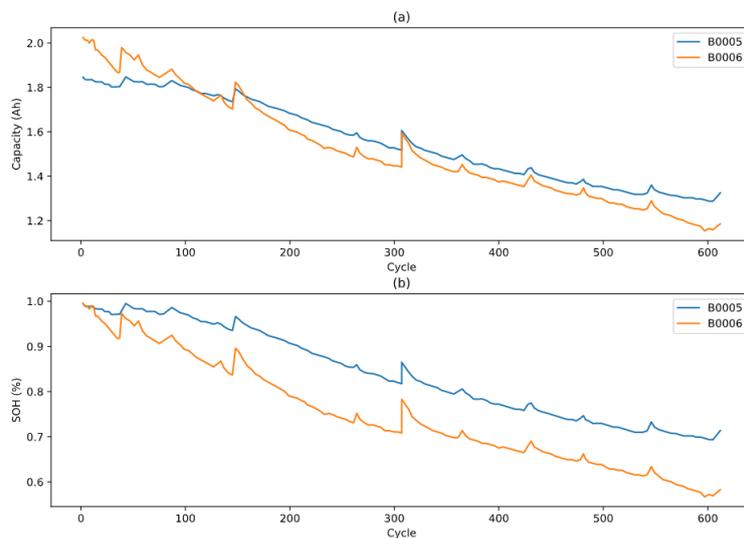


FIGURE 3.18 – Dégradation des batteries (a) capacité, (b) SoH

Les mesures disponibles sont celles de la tension, du courant et de la température. Leurs évolutions, durant l'opération de charge, tout au long du fonctionnement des batteries B0005 et B0006 sont montrées sur la Figure 3.19. Les caractéristiques sont extraites durant la charge de la batterie. En effet, l'opération de charge se déroule dans des conditions plus prévisibles que la décharge. En effet, la charge est effectuée selon le protocole CCCV. Tandis que la batterie est déchargée, durant la conduite d'un véhicule électrique, selon des profils dynamiques, qui ne sont pas répétitifs dans la réalité.

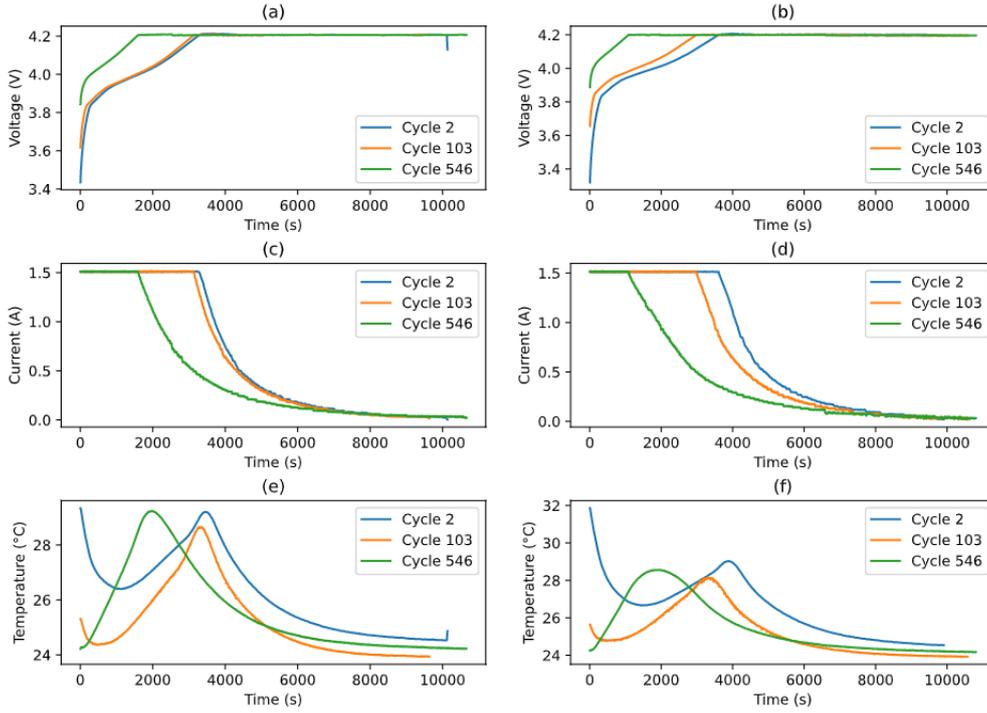


FIGURE 3.19 – V, I et T : B0005 (a), (c) et (e); B0006 (b), (d) et (f).

### 3.4.3 Extraction des caractéristiques

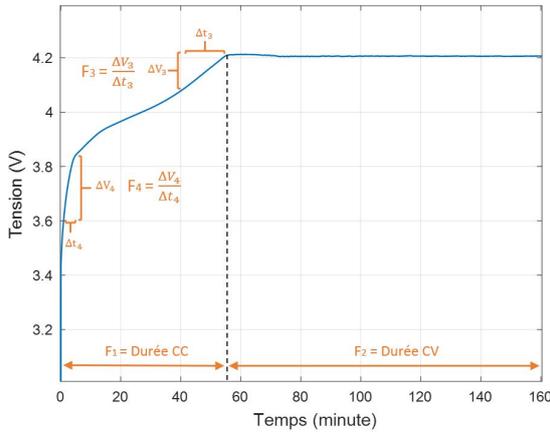
#### A - Définition des caractéristiques

La première étape de la phase d'apprentissage du modèle est la préparation des caractéristiques. Dans ce travail, dix-sept sont extraits des données. Ce grand nombre est motivé par la volonté de tirer le maximum possible d'information contenue dans les mesures. En effet, l'idée est de scruter les données et construire des sources d'informations fiables et répétitives qui permettront d'affiner l'estimation du SoH. Dans un premier temps, les features sont présentés. Puis leur pertinence est évaluée à travers l'analyse de corrélation. Enfin la meilleure combinaison des features est déterminée par la méthode du "meilleur sous ensemble".

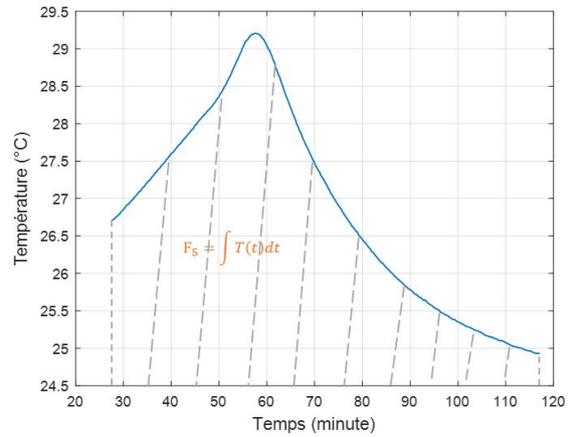
Le premier groupe des caractéristiques de F1 à F8 est illustré sur la Figure 3.20.

- F1 : la durée de la phase de charge à courant constant CC,
- F2 : la durée de la phase de charge à tension constante CV,
- F3 : la pente de la tension à la fin de la phase CC,
- F4 : la pente de la tension durant la phase CC,
- F5 : l'intégrale de la température  $\int_{t_i}^{t_f} T(\tau)d\tau$ ,
- F6 : la pente du courant à la fin de la phase CC,

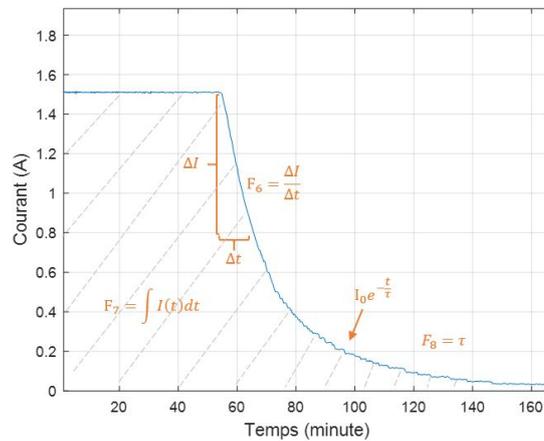
- F7 : la capacité totale en charge  $\int_{t_i}^{t_f} I(\tau)d\tau$ ,
- F8 : la constante de temps  $\tau$  de la chute du courant durant la phase CV.



(a) F1, F2, F3 et F4



(b) F5



(c) F6, F7 et F8

FIGURE 3.20 – Caractéristiques F1 à F8

Le deuxième groupe des caractéristiques de consiste en le calcul de l'énergie des signaux mesurés :

- F9 : la tension  $\int_{t_i}^{t_f} V^2(\tau)d\tau$ ,
- F10 : le courant  $\int_{t_i}^{t_f} I^2(\tau)d\tau$ ,
- F11 : la température  $\int_{t_i}^{t_f} T^2(\tau)d\tau$ .

Le dernier groupe des caractéristiques de F12 à F17 est illustré sur la Figure 3.21 :

- F12 : la tension moyenne sur l'intervalle [500 s, 1500 s],  $\frac{1}{n} \sum_{t=500s}^{t=1500s} (V_i - V_0)$ ,
- F13 : la capacité en charge durant la phase CC,
- F14 : la capacité en charge durant la phase CV,
- F15 : la durée entre  $V = 3.9V$  et  $V = 4.2V$ ,
- F16 : la tension après 500 s à partir de  $V = 3.9 V$ ,

— F17 : le courant après 1000 s à partir de  $I = 1.5V$ .

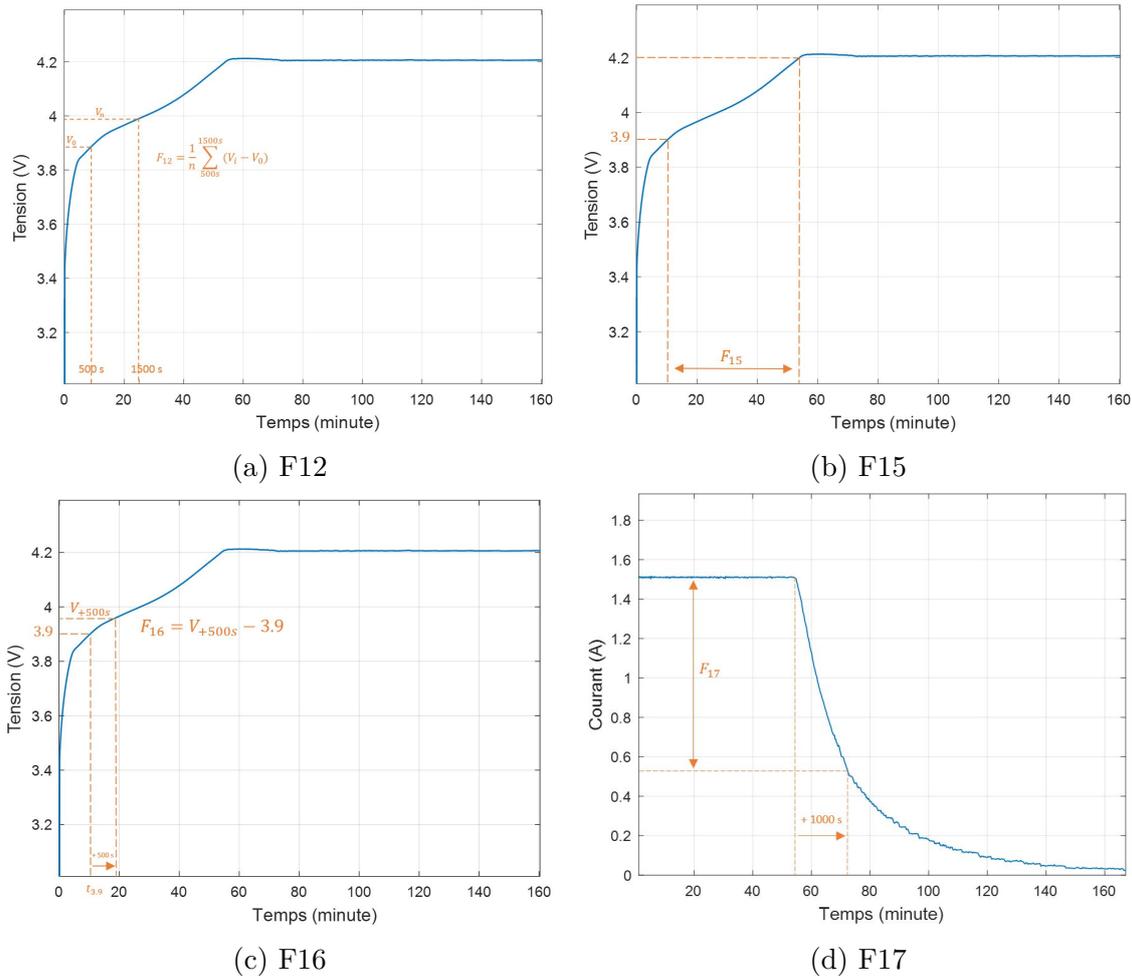


FIGURE 3.21 – Caractéristiques F12, F15, F16 et F17

## B - Évolution des caractéristiques

Les caractéristiques sont extraites tout au long de la vie des batteries. Le programme informatique qui réalise cette opération est développé sur en utilisant le langage "Python". Leur évolution en fonction des cycles est montrée sur les Figures 3.22, 3.23 et 3.24. Il est constaté la plupart des caractéristiques présentent une tendance de variation claire dans un sens croissant ou décroissant. Seules F5, F8 F9 et F11 se comporte d'une façon différente.

Afin d'évaluer la qualité des caractéristiques, une analyse de corrélation entre ces dernières et la capacité de la batterie est réalisée. De plus, la méthode du "meilleur sous ensemble", notée MSE, est employée pour sélectionner la combinaison des caractéristiques la plus pertinente pour chaque batterie. La matrice de corrélation ainsi que la méthode du "meilleur sous ensemble" sont explicitées en Annexe 4.

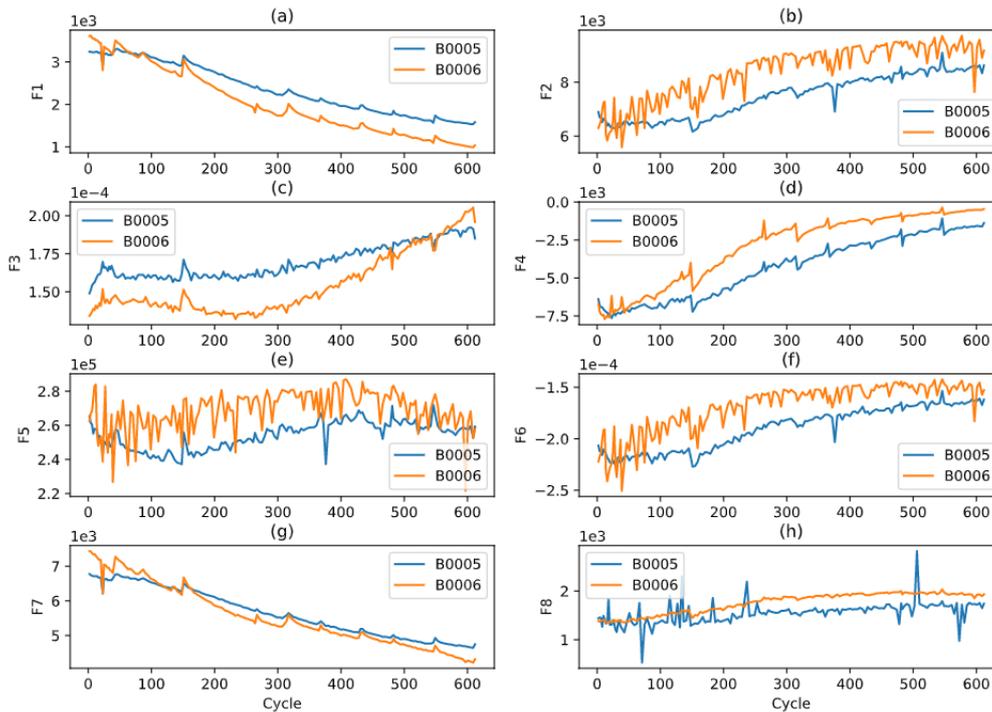


FIGURE 3.22 – Évolution des caractéristiques de F1 à F8

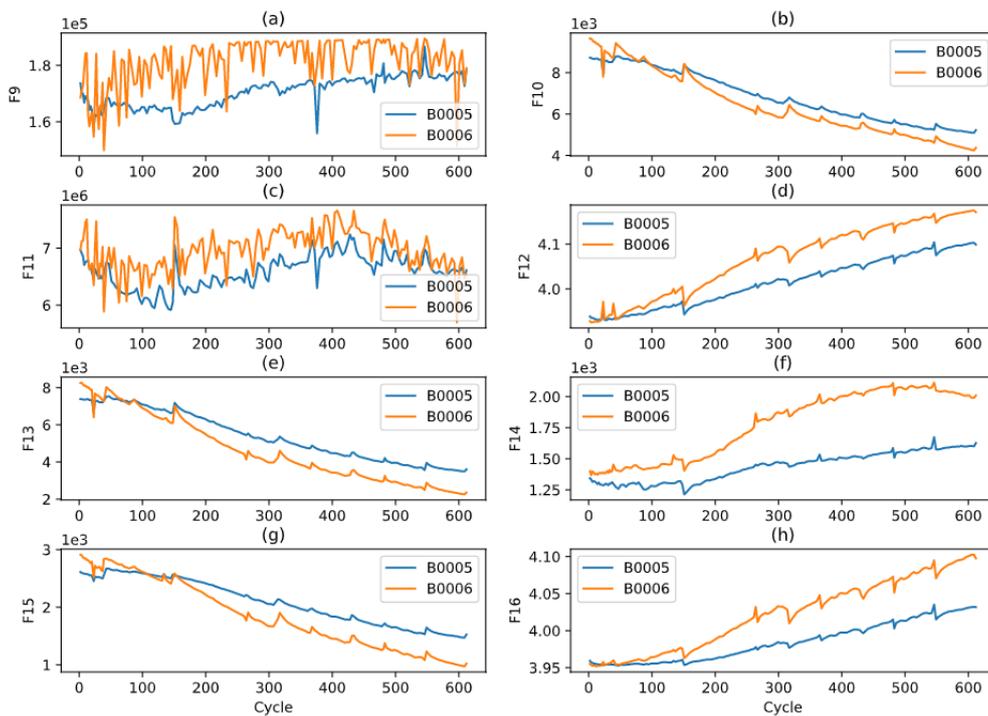


FIGURE 3.23 – Évolution des caractéristiques de F9 à F16

## B - Méthodologie

Les mesures de la tension, du courant et de la température effectuées durant la recharge de la batterie sont enregistrées. Puis, les dix-sept caractéristiques sont extraites à partir des

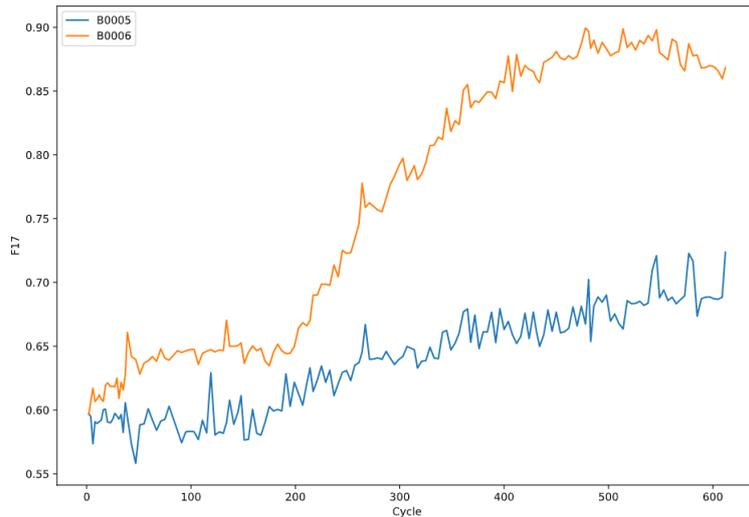


FIGURE 3.24 – Évolution de la caractéristique F17

données collectées. Ensuite, l'estimation de l'état de santé est réalisée tout en conduisant la comparaison des performances des deux algorithmes qui sont la régression linéaire et la régression par vecteurs de support. Enfin, la méthode du meilleur sous ensemble, qui est une technique d'optimisation des caractéristiques, est intégrée aux algorithmes afin d'améliorer la précision de l'estimation du SoH. L'approche élaborée est illustrée sur la Figure 3.25.

En suivant cette méthodologie, deux comparaisons sont traitées. La première concerne l'amélioration apportée par l'optimisation des caractéristiques. Ainsi, l'estimation du SoH réalisée en intégrant la MSE est mise en contraste avec celle achevée sans chercher le meilleur sous ensemble des caractéristiques. Par ailleurs, la seconde comparaison met en contraste des performances les deux algorithmes d'apprentissage.

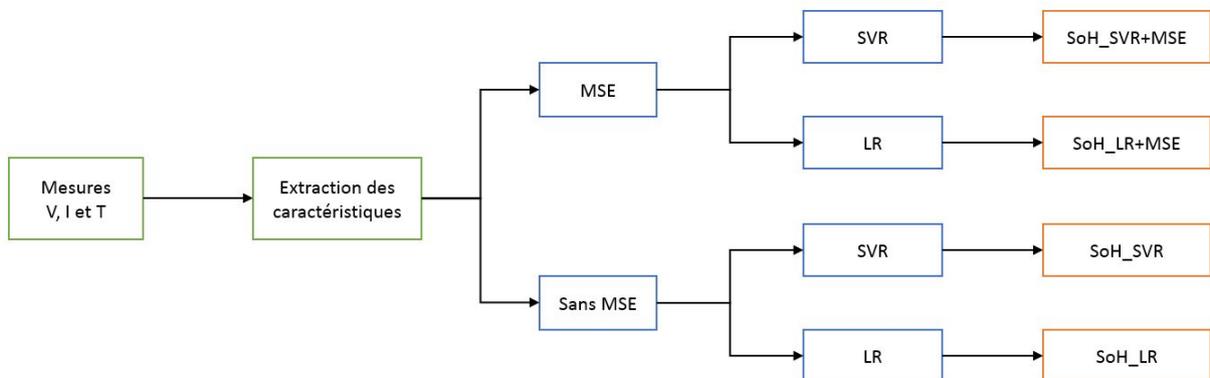


FIGURE 3.25 – Description de l'approche d'apprentissage automatique

### 3.4.4 Résultats

Les données de dégradation des batteries B0005 et B0006 sont utilisées entièrement pour l'apprentissage du modèle. Puis, ce dernier est employé pour estimer la dégradation d'une troisième batterie dont les conditions de vieillissement sont différentes. Cette procédure permet de valider la généralisabilité de la technique d'estimation.

Par ailleurs, les deux algorithmes d'apprentissage, à savoir la régression linéaire LR et la régression à vecteurs de support SVR, sont employés dans un premier temps sans la méthode du "meilleur sous ensemble". Les résultats sont montrés sur les Figures 3.26a et 3.26c. Ensuite, la dite méthode est intégrée aux algorithmes et les résultats sont illustrés sur les Figures 3.26b et 3.26d. Il est constaté que la performance des algorithmes s'améliore en intégrant la méthode du "meilleur sous ensemble". Le calcul de l'erreur moyenne de l'estimation résumé sur le Tableau 3.6 confirme ce constat. Enfin, cette technique d'estimation est capable de suivre les phases de régénération de la capacité.

<b>Algorithme</b>	<b>Sans MSE</b>	<b>Avec MSE</b>
<b>Régression linéaire</b>	4.31%	2.28%
<b>Régression à machines de support</b>	3.62%	2.07%

TABLE 3.6 – Erreur moyenne

## 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'estimation de l'état de santé des batteries est étudiée. D'abord, une synthèse des méthodes existantes a été conduite en vue de choisir la technique la plus adéquate à une application en embarqué. Ensuite, une première approche basée modèles a été élaborée. Elle propose une version "en ligne" du processus de Wiener. Ceci est réalisé par la combinaison d'un modèle de comportement sous forme de circuit équivalent et du modèle de dégradation. Cette nouvelle approche fournit de bons résultats mais demeure incapable de suivre les phases de régénération de la capacité. Ainsi, une deuxième ap-

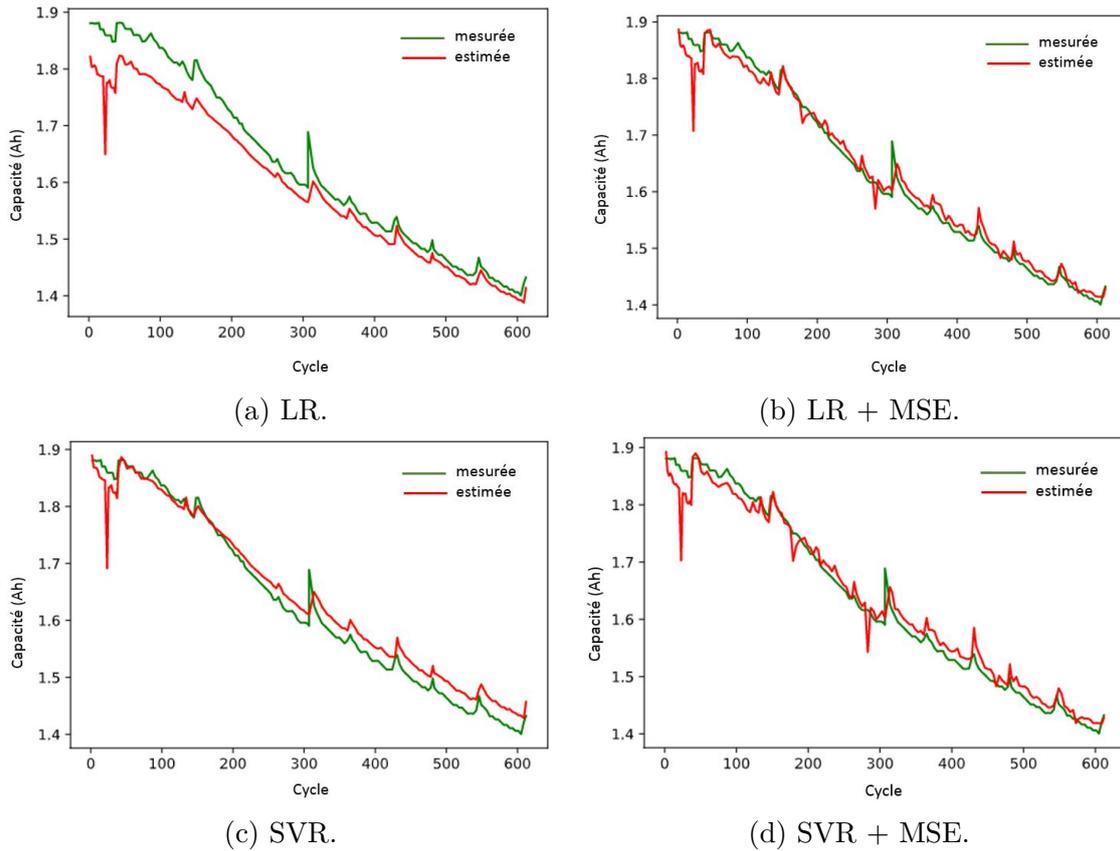


FIGURE 3.26 – Estimation de la dégradation

proche a été développée en se basant sur les techniques d'apprentissage automatique. A cet égard, un grand nombre de caractéristiques était proposé, extrait et analysé. Puis, une amélioration des algorithmes est effectuée en intégrant la méthode du "meilleur sous ensemble" qui permet de déterminer les caractéristiques les plus pertinents. La performance de la technique fut ainsi renforcée et les algorithmes permettent de mieux prédire la régénération de la capacité.

# Conclusions et Perspectives

## A - Synthèse des travaux

Les batteries Li-ion occupent une place importante dans le changement de paradigme énergétique qui est en train de s'opérer. D'une part, ces accumulateurs électrochimiques sont au coeur de la mobilité électrique considérée comme un vecteur de la dépollution de notre planète. D'autre part, elles sont de plus en plus utilisées dans les blocs de stockage d'énergie stationnaire pour accompagner le déploiement des unités de production d'électricité à ressource renouvelable. La production des batteries est en nette croissance depuis des années, motivée principalement par la demande du secteur automobile.

Cependant, malgré les différents avantages qu'elles présentent, ces batteries perdent progressivement en autonomie. Le phénomène physique responsable de cette détérioration est le vieillissement. Le temps ne constitue pas l'unique raison d'une telle détérioration, d'autres facteurs comme la température, la profondeur de décharge et le niveau de courant utilisé pour charger ou décharger la batterie vont aussi affecter ce phénomène. Durant l'irréversible processus de vieillissement, la batterie progressivement subit une augmentation de la résistance et une diminution de la capacité de stockage causées par la dégradation de ses composants, à savoir les électrodes et l'électrolyte. Ceci se traduit par une perte de la puissance et de l'autonomie du véhicule électriques. En plus, la durée de vie de la batterie est réduite et son état de santé constitue un enjeu important pour les applications embarquées. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. Les objectifs principaux sont l'étude expérimentale des batteries Li-ion et le développement de méthodes pour l'estimation de la dégradation.

La première partie des travaux a consisté en la réalisation des tests de caractérisations expérimentales des batteries. La contribution principale était l'investigation du comportement de la tension en circuit ouvert. En effet, ce paramètre est un élément clé des stratégies de simulation basées sur un circuit équivalent. Sa corrélation avec l'état

de charge permet d'estimer le niveau d'autonomie d'un véhicule électrique. Des auteurs avaient mentionné la criticité de la prise en considération de l'effet de la température sur la corrélation OCV-SOC mais aucune évaluation de cet impact sur la performance du modèle n'a été reportée. Ainsi, notre étude a porté sur deux volets. D'abord, une campagne expérimentale des tests d'OCV est conduite sur deux technologies de batteries à différentes températures. Ensuite, l'analyse des données et les simulations ont permis de quantifier et évaluer l'impact de la variation d'OCV sur les paramètres du modèle équivalent.

La deuxième partie des travaux était consacrée à l'estimation de la dégradation des batteries. Le contexte d'une application embarquée a orienté cette étude. A cet égard, une synthèse exhaustive des méthodes citées en littérature est élaborée suivie de la classification des techniques selon leur adéquation avec les contraintes d'un usage en ligne. Ensuite, une première approche basée modèles qui propose une nouvelle version "en ligne" du processus de Wiener est élaborée. Elle consiste en la combinaison d'un modèle de comportement sous forme de circuit équivalent et du modèle de dégradation. Les résultats d'estimation étaient satisfaisants, mais le problème de régénération de la capacité nous a motivé à explorer une autre piste. Ainsi, une deuxième approche a été développée en se basant sur les techniques d'apprentissage automatique. L'intégration d'une nouvelle méthode d'analyse de corrélation a permis d'améliorer la qualité de l'estimation. La performance de la technique est ainsi renforcée et les algorithmes sont capables de mieux prédire la régénération de la capacité.

## **B - Limitations et perspectives**

**B.1** Le modèle de dégradation employé dans la première approche consiste en le processus de Wiener linéaire. Il serait souhaitable de le remplacer par une version non linéaire. Cette modification pourrait améliorer l'estimation et mieux suivre les phases de régénération.

**B.2** A cause des fermetures répétitives du laboratoire dues à la crise sanitaire, le protocole du vieillissement accéléré était fréquemment arrêté. C'est pour cette raison que les techniques d'estimation de la dégradation ont été validées avec des données disponibles en source ouverte. L'inconvénient de ces données est que le protocole de vieillissement sous-

jaçant consiste en la répétition d'un motif de sollicitation en courant constant. Il serait préférable de valider les méthodes d'estimations avec les données préparées au laboratoire une fois le protocole aboutira à un niveau suffisant de dégradation.

**B.3** Les techniques d'estimation proposées dans cette thèse sont conçues pour satisfaire aux exigences d'une application en ligne. Il serait souhaitable de les implémenter sur des unités de prototypage afin de les tester en temps réel. De cette façon la robustesse des algorithmes sera mise à l'épreuve.

**B.4** Les solutions proposées sont développées à l'échelle d'une cellule unitaire. Il serait judicieux d'élargir leur application à l'échelle de module ou encore des blocs de batteries.

**B.5** Le comportement thermique de la batterie n'a pas été traité dans cette thèse. Il serait préférable de coupler les solutions proposées avec une modélisation thermique pour mieux prédire la dégradation.

# Bibliographie

- [1] Daniel A. LASHOF et Dilip R. AHUJA. “Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming”. In : *Nature* (avr. 1990).
- [2] D.P. ABRAHAM et al. “Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  electrodes”. en. In : *Electrochimica Acta* 51.3 (oct. 2005), p. 502-510.
- [3] Ahmed AFIF. “Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review”. en. In : *Journal of Energy Storage* (2019), p. 24.
- [4] Marco AGOSTINI, Sergio BRUTTI et Jusef HASSOUN. “High Voltage Li-Ion Battery Using Exfoliated Graphite/Graphene Nanosheets Anode”. In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.17 (mai 2016), p. 10850-10857.
- [5] Luis AGUILERA, Johan SCHEERS et Aleksandar MATIC. “Enhanced low-temperature ionic conductivity via different Li + solvated clusters in organic solvent/ionic liquid mixed electrolytes”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.36 (2016). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 25458-25464.
- [6] Mathew ANEKE et Meihong WANG. “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review”. en. In : *Applied Energy* 179 (oct. 2016), p. 350-377.
- [7] D. APOSTOLOU et G. XYDIS. “A literature review on hydrogen refuelling stations and infrastructure. Current status and future prospects”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 113 (oct. 2019), p. 109292.
- [8] Doron AURBACH et al. “Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 165.2 (mar. 2007), p. 491-499.

- [9] Edward BARBOUR et al. “Community energy storage : A smart choice for the smart grid?” en. In : *Applied Energy* 212 (fév. 2018), p. 489-497.
- [10] Philippe BERTRAND. “Etude d’interfaces électrode/électrolyte dans des batteries Li-ion par spectroscopie photoélectronique à différentes profondeurs”. In : *Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l’Adour, en cotutelle avec l’Université d’Uppsala* (2013).
- [11] Emmanuel BILLY et al. “Dissolution Mechanisms of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Positive Electrode Material from Lithium-Ion Batteries in Acid Solution”. In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2018), p. 12.
- [12] George E. BLOMGREN. “The Development and Future of Lithium Ion Batteries”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A5019-A5025.
- [13] Remi CASTAING. “Vieillessement d’accumulateurs aux ions lithium : influence des conditions d’utilisation et scénarios de dégradation.” fr. In : *Thèse de doctorat, Université de Nantes* (2014).
- [14] Anya CASTILLO et Dennice F. GAYME. “Grid-scale energy storage applications in renewable energy integration : A survey”. en. In : *Energy Conversion and Management* 87 (nov. 2014), p. 885-894.
- [15] Ephrem CHEMALI et al. “Long Short-Term Memory Networks for Accurate State-of-Charge Estimation of Li-ion Batteries”. In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 65.8 (août 2018). Conference Name : IEEE Transactions on Industrial Electronics, p. 6730-6739.
- [16] Songlin CHEN et al. “Internet of Things Based Smart Grids Supported by Intelligent Edge Computing”. In : *IEEE Access* 7 (2019). Conference Name : IEEE Access, p. 74089-74102.
- [17] Zhao Ping CHEN et Qiu Ting WANG. “The Application of UKF Algorithm for 18650-type Lithium Battery SOH Estimation”. In : *Applied Mechanics and Materials* 519-520 (fév. 2014), p. 1079-1084.
- [18] Zheng CHEN et al. “Online battery state of health estimation based on Genetic Algorithm for electric and hybrid vehicle applications”. In : *Journal of Power Sources* 240 (oct. 2013), p. 184-192.

- [19] Gennady CHERKASHININ et al. “The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte–cathode interface impacted by the electrochemical cycling : X-ray photoelectron spectroscopy investigation”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.35 (2012), p. 12321.
- [20] Satishkumar B. CHIKKANNANAVAR, Dawn M. BERNARDI et Lingyun LIU. “A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 248 (fév. 2014), p. 91-100.
- [21] Brendan CLEARY et al. “Assessing the Economic Benefits of Compressed Air Energy Storage for Mitigating Wind Curtailment”. In : *IEEE Transactions on Sustainable Energy* 6.3 (juil. 2015). Conference Name : IEEE Transactions on Sustainable Energy, p. 1021-1028.
- [22] Solenn COZIC. “Etude des propriétés électriques et structurales de verres de sulfures au lithium pour électrolytes de batteries tout-solide”. In : *Thèse de doctorat, Université de Rennes 1* (2016).
- [23] Yingzhi CUI et al. “State of health diagnosis model for lithium ion batteries based on real-time impedance and open circuit voltage parameters identification method”. In : *Energy* 144 (fév. 2018), p. 647-656.
- [24] C. DELACOURT et al. “Effect of Manganese Contamination on the Solid-Electrolyte-Interphase Properties in Li-Ion Batteries”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 160.8 (mai 2013). Publisher : IOP Publishing, A1099.
- [25] S. DEY, B. AYALEW et P. PISU. “Combined estimation of State-of-Charge and State-of-Health of Li-ion battery cells using SMO on electrochemical model”. In : *2014 13th International Workshop on Variable Structure Systems (VSS)*. ISSN : 2158-3986. Juin 2014, p. 1-6.
- [26] Radoslav S. DIMITROV. “The Paris Agreement on Climate Change : Behind Closed Doors”. In : *Global Environmental Politics* 16.3 (juil. 2016). Publisher : MIT Press, p. 1-11.
- [27] Boucar DIOUF et Ramchandra PODE. “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy”. en. In : *Renewable Energy* 76 (avr. 2015), p. 375-380.

- [28] Guangzhong DONG et al. “Data-Driven Battery Health Prognosis Using Adaptive Brownian Motion Model”. In : *IEEE Transactions on Industrial Informatics* 16.7 (juil. 2020), p. 4736-4746.
- [29] Marc DOYLE, Thomas F. FULLER et John NEWMAN. “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (juin 1993). Publisher : IOP Publishing, p. 1526.
- [30] Mohammad DREIDY, H. MOKHLIS et Saad MEKHILEF. “Inertia response and frequency control techniques for renewable energy sources : A review”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (mar. 2017), p. 144-155.
- [31] Van-Huan DUONG, Hany Ayad BASTAWROUS et Khay Wai SEE. “Accurate approach to the temperature effect on state of charge estimation in the LiFePO<sub>4</sub> battery under dynamic load operation”. In : *Applied Energy* 204 (oct. 2017), p. 560-571.
- [32] Van-Huan DUONG et al. “Online state of charge and model parameters estimation of the LiFePO<sub>4</sub> battery in electric vehicles using multiple adaptive forgetting factors recursive least-squares”. In : *Journal of Power Sources* 296 (nov. 2015), p. 215-224.
- [33] Nicolas DUPRÉ et al. “Aging of the LiFePO<sub>4</sub> positive electrode interface in electrolyte”. In : *Journal of Power Sources* 195.21 (nov. 2010), p. 7415-7425.
- [34] Ana C. DVORAK et al. “Possible impacts of sea level rise on disease transmission and potential adaptation strategies, a review”. en. In : *Journal of Environmental Management* 217 (juil. 2018), p. 951-968.
- [35] Madeleine ECKER et al. “Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>-based 18650 lithium-ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 248 (fév. 2014), p. 839-851.
- [36] Clément EDOUARD. “Vieillissement des batteries Li-ion de traction : des mécanismes vers le vieillissement accéléré”. In : *Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne* (2015).
- [37] Jiang FAN et Steven TAN. “Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 153.6 (avr. 2006). Publisher : IOP Publishing, A1081.

- [38] Alexander FARMANN et Dirk Uwe SAUER. “A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries”. en. In : *Journal of Power Sources* 347 (avr. 2017), p. 1-13.
- [39] Ioan FAZEY et al. “Ten essentials for action-oriented and second order energy transitions, transformations and climate change research”. en. In : *Energy Research & Social Science* 40 (juin 2018), p. 54-70.
- [40] Xuning FENG et al. “Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module”. en. In : *Journal of Power Sources* 275 (fév. 2015), p. 261-273.
- [41] M.M. FOUAD, Lamia A. SHIHATA et ElSayed I. MORGAN. “An integrated review of factors influencing the performance of photovoltaic panels”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (déc. 2017), p. 1499-1511.
- [42] Thomas L. FRÖLICHER, Erich M. FISCHER et Nicolas GRUBER. “Marine heatwaves under global warming”. In : *Nature* 560.7718 (août 2018). Number : 7718 Publisher : Nature Publishing Group, p. 360-364.
- [43] Thomas F. FULLER, Marc DOYLE et John NEWMAN. “Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (jan. 1994), p. 1-10.
- [44] Matteo GALEOTTI et al. “Performance analysis and SOH (state of health) evaluation of lithium polymer batteries through electrochemical impedance spectroscopy”. In : *Energy* 89 (sept. 2015), p. 678-686.
- [45] Chao GAO et al. “Lithium-ions diffusion kinetic in LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanoparticles synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition for lithium-ion batteries”. en. In : *Applied Surface Science* 433 (mar. 2018), p. 35-44.
- [46] Feng GAO et al. “A Blockchain-Based Privacy-Preserving Payment Mechanism for Vehicle-to-Grid Networks”. In : *IEEE Network* 32.6 (nov. 2018). Conference Name : IEEE Network, p. 184-192.
- [47] A. M. GEE, F. ROBINSON et W. YUAN. “A Superconducting Magnetic Energy Storage-Emulator/Battery Supported Dynamic Voltage Restorer”. In : *IEEE Transactions on Energy Conversion* 32.1 (mar. 2017). Conference Name : IEEE Transactions on Energy Conversion, p. 55-64.

- [48] Stephanie GOLMON, Kurt MAUTE et Martin L. DUNN. “A design optimization methodology for Li+ batteries”. In : *Journal of Power Sources* 253 (mai 2014), p. 239-250.
- [49] Chunli GONG et al. “Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 318 (juin 2016), p. 93-112.
- [50] Z. GONG et al. “Distributed Control of Active Cell Balancing and Low-Voltage Bus Regulation in Electric Vehicles Using Hierarchical Model-Predictive Control”. In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 67.12 (déc. 2020). Conference Name : IEEE Transactions on Industrial Electronics, p. 10464-10473.
- [51] Sébastien GROLLEAU et al. “Calendar aging of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell – Predicting capacity fade under time dependent storage conditions”. In : *Journal of Power Sources* 255 (juin 2014), p. 450-458.
- [52] Xuebing HAN et al. “A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electric vehicle : Capacity loss estimation”. In : *Journal of Power Sources* 268 (déc. 2014), p. 658-669.
- [53] Xuebing HAN et al. “Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part I : Diffusion simplification and single particle model”. In : *Journal of Power Sources* 278 (mar. 2015), p. 802-813.
- [54] Hongwen HE, Rui XIONG et Hongqiang GUO. “Online estimation of model parameters and state-of-charge of LiFePO<sub>4</sub> batteries in electric vehicles”. In : *Applied Energy*. Special issue on Thermal Energy Management in the Process Industries 89.1 (jan. 2012), p. 413-420.
- [55] Joris de HOOG et al. “Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a Nickel-Manganese-Cobalt Oxide Cell with real-life profile validation”. In : *Applied Energy* 200 (août 2017), p. 47-61.
- [56] Jing HOU et al. “Adaptive Dual Extended Kalman Filter Based on Variational Bayesian Approximation for Joint Estimation of Lithium-Ion Battery State of Charge and Model Parameters”. In : *Applied Sciences* 9.9 (avr. 2019), p. 1726.
- [57] <https://www.iea.org/statistics/kwes/supply>. en-GB.

- [58] Chao HU, Byeng D. YOUN et Jaesik CHUNG. “A multiscale framework with extended Kalman filter for lithium-ion battery SOC and capacity estimation”. In : *Applied Energy* 92 (avr. 2012), p. 694-704.
- [59] Feifeng HUANG et al. “Capacity Loss Mechanism of the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Microsphere Anode of Lithium-Ion Batteries at High Temperature and Rate Cycling Conditions”. In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), p. 8.
- [60] Huiping HUANG. “Media use, environmental beliefs, self-efficacy, and pro-environmental behavior”. en. In : *Journal of Business Research* 69.6 (juin 2016), p. 2206-2212.
- [61] Shahua HUANG et al. “Effects of dopant on the electrochemical performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as electrode material for lithium ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 165.1 (fév. 2007), p. 408-412.
- [62] Wannes HUBAU et al. “Asynchronous carbon sink saturation in African and Amazonian tropical forests”. en. In : *Nature* 579.7797 (mar. 2020). Number : 7797 Publisher : Nature Publishing Group, p. 80-87.
- [63] Eduardo Redondo IGLESIAS. “Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications ”véhicule électrique” : combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage”. In : *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1* (2017).
- [64] Groupe d’experts INTERGOUVERNEMENTAL SUR L’ÉVOLUTION DU CLIMAT. *Réchauffement planétaire de 1.5°C. Résumé à l’intention des décideurs*. Rapp. tech. 2018.
- [65] R B JACKSON et al. “Global energy growth is outpacing decarbonization”. en. In : *Environmental Research Letters* 13.12 (déc. 2018), p. 120401.
- [66] Z.Y. JIANG et al. “A microscopic investigation of ion and electron transport in lithium-ion battery porous electrodes using the lattice Boltzmann method”. In : *Applied Energy* 194 (mai 2017), p. 530-539.
- [67] Samuel C. JOHNSON et al. “Evaluating rotational inertia as a component of grid reliability with high penetrations of variable renewable energy”. en. In : *Energy* 180 (août 2019), p. 258-271.

- [68] Sami KARA, Wen LI et Nikkita SADJIVA. “Life Cycle Cost Analysis of Electrical Vehicles in Australia”. In : *Procedia CIRP* 61 (2017), p. 767-772.
- [69] Saeed KHALEGHI RAHIMIAN, Sean RAYMAN et Ralph E. WHITE. “Extension of physics-based single particle model for higher charge–discharge rates”. In : *Journal of Power Sources* 224 (fév. 2013), p. 180-194.
- [70] C. KIM, M. KIM et G. MOON. “A Modularized Charge Equalizer Using a Battery Monitoring IC for Series-Connected Li-Ion Battery Strings in Electric Vehicles”. In : *IEEE Transactions on Power Electronics* 28.8 (août 2013). Conference Name : IEEE Transactions on Power Electronics, p. 3779-3787.
- [71] Jae-Hun KIM et al. “Capacity fading mechanism of LiFePO<sub>4</sub>-based lithium secondary batteries for stationary energy storage”. In : *Journal of Power Sources* 229 (mai 2013), p. 190-197.
- [72] Verena KLASS, Mårten BEHM et Göran LINDBERGH. “A support vector machine-based state-of-health estimation method for lithium-ion batteries under electric vehicle operation”. In : *Journal of Power Sources* 270 (déc. 2014), p. 262-272.
- [73] M. KOLTYPIN et al. “More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature”. In : *Journal of Power Sources* 174.2 (déc. 2007), p. 1241-1250.
- [74] Ulrike KREWER et al. “Review—Dynamic Models of Li-Ion Batteries for Diagnosis and Operation : A Review and Perspective”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3656-A3673.
- [75] Commission de régulation de L'ÉNERGIE, éd. *Les réseaux électriques au service des véhicules électriques (document de réflexion et de proposition)*. Oct. 2018.
- [76] Abhishek LAHIRI et al. “Ionic Liquid–Organic Solvent Mixture-Based Polymer Gel Electrolyte with High Lithium Concentration for Li-Ion Batteries”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.43 (nov. 2018), p. 24788-24800.
- [77] Yanqing LAI et al. “Influence of Fe (II) Species in Electrolyte on Performance of Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 159.12 (oct. 2012). Publisher : IOP Publishing, A1961.

- [78] L. LAM et P. BAUER. “Practical Capacity Fading Model for Li-Ion Battery Cells in Electric Vehicles”. In : *IEEE Transactions on Power Electronics* 28.12 (déc. 2013). Conference Name : IEEE Transactions on Power Electronics, p. 5910-5918.
- [79] Zizhou LAO et al. “A Novel Method for Lithium-Ion Battery Online Parameter Identification Based on Variable Forgetting Factor Recursive Least Squares”. In : *Energies* 11.6 (juin 2018). Number : 6 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 1358.
- [80] Arnulf LATZ et Jochen ZAUSCH. “Thermodynamic derivation of a Butler–Volmer model for intercalation in Li-ion batteries”. en. In : *Electrochimica Acta* 110 (nov. 2013), p. 358-362.
- [81] *Le stockage d’énergie par les batteries lithium-ion*. Juil. 2017.
- [82] Kyu-Jin LEE et al. “Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 241 (nov. 2013), p. 20-32.
- [83] C. LI et al. “Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries”. In : *Electrochimica Acta* 51.19 (mai 2006), p. 3872-3883.
- [84] Huanhuan LI et al. “State of charge estimation for lithium-ion battery using an electrochemical model based on electrical double layer effect”. In : *Electrochimica Acta* 326 (déc. 2019), p. 134966.
- [85] Xiaojun LI et al. “A Utility-Scale Flywheel Energy Storage System with a Shaftless, Hubless, High-Strength Steel Rotor”. In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 65.8 (août 2018). Conference Name : IEEE Transactions on Industrial Electronics, p. 6667-6675.
- [86] Xingxing LI et al. “Freestanding carbon encapsulated mesoporous vanadium nitride nanowires enable highly stable sulfur cathodes for lithium-sulfur batteries”. In : *Nano Energy* 40 (oct. 2017), p. 655-662.
- [87] Yigang LI, Jiqing CHEN et Fengchong LAN. “Enhanced online model identification and state of charge estimation for lithium-ion battery under noise corrupted measurements by bias compensation recursive least squares”. In : *Journal of Power Sources* 456 (avr. 2020), p. 227984.

- [88] Zheng LI et al. “Improving the cycle stability of FeCl<sub>3</sub>-graphite intercalation compounds by polar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trapping in lithium-ion batteries”. In : *Nano Research* 12.8 (août 2019), p. 1836-1844.
- [89] Zheng LI et al. “Towards high-volumetric performance of Na/Li-ion batteries : a better anode material with molybdenum pentachloride-graphite intercalation compounds (MoCl<sub>5</sub>-GICs)”. In : *Journal of Materials Chemistry A* 8.5 (fév. 2020). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 2430-2438.
- [90] Michael K. LIM, Ho-Yin MAK et Ying RONG. “Toward Mass Adoption of Electric Vehicles : Impact of the Range and Resale Anxieties”. In : *Manufacturing & Service Operations Management* 17.1 (nov. 2014). Publisher : INFORMS, p. 101-119.
- [91] Yu-Chang LIN et Kuan-Jung CHUNG. “Lifetime Prognosis of Lithium-Ion Batteries Through Novel Accelerated Degradation Measurements and a Combined Gamma Process and Monte Carlo Method”. en. In : *Applied Sciences* 9.3 (jan. 2019). Number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 559.
- [92] Changhong LIU et Lin LIU. “Improving Battery Safety for Electric Vehicles through the Optimization of Battery Design Parameters”. In : *ECS Transactions* 69.20 (déc. 2015). Publisher : IOP Publishing, p. 5.
- [93] Changhong LIU et Lin LIU. “Optimal Design of Li-Ion Batteries through Multi-Physics Modeling and Multi-Objective Optimization”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 164.11 (2017), E3254-E3264.
- [94] Qianqian LIU et al. “Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries”. In : *RSC Advances* 6.91 (2016), p. 88683-88700.
- [95] *LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (1) - Légifrance.*
- [96] João Abel Peças LOPES et al. “The future of power systems : Challenges, trends, and upcoming paradigms”. en. In : *WIREs Energy and Environment* 9.3 (mai 2020).
- [97] J. M. LOUGH, K. D. ANDERSON et T. P. HUGHES. “Increasing thermal stress for tropical coral reefs : 1871–2017”. en. In : *Scientific Reports* 8.1 (avr. 2018). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 6079.

- [98] Alan C. LUNTZ, Johannes VOSS et Karsten REUTER. “Interfacial Challenges in Solid-State Li Ion Batteries”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.22 (nov. 2015), p. 4599-4604.
- [99] J. LV et al. “Investigation on dynamic equalisation performance of lithium battery pack management”. In : *IET Circuits, Devices Systems* 11.4 (2017). Conference Name : IET Circuits, Devices Systems, p. 388-394.
- [100] Thomas MANN et al. “Holocene sea levels in Southeast Asia, Maldives, India and Sri Lanka : The SEAMIS database”. en. In : *Quaternary Science Reviews* 219 (sept. 2019), p. 112-125.
- [101] E MARKERVICH et al. “Capacity fading of lithiated graphite electrodes studied by a combination of electroanalytical methods, Raman spectroscopy and SEM”. In : *Journal of Power Sources* (2005), p. 5.
- [102] Andrea MARONGIU, Marco ROSCHER et Dirk Uwe SAUER. “Influence of the vehicle-to-grid strategy on the aging behavior of lithium battery electric vehicles”. In : *Applied Energy* 137 (jan. 2015), p. 899-912.
- [103] Igor MELE. “Advanced Porous Electrode Modelling Framework Based on More Consistent Virtual Representation of the Electrode Topology”. In : *Journal of The Electrochemical Society* (2020), p. 19.
- [104] Jinhao MENG et al. “Overview of Lithium-Ion Battery Modeling Methods for State-of-Charge Estimation in Electrical Vehicles”. In : *Applied Sciences* 8.5 (avr. 2018), p. 659.
- [105] Rémy MINGANT, Julien BERNARD et Valérie SAUVANT-MOYNOT. “Towards On-board Li-ion Battery State-of-health Diagnosis by a Virtual Sensor”. In : *World Electric Vehicle Journal* 5.2 (juin 2012). Number : 2 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 405-411.
- [106] Scott J. MOURA, Miroslav KRSTIC et Nalin A. CHATURVEDI. “Adaptive PDE Observer for Battery SOC/SOH Estimation”. en. In : American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, sept. 2013, p. 101-110.
- [107] Bernard MULTON et al. “Systèmes de stockage d’énergie électrique”. fr. In : *Techniques de l’ingénieur BE8100 V1* (2013), p. 33.

- [108] M. S. MUNIR, Y. W. LI et H. TIAN. “Improved Residential Distribution System Harmonic Compensation Scheme Using Power Electronics Interfaced DGs”. In : *IEEE Transactions on Smart Grid* 7.3 (mai 2016). Conference Name : IEEE Transactions on Smart Grid, p. 1191-1203.
- [109] Shrikant C. NAGPURE et al. “Discovery of lithium in copper current collectors used in batteries”. In : *Scripta Materialia* 67.7-8 (oct. 2012), p. 669-672.
- [110] Shrikant C NAGPURE et al. “Thermal diffusivity study of aged Li-ion batteries using flash method”. In : *Journal of Power Sources* (2010), p. 5.
- [111] Elise NANINI-MAURY. “Formulation d’électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d’électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique”. In : *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie* (2015).
- [112] Ahmad NIKOOBAKHT et al. “Decentralised hybrid robust/stochastic expansion planning in coordinated transmission and active distribution networks for hosting large-scale wind energy”. en. In : *IET Generation, Transmission & Distribution* 14.5 (sept. 2019). Publisher : IET Digital Library, p. 797-807.
- [113] Naoki NITTA et al. “Li-ion battery materials : present and future”. en. In : *Materials Today* 18.5 (juin 2015), p. 252-264.
- [114] A. K. PADHI, K. S. NANJUNDASWAMY et J. B. GOODENOUGH. “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (avr. 1997). Publisher : IOP Publishing, p. 1188.
- [115] Haihong PAN et al. “Novel battery state-of-health online estimation method using multiple health indicators and an extreme learning machine”. In : *Energy* 160 (oct. 2018), p. 466-477.
- [116] James PATTERSON et al. “Exploring the governance and politics of transformations towards sustainability”. en. In : *Environmental Innovation and Societal Transitions* 24 (sept. 2017), p. 1-16.
- [117] Gretta T. PECL et al. “Biodiversity redistribution under climate change : Impacts on ecosystems and human well-being”. en. In : *Science* 355.6332 (mar. 2017). Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Review.

- [118] Martin PETIT, Eric PRADA et Valérie SAUVANT-MOYNOT. “Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime”. In : *Applied Energy* 172 (juin 2016), p. 398-407.
- [119] Mathias PETZL, Michael KASPER et Michael A. DANZER. “Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study”. en. In : *Journal of Power Sources* 275 (fév. 2015), p. 799-807.
- [120] *Plan Climat*. fr.
- [121] Githin K. PRASAD et Christopher D. RAHN. “Model based identification of aging parameters in lithium ion batteries”. en. In : *Journal of Power Sources* 232 (juin 2013), p. 79-85.
- [122] Xiao-Wei QUAN et al. “Explaining Extreme Events of 2016 from a Climate Perspective”. In : *Bulletin of the American Meteorological Society* 99.1 (jan. 2018).
- [123] N. RAJAEI et al. “Fault Current Management Using Inverter-Based Distributed Generators in Smart Grids”. In : *IEEE Transactions on Smart Grid* 5.5 (sept. 2014). Conference Name : IEEE Transactions on Smart Grid, p. 2183-2193.
- [124] Vandana RALLABANDI et al. “Incorporating Battery Energy Storage Systems Into Multi-MW Grid Connected PV Systems”. In : *IEEE Transactions on Industry Applications* 55.1 (jan. 2019). Conference Name : IEEE Transactions on Industry Applications, p. 638-647.
- [125] Sanjay RAMDON et Bharat BHUSHAN. “Nanomechanical characterization and mechanical integrity of unaged and aged Li-ion battery cathodes”. In : *Journal of Power Sources* 246 (jan. 2014), p. 219-224.
- [126] S. Sofana REKA et Tomislav DRAGICEVIC. “Future effectual role of energy delivery : A comprehensive review of Internet of Things and smart grid”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91 (août 2018), p. 90-108.
- [127] Weeberb J. REQUIA et al. “How clean are electric vehicles ? Evidence-based review of the effects of electric mobility on air pollutants, greenhouse gas emissions and human health”. In : *Atmospheric Environment* 185 (juil. 2018), p. 64-77.

- [128] Yann ROBIOU DU PONT et al. “National contributions for decarbonizing the world economy in line with the G7 agreement”. en. In : *Environmental Research Letters* 11.5 (mai 2016), p. 054005.
- [129] Hubert RONDUDA et al. “Addition of yttrium oxide as an effective way to enhance the cycling stability of LiCoO<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries”. In : *Solid State Ionics* 355 (nov. 2020), p. 115426.
- [130] M. SAFARI et al. “Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 156.3 (2009), A145.
- [131] Johannes SCHMALSTIEG et al. “A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries”. In : *Journal of Power Sources* 257 (juil. 2014), p. 325-334.
- [132] Simon F. SCHUSTER et al. “Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life”. In : *Journal of Power Sources* 305 (fév. 2016), p. 191-199.
- [133] Vijay A. SETHURAMAN et al. “Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation”. In : *Journal of Power Sources* 195.11 (juin 2010), p. 3655-3660.
- [134] Ameneh Forouzandeh SHAHRAKI. “A Review on Degradation Modelling and Its Engineering Applications”. In : *International Journal of Performability Engineering* (2017).
- [135] Mahdi SHARIFZADEH, Giorgio TRIULZI et Christopher L. MAGEE. “Quantification of technological progress in greenhouse gas (GHG) capture and mitigation using patent data”. In : *Energy & Environmental Science* 12.9 (2019), p. 2789-2805.
- [136] X. SHEN et al. “Expansion Planning of Active Distribution Networks With Centralized and Distributed Energy Storage Systems”. In : *IEEE Transactions on Sustainable Energy* 8.1 (jan. 2017). Conference Name : IEEE Transactions on Sustainable Energy, p. 126-134.
- [137] Enwei SHI et al. “State-of-health estimation for lithium battery in electric vehicles based on improved unscented particle filter”. In : *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 11.2 (mar. 2019), p. 024101.

- [138] Hyuksoo SHIN et al. “Fluorinated Covalent Organic Polymers for High Performance Sulfur Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries”. In : *Chemistry of Materials* 31.19 (oct. 2019), p. 7910-7921.
- [139] Dan H. SHUGAR et al. “Rapid worldwide growth of glacial lakes since 1990”. en. In : *Nature Climate Change* (oct. 2020). Number : 10 Publisher : Nature Publishing Group, p. 939-945.
- [140] S. McKenzie SKILES et al. “Radiative forcing by light-absorbing particles in snow”. In : *Nature Climate Change* 8.11 (nov. 2018). Number : 11 Publisher : Nature Publishing Group, p. 964-971.
- [141] Haishen SONG et al. “Capacity fade of LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell at elevated temperature”. In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 17.3 (mar. 2013), p. 599-605.
- [142] Hassan SROUR. “Development of an electrolyte based on ionic liquid for lithium ion batteries”. In : *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1* (2013).
- [143] Will STEFFEN et al. “Trajectories of the Earth System in the Anthropocene”. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 115.35 (août 2018), p. 8.
- [144] Thomas STRASSER et al. “A Review of Architectures and Concepts for Intelligence in Future Electric Energy Systems”. In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 62.4 (avr. 2015). Conference Name : IEEE Transactions on Industrial Electronics, p. 2424-2438.
- [145] Norio TAKAMI et al. “High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications”. In : *Journal of Power Sources* 244 (déc. 2013), p. 469-475.
- [146] Xin Fu TAN et al. “Characterisation of lithium-ion battery anodes fabricated via in-situ Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> growth on a copper current collector”. In : *Journal of Power Sources* 415 (mar. 2019), p. 50-61.
- [147] Xiaopeng TANG. “A fast estimation algorithm for lithium-ion battery state of health”. en. In : *Journal of Power Sources* (2018), p. 6.

- [148] Tanvir R. TANIM et Christopher D. RAHN. “Aging formula for lithium ion batteries with solid electrolyte interphase layer growth”. In : *Journal of Power Sources* 294 (oct. 2015), p. 239-247.
- [149] Jens TERHAAR, Lester KWIATKOWSKI et Laurent BOPP. “Emergent constraint on Arctic Ocean acidification in the twenty-first century”. en. In : *Nature* 582.7812 (juin 2020), p. 379-383.
- [150] Ma TIANYUAN et al. “Revisiting the Corrosion of the Aluminum Current Collector in Lithium-Ion Batteries”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.8 (2017), p. 1072-1077.
- [151] Jiahuan TONG et al. “Insights into the solvation and dynamic behaviors of a lithium salt in organic- and ionic liquid-based electrolytes”. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.35 (sept. 2019). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 19216-19225.
- [152] Rochdi TRIGUI. “Approche systémique pour la modélisation, la gestion de l’énergie et l’aide au dimensionnement des véhicules hybrides thermiques-électriques”. fr. In : *Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille* (2011).
- [153] Selvamani VADIVEL et al. “High-Performance Li-Ion Batteries Using Nickel-Rich Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide–Nanocarbon Core–Shell Cathode : In Operando X-ray Diffraction”. In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.34 (août 2019), p. 30719-30727.
- [154] Panawan VANAPHUTI et al. “Enhanced Electrochemical Performance of the Lithium-Manganese- Rich Cathode for Li-Ion Batteries with Na and F CoDoping”. In : *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2019), p. 8.
- [155] C. VIDAL et al. “Machine Learning Applied to Electrified Vehicle Battery State of Charge and State of Health Estimation : State-of-the-Art”. In : *IEEE Access* 8 (2020). Conference Name : IEEE Access, p. 52796-52814.
- [156] Wladislaw WAAG, Stefan KÄBITZ et Dirk Uwe SAUER. “Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application”. In : *Applied Energy* 102 (fév. 2013), p. 885-897.

- [157] Masataka WAKIHARA, Hiromasa IKUTA et Yoshiharu UCHIMOTO. “Structural stability in partially substituted lithium manganese spinel oxide cathode”. In : *Ionic* 8.5-6 (sept. 2002), p. 329-338.
- [158] Dong WANG et Kwok-Leung TSUI. “Brownian motion with adaptive drift for remaining useful life prediction : Revisited”. In : *Mechanical Systems and Signal Processing* 99 (jan. 2018), p. 691-701.
- [159] R.I WOOLWAY et S.C MABERLY. “Climate velocity in inland standing waters”. In : *Nature Climate Change* ().
- [160] Jian WU et al. “Hierarchical control strategy with battery aging consideration for hybrid electric vehicle regenerative braking control”. In : *Energy* 145 (fév. 2018), p. 301-312.
- [161] Kai WU et al. “Investigation on gas generation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cells at elevated temperature”. In : *Journal of Power Sources* 237 (sept. 2013), p. 285-290.
- [162] Xiaoni WU et al. “Foundations of offshore wind turbines : A review”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104 (avr. 2019), p. 379-393.
- [163] Z. WU et al. “Online prognostication of remaining useful life for random discharge lithium-ion batteries using a gamma process model”. In : *2019 20th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE)*. Mar. 2019, p. 1-6.
- [164] Jiale XIE, Jiachen MA et Kun BAI. “Enhanced Coulomb Counting Method for State-of-Charge Estimation of Lithium-ion Batteries based on Peukert’s Law and Coulombic Efficiency”. In : *Journal of Power Electronics* 18.3 (mai 2018), p. 910-922.
- [165] R. XIONG et al. “A Double-Scale, Particle-Filtering, Energy State Prediction Algorithm for Lithium-Ion Batteries”. In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 65.2 (fév. 2018). Conference Name : IEEE Transactions on Industrial Electronics, p. 1526-1538.
- [166] Rui XIONG, Linlin LI et Jinpeng TIAN. “Towards a smarter battery management system : A critical review on battery state of health monitoring methods”. In : *Journal of Power Sources* 405 (nov. 2018), p. 18-29.

- [167] Rui XIONG et al. “A data-driven based adaptive state of charge estimator of lithium-ion polymer battery used in electric vehicles”. In : *Applied Energy* 113 (jan. 2014), p. 1421-1433.
- [168] Rui XIONG et al. “An electrochemical model based degradation state identification method of Lithium-ion battery for all-climate electric vehicles application”. In : *Applied Energy* 219 (juin 2018), p. 264-275.
- [169] Bolun XU et al. “Modeling of Lithium-Ion Battery Degradation for Cell Life Assessment”. In : *IEEE Transactions on Smart Grid* 9.2 (mar. 2018), p. 1131-1140.
- [170] Lei XU et al. “Greenhouse gas emissions of electric vehicles in Europe considering different charging strategies”. In : *Transportation Research Part D : Transport and Environment* 87 (oct. 2020), p. 102534.
- [171] Mengqing XU et al. “Generation of Cathode Passivation Films via Oxidation of Lithium Bis(oxalato) Borate on High Voltage Spinel ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.14 (avr. 2014), p. 7363-7368.
- [172] Yanhe XU et al. “Load Frequency Control of a Novel Renewable Energy Integrated Micro-Grid Containing Pumped Hydropower Energy Storage”. In : *IEEE Access* 6 (2018). Conference Name : IEEE Access, p. 29067-29077.
- [173] Duo YANG et al. “State-of-health estimation for the lithium-ion battery based on support vector regression”. en. In : *Applied Energy. Transformative Innovations for a Sustainable Future – Part III* 227 (oct. 2018), p. 273-283.
- [174] Hao YANG et al. “Online parameters identification and state of charge estimation for lithium-ion capacitor based on improved Cubature Kalman filter”. In : *Journal of Energy Storage* 24 (août 2019), p. 100810.
- [175] Ruixin YANG et al. “A novel method on estimating the degradation and state of charge of lithium-ion batteries used for electrical vehicles”. en. In : *Applied Energy. Transformative Innovations for a Sustainable Future – Part II* 207 (déc. 2017), p. 336-345.
- [176] Min YE et al. “An Online Model-based Battery Parameter and State Estimation Method Using Multi-scale Dual Adaptive Particle Filters”. en. In : *Energy Procedia. 8th International Conference on Applied Energy, ICAE2016, 8-11 October 2016, Beijing, China* 105 (mai 2017), p. 4549-4554.

- [177] Jia Ying YONG et al. “A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (sept. 2015), p. 365-385.
- [178] Gae-won YOU, Sangdo PARK et Dukjin OH. “Real-time state-of-health estimation for electric vehicle batteries : A data-driven approach”. In : *Applied Energy* 176 (août 2016), p. 92-103.
- [179] Q. YU et al. “Lithium-Ion Battery Parameters and State-of-Charge Joint Estimation Based on H-Infinity and Unscented Kalman Filters”. In : *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 66.10 (oct. 2017). Conference Name : IEEE Transactions on Vehicular Technology, p. 8693-8701.
- [180] Kenneth K. ZAME et al. “Smart grid and energy storage : Policy recommendations”. en. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (fév. 2018), p. 1646-1654.
- [181] S.S. ZHANG, K. XU et T.R. JOW. “Study of the charging process of a LiCoO<sub>2</sub>-based Li-ion battery”. In : *Journal of Power Sources* 160.2 (oct. 2006), p. 1349-1354.
- [182] Sheng Shui ZHANG. “The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery”. In : *Journal of Power Sources* 161.2 (oct. 2006), p. 1385-1391.
- [183] Xin ZHOU, Jeffrey L. STEIN et Tulga ERSAL. “Battery state of health monitoring by estimation of the number of cyclable Li-ions”. In : *Control Engineering Practice* 66 (sept. 2017), p. 51-63.
- [184] C. ZOU, C. MANZIE et D. NEŠIĆ. “A Framework for Simplification of PDE-Based Lithium-Ion Battery Models”. In : *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 24.5 (sept. 2016). Conference Name : IEEE Transactions on Control Systems Technology, p. 1594-1609.
- [185] Lianfeng ZOU et al. “Unlocking the passivation nature of the cathode–air interfacial reactions in lithium ion batteries”. In : *Nature Communications* 11.1 (juin 2020). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 3204.
- [186] Yuan ZOU et al. “Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles”. In : *Journal of Power Sources* 273 (jan. 2015), p. 793-803.

# Annexe 1

## Modèle thermique

Sous l'hypothèse que la température de surface est uniformément répartie, un schéma à constantes localisées est employé pour modéliser le comportement thermique d'une batterie Li-ion, comme montré sur la Figure 3.27. Une capacité  $C_{th}$  représente la capacité thermique (i.e. le terme d'accumulation de chaleur), deux résistances représentent les inverses des coefficients de transfert de chaleur, une source de courant représente la source de chaleur  $\dot{Q}$  et une autre source de courant représente la température ambiante.

Il est possible d'identifier les paramètres  $R_{in}$ ,  $R_{out}$  et  $C_{th}$  à partir des mesures expérimentales de la croissance de la température de surface. En effet  $R_{in}$  et  $R_{out}$  sont déterminés à partir du régime permanent tandis que  $C_{th}$  est déterminée lors du régime transitoire.

**Détermination de  $R_{out}$  :** à partir du modèle thermique équivalent de la Figure 3.27, l'évolution de la température est décrite par une équation différentielle du premier ordre (3.18).

$$\frac{dT_{surf}}{dt} = \frac{T_{amb} - T_{surf}}{C_{th}(R_{in} + R_{out})} + \frac{\dot{Q}R_{out}}{C_{th}(R_{in} + R_{out})} \quad (3.18)$$

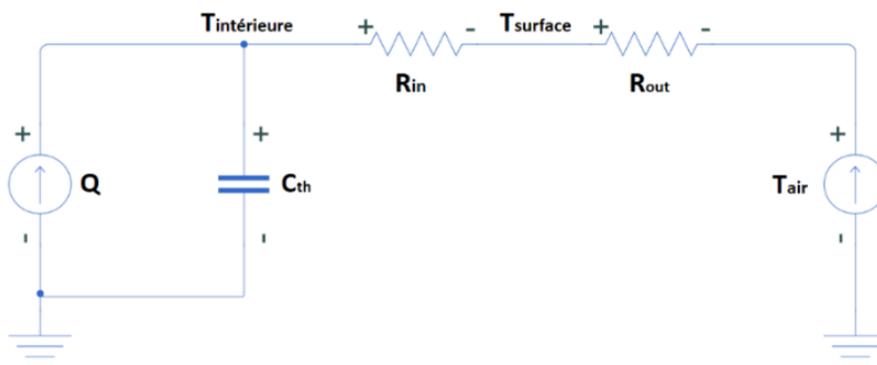


FIGURE 3.27 – Circuit équivalent du modèle thermique.

Au régime permanent, le terme  $\frac{T_{surf}}{dt}$  s'annule, ce qui signifie que tout le flux de chaleur généré  $\dot{Q}$  traverse les composants  $R_{in}$  et  $R_{out}$ . L'équation de la chaleur 3.18 devient alors :

$$R_{out} = \frac{T_{surf,\infty} - T_{amb}}{\dot{Q}_\infty} \quad (3.19)$$

où l'index  $\infty$  signifie que la valeur est prise en régime permanent (après une heure de sollicitation dans nos essais de caractérisation)

**Détermination du ratio  $\frac{R_{in}}{R_{out}}$**  : étant donné que le flux de chaleur qui circule au travers de  $R_{in}$  circule également dans  $R_{out}$ , le ratio  $\frac{R_{in}}{R_{out}}$  peut s'exprimer simplement à partir des températures internes, de surface, et de l'air ambiant tel que :

$$\frac{R_{in}}{R_{out}} = \frac{T_{in} - T_{surf}}{T_{surf} - T_{amb}} \quad (3.20)$$

Il est à noter, d'après le modèle, que cette relation est valide à tout moment. Les incertitudes de mesures de température altèrent la précision de l'identification de  $R_{out}$ , qui se reporte évidemment sur  $\frac{R_{in}}{R_{out}}$  et donc sur  $R_{in}$ .

**Détermination du ratio  $T_{in}$**  : une fois les paramètres du modèle simplifié sont déterminés, il est possible d'estimer la température interne de la batterie dès lors que les températures de sa surface et l'air ambiant sont connus moyennant l'équation suivante :

$$T_{in} = T_{surf} \left(1 + \frac{R_{in}}{R_{out}}\right) - T_{amb} \frac{R_{in}}{R_{out}} \quad (3.21)$$

# Annexe 2

## Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de l'impédance dans le domaine fréquentiel des batteries Li-ion donne lieu à une richesse d'information, permettant d'identifier et d'évaluer des mécanismes électrochimiques de différentes natures. L'impédance électrochimique d'une batterie caractérise son comportement dynamique, c'est-à-dire sa réponse à une excitation de faible amplitude. En principe, tout type de signal d'excitation peut être utilisé (e.g. une sinusoïde, un échelon, un bruit, etc.). Toutefois, dans la pratique, les sinusoïdes sont la plupart du temps employées. Le signal injecté peut être un courant (i.e. mode galvanostatique) ou une tension (i.e. mode potentiostatique). En mode potentiostatique, c'est la tension continue  $V$  aux bornes de la batterie qui est contrôlée, et une tension sinusoïdale (équation 3.22) est superposée à  $V$  donnant lieu à une réponse en courant de forme sinusoïdale (équation 3.23) autour du courant continu  $I$  dans la batterie.

$$\Delta V = V_{max} \sin(2\pi f) \quad (3.22)$$

$$\Delta I = I_{max} \sin(2\pi f + \phi) \quad (3.23)$$

L'impédance est calculée selon l'équation 3.24.

$$Z(f) = \frac{V_{max}}{I_{max}} e^{j\phi} \quad (3.24)$$

L'impédance électrochimique de la batterie est un nombre complexe dépendant de la fréquence, caractérisé soit par ses parties réelles et imaginaires, soit par son module  $|Z| = V_{max}/I_{max}$  et son angle de phase  $\phi$ . Il faut souligner que l'amplitude de la tension  $V_{max}$  ne doit pas dépasser environ 10 mV pour garantir que les mesures d'impédance

soient effectuées dans des conditions linéaires. Une telle condition est facilement satisfaite en mode potentiostatique où  $V_{max}$  est directement imposée par l'expérimentateur. Toutefois, le temps nécessaire à l'enregistrement du spectre d'impédance complet peut être important ; ce temps dépend du protocole de test (e.g. la plage de fréquence à mesurer, le nombre de périodes de validation, le nombre de points par décade, etc.).

La mesure de l'impédance électrochimique est réalisée sur une plage de fréquences allant de quelques dizaines de Hz à des centaines de MHz. Un diagramme de Nyquist est obtenu où l'opposé de la partie imaginaire est tracé en fonction de la partie réelle de l'impédance. La Figure 3.28 montre un exemple des résultats : il s'agit du spectre d'impédance électrochimique de la batterie Li-NMC mesuré à la tension nominale et à température ambiante pour une plage de fréquence de 10mHz à 100kHz. Ce spectre contient des informations qui reflètent le comportement dynamique de la batterie :

- La valeur de l'impédance au point où la partie imaginaire est nulle correspond à la résistance purement ohmique notée  $R_0$ . Elle inclut la résistance de l'électrolyte, du métal de substrat d'électrode, des conducteurs de courant et des terminaux de connexion. En effet, l'intersection du spectre et l'axe des abscisses se passe à une fréquence où les comportements capacitifs et inductifs de la batterie Li-ion se compensent.
- Le demi-cercle est associé au phénomène de transfert de charge combinée à la capacitance de double couche.
- La droite à  $45^\circ$  correspond au phénomène de diffusion solide lié au transfert de masse. En d'autres termes il s'agit du déplacement des ions  $Li^+$  à l'intérieur des électrodes qui se déroule en basses fréquences.

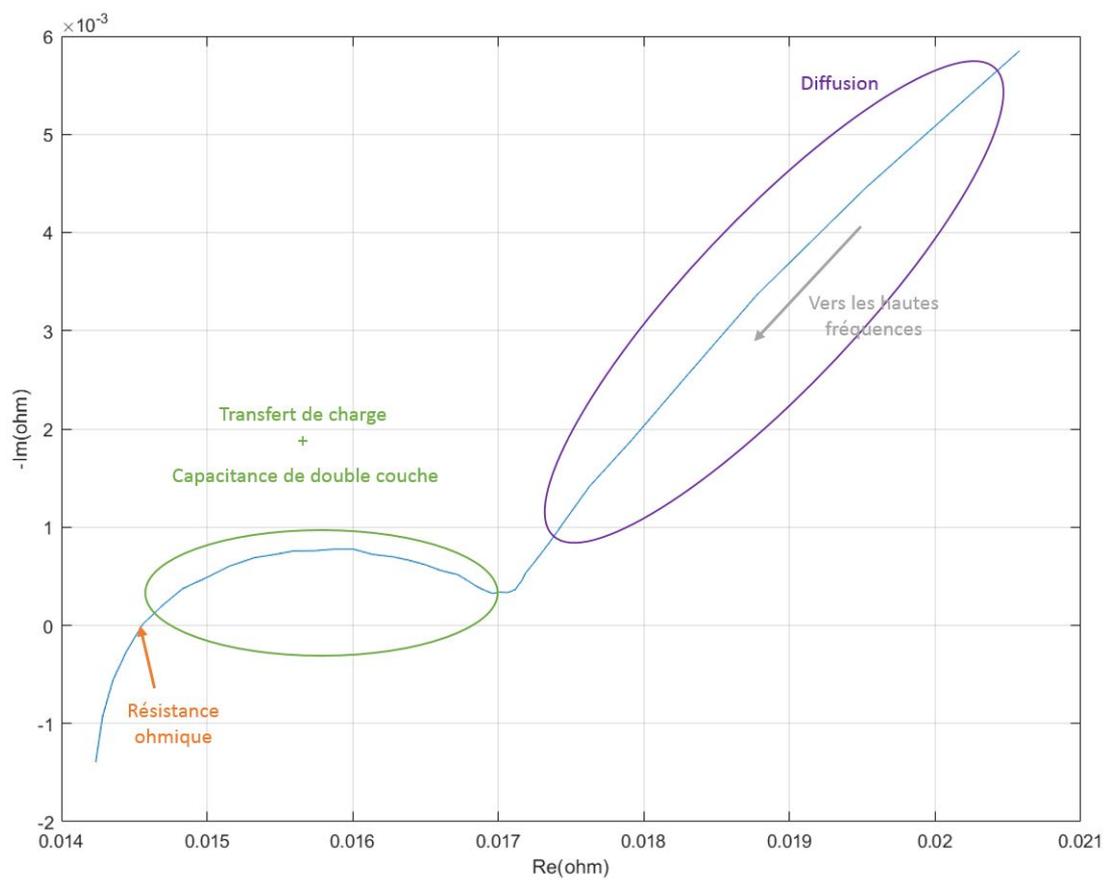


FIGURE 3.28 – Spectre - Li-NMC relevé à 25°C.

# Annexe 3

## Estimation des paramètres du processus de Wiener

Soit  $\lambda$  le coefficient de tendance,  $P$  la variance initiale,  $Q$  la matrice de covariance du bruit du processus et  $\sigma_B$  le coefficient de diffusion. L'estimation des paramètres  $\lambda, P, Q$  et  $\sigma_B$  est réalisée dans le sens du maximum de vraisemblance dès qu'une nouvelle observation de la dégradation  $D_i$  est disponible. La fonction logarithmique de vraisemblance pour un historique de dégradation  $D_{0:n}$  est :

$$L_n(\psi) = \log [p(D_{0:n}|\psi)] \quad (3.25)$$

où  $p(D_{0:n}|\psi)$  est la fonction de densité de probabilité des données de la dégradation  $D_{0:n}$ . Ainsi, l'estimateur du maximum de vraisemblance de  $\psi$  sachant  $D_{0:i}$  noté  $\hat{\psi}$  est obtenu par l'équation 3.26.

$$\hat{\psi} = \arg \max_{\psi} L_n(\psi) \quad (3.26)$$

L'algorithme d'espérance-maximisation (EM) est employé et comporte deux étapes. D'abord, une évaluation de l'espérance (E), où l'on calcule l'espérance de la vraisemblance en tenant compte des dernières observations de la dégradation. Ensuite, une maximisation (M), où l'on estime le maximum de vraisemblance des paramètres en maximisant la vraisemblance trouvée à l'étape E.

Nous employons ensuite les paramètres trouvés en M comme point de départ d'une nouvelle phase d'évaluation de l'espérance, et nous itérons ainsi jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait.

Nous avons :

$$\begin{aligned}
l_n(\psi) &= \log p(D_{0:n}|Y_n, \psi) + \log p(Y_n|\psi) \\
&= \log p(\lambda_0|\psi) + \log \prod_{i=1}^n p(\lambda_i|\lambda_{i-1}, \psi) + \log \prod_{i=0}^n p(d_i|\lambda_{i-1}, \psi)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

D'autre part, de la représentation d'état du processus de Wiener nous déduisons que :

$$\begin{aligned}
\lambda_i|\lambda_{i-1} &\sim N(\lambda_{i-1}, Q) \\
d_i|\lambda_{i-1} &\sim N(d_{i-1} + \lambda_{i-1}(t_i - t_{i-1}), \sigma_B(t_i - t_{i-1})) \\
\lambda_0 &\sim N(\hat{\lambda}_0, P_0)
\end{aligned} \tag{3.28}$$

A partir de l'équation 3.27, la fonction de vraisemblance peut être formulée par :

$$\begin{aligned}
2l_n(\psi) &= \log P_0 - \frac{(\lambda_0 - \hat{\lambda}_0)^2}{P_0} - \sum_{i=1}^n \left( \log Q + \frac{(\lambda_i - \lambda_{i-1})^2}{Q} \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^n \left( \log \sigma_B + \frac{d_i - d_{i-1} - \lambda_{i-1}(t_i - t_{i-1})}{\sigma_B(t_i - t_{i-1})} \right)
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Afin de calculer l'espérance de  $l(\psi|\hat{\psi}^k)$ , nous avons :

$$\begin{aligned}
2l(\psi|\hat{\psi}^k) &= E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k}(2l_n(\psi)) \\
&= E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k} \left[ \log P_0 - \frac{(\lambda_0 - \hat{\lambda}_0)^2}{P_0} - \sum_{i=1}^n \left( \log Q + \frac{(\lambda_i - \lambda_{i-1})^2}{Q} \right) \right] \\
&\quad - E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k} \left[ \sum_{i=1}^n \left( \log \sigma_B + \frac{d_i - d_{i-1} - \lambda_{i-1}(t_i - t_{i-1})}{\sigma_B(t_i - t_{i-1})} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Ainsi, le calcul de l'espérance  $l(\psi|\hat{\psi}^k)$  requiert la détermination de  $E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k}(\lambda_i)$ ,  $E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k}(\lambda_i^2)$  et  $E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k}(\lambda_i\lambda_{i-1})$  en fonction de  $Y_n$  pour un historique d'observation  $D_{0:n}$ .

Le calcul se pose sur la combinaison du filtre de Kalman et d'un lisseur. En effet, le filtre de Kalman est un "forward algorithm" qui estime l'état actuel compte tenu de l'historique des mesures. En revanche, le lisseur est un "backward algorithm" qui permet d'affiner les estimations des états antérieurs, à la lumière des observations ultérieures.

Le filtre de Kalman est décrit par l'algorithme 3.

---

**Algorithme 3** Estimation de  $\lambda$  et  $P$  par le filtre de Kalman

---

Estimer\_K ( $\lambda_n, P_n$ )

1. **Pour**  $i = 1$  **jusqu'à**  $n$  **Faire**
  2.  $P_{i|i-1} \leftarrow P_{i-1|i-1} + Q_{n-1}$
  3.  $K_i \leftarrow P_{i|i-1} (t_i - t_{i-1})^2 + \sigma_{B_{n-1}}^2 (t_i - t_{i-1})$
  4.  $\hat{\lambda}_i \leftarrow \hat{\lambda}_{i-1} + P_{i|i-1} (t_i - t_{i-1}) K_i^{-1} (d_i - d_{i-1} - \hat{\lambda}_{i-1} (t_i - t_{i-1}))$
  5.  $P_{i|i} \leftarrow (I - K_i (t_i - t_{i-1})) P_{i|i-1}$
  6. **Fin Pour**
  7. Retourner ( $\hat{\lambda}_n, P_n$ )
- 

Le lisseur est décrit par l'algorithme 4.

---

**Algorithme 4** Estimation de  $\lambda$  et  $P$  par le lisseur RTS

---

Estimer\_L ( $\lambda_n, P_n$ )

1.  $M_{n|n} \leftarrow (1 - K_n (t_n - t_{n-1})) P_{n-1|n-1}$
  2. **Pour**  $j = n-1$  **jusqu'à**  $1$  **Faire**
  3.  $S_j \leftarrow P_{j|j} P_{j+1|j}^{-1}$
  4.  $\hat{\lambda}_{j|n} \leftarrow \hat{\lambda}_j + S_j (\hat{\lambda}_{j+1|n} - \hat{\lambda}_j)$
  5.  $P_{j|n} \leftarrow P_{j|j} + S_j^2 (P_{j+1|n} - P_{j+1|j})$
  6.  $M_{j|n} \leftarrow P_{j|j} S_{j-1} + S_j (M_{j+1|n} - P_{j|j}) S_{j-1}$
  7. Retourner ( $\hat{\lambda}_{j|n}, P_{j|n}, M_{j|n}$ )
  8. **Fin Pour**
-

Les trois termes recherchés sont formulés par les équations suivantes.

$$\begin{aligned}
E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k(\lambda_i)} &= \hat{\lambda}_{i|n} \\
E_{Y_i|D_{0:n}, \hat{\psi}^k(\lambda_i^2)} &= \hat{\lambda}_{i|n}^2 + P_{i|n} \\
E_{Y_n|D_{0:n}, \hat{\psi}^k(\lambda_i \lambda_{i-1})} &= P_{i|i} S_{i-1} + S_i (M_{i+1|i} - P_{i|i}) S_{i-1} + \hat{\lambda}_{i|n} \hat{\lambda}_{i-1|n}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

avec  $i \in [1, n]$

Ensuite, le terme  $l(\psi|\hat{\psi}^k)$  est réécrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
2l(\psi|\hat{\psi}^k) &= -\log P - \frac{C_{0|n} - \hat{\lambda}_n^2}{P_n} - \sum_{i=1}^n \left( \log Q_{n-1} + \frac{C_{i|n} - 2C_{i,i-1|n} + C_{i-1|n}}{Q_{n-1}} \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^n \left( \log \sigma_{B_{n-1}} + \frac{1}{\sigma_{B_{n-1}}} \frac{(d_i - d_{i-1})^2}{(t_i - t_{i-1})} - 2\hat{\lambda}_{i-1|n}(d_i - d_{i-1}) + C_{i-1|n}(t_i - t_{i-1}) \right)
\end{aligned} \tag{3.32}$$

où :

$$\begin{aligned}
C_{i|n} &= \hat{\lambda}_{i|n}^2 \\
C_{i,i-1|n} &= M_{j|n} + \hat{\lambda}_{i|n} \hat{\lambda}_{i-1|n}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Enfin, l'estimation de  $\sigma_{B_n}$  et  $Q_n$  est décrite par l'algorithme 5.

#### Algorithme 5 Estimation de $\sigma_{B_n}$ et $Q_n$

Estimer\_S ( $\hat{\sigma}_{B_n}$ ,  $Q_n$ )

1. **Pour**  $i = 1$  **jusqu'à**  $n$  **Faire**
2. Lire ( $M_{j|n}$ ,  $\hat{\lambda}_{i|n}$ )
3.  $C_{i|n} \leftarrow \hat{\lambda}_{i|n}^2$
4.  $C_{i,i-1|n} \leftarrow M_{j|n} + \hat{\lambda}_{i|n} \hat{\lambda}_{i-1|n}$
5. **Fin Pour**
6.  $\hat{Q}_n \leftarrow \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{i|n} - 2C_{i,i-1|n} + C_{i-1|n})$
7.  $\hat{\sigma}_{B_n} \leftarrow \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{(d_i - d_{i-1})^2}{(t_i - t_{i-1})} - 2\hat{\lambda}_{i-1|n}(d_i - d_{i-1}) + C_{i-1|n}(t_i - t_{i-1}) \right)$

# Annexe 4

## Analyse de la corrélation

### A - Matrice de corrélation

Une matrice de corrélation est utilisée pour évaluer la dépendance entre plusieurs variables en même temps. Le résultat est une table contenant les coefficients de corrélation entre les différentes variables et montrée sur la Figure 3.29.

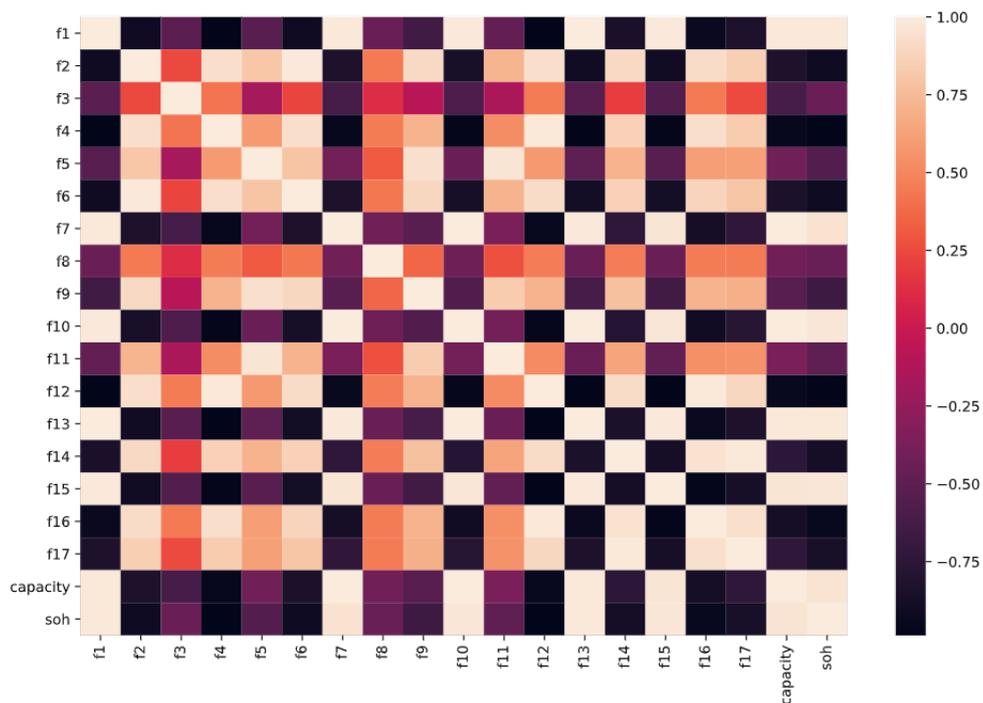


FIGURE 3.29 – Matrice de corrélation.

### b - Méthode du "meilleur sous ensemble"

Après avoir collecté un maximum de caractéristique autour de la dégradation, l'étape suivante consiste en la construction d'un modèle pour prédire son évolution. Pour amé-

liorer la précision de l'estimation, il faut sélectionner l'information pertinente à rentrer dans le modèle. La technique du "meilleur sous ensemble" est employé pour sélectionner la meilleure combinaison de caractéristiques.

Pour effectuer la sélection du meilleur sous-ensemble, nous assemblons un sous-ensemble distinct par régression des moindres carrés pour chaque combinaison possible des  $p$  caractéristiques. C'est-à-dire que nous réalisons une estimation à travers modèles sélectionnés qui contiennent exactement une caractéristique, puis deux et ainsi de suite. Nous examinons ensuite tous les modèles qui en résultent, dans le but d'identifier celui qui est le meilleur.

L'algorithme utilisé dans ce travail est implémenté de la bibliothèque "Scikit-learn" qui est disponible en accès libre. Elle est codée en langage Python et destinée à l'apprentissage automatique.

# Résumé

Les batteries au lithium ion sont considérées comme un des vecteurs principaux de la transition énergétique. Elles sont dotées d'une importante densité d'énergie, combinée avec un faible effet de mémoire. Grâce à ces avantages, la technologie Li-ion est largement privilégiée pour des applications de stockage embarqué, notamment à bord des véhicules électriques. Cependant, l'intégration réussite des batteries Li-ion est confrontée à un défi majeur qui est le vieillissement de ces éléments. En effet, les performances de ces batteries se dégradent au fil du temps et d'usage. Ceci se traduit par la diminution de la quantité d'énergie et la perte de la puissance délivrée par la batterie. Dans ce cadre, deux objectifs principaux sont visés à travers ce travail. D'une part, l'étude expérimentale du comportement ainsi que du vieillissement des batteries Li-ion sous différentes conditions d'opération. Et d'autre part, l'élaboration d'une nouvelle approche pour l'estimation de l'état de santé des batteries. Ainsi, une intense activité de caractérisation est conduite après la prise en main d'un nouveau dispositif expérimental d'une échelle industrielle. Ensuite, la question de l'estimation du SoH est abordée. D'abord, une synthèse exhaustive des méthodes existantes est réalisée. Puis, deux solutions sont proposées afin de répondre au mieux aux exigences d'une application en ligne.

La première campagne expérimentale a été menée pour étudier le comportement d'un paramètre clé des batteries qui est la tension en circuit ouvert. Ce dernier rentre en jeu lors de l'élaboration des modèles de simulation. Ainsi, deux technologies de batteries ont été testées à plusieurs niveaux de températures. Cette étude a permis d'apporter une nouvelle évaluation de l'impact des variations de l'OCV sous l'effet de la température sur le comportement des éléments du circuit équivalent de la batterie. La deuxième campagne expérimentale était consacrée à la mise en place du vieillissement accéléré des batteries. Le protocole des tests est élaboré en alternant des phases de sollicitations dynamiques émulant deux modes d'opération en véhicule tout électrique et hybride. Ensuite, un test

de référence fut réalisé afin de mesurer les caractéristiques des batteries et ainsi quantifier leurs niveaux de dégradation.

Une nouvelle méthode d'estimation de la dégradation est développée dans ce travail. Elle consiste en la combinaison d'un modèle de comportement sous forme de circuit équivalent et un modèle d'évolution de la dégradation qui est le processus de Wiener. Dans cette configuration, le premier modèle fournit au deuxième l'information sur l'état actuel des paramètres internes de la batterie. Ce dernier délivre une projection future de l'évolution de l'état de la batterie. Cette nouvelle combinaison permet de réaliser deux objectifs à la fois. D'abord, la RUL peut être prédite grâce à l'estimation de l'évolution de la dégradation qu'offre le processus de Wiener. Ce dernier a été toujours employé d'une façon hors ligne, où ses paramètres sont mis à jour en se basant sur une information qui n'est pas obtenue en temps réel. Grâce à la solution proposée, l'information sur la dégradation est acquise à travers le circuit équivalent pour mettre à jour le processus de Wiener en temps réel. Ceci est le deuxième objectif réalisé. En somme, les deux modèles se complètent pour tirer le maximum de profits de leurs propriétés respectives.

Enfin, une amélioration des techniques d'apprentissage automatique pour l'estimation de la dégradation des batteries Li-ion est proposée. En particulier, l'attention a été portée aux caractéristiques qui représentent les signatures de la dégradation. D'abord, un grand nombre est extrait englobant pour la première fois toutes les caractéristiques citées en littérature dans un seul modèle d'estimation. Ensuite, nous avons intégré la méthode du « meilleur sous ensemble » pour tirer l'information la plus pertinente des caractéristiques. Ceci a permis de réduire l'erreur d'estimation de la dégradation des batteries.

**Mots clés :** Batterie au lithium, Vieillessement, État de Santé, Pronostic.

# Abstract

Lithium ion batteries are considered one of the main vectors of the energy transition. They have a high energy density, combined with a low memory effect. Thanks to these advantages, Li-ion technology is widely preferred for on-board storage applications, especially in electric vehicles. However, the successful integration of Li-ion batteries faces a major challenge, which is the aging of these elements. Indeed, the performance of these batteries degrades over time and use. This results in the decrease of the amount of energy and the loss of power delivered by the battery. In this context, two main objectives are targeted through this work. On the one hand, the experimental study of the behavior and aging of Li-ion batteries under different operating conditions. And on the other hand, the development of a new approach for the estimation of the state of health of batteries. Thus, an intense activity of characterization is led after the handling of a new experimental device of an industrial scale. Then, the issue of SoH estimation is addressed. First, an exhaustive synthesis of existing methods is performed. Then, two solutions are proposed in order to best meet the requirements of an on-line application.

The first experimental campaign was conducted to study the behavior of a key parameter of batteries which is the open circuit voltage. This parameter comes into play when developing simulation models. Thus, two battery technologies were tested at several temperature levels. This study allowed to bring a new evaluation of the impact of the variations of the OCV under the effect of the temperature on the behavior of the elements of the equivalent circuit of the battery. The second experimental campaign was devoted to the implementation of accelerated aging of batteries. The test protocol was developed by alternating phases of dynamic solicitations emulating two modes of operation in all-electric and hybrid vehicles. Then, a reference test was carried out in order to measure the characteristics of the batteries and thus to quantify their levels of degradation.

A new method for estimating the degradation is developed in this work. It consists in

the combination of a behavioral model in the form of an equivalent circuit and a model of the evolution of the degradation which is the Wiener process. In this configuration, the first model provides the second with information on the current state of the internal parameters of the battery. The latter delivers a future projection of the evolution of the battery state. This new combination achieves two goals at once. First, the RUL can be predicted through the estimation of the degradation evolution offered by the Wiener process. The latter has always been used in an off-line manner, where its parameters are updated based on information that is not obtained in real time. With the proposed solution, the degradation information is acquired through the equivalent circuit to update the Wiener process in real time. This is the second objective achieved. In sum, the two models complement each other to get the maximum benefit from their respective properties.

Finally, an improvement of machine learning techniques for estimating Li-ion battery degradation is proposed. In particular, attention has been paid to features that represent signatures of degradation. First, a large number is extracted encompassing for the first time all the features cited in literature in a single estimation model. Second, we incorporated the "best subset" method to extract the most relevant information from the features. This reduced the estimation error of battery degradation.

**Key words :** Lithium battery, Aging, State of health, Prognosis.