

Université de Technologie de Compiègne
Laboratoire d'Electromécanique

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de
docteur de l'Université de Technologie de Compiègne
en Technologie de l'Information et des Systèmes

Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarquées

Dinh Vinh DO

Soutenue le 5 juillet 2010 devant le jury :

Mr Charles DELACOURT

Mr Christophe FORGEZ (Directeur de thèse)

Mr Guy FRIEDRICH

Mr Serge PELISSIER (Rapporteur)

Mr Pascal VENET (Rapporteur)

Table des matières

Introduction générale	10
1 Objectifs et orientation de l'étude	15
1.1 Electrification des éléments de confort et de sécurité dans l'automobile	15
1.2 Vers une rupture technologique inévitable	16
1.2.1 Les causes :	16
1.2.2 Des solutions	18
1.3 Les accumulateurs lithium	21
1.3.1 Les accumulateurs lithium Metal	21
1.3.2 Les accumulateurs lithium ion	23
1.4 L'électrolyte	25
1.5 Les mécanismes de vieillissement	26
1.5.1 Vieillissement des électrodes carbonées	27
1.5.2 Vieillissement des électrodes positives	28
1.6 Le "Battery Management System"	30
1.6.1 Le système d'équilibrage	31
1.6.2 Le système de protection des cellules	31
1.6.3 La gestion thermique du pack	31
1.6.4 La gestion optimale de l'énergie	32
1.7 Conclusion	33
2 Modélisation de la batterie	34
2.1 Réactions chimiques principales	34
2.2 Principaux phénomènes électrochimiques	35
2.2.1 Phénomènes statiques	35
2.2.2 Les phénomènes statiques	35
2.2.3 Phénomènes dynamiques	37
2.3 Justification du schéma à constante localisée	40
2.4 Impédancemétrie	42

2.4.1	Principe	42
2.4.2	Caractéristique de l'impédance	42
2.4.3	Mise en oeuvre expérimentale	44
2.5	Tension en circuit ouvert	48
2.6	Identification des paramètres du modèle à constantes localisées	50
2.7	Identification des paramètres thermiques	53
2.7.1	Dispositif expérimental	53
2.7.2	Caractérisation thermique lors de sollicitations en courant	54
2.7.3	Bilan énergétique	55
2.7.4	Simplification du modèle thermique	56
2.7.5	Génération interne de chaleur	58
2.7.6	Identification des paramètres	61
2.8	Validations du modèle	63
2.8.1	Test avec des pulses de courant de 0.05 Hz à 40°C	63
2.8.2	Test de charge/décharge rapide à 6C à température ambiante de 24 °C	64
2.9	Conclusion	67
3	Détermination de l'état de charge	69
3.1	État de l'art	69
3.2	Observation par filtrage de Kalman	70
3.2.1	Filtre de Kalman discret	72
3.2.2	Filtre de Kalman discret étendu	74
3.2.3	Structure de l'observateur d'état de charge	76
3.2.4	Réglage du filtre	76
3.3	Essai sur un profil de courant alternatif	79
3.3.1	Profil du courant	79
3.3.2	Incidence du réglage de la matrice Q sur l'observation	79
3.3.3	Estimation de l'état de charge à partir de différents SoC initiaux	80
3.4	Estimation de l'état de charge à partir de bruit	81
3.4.1	Effet de la température sur l'estimation	84
3.5	Estimation de l'état de charge avec un profil de courant continu	85
3.5.1	Profil de courant	85
3.5.2	Résultat d'observation d'état de charge	85
3.6	Conclusion	87
4	Prise en compte des variations paramétriques	88
4.1	Observateur étendu aux paramètres du modèle	88
4.2	Résultats expérimentaux	91

4.2.1	Montage experimental	91
4.2.2	Résultats	92
4.3	Observateur étendu aux paramètres et à l'état de charge	97
4.3.1	Application sur des modes continus	97
4.3.2	Estimation de l'état de charge à partir de différents SoC initiaux	100
4.3.3	Influence de la prise en compte de l'hystérésis	102
4.3.4	Estimation de l'état de charge d'un signal alternatif	103
4.4	Résultats d'observation sur une charge/décharge rapide	104
4.4.1	Profil de courant testé	104
4.4.2	Estimation de l'état de charge	106
4.5	Conclusion	108
Conclusion générale		109
A Caractéristiques de la batterie A123 utilisée		113
B Validation des techniques d'impédancemétrie en grand signaux		114
B.0.1	Principe de l'impédancemétrie impulsionnelle	114
B.0.2	Profil du courant	115
B.0.3	Influence des paramètres du pulse sur la détermination de l'impédance	115
B.0.4	Amplitude du pulse	116
B.0.5	Fréquence d'échantillonnage (f_e)	116
B.0.6	Durée du pulse (L_a)	116
B.0.7	Période d'analyse	116
B.1	Conclusion	117
C Modélisation de l'hystérésis		120

Table des figures

1.1	<i>Evolution du prix du pétrole de 1985 à 2010</i>	17
1.2	<i>Puissance massique en fonction de l'énergie massique des différentes technologies d'accumulateurs (Source : NASA/TM 2003 212730)</i>	19
1.3	<i>Architecture des véhicules hybrides série et parallèle.</i>	20
1.4	<i>Architecture de la chaîne de propulsion de la TOYOTA Prius</i>	20
1.5	Structure d'accumulateur lithium métal	22
1.6	Dendrite sur une électrode de lithium (<i>Source :[ORSINI et al., 1999][ROSSO et al., 2006]</i>)	22
1.7	Structure d'accumulateur lithium ion	24
1.8	<i>Comparatif des technologies Li ion (Source : www.gaia-akku.com)</i>	30
2.1	Schéma électrique équivalent à deux électrodes d'une cellule Li ion	42
2.2	Impédancemètre	43
2.3	Caractéristique de l'impédance d'une batterie Li-Ion A123 à 60% de SOC - 25°C	43
2.4	Schéma électrique équivalent à une seule électrode d'une cellule Li ion	44
2.5	Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 25°C	45
2.6	Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 35°C	45
2.7	Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 45°C	46
2.8	R_{Ω} à différents SOC en décharge, en fonction de la température	46
2.9	R_{Ω} à différents SOC en charge, en fonction de la température	47
2.10	$R_{\Omega} + R_{tc}$ à différents SOC en décharge	47
2.11	$R_{\Omega} + R_{tc}$ à différents SOC en charge	47
2.12	Courbe d'OCV charge/décharge (a) et niveau d'hystérésis (b) en fonction de SOC à 25°C	48
2.13	dU/dT en fonction de SOC	49
2.14	Courbes d'OCV à différents stades de vieillissement (a) et amplitude de l'hystérésis (b) à 25°C.	49
2.15	Modèle d'impédance comportant 5 cellules RC pour représenter le phénomène de diffusion	52

2.16	Résultat de modélisation à l'aide d'un schéma comportant 5 cellules RC pour représenter le phénomène de diffusion	53
2.17	Batterie instrumentée des thermocouples interne et en surface	54
2.18	Dispositif expérimental	55
2.19	Mesures de températures internes et en surface pour des pulses de courant de ± 10 A, ± 15 A, et ± 20 A	56
2.20	Modèles thermiques complet (a) et simplifié (b)	57
2.21	Images infra rouges thermique de la cellule au bout d'une heure de sollicitations à (± 15 A). De haut en bas : cosse négative, surface latérale, cosse positive . . .	59
2.22	Exemple de variation de tension pendant un cycle thermique pour un SOC de 20%.	60
2.23	(a) coefficient de température $\partial U^{avg}/\partial T$ et (b) Potentiel d'équilibre à 25°C $U_{25^\circ\text{C}}$ et potentiel d'enthalpie U_H en fonction du SOC	61
2.24	Estimations de T_{in} à partir de T_{surf} . R_{in}/R_{out} est fixé à 0.379 (Valeur pour ± 20 A).	64
2.25	Profils des courants et tensions durant une charge/décharge de la batterie à un courant de 13.8 A. Le protocole CCCV (Constant Current Constant Voltage) de charge a été utilisé.	65
2.26	Estimations de T_{in} à partir de T_{surf} pour une charge/décharge rapide à 13.8 A. R_{in}/R_{out} fixé à 0.373 (Valeur identifiées avec des tests à ± 15 A).	66
2.27	Estimations de T_{in} pour une charge/décharge rapide à 13.8 A, en utilisant uniquement les courant et tension.	66
3.1	Principe d'observation	72
3.2	Structure de l'observateur d'état de charge	76
3.3	Histogramme de la tension batterie en vue du réglage de la matrice R au sein du filtre de Kalman	77
3.4	Profil du courant (a) et la réponse en tension (b)	79
3.5	Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 90%, SOC réel = 50% (a - $\sigma_{SOC}=80$, b - $\sigma_{SOC}=1$	80
3.6	a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 90%, SOC réel = 50%, $\sigma_{SOC} = 80$ puis $\sigma_{SOC} = 1$ b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur	80
3.7	a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 10% b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur	81
3.8	a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 50% b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur	81

3.9	a - Profil du courant ; b - Réponse en tension et estimation de la tension par le filtre de Kalman	82
3.10	a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 80%, SOC réel = 80% ; b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur	83
3.11	a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 50%, SOC réel = 80% ; b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur	83
3.12	Influence de la température sur la tension de batterie	84
3.13	Estimation du SOC à 50% d'une cellule à 50°C - modèles d'impédance paramétrés à 25 et 50°C ($SOC = 50\%$)	84
3.14	Profil du courant et réponse en tension ($I = -10A$)	85
3.15	Estimation du SOC	85
3.16	Estimation (en boucle ouverte) de la tension avec le modèle à constantes localisées	86
3.17	Illustration de divergences probables entre le modèle et la réalité dans les très basses fréquences	87
4.1	Réponse en tension de la batterie pour un échelon de 10 A (à 25°C)	89
4.2	Modèle simplifié de l'impédance utilisé dans l'observateur	90
4.3	Montage expérimental	91
4.4	Diagrammes de Nyquist de la batterie pour différents états de charge ($T = 25^{\circ}C$)	93
4.5	Tension (estimée et réelle) et profil de courant	93
4.6	Diagrammes de Nyquist réel et estimés de la batterie ($SoC = 50\%$ $T=25^{\circ}C$) . .	94
4.7	Tracé de Nyquist de l'impédance réelle et estimée à 50°C ($SoC = 50\%$, $T = 50^{\circ}C$)	95
4.8	Erreurs obtenues sur l'impédance avec différents modèles à 25°C	96
4.9	Erreurs obtenues sur l'impédance avec différents modèles à 50°C	96
4.10	Profil de courant utilisé (et réponse en tension de la batterie) pour tester l'observateur sur des modes continus de charge/décharge	98
4.11	a - Estimation du SoC avec SoC initial = 80%, SoC réel = 80% et erreur d'estimation ; b - Tension réelle et tension estimée ; c - Estimation des coefficients k_1 et k_2 ; d - Estimation des RC	99
4.12	Influence du paramètre incertitude sur le SOC : a - $\sigma_{SOC} = 10$, b - $\sigma_{SOC} = 30$, c - comparaison des estimations de SOC, d - comparaison des erreurs d'estimation du SOC	100
4.13	Estimation du SoC avec SOC réel initial = 80%. a - SoC initial supposé = 90% ; b - SoC initial supposé = 60% ; c - SoC initial supposé = 20%	101
4.14	a - Influence du SoC initial supposé sur l'estimation du SoC ; b - Ecart d'estimation	101
4.15	Estimation du SoC avec SoC initial = 80%, SoC réel = 80% ; La tension équilibre déterminée par : a - OCV de décharge et OCV de charge ; b - OCV moyen ; c - Modèle hystérésis	103

4.16	Profils du courant et sa réponse en tension	104
4.17	Estimation du SoC avec un signal symétrique. SoC réel = 50%, a - SoC initial supposé = 90%; b - SoC initial supposé = 50%	104
4.18	Profil du courant de charge/décharge rapide (a) et la réponse en tension (b) . .	105
4.19	Evolution de la température de surface (a) et à l'intérieur (b) de la batterie durant une charge/décharge rapide (6C), et évolution de la résistance R_{Ω} estimée en fonction de ces deux températures	106
4.20	Estimation du SoC avec SoCini supposé= 60%, SoCini réel = 0%, sans correction de résistance : SoC estimé et SoC réel (a) et tension estimée et tension réelle (b)	106
4.21	Estimation du SoC avec SoCini supposé= 60%, SoCini réel = 0%, avec correction de résistance par température à la surface (a) et à l'intérieur (b)	107
4.22	Estimation du SoC avec $\sigma_{SOC} = 0$ dans la zone de charge en régulation de tension	108
B.1	Profil du courant appliqué (a) et la réponse en tension (b)	115
B.2	Influence de l'amplitude du pulse sur la détermination de l'impédance : a-5A ; b-10A ; c-20A ; d-Superposition des impédances identifiées.	117
B.3	Influence de la fréquence d'échantillonnage sur la détermination de l'impédance .	118
B.4	Influence de la durée de pulse sur la détermination de l'impédance	118
B.5	Influence de la période d'analyse sur les mesures d'impédance : a - 10s ; b - 100s ; c - 300s	119
C.1	Exemple d'hystérésis sur un microcycle de charge/décharge de 50%	122
C.2	Exemple d'un microcycle charge/décharge - Batterie chargée 25% SoC donc 50% SoC_{hysmax}	122
C.3	Estimation de l'effet d'hystérésis sur un microcycle réel	123

Remerciements

Je tiens aussi à remercier, Mr Serge PELISSIER - Chargé de Recherches à l'INRETS de Bron et Mr. Pascal VENET - Professeur à l'Université C. Bernard de Villeurbanne, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie M. Charles DELACOURT - Chargé de Recherches à l'Université de Picardie Jules Verne de Amiens, pour avoir accepté de participer au jury et pour son aide sur la partie thermique. Je les remercie également pour leurs remarques, commentaires, et suggestions qui ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire.

Je tiens à remercier Mr. Guy FRIEDRICH - Professeur à l'UTC, de m'avoir permis d'effectuer une thèse dans de bonnes conditions au sein du Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne.

Mes remerciements sont également destinés à mon directeur de thèse, Mr. Christophe FORGEZ - Maître de Conférences à l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), pour avoir accepté de m'encadrer. Merci infiniment pour tes conseils, tes encouragements depuis le début jusqu'à la fin de cette thèse. Plus qu'un encadrant ou un collègue, je crois avoir trouvé en lui un ami qui m'a aidé aussi bien dans le travail que dans la vie lorsque j'en avais besoin.

Je tiens à remercier Anthony GIMENO, mon collègue de bureau, " le tonton de mes filles ", pour ses conseils, ses remarques pour la rédaction de la thèse, mais aussi pour son aide spontanée et amicale lorsque j'en avais besoin. Je souhaiterais également remercier sa famille pour leur gentillesse et leur sympathie de m'avoir accueilli pendant tous mes séjours à Montpellier.

Je tiens à remercier tous les collègues du LEC qui m'ont permis d'effectuer cette thèse dans une ambiance chaleureuse et amicale. Je pense particulièrement à Vincent LANFRANCHI et The Dung NGUYEN, je leur adresse toute ma reconnaissance pour leur amitié.

Mes remerciements vont également à Mme Khadija EL KADRI BENKARA pour toute l'aide qu'elle m'a apportée dans la réalisation du dispositif expérimental.

Je remercie la région Picardie pour le financement de ma thèse pendant trois ans.

Je tiens enfin à remercier mes amis vietnamiens à Compiègne pour leurs encouragements et leurs aides, pour tous ces grands moments passés ensemble.

Je dédie ce travail à Linh, mon épouse et à mes enfants, Angie et Philomène, pour avoir accepté tant de sacrifices tout au long de cette thèse.

Je dédie aussi ce travail à mes parents, ma soeur et à mes beaux parents pour leur soutien. Je les remercie pour leur aide matérielle et morale pendant toutes ces années d'études.

Introduction générale

Contexte de l'étude

Le réchauffement du climat que notre ère est en train de vivre est très probablement due à l'activité humaine. Les relevés de CO_2 en corrélation avec l'augmentation des températures tendent à démontrer la responsabilité de l'activité humaine [FLORIDES and CHRISTODOULIDES, 2009]. Bien que l'élévation moyenne de 1°C en un siècle n'est pas perceptible, nul ne peut pourtant contester les conséquences déjà visibles de ce réchauffement. A titre d'exemples, l'augmentation en nombre et en intensité des ouragans à travers la planète (ouragan Katrina 2005, tempête de 1999 en France et de 2009 bassin aquitain), le recul des glaciers et la fonte des calottes polaires en témoignent.

Cette prise de conscience collective a commencé à atteindre le monde politique (Prix Nobel de Al Gore, Grenelle de l'environnement, sommet international de Copenhague). Malheureusement, l'augmentation du trafic urbain et l'émergence des deux géants asiatiques va à l'encontre de ce constat. Des solutions doivent être mises en oeuvre pour réduire les émissions de CO_2 tant dans l'industrie, l'habitat ou les transports.

Dans le domaine des transports, l'hybridation des motorisations thermiques offrent une solution provisoire avant l'avènement des motorisations tout électrique. L'électrification des organes de sécurité et de confort contribuent également, par un meilleur contrôle de ces organes, à réduire les consommations de carburant et donc les émissions de CO_2 .

Dans toutes ces configurations, le bon fonctionnement des systèmes sont liés à la disponibilité du réseau de bord et donc par conséquent de la batterie.

Dans le cadre des véhicules hybrides et à plus forte raison pour les motorisations tout électrique, le pack batterie représente l'un des principaux surcoûts de ces motorisations. Ni le constructeur, ni le consommateur, ne désirent assumer le coût financier de remplacement de packs de batteries au cours de la vie du véhicule. La batterie est donc le facteur limitant au

développement de ce genre de véhicule.

Le défi à relever pour tout constructeur automobile qui désire développer un véhicule propre, repose donc non seulement sur une optimisation de sa chaîne de motorisation, tant du point de vue du coût et de l'autonomie, mais également sur une mise en adéquation du pack de batteries avec la vie du véhicule.

Objectif de l'étude

La durée de vie des batteries est donc un élément essentiel pour la diffusion des véhicules propres dans des conditions de coûts acceptables.

Le projet proposé vise à établir un système de diagnostic embarqué pour la détermination des états de charge et de santé des accumulateurs. Ce système permettra une meilleure utilisation des accumulateurs et donc d'améliorer leur durabilité.

Le projet s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des systèmes de gestion de batterie Li ion au sein de chaînes de traction de type hybride électrique. Une fois réalisé, les informations délivrées par le système de diagnostic de batterie devraient permettre de garantir une sécurité de fonctionnement. Ce point est essentiel pour la diffusion des véhicules hybrides avec accumulateurs lithium ion.

Cadre de l'étude

Comme nous le verrons dans le premier chapitre, le système de management de batterie et de l'énergie embarquée à bord d'un véhicule est très complexe. Nous limiterons donc notre étude sur deux aspects du diagnostic de batterie qui sont, la détermination de l'état de charge et de santé. Ces deux aspects sont primordiaux pour une bonne gestion de l'énergie. Une bonne connaissance de l'état de charge et de l'état de santé permet de déterminer le niveau de fonctionnement que peut assurer la batterie. Un bon diagnostic permet également d'assurer la sécurité de fonctionnement de la batterie et prévenir tout risque de dégradation des performances de l'accumulateur ou de l'accumulateur lui même (emballement thermique, explosion).

Toute l'étude portera sur un accumulateur de technologie lithium ion, car cette technologie prometteuse en terme de performance, doit encore progresser du point de vue sécurité d'utili-

sation. En 2009, la médiatisation des cas d'explosions d'Ipod et d'Iphone ont jeté l'opprobre sur ces accumulateurs et mis en avant leur vulnérabilité. Un autre signe révélateur vient du constructeur Toyota, qui malgré plus de dix années d'expérience dans la commercialisation de véhicules hybrides, n'a toujours pas choisi de passer au lithium ion pour sa troisième génération de Prius.

Démarche adoptée

Un premier chapitre permet de situer la problématique traitée dans cette thèse par rapport aux enjeux sociétaux et environnementaux du développement des véhicules propres. Ce chapitre présente également différentes technologies des accumulateurs lithium ion. Dans ce cadre, une synthèse des mécanismes de vieillissement de ces accumulateurs permettra de comprendre l'évolution du comportement de ces cellules au cours de leur utilisation. De cette synthèse, la nécessité du suivi de l'état de charge et de santé s'imposera naturellement.

La thèse a été financée dans le cadre d'un programme de recherche régionale DIVA (Diagnostic et Véhicules Avancés). Ce programme a permis de mettre en oeuvre de nombreux moyens d'analyse et d'essais par le biais de nouvelles acquisitions ou par la mise en commun de matériel au travers de la collaboration avec le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens. L'activité de ce laboratoire de recherche se situe dans le domaine de la chimie et physico-chimie du solide. Son orientation générale consiste à développer des stratégies de synthèse pour optimiser les propriétés de matériaux élaborés en vue d'applications spécifiques.

L'originalité par rapport aux travaux similaires, repose sur l'utilisation d'une modélisation macroscopique des phénomènes électrochimiques couplés avec la prise en compte de la température et du vieillissement.

La modélisation de l'accumulateur est présentée au second chapitre. Les principaux phénomènes chimiques y sont recensés et transcrits sous forme de schémas électriques équivalents. Ce formalisme permettra une analyse physique plus aisée des réponses de l'accumulateur et de l'observateur. Une démarche similaire sera adoptée pour obtenir le modèle thermique de l'accumulateur.

Les modèles définis sont identifiés directement à partir de mesures expérimentales, soit à partir de réponses fréquentielles ou temporelles. Pour la modélisation thermique, cette méthode évite la détermination analytique des paramètres du modèle ainsi que l'étape indispensable de

recalage des paramètres. Etant donné que les modèles présentés dans ce chapitre ont pour finalité l'implantation en temps réel dans des processeurs embarqués sur véhicule, l'effort sera mis sur la réduction d'ordre de ces modèles. Malgré leur simplicité apparente, leur validité est notable.

Tous les résultats expérimentaux présentés dans le cadre de document ont été réalisés sur une cellule Li ion $LiFePO_4$ 2.3Ah de la compagnie A123. Notre choix de batterie s'est porté sur cette technologie pour des raisons de stabilité du phosphate de fer et également de disponibilité commerciale. Outre ces aspects techniques, il nous est apparu opportun de travailler sur cette technologie qui semble comme l'une des plus prometteuses pour une utilisation dans des applications de puissance. La mise en oeuvre des essais s'est effectuée sur une cellule à la fois, ce qui n'est pas rédhibitoire pour une extension des travaux présentés dans cette thèse, à un pack complet.

Les chapitres trois et quatre constituent le coeur du travail. Les techniques d'observation d'état de charge et d'état de santé y sont développées. La technique d'observation de ces variables par filtrage de Kalman y est privilégiée. Les limites des observations sont présentées, et des solutions pour repousser ses limites sont proposées. Les travaux présentés dans ces chapitres ont été pensés de manière à rendre robuste les observations vis à vis de l'évolution des conditions de fonctionnement, ou de l'évolution des caractéristiques des accumulateurs liée au vieillissement.

Chapitre 1

Objectifs et orientation de l'étude

1.1 Electrification des éléments de confort et de sécurité dans l'automobile

La multiplication des éléments de confort et de sécurité au sein des véhicules de tourisme a contribué à l'augmentation du nombre de consommateurs électriques embarqués. Choisis pour leurs performances, leur faible coût, leur source d'énergie disponible et facile à répartir, les actionneurs électriques s'imposent désormais dans le monde automobile. Il n'est plus rare de voir que des actions habituellement purement mécaniques ou hydrauliques ont été associées voire remplacées par des motorisations électriques. Citons à titre anecdotique l'évolution de la direction assistée : initialement hydraulique, elle a alors été hybridée en électro-hydraulique avant d'être complètement électrifiée, sans oublier le '*steer by wire*' qui finira par éliminer à l'avenir toute liaison mécanique entre le volant et la crémaillère.

Cependant, l'augmentation du nombre de consommateurs électriques embarqués sature l'offre énergétique générée à bord. De plus de nouvelles technologies, telles que les soupapes électromagnétiques qui visent à réduire significativement la consommation de carburant, consomment plus de 2kW à elles seules ; celles-ci ne peuvent donc voir le jour tant que la génération d'électricité ne sera pas supérieure à celle actuelle qui est d'environ 3kW.

Face à cette évolution les constructeurs et équipementiers sont contraints de repenser le réseau de bord des véhicules :

- générateurs de plus fortes puissances
- augmentation de la tension du réseau de bord
- optimisation de loi de gestion des ressources électriques
- volume stockage électrique, hybridation des éléments de stockage (association batteries-

supercapacités)

Or, le milieu automobile est très concurrentiel et l'évolution d'un réseau de bord implique des changements majeurs au niveau de l'industrialisation et des équipements. Par conséquent, tout changement dans ce domaine ne peut être motivé que, soit par des gains notables de productivité, soit par une nécessité de rupture technologique.

1.2 Vers une rupture technologique inévitable

1.2.1 Les causes :

La production massive et ininterrompue de gaz à effet de serre par les puissances industrielles, ainsi que les problèmes de santé publique qui y sont rattachés ont naturellement placé l'environnement au coeur des préoccupations actuelles. Malheureusement, l'augmentation mondiale des transports va à l'encontre de ce constat.

Conscients de leur responsabilité dans les problèmes de pollution, les différents acteurs industriels et politiques tentent depuis quelques années de concilier production de masse et écologie, c'est le concept du développement durable. Ainsi les constructeurs automobiles investissent pour produire des véhicules moins polluants et se conformer aux diverses réglementations en cours. Celles-ci varient selon les pays concernés. En Europe, les normes d'émission EURO fixent les limites maximales de rejets polluants (CO, NOx, particules) s'appliquant aux véhicules neufs. De plus, des objectifs volontaires de réduction d'émission de CO₂ sont fixés par l'A.C.E.A (Association des Constructeurs Européens d'Automobile), comme l'illustre le tableau 1.1.

Taux de CO ₂	186g/Km	140g/Km	120g/Km
Année	1995	2008	2012

TAB. 1.1 – Objectifs fixés par l'A.C.E.A de réduction des émissions de CO₂ pour les véhicules de tourisme.

Bien que ces préoccupations environnementales soient louables, ce sont d'avantage des préoccupations économiques et politiques qui vont dicter l'évolution technologique. En raison de la demande énergétique due à la croissance effrénée de la Chine et de l'émergence de l'Inde, de la spéculation et des troubles au Moyen-Orient, nos économies occidentales vont devoir prendre en compte le renchérissement du prix du baril (Fig. 1.1). Ce dernier a atteint 145\$ en juillet 2008. L'effondrement des cours du pétrole qui a suivi à la fin de 2008 est lié à la crise financière qui

a touché la planète. Cependant la reprise à la hausse en 2009, souligne une demande mondiale tendue, et la variation des cours depuis le début 2009 laisse présager un retour possible à un baril à 100\$ dès 2010.



FIG. 1.1 – *Evolution du prix du pétrole de 1985 à 2010*

A ce prix, ce n'est pas une diminution de la consommation de pétrole que l'on constate, mais une augmentation des profits des compagnies pétrolières, ce qui attise leur appétit de nouvelles prospections. Signe des temps, 2007 aura vu la revendication par la Russie de fonds sous marins arctiques, bientôt libérés des glaces en raison du réchauffement climatique. Même pour les pays non producteurs de pétrole, les ventes des produits pétroliers représentent une manne financière importante. Pour la France, cela correspond entre 10 à 20% de son budget. Il serait paradoxal de vouloir se passer d'un tel revenu.

Cependant, l'exploitation intensive du pétrole amenuise les réserves qui sont par définition en quantité limitée. Une rupture technologique visant à se passer définitivement du pétrole doit être étudiée pour le long terme. A court terme, en raison des enjeux économiques que représente le pétrole, c'est plutôt sur des technologies visant une réduction de la consommation et des émissions de CO₂ que les efforts vont se porter.

1.2.2 Des solutions

Pour faire face aux différents problèmes évoqués, plusieurs possibilités sont envisageables.

Il est tout d'abord envisageable d'améliorer les motorisations existantes. L'électronique contrôlant l'allumage et/ou l'injection a déjà permis des progrès notables. D'autres technologies telles que le contrôle électromagnétique des soupapes sont encore en phase expérimentale et ne peuvent voir le jour pour l'instant dès lors qu'on dispose d'une génération électrique de bord suffisante.

Il est aussi possible de reconsidérer les chaînes de traction. L'utilisation de véhicules électriques semblait être une solution élégante au problème. De nombreux efforts ont été fournis durant les précédentes décennies tant de la part des pouvoirs publics que des constructeurs ou équipementiers automobiles ; cependant le marché du véhicule électrique reste encore relativement restreint à un marché de niche (flotte captive : poste, aéroports, services publics, services de livraisons en ville, ...).

Les recherches effectuées au niveau mondial durant les dix dernières années ont permis de montrer qu'il était possible de créer des chaînes de traction électriques à un coût plus réduit (hors accumulateurs) que leurs équivalents thermiques et avec d'excellentes performances. Cet état de fait est essentiellement dû à une chute des coûts de l'électronique de puissance et une augmentation des performances des composants de contrôle autorisant un fonctionnement nettement plus performant des machines électriques.

Parallèlement, les efforts portés sur les accumulateurs ont permis grâce à l'émergence des nouvelles technologies, NiMH et Li-ion, d'augmenter considérablement les énergies massiques : nous sommes passés en une vingtaine d'années de 45 Wh/kg (batteries Ni/Cd) à près de 180 Wh/kg (batteries Li-ion) (Fig. 1.2).

Malgré ces progrès spectaculaires, l'utilisation de batteries à bord d'un véhicule tout électrique reste problématique tant à cause du prix et du temps de recharge des batteries que de leur autonomie modeste. Le véhicule "tout électrique" ne pourra donc réellement concurrencer les véhicules thermiques que lorsque la technologie Li-ion sera parvenue à maturité pour les applications de puissance, avec limitation des coûts et amélioration de la sécurité, ou lorsqu'une technologie alternative, comme les piles à combustibles pourra se substituer aux systèmes classiques d'accumulateurs.

En attendant les progrès de ces technologies, des solutions intermédiaires restent envisa-

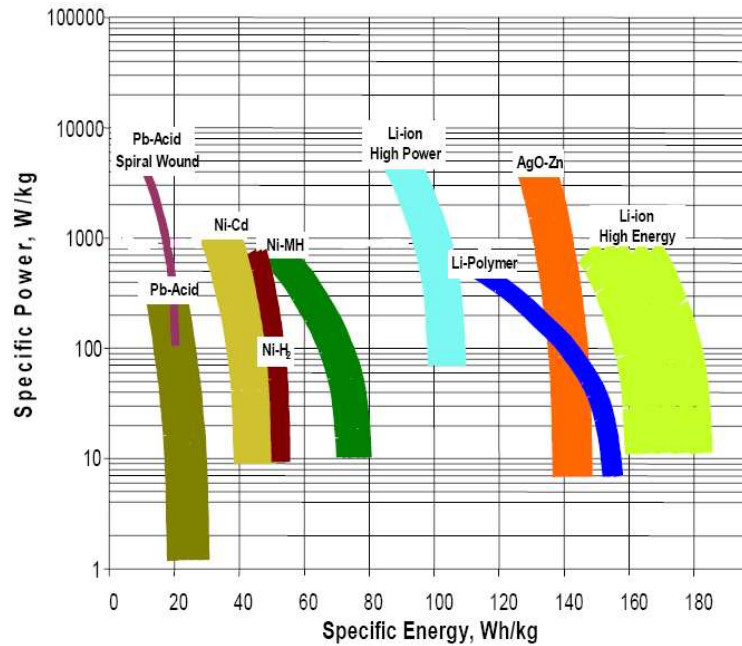


FIG. 1.2 – Puissance massique en fonction de l'énergie massique des différentes technologies d'accumulateurs (Source : NASA/TM 2003 212730)

geables. Une des solutions consiste à équiper les véhicules de deux types de motorisations : une motorisation électrique pour les circuits urbains et une motorisation thermique pour les longues distances extra-urbaines, de manière à réduire la puissance demandée à la batterie. Ce type de motorisation est fréquemment désigné sous le terme générique "motorisation hybride" [MILLER, 2004]. En fonction du type de conduite (démarrage, accélération) le groupe électrique sera utilisé seul ou en assistance du groupe thermique. L'intérêt de ce type de véhicule est de parvenir à des gains significatifs en consommation. De l'ordre de 10% à 15% sur véhicule diesel de moyenne cylindrée [PLASSE, 2001], et jusqu'à 35% pour des véhicules essence (chiffres communiqués par le constructeur japonais Toyota, leader sur le marché des véhicules hybrides avec son modèle Prius commercialisé depuis 1998). Les véhicules hybrides se déclinent en deux familles : l'hybride série et l'hybride parallèle [GUTMANN, 1999], [BERETTA, 1998]. La figure 1.3 permet de comparer les deux architectures.

- Dans une configuration hybride série, le moteur thermique alimente en permanence la batterie via un alternateur. L'architecture série a été mise au point pour permettre au moteur thermique de fonctionner autour de son optimum de consommation. Malheureusement ce type d'architecture nécessite l'utilisation de deux machines électriques dont les dimensionnements peuvent s'avérer différents.

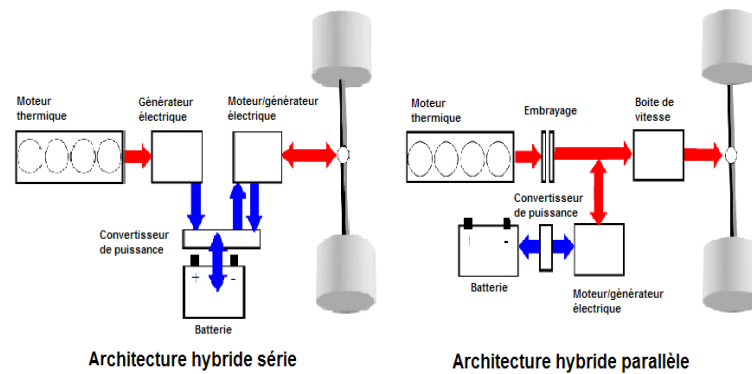


FIG. 1.3 – Architecture des véhicules hybrides série et parallèle.

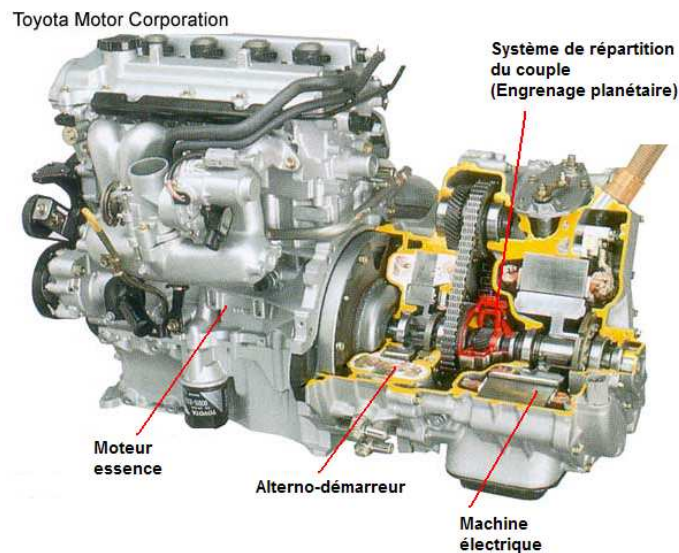


FIG. 1.4 – Architecture de la chaîne de propulsion de la TOYOTA Prius

- Dans l'optique de réduction des coûts, seule la structure parallèle peut être envisagée. Dans cette architecture, les machines thermiques et électriques fournissent "ensemble" la puissance nécessaire au véhicule. La machine électrique peut, grâce à cette configuration, fonctionner en générateur et éviter ainsi l'utilisation d'une machine spécifique. La contrepartie de cette structure réside dans un système de transmission relativement complexe mais maintenant maîtrisé (Fig. 1.4), et la nécessité d'un système de gestion d'énergie performant pour optimiser la durée de vie des batteries et minimiser les consommations de carburant [SCORDIA, 2004].

1.3 Les accumulateurs lithium

Le choix des matériaux d'un couple anode cathode ne relève pas du hasard. Les électrochimistes cherchent à obtenir une différence de potentiel en associant, à l'anode un matériau réducteur, et à la cathode un matériau oxydant. L'association de ces deux électrodes est réalisée par le biais de l'électrolyte qui assure le transport des charges d'une électrode à l'autre. L'électrolyte doit être choisi de manière à assurer la compatibilité de celui ci avec les matériaux qui constituent les électrodes. Par exemple, en raison de la forte réactivité du lithium avec l'eau, l'électrolyte des batteries au lithium ne peut être aqueux.

Bien que les potentiels standards des nombreux matériaux disponibles soient connus, les performances réelles et pratiques d'un couple oxydo/réducteur ne peuvent être définies que par des essais. En effet, pour palier de nombreux phénomènes de dégradation, les chimistes modifient et amendent la composition des constituants.

1.3.1 Les accumulateurs lithium Metal

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

Les premières batteries au lithium sont apparues sous la forme de batterie lithium métal : cette désignation implique que l'électrode négative (le lithium est un réducteur) est constituée de lithium sous forme métallique, un électrolyte non aqueux, et une électrode positive capable de capter et restituer des ions lithium (Li^+) (Fig. 1.5). Chacun de ces matériaux est monté sur des collecteurs de courant afin d'acheminer les charges jusqu'aux bornes de l'accumulateur.

Les matériaux susceptibles de former l'électrode positive sont nombreux. On peut citer les plus courants parmi lesquels : V_6O_{13} , LiV_3O_8 , $LiCoO_2$, TiS_2 .

Ces batteries lithium métal souffrent cependant de deux principaux problèmes :

- **Formation d'une couche de passivation** : le lithium réagit avec l'électrolyte, formant une couche de sel de lithium à la surface du métal. Cette couche isolante inhibe les possibilités d'échanges ultérieurs de charges. Une des solutions envisagées est l'utilisation d'un électrolyte moins réactif avec le lithium, en l'occurrence un électrolyte polymère solide.
- **Formation de dendrites** : les électrodes de lithium sont sujet à l'apparition de dendrites à leur surface (Fig. 1.6). Ces dendrites hérissent la surface de l'électrode de lithium, et

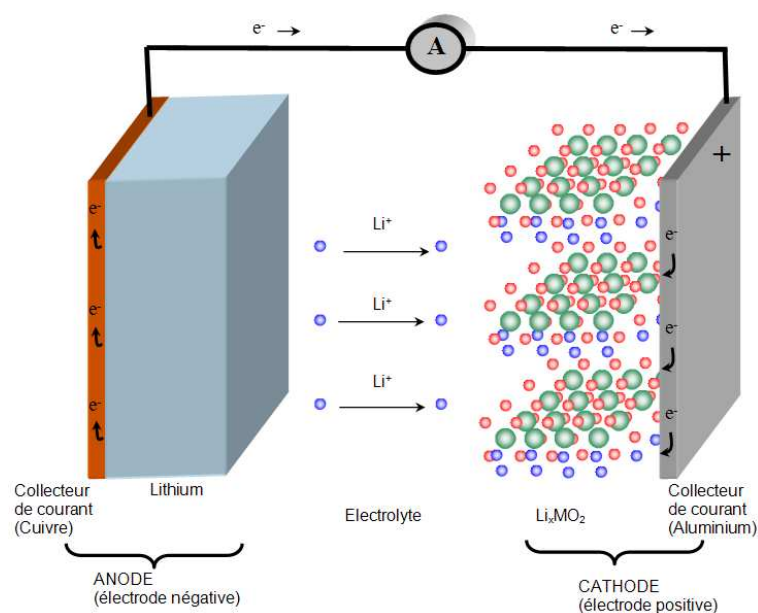


FIG. 1.5 – Structure d'accumulateur lithium métal

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

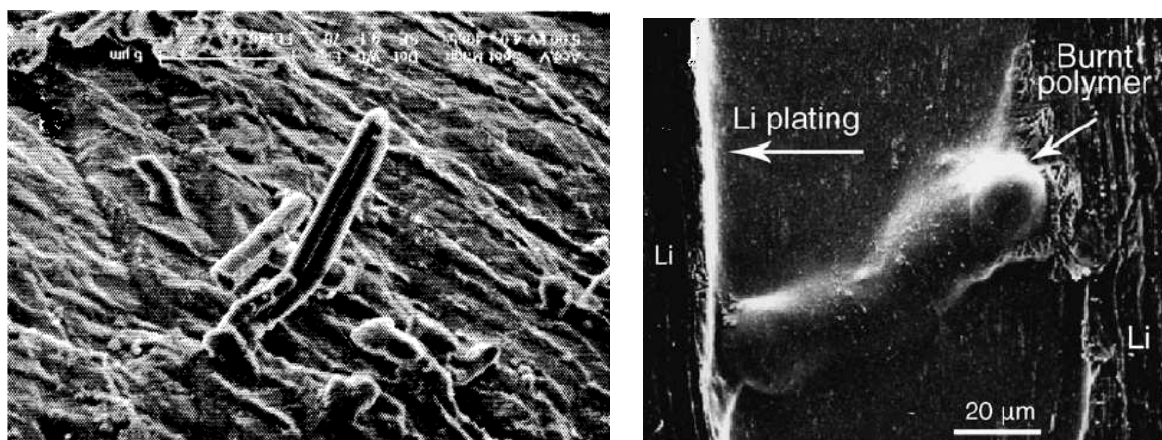


FIG. 1.6 – Dendrite sur une électrode de lithium (*Source* :[ORSINI et al., 1999][ROSSO et al., 2006])

1.3.2 Les accumulateurs lithium ion

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

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

La figure 1.7 représente la structure d'une cellule Li ion. Comme nous le verrons par la suite, le choix du matériau du composé d'insertion au niveau de l'électrode positive, déterminera le niveau de tension de la cellule.

Bien qu'il n'y ait pas de frontière, on distingue pour la cathode les matériaux dits "basse tension" des matériaux "haute tension". La table 1.2 recense une partie des matériaux les plus couramment utilisés pour constituer l'électrode positive.

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

Le $LiCoO_2$ présente les meilleures performances techniques puisqu'il bénéficie d'une tension relativement élevée (entre 3 et 4,5V) et d'une capacité spécifique relativement importante 180 mAh/g. Ce matériau souffre cependant de deux inconvénients majeurs que sont sa toxicité et

le coût de cobalt, incompatibles avec des stratégies de production de masse.

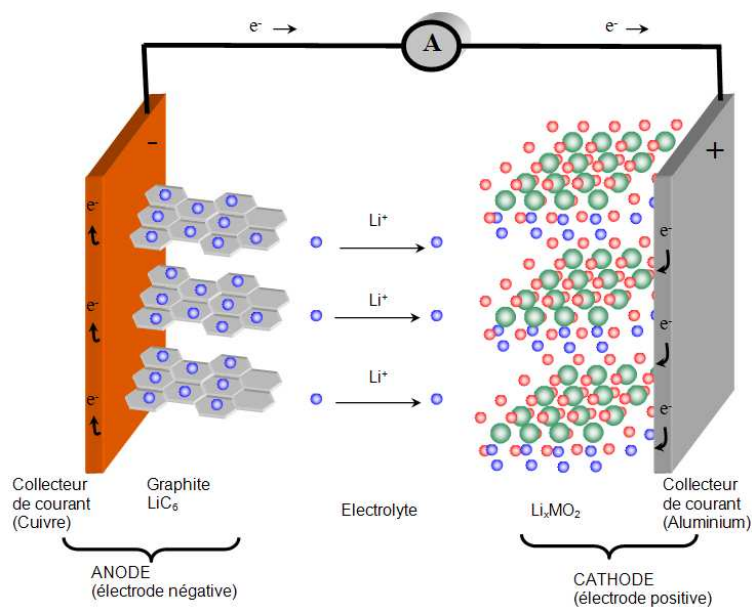


FIG. 1.7 – Structure d'accumulateur lithium ion

TAB. 1.2 – Matériau d'insertion pour la cathode (*Source : Techniques de l'ingénieur*)

Matériau	Potentiel moyen par rapport au lithium (V)	Energie massique pratique (Wh/kg)
MoS_2	1,8	230
TiS_2	2,1	
MnO_2	3	650
V_6O_{13}	2,4	300
V_2O_5	2,8	490
LiV_3O_8	2,8	
Polyacétylène	3,2	340
Polypyrole	3,2	280
LiFePO_4	3,43	
LiCoO_2	3,7	500
LiNiO_2	3,5	480
LiMn_2O_4	3,8	450

Le $LiNiO_2$ apparaît comme un candidat équivalent au précédent, bénéficiant d'un coût moindre que le cobalt et d'une capacité spécifique plus importante 220 mAh/g. Le problème majeur rencontré avec ce matériau réside dans l'occupation par des ions Ni^{2+} (présents lors de la constitution de l'oxyde de nickel) de sites d'insertion dédiés aux ions Li^+ . Afin de profiter de la capacité spécifique élevée de ce matériau et palier aux problèmes qui lui sont propres, une partie de l'oxyde de nickel est remplacé par du cobalt. Ceci permet de réduire le nombre d'ions Ni^{2+} . Il est également ajouté de l'aluminium au sein de ce matériau afin de rejeter les risques d'emballement thermique au delà de 200°C. En combinant ces métaux, le matériau de l'électrode positive devient alors le suivant $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$.

Le $LiMn_2O_4$ cumule les avantages d'un faible coût et d'une absence de toxicité, mais présente une capacité plus réduite (140 mAh/g) et une durée de vie plus réduite également. Le gros avantage de l'oxyde de manganèse réside dans une plus grande stabilité thermique offrant ainsi une meilleure sécurité.

Actuellement, le $LiFePO_4$ est un matériau qui semble s'imposer dans les applications de puissance et à large diffusion. Il présente en effet de nombreux avantages dont, le faible coût, l'absence de toxicité, une capacité relativement importante, une durée de vie importante.

Le tableau 1.3 résume les principales caractéristiques décrites précédemment.

TAB. 1.3 – Matériau d'insertion haute tension pour la cathode

Matériau	Potentiel moyen par rapport au lithium (V)	capacité spécifique (mAh/g)	coût	toxicité	sécurité
$LiCoO_2$	3,7	180	élevé	OUI	
$LiNiO_2$	3,5	220	moyen		
$LiMn_2O_4$	3,8	140	faible	NON	
$LiFePO_4$	3,43	170	faible	NON	très stable

1.4 L'électrolyte

L'électrolyte utilisé dans les accumulateurs doit répondre aux caractéristiques suivantes :

- être compatible avec les matériaux des électrodes. Dans le cas des accumulateurs au lithium, l'électrolyte ne peut être aqueux en raison de la réactivité du lithium avec l'eau.
- être stable thermiquement

- assurer une conductivité ionique importante
- dans le cadre des accumulateurs Li ion, l'électrolyte participe à la couche de passivation qui contribue de manière importante à la viabilité de la technologie lithium ion.

On distingue deux catégories d'électrolytes :

- des électrolytes composés de sels de lithium et de solvants organiques
- des électrolytes polymères : il s'agit en fait de sels de lithium insérés dans des matrices polymères. Ce polymère peut faire office de séparateur.

Nous ne ferons pas l'inventaire exhaustif des solutions envisageables pour les électrolytes. Il faudrait pour cela dresser l'intégralité des avantages et inconvénients de chacune des solutions envisagées. Globalement, il s'agit en fait de sels de lithium dans un solvant. Il apparaît à ce jour, que LiPF₆ associé à un carbonate d'alkyl comme solvant, représente l'électrolyte le plus approprié pour un accumulateur Li ion.

Dans le cas des électrolytes polymères, il s'agit là encore de sels de lithium incorporés cette fois dans des matrices polymères. Le matériau obtenu doit avoir en plus des qualités citées ci dessus, des propriétés d'adhérence importante avec les matériaux des électrodes. L'inconvénient majeur de ces électrolytes polymères restent leur faible conductivité à température ambiante.

1.5 Les mécanismes de vieillissement

L'étude des mécanismes de vieillissement des accumulateurs en général est très complexe et très technique. Les facteurs (causes) de vieillissement sont multiples et généralement interdépendants. Les effets sur la fonction de la batterie se traduisent soit par une augmentation de l'impédance ce qui conduit à une perte de puissance, soit une perte de capacité de stockage, ou les deux en même temps mais pas forcément de manière proportionnelle. Les mécanismes de vieillissement se produisent lors de l'usage de l'accumulateur (vieillissement en cyclage) mais également pendant les phases de repos (vieillissement calendaire). L'étude de tous les scénarios de vieillissement possibles étant impossible, les études de caractérisation du vieillissement s'intéressent principalement à l'impact sur les pertes de puissance et de capacité d'un ou plusieurs facteurs dans un mode de vieillissement. Le LEC participe à ce genre d'étude dans le cadre des programmes nationaux SIMSTOCK et SIMCAL. Ces programmes doivent aboutir à des modèles de vieillissement des accumulateurs NiMH et Li ion dans le cadre d'applications véhicules hybrides électriques. Au moment de la rédaction de cette thèse, ces programmes sont en cours. Du fait de leurs confidentialités, nous ne dévoilerons donc pas les effets des facteurs étudiés, sur le vieillissement des accumulateurs.

Cependant, afin de comprendre les mécanismes qui aboutissent à une dégradation des performances des accumulateurs lithium ion, nous présentons une synthèse des principaux mécanismes recensés dans la littérature. Cette description s'appuie en grande partie sur une synthèse effectuée par Charles DELACOURT dans le cadre du programme SIMSTOCK.

Comme nous le verrons, les dégradations s'opèrent sur les deux électrodes et peuvent avoir des répercussions d'une électrode sur l'autre.

1.5.1 Vieillessement des électrodes carbonées

Lors de la première charge, l'électrode négative s'oxyde en consommant une partie du lithium. Lors de cette oxydation (corrosion), les produits de décomposition de l'électrolyte créent une couche solide à la surface de l'électrode appelée SEI. Cette couche de passivation tend à protéger l'électrode des oxydations futures tout en permettant la migration des ions lithium lors des phases d'insertion et de désinsertion dans le carbone. L'existence de cette couche permet la viabilité de la technologie Li ion.

L'augmentation de l'impédance due à cette membrane, tend à se stabiliser dès la première charge. Cependant, cette couche peut continuer d'évoluer non seulement du point de vue croissance, mais également du point de vue morphologique. Cette évolution de la SEI, résultant de l'action d'espèces neutres ou d'ions solvatés, peut se produire non seulement en cyclage mais également en stockage. La croissance de la SEI produit une augmentation de l'impédance [RICHARD and DAHN, 1999].

En cyclage, les variations d'états de charge provoquent des variations de volume de l'électrode de l'ordre de 10% au niveau du graphite. Le stress mécanique dû à cette variation de volume, peut provoquer des fractures partielles de la SEI, générant des espaces disponibles pour des réactions secondaires [BEAULIEU et al., 2001][YANG et al., 2000][SIKHA et al., 2004]. L'insertion de solvants au sein de ces fractures provoque une fragmentation et une exfoliation des feuillets de graphite [WINTER et al., 2003]. Une perte de contact entre les particules de l'électrode peut provenir de l'expansion et la contraction du matériau lors des phases d'insertion et de désinsertion des ions lithium [WANG et al., 2001]. La corrosion du collecteur de courant (généralement du cuivre) conduit également à une perte de contact avec l'électrode [ARORA et al., 1998].

Des températures élevées ont une influence importante sur les propriétés de la SEI [AMATUCCI et al., 1999][RAMADASS et al., 2002a][RAMADASS et al., 2002b]. Elles peuvent conduire à une dissolution ou une delamination de la surface de l'électrode négative. Selon la

composition de l'électrolyte, cela peut provoquer un emballement thermique ou une explosion, ou au contraire on peut assister à une imperméabilisation de l'électrode à l'électrolyte [RICHARD and DAHN, 1999][MACNEIL et al., 1999].

A basse température, les réactions secondaires sont ralenties, ce qui ralentit l'évolution de la SEI. Cependant, en cyclage, le ralentissement de la cinétique d'insertion et désinsertion des ions lithium, favorise à fort courant, la croissance d'un dépôt de lithium métal sous forme de dendrite. La présence de ce dépôt de lithium métal contribue à accélérer le vieillissement de la SEI en raison de réactions de décomposition de l'électrolyte avec le lithium métal [ARORA et al., 1999].

1.5.2 Vieillissement des électrodes positives

Parmi les matériaux "haute tension", on peut distinguer trois classes de matériaux pouvant constituer l'électrode positive :

- les oxydes lamellaires : $LiCoO_2$, $LiCo_{1-x-y}Ni_xMn_yO_2$, $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$
- les oxydes de type spinelle : $LiMn_2O_4$
- le phosphate de fer dont la structure cristalline est de type olivine $LiFePO_4$

De manière générale, les matériaux choisis pour l'électrode positive, jouent un rôle significatif dans le vieillissement des batteries. Le vieillissement de l'électrode positive peut provenir soit de la dégradation du matériau (dissolution), soit d'une dégradation des contacts entre grains de matière ou à cause de la corrosion du collecteur de courant, soit à des réactions de décomposition de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte conduisant à la formation de couches passivantes. La dissolution du matériau actif de l'électrode positive, peut conduire à une modification du comportement de l'électrode négative.

La structure des **oxydes lamellaires** est composée d'une succession de couche d'ions lithium dans un environnement oxygéné, et de couches contenant les ions de métaux de transitions (Co, Ni, Mn,...) dans un environnement oxygéné également. Il se produit des anomalies de structures lorsque des ions de métaux s'insèrent en lieu et place d'ions lithium, modifiant ainsi le taux d'occupation du lithium et donc les performances de la cellule. Ce phénomène est plus fréquent lorsque l'oxyde de nickel est utilisé. Une substitution partielle par un oxyde de cobalt permet de réduire cet effet néfaste [ZHECHEVA and STOYANOVA, 1993].

En cyclage, les variations d'état de charge conduisent à des variations de volume des matériaux actifs. Sous l'effet des contraintes mécaniques, une fragmentation du matériau apparaît conduisant à une décohésion de ce dernier. Une substitution partielle de l'oxyde de nickel par de

l'aluminium, permet de réduire les changements de volume de l'électrode avec l'état de charge. Dans le cas de surcharge, et à température élevée, les oxydes lamellaires se décomposent et génèrent de l'oxygène. Une fois l'oxygène dégazé, le matériau devient inactif, ce qui engendre une diminution de capacité. Ce dégazage peut contribuer à une augmentation de pression interne, pouvant mener dans les cas extrêmes à un emballement thermique [ARORA et al., 1998].

Il est reporté dans la littérature que la surface des oxydes lamellaires peut subir des modifications conduisant à la formation d'une couche d'oxyde. Cette formation libère de l'oxygène qui contribue à la dégradation de l'électrolyte [ABRAHAM et al., 2002]. La couche d'oxyde formée est peu conductrice donc contribue à l'augmentation de l'impédance de la cellule.

Les mécanismes de vieillissement des **oxydes de type spinelle** sont plus complexes. Comme pour les oxydes lamellaires, les phénomènes de changement de structure apparaissent et peuvent être maîtrisés par substitution partielle du manganèse par du cobalt, du chrome ou de l'aluminium [AMATUCCI and TARASCON, 2002][PALACIN et al., 2000][YOSHIO et al., 2001]. Les problèmes de structures sont bien maîtrisés tant que la cellule n'est ni surchargée ou surdéchargée [VETTER et al., 2005]. A température et potentiel élevés, un dégazage d'oxygène peut se produire, mais de manière moins significative que dans le cas des oxydes lamellaires [ARORA et al., 1998]. La cause de vieillissement la plus significative des matériaux de type spinelle est principalement due à la dissolution du matériau à haute température, car elle conduit à une perte de matériau actif et donc de capacité [JANG et al., 1996][AMATUCCI and TARASCON, 2002][JANG and OH, 1997]. Pour limiter cette dissolution, des techniques d'enrobage des grains de matière avec des couches protectrices d'oxyde sont envisagées [CHO et al., 1999], ou éventuellement des techniques de composition mixte (oxydes lamellaires et oxydes de type spinelle).

Le phosphate de fer est quant à lui très stable du point de vue structure. La structure cristalline de ce matériau semble être conservée même après un nombre de cyclage important.

La figure 1.8 permet de comparer les performances de différentes technologies Li ion. On voit que la technologie phosphate de fer présente de nombreux avantages qui lui permettront probablement de s'imposer dans un avenir proche, dans les chaînes de traction.

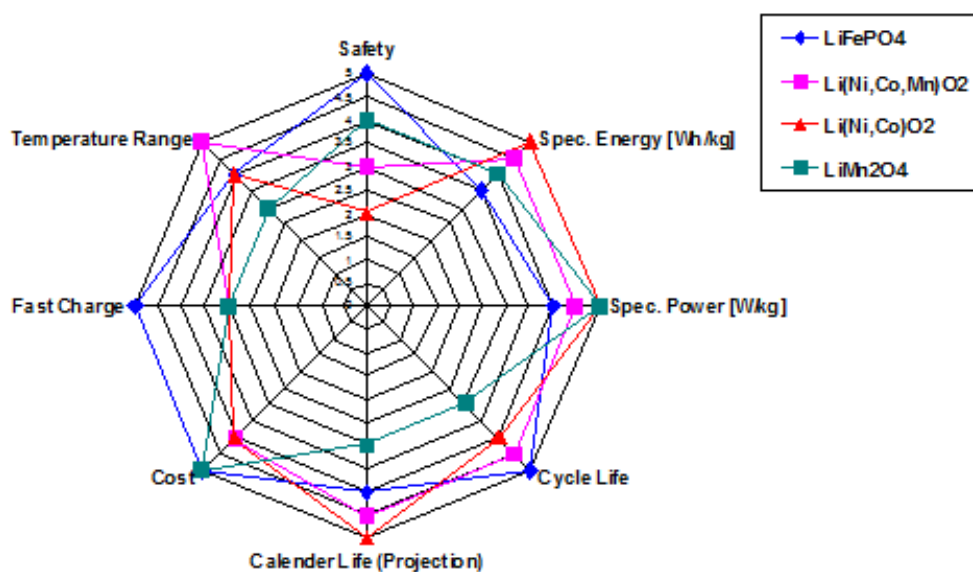


FIG. 1.8 – Comparatif des technologies Li ion (Source : www.gaia-akku.com)

1.6 Le "Battery Management System"

Le système de gestion de batterie ("Battery Management System :BMS") est un terme qui englobe plusieurs fonctions [NOTTEN et al., 2002], parmi lesquelles :

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

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

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

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

1.6.1 Le système d'équilibrage

On compte également parmi ces fonctions électroniques, des systèmes d'équilibrage des cellules [CAO et al., 2008]. Ces systèmes d'équilibrage sont indispensables pour garantir que tous les éléments d'un pack soient à un même état de charge. En effet, deux cellules identiques soumises aux mêmes sollicitations en courant, verront leurs états de charge diverger au bout de plusieurs cycles. Plusieurs causes peuvent en être l'origine : tout d'abord une dispersion de fabrication qui affecte la capacité initiale. Une autre cause peut provenir d'un déséquilibre thermique du pack ; bien qu'une ventilation forcée permet d'évacuer les calories générées par les batteries, l'uniformisation des températures n'est cependant pas garantie. Une différence de plusieurs degrés est inévitable. Selon la conception du pack, une dispersion des températures de l'ordre d'une dizaine de degrés doit être envisagée. Dans de telles conditions, les cellules vieillissent différemment, conduisant inévitablement à un déséquilibre des capacités et des états de charge. Un système d'équilibrage est donc indispensable pour éviter que des cellules soient complètement déchargées alors que d'autres ne le sont pas, et prévenir les risques de surdécharges ou de surcharges. Le principe de ces systèmes d'équilibrage consiste à dévier le courant pour que celui-ci évite les cellules surchargées ou surdéchargées, selon le sens du courant imposé au pack. La déviation peut être réalisée soit dans une résistance, une capacité ou une inductance [LEE and DUH, 2005].

1.6.2 Le système de protection des cellules

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

1.6.3 La gestion thermique du pack

Le rôle du système de gestion de la température du pack de batteries est de garder celui-ci dans une gamme idéale de températures de fonctionnement. La gestion thermique du pack prévient ainsi toute surchauffe du pack qui s'avère être un facteur dommageable et limitant la durée de vie des batteries. La gestion thermique consiste à assurer une distribution uniforme

de la température du pack, afin d'optimiser les performances de celui ci. Plusieurs approches peuvent être envisagées pour gérer la température du pack.

- Le BMS peut activer un système autonome de réchauffement ou refroidissement des batteries.
- Le BMS peut diminuer l'utilisation du pack en cas de surchauffe
- soit une combinaison des deux possibilités précédentes

La gestion thermique du pack est intimement liée à la gestion de l'énergie. Cette gestion doit donc être conçue avec le cadre d'une approche système de la gestion d'énergie embarquée. Il n'est alors pas étonnant de voir, sur la Prius de Toyota, que l'air conditionnée provenant de l'habitacle serve au refroidissement du pack batterie.

1.6.4 La gestion optimale de l'énergie

La gestion optimale de l'énergie constitue sans doute la couche hiérarchique la plus haute dans le BMS et certainement la plus confidentielle également. Elle est au coeur de la performance énergétique du véhicule. A partir des mesures collectées (tension, courant, température) et de la puissance demandée par la chaîne de traction, cette couche de gestion d'énergie va autoriser ou non la fourniture de puissance au, ou par, le pack batterie. Au delà des considérations de protection des cellules que nous venons d'évoquer, la gestion d'énergie a pour rôle de maintenir la batterie dans un état de charge compris entre 50 et 80% de sa capacité, dans le cadre d'un véhicule hybride, avec des variations d'état de charge de l'ordre de 10%. Cette plage de fonctionnement pour la batterie correspond à la zone pour laquelle la puissance en charge et en décharge est maximale. Une limite à 80% d'état de charge permet de mettre une marge de sécurité vis à vis des surcharges éventuelles.

Dans le cadre de véhicules électriques, la plage d'utilisation de la batterie est plus grande et doit pouvoir s'étendre d'une dizaine de pour cent à cent pour cent : le but étant de pouvoir embarquer un maximum d'énergie. Descendre trop bas, risquerait d'amener le véhicule à la panne sèche et de contribuer à un vieillissement prématuré des cellules. Monter trop en SoC est également un risque à ne pas tenter, puisqu'il pourrait conduire à la destruction des cellules. La gestion d'énergie est donc adossée à une détermination précise de l'état de charge et de santé des cellules.

1.7 Conclusion

Comme nous venons de le souligner, quel que soit le mode de fonctionnement, le BMS doit inclure une fonction capable de déterminer l'état de charge du pack batterie, de manière précise, à tout moment et quelles que soient les conditions d'utilisation. Le vieillissement des cellules, quel que soit leur technologie, amplifie la difficulté d'obtenir une estimation d'état de charge, puisque le vieillissement rajoute des inconnues quant aux évolutions des caractéristiques des cellules (impédance, capacité,...).

La technologie lithium ion est une technologie qui arrive à maturité pour une utilisation en grande série dans le domaine des chaînes de traction automobile. Des progrès doivent encore être réalisés pour garantir leur sûreté de fonctionnement. Deux axes sont privilégiés : le choix de matériaux peu enclin aux emballements thermiques et une électronique de contrôle permettant de garantir une utilisation de la cellule dans ses limites.

C'est donc principalement cet aspect du BMS qui fera l'objet du travail traité dans ce manuscrit. Nous veillerons à proposer une méthodologie pour déterminer de manière absolue l'état de charge. Cette détermination devant prendre en compte l'évolution des paramètres des cellules, elle va de paire avec la détermination de l'état de santé des cellules. La prise en compte des conditions de fonctionnement, niveaux des intensités et température seront également prises en compte.

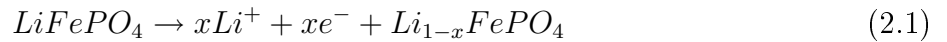
Chapitre 2

Modélisation de la batterie

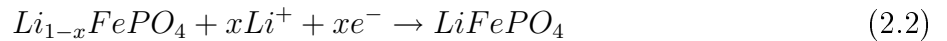
2.1 Réactions chimiques principales

Comme nous l'avons évoqué au premier chapitre, le principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium ion repose sur le principe d'échange d'ions lithium d'une électrode à une autre. Pour des raisons de disponibilité commerciale et de technologie prometteuse, notre choix s'est porté sur une batterie $LiFePO_4$. Les principales réactions en charge et en décharge d'un accumulateur $LiFePO_4$ sont présentées ci dessous.

Réaction en charge à la cathode



Réaction en décharge à la cathode



Lors de la charge, des ions lithium Li^+ sont extraits du $LiFePO_4$ et des ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} . Les ions lithium sont alors transportés à l'anode par l'électrolyte où ils sont réduits pour reprendre un aspect métallique (Lithium métal), tandis que les électrons sont insérés dans le graphite.

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

Réaction en charge à l'anode



Réaction en décharge à l'anode

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

2.2 Principaux phénomènes électrochimiques

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

2.2.1 Phénomènes statiques

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

2.2.2 Les phénomènes statiques**Potentiel chimique et électrochimique**

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

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (2.5)$$

avec :

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

R la constante de Boltzmann $R = 8.314 J/mol.K$.

T la température.

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

[BARD, 2000]. Celui-ci est défini par :

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

avec :

$\bar{\mu}_i$ le potentiel électrochimique de l'espèce chargée i .

z_i le nombre de charge de l'espèce i .

F la constante de Faraday $F = 96500C$.

ϕ le potentiel électrostatique.

μ_i le potentiel chimique défini par la relation (2.5).

Relation de Nernst

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

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

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

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

ν_i représente les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits. Par convention les coefficients des produits sont positifs et ceux des réactifs sont négatifs. μ_i représente le potentiel chimique de l'espèce i .

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

Potentiel électrique d'électrode

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



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

avec E° le potentiel standard de l'électrode, a_{Ox} l'activité de l'espèce oxydante et a_R l'activité de l'espèce réductrice.

Résistance interne

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

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

$$K = F^2 \sum_i |z_i^2| u_i C_i \quad (2.11)$$

avec C_i la concentration de l'espèce considérée i , u_i la mobilité d'une espèce ionique i , z_i la charge de l'espèce i .

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

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

Au final, on considère la résistance interne de l'accumulateur R_Ω telle que :

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

2.2.3 Phénomènes dynamiques

Le transfert de charge

Dans le cas très général de la réaction d'oxydoréduction 2.9, la théorie de la cinétique chimique nous permet de relier le courant circulant à travers l'électrode considérée à l'ensemble des phénomènes dynamiques présents (transfert de charge et transfert de masse). L'expression correspondante est celle de l'équation 2.14 [LANDOLT, 1993].

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

L'équation 2.14 traduit l'interaction existante entre les réactions d'oxydation et de réduction de la réaction réversible (Equ 2.9). Ainsi, le courant circulant à travers l'électrode résulte de la compétition de deux courants différents : un courant anodique I_{Ox} résultant de la réaction d'oxydation, et un courant cathodique I_{Red} provenant de la réaction de réduction.

avec :

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

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

$\bar{C}_R$ la concentration des réducteurs au coeur de la solution.

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

$\bar{C}_{Ox}$ la concentration des oxydants au coeur de la solution.

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

En conséquence :

$$\frac{C_{R,s}}{\bar{C}_R} = 1$$

et

$$\frac{C_{Ox,s}}{\bar{C}_{Ox}} = 1$$

En reportant ces relations dans l'équation 2.14, en posant $f = \frac{F}{RT}$ et $\eta_{tc} = E - E_{eq}$ nous obtenons l'équation de Butler-Volmer régissant le transfert de charge.

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

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

$$I^o = nFAk^o \bar{C}_{Ox}^{\alpha_a} \bar{C}_R^{(1-\alpha_a)} = nFAk^o \bar{C}_{Ox}^{(1-\alpha_c)} \bar{C}_R^{\alpha_c} \quad (2.16)$$

avec α_a le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction anodique, α_c le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction cathodique, η_{tc} le surpotentiel de l'électrode dû au transfert de charge, A la surface de l'électrode où se déroule la réaction d'oxydoréduction 2.9, F la constante de Faraday et k^o la constante de vitesse standard de la réaction 2.9.

Remarque : k^o caractérise le temps mis par une réaction d'oxydo-réduction pour atteindre l'équilibre. Une constante k^o élevée correspond à un équilibre rapidement atteint, à contrario une constante k^o faible correspond à un équilibre lentement atteint.

La capacité de double couche

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

Différents modèles ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche. L'un des plus simples est le modèle de Helmholtz qui associe la capacité de double couche à un condensateur plan [BARD, 2000]. Ce modèle suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance L_H . Pour ce modèle particulier, la valeur de la capacité surfacique est donnée par l'expression 2.17.

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

avec :

ϵ la constante diélectrique du milieu.

ϵ_o la permittivité du vide.

L_H la distance séparant les charges positives des charges négatives.

$q = q_m$ la densité de charge.

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

La représentation de Helmholtz n'est pas unique, des modèles plus complexes existent tels que ceux de Gouy-Chapman ou de Stern [BARD, 2000][LANDOLT, 1993]. Cependant, quel que soit le modèle utilisé, la double couche est assimilée à un condensateur. La difficulté de cette représentation réside principalement dans l'identification de la capacité équivalente et de son placement dans le cadre d'un modèle à constante localisée.

Le transfert de masse

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

- Le transport par diffusion.

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

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

D^i est le coefficient de diffusion de l'espèce i à l'électrode considérée en m^2s^{-1} , $C_i(x, t)$ est la concentration de l'espèce en $mol.m^{-3}$.

- Le transport par migration

Le déplacement d'une espèce chargée n'est pas uniquement dû aux variations de concentrations ou à l'activité de cette espèce. Le champ électrique contribue également au déplacement des espèces chargées (ie : les ions). Le flux résultant est donné par l'expression 2.19.

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

avec :

z_i la charge de l'espèce i .

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

- Le transport par convection

Pour être complet au niveau du recensement des phénomènes dynamiques, nous devons également tenir compte des phénomènes de transport par convection. Ce type de phénomène concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de température de pression ou d'agitation mécanique. L'expression du flux pour ce mouvement est donnée par l'équation 2.20 :

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

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

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

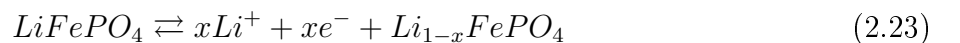
$$J^i(x, t) = J_d^i(x, t) + J_M^i(x, t) + J_c^i(x, t) \quad (2.21)$$

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

2.3 Justification du schéma à constante localisée

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

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



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

$$E_{LiFePO_4} = E_{LiFePO_4}^{eq} + \eta_{LiFePO_4}^{diff} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Li^+}^S}{a_{Li^+}^{ref}} \quad (2.24)$$

où $E_{LiFePO_4}^{eq}$ représente le potentiel d'équilibre de l'électrode positive, $\eta_{LiFePO_4}^{diff}$ le surpotentiel dû au transport de masse des ions Li^+ dans l'électrode, le dernier terme traduit le surpotentiel dû à la limitation du transport des ions Li^+ dans l'électrolyte.

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



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

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

où $E_{LiC_6}^{eq}$ représente le potentiel d'équilibre de l'électrode positive, $\eta_{LiC_6}^{diff}$ le surpotentiel dû au transport de masse des ions Li^+ dans l'électrode, le dernier terme traduit le surpotentiel dû à la limitation du transport des ions Li^+ dans l'électrolyte. Les développements complets de la variation d'enthalpie pour aboutir à l'équation de Nernst (notamment Equ 2.26) sont présentés dans le livre de PHL Notten [NOTTEN et al., 2002].

Le schéma électrique équivalent d'une cellule Lithium ion est obtenu par mise en série des schémas électriques équivalents de chacune des électrodes. Le lien entre ces deux électrodes est assuré par l'électrolyte que nous représenterons ici par une résistance Re . Nous obtenons ainsi la structure de la figure 2.1.

Les résistances R_{LiFePO_4} et R_{LiC_6} rendent compte des résistances de connectique respectivement aux électrodes positives et négatives. Les capacités $C_{LiFePO_4}^{dl}$ et $C_{LiC_6}^{dl}$ représentent les capacités de double couche aux interface électrodes/électrolyte. Comme nous pouvons le constater, le nombre de paramètres à identifier est conséquent. De plus l'identification de ces derniers est complexe et fait appel à des mesures expérimentales dites "à trois électrodes". Ne disposant pas de ce dispositif, et afin de réduire le nombre de paramètres à identifier nous avons fait évoluer la première structure présentée vers une deuxième plus simple que nous justifions dans le paragraphe suivant.

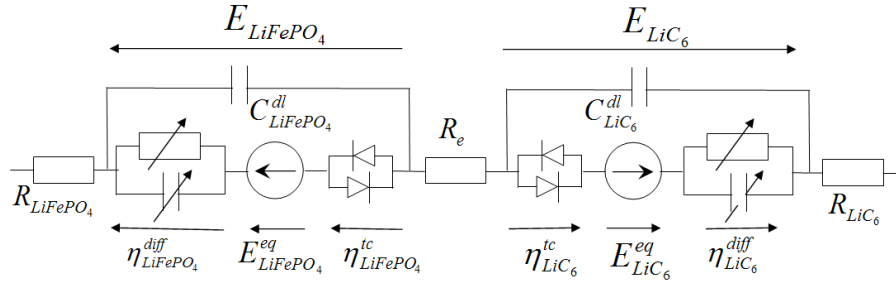


FIG. 2.1 – Schéma électrique équivalent à deux électrodes d'une cellule Li ion

2.4 Impédancemétrie

2.4.1 Principe

Les spectres d'impédance sont mesurés à l'aide d'un impédancemètre (figure 2.2). L'impédance est déterminée par la technique EIS (**E**lectrochemical **I**mpedance **S**pectroscopy). La spectroscopie d'impédance est une méthode expérimentale utilisée généralement pour caractériser les phénomènes dynamiques dans les matériaux [MACDONALD, 1987], et a également été utilisée pour caractériser l'impédance d'accumulateurs électriques [MAURACHER and KARDEN, 1997]. Le principe d'EIS est présenté dans [HUET, 2000] ; il consiste à imposer à une fréquence donnée $f = \frac{\omega}{2\pi}$ un courant sinusoïdal $i(t)$ autour de la tension de repos de la batterie :

$$i(t) = I_{max} \sin(\omega t); \quad (2.27)$$

Pour chaque fréquence ω , on en déduit le module et la phase de l'impédance de la batterie :

$$Z(w_i) = V_{max}/I_{max} * \exp(j\Phi) \quad (2.28)$$

où Φ est la phase entre $v(t)$ et $i(t)$.

Cette opération est répétée pour différents états de charge.

2.4.2 Caractéristique de l'impédance

La courbe caractéristique de l'impédance réelle d'une batterie Li-Ion A123 à SoC 60% est illustrée figure 2.3. Cette impédance est mesurée à la température d'ambiance ($25^\circ C$) pour des fréquences de $2mHz$ à $5kHz$.

Cette courbe de Nyquist peut être divisée en 3 zones de fréquences différentes (haute, moyenne et basse fréquence). Dans la zone de haute fréquence ($> 1 kHz$), la partie imaginaire de l'impédance est positive, qui traduit le comportement inductif de la batterie à haute fréquence. Cette zone est limitée par la présence de la résistance R_Ω . Dans la zone de moyenne

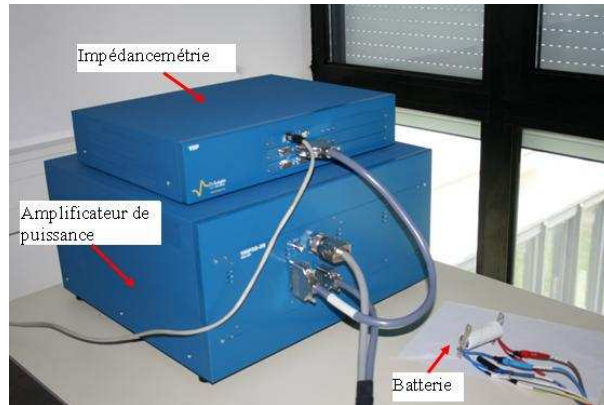


FIG. 2.2 – Impédancemètre

fréquence (de 5 Hz à 1 kHz), les phénomènes de transfert de charge et de double couche apparaissent dans le plan de Nyquist sous la forme d'un demi cercle, limité par la somme des résistances de R_Ω et R_{tc} (transfert de charge). Le phénomène de diffusion se manifeste théoriquement par une droite à 45° à basse fréquence.

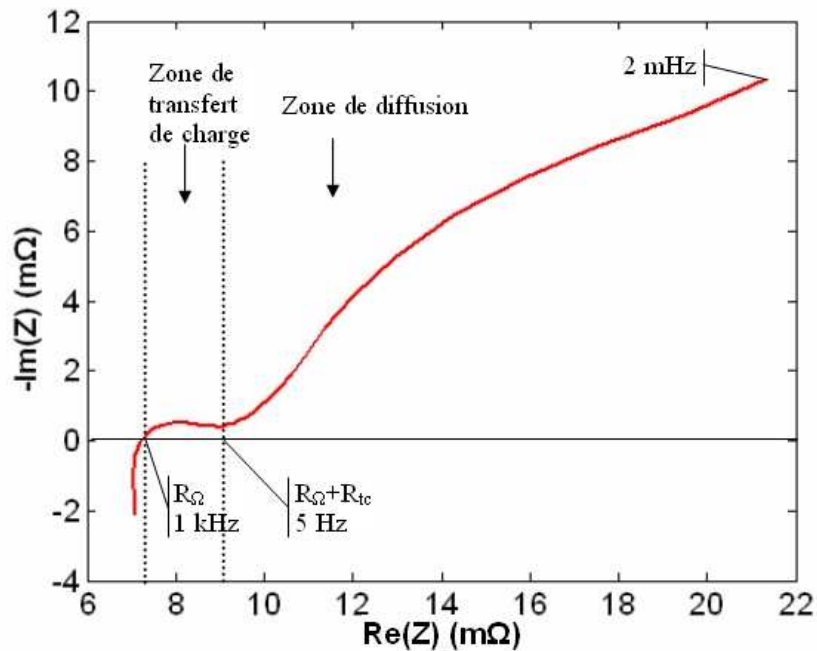


FIG. 2.3 – Caractéristique de l'impédance d'une batterie Li-Ion A123 à 60% de SOC - 25°C

A partir de la séparation des phénomènes dynamiques, le schéma électrique équivalent de la figure 2.1 peut se simplifier en un schéma dans lequel les phénomènes présents aux deux électrodes ont été regroupés (Fig. 2.4).

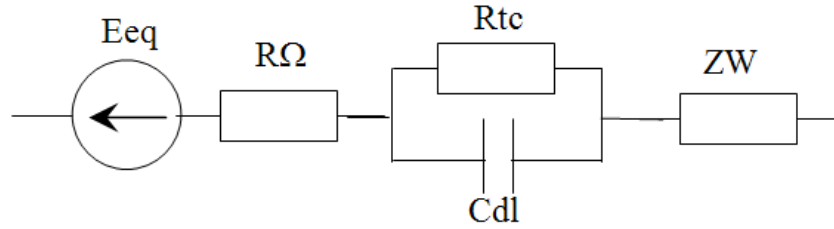


FIG. 2.4 – Schéma électrique équivalent à une seule électrode d'une cellule Li ion

2.4.3 Mise en oeuvre expérimentale

A chaque état de charge, un courant sinusoïdal d'amplitude 1A est imposé pour déterminer les valeurs d'impédance sur une gamme de fréquence de 5 kHz jusqu'à 2mHz. L'impédance mesurée est présentée sous la forme de diagrammes de Nyquist. Ces mesures sont effectuées à différents états de charge.

Les figures 2.5, 2.6 et 2.7 représentent les impédances de notre cellule Li-Ion étudiée en charge et en décharge à différentes températures : $T = 25^{\circ}\text{C}$, 35°C et 45°C respectivement. Ces courbes d'impédancemétrie montrent que l'évolution de l'impédance de la batterie est peu sensible en fonction du SOC. Ceci montre qu'il sera très difficile voire impossible de déterminer l'état de charge à partir de mesures d'impédance. A haute et moyenne fréquence, les résistances R_{Ω} et R_{tc} varient très peu (fig. 2.8, 2.9, 2.10 et 2.11). Ces courbes se différencient entre elles qu'aux basses fréquences. Il est à noter qu'en très basses fréquences, l'impédancemétrie n'a pas vraiment de signification puisque le SOC dérive au cours de la mesure. Cela sera d'autant plus délicat, que l'impédance évoluera non seulement en fonction de la température mais également en fonction du vieillissement.

L'influence de l'effet de la température sur l'impédance est présentée (fig. 2.5, 2.6 et 2.7). L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'impédance de l'ordre de 30% ainsi que la quasi-disparition de la zone de transfert de charge, pour une augmentation de température de 25°C à 45°C . Par exemple, dans le cas où la batterie est en décharge jusqu'à 60% de SOC, R_{Ω} diminue de $0.657\text{ m}\Omega$ (Tableau Fig. 2.8, 2.9) pour une augmentation de 20°C . Cette diminution est plus significative pour la résistance de transfert de charge (visible Fig. 2.10 sur la somme de $R_{\Omega} + R_{tc}$). Le changement de la résistance R_{Ω} est moins important que pour la résistance de transfert de charge. En effet la résistance R_{Ω} est constituée en partie par une résistance de connectique et d'une résistance d'électrolyte. Lors de l'élévation de température, l'augmentation de la résistance de connectique va compenser en partie la diminution de la résistance d'électrolyte.

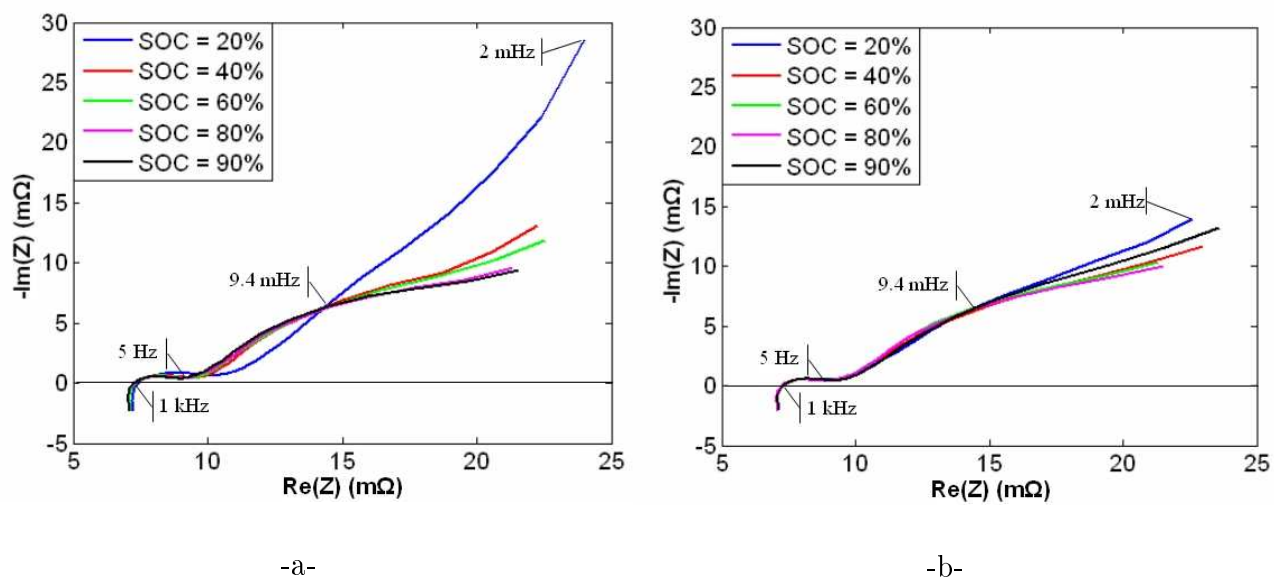


FIG. 2.5 – Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 25°C

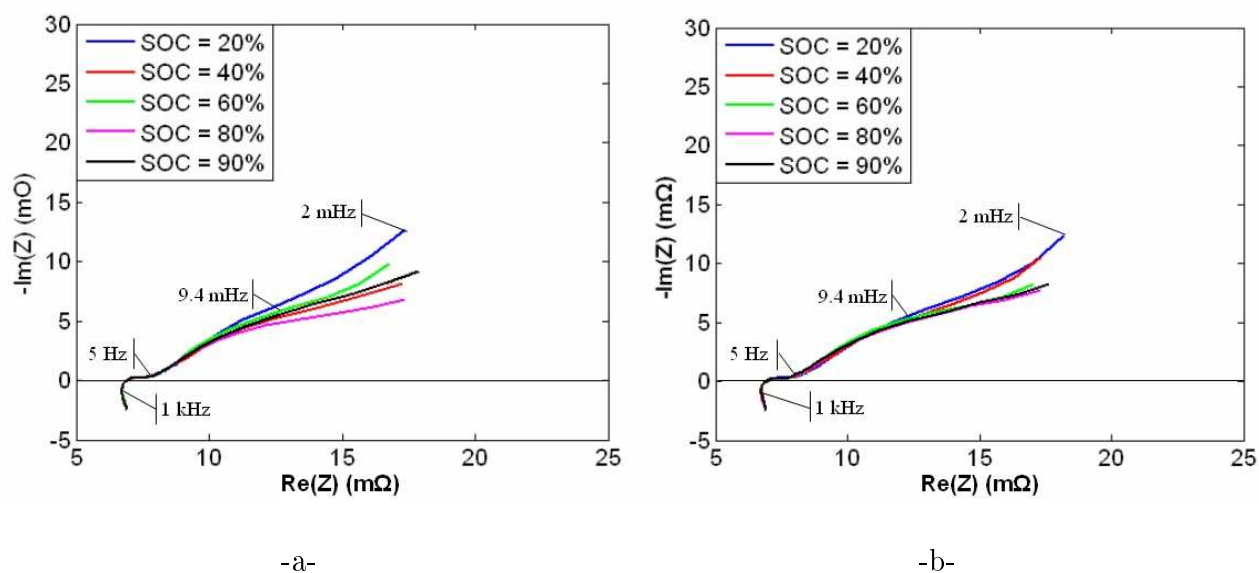


FIG. 2.6 – Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 35°C

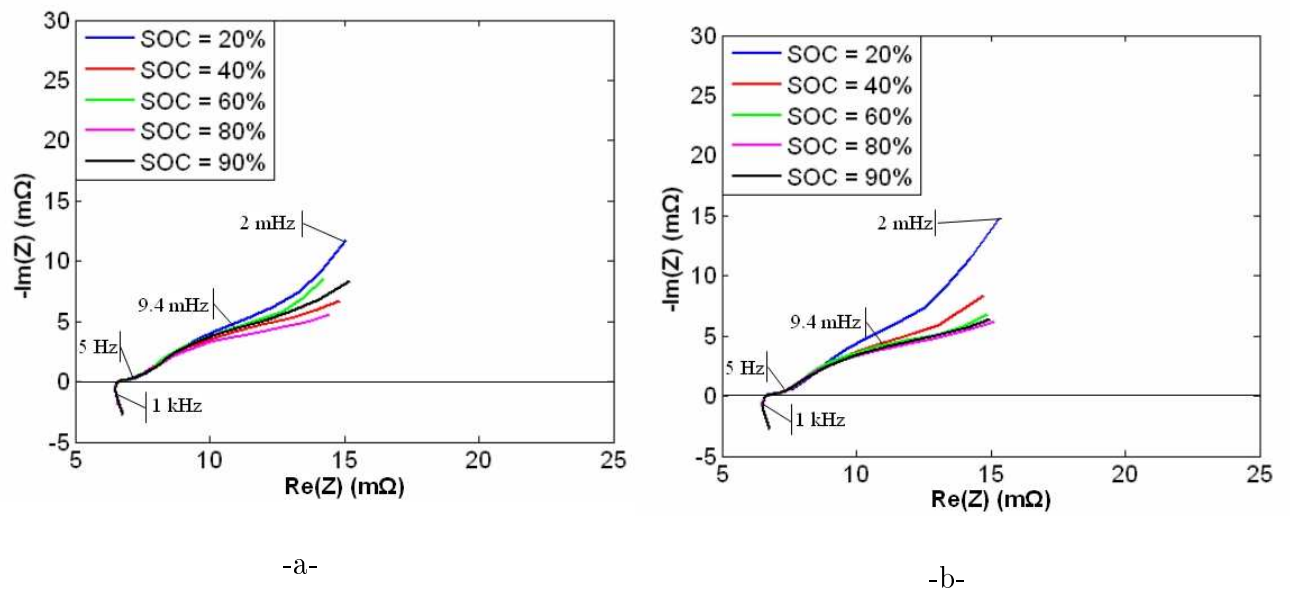
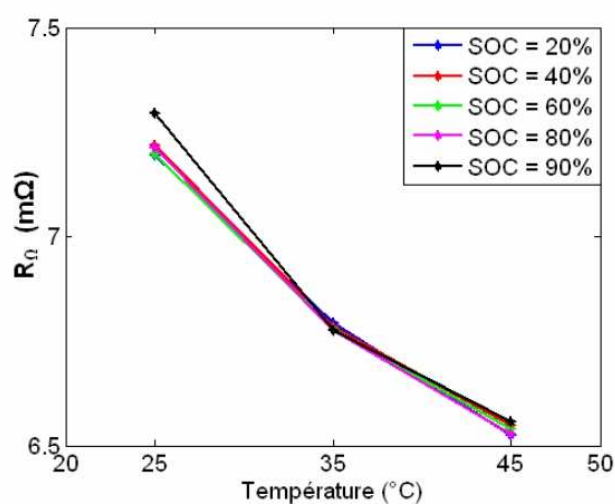
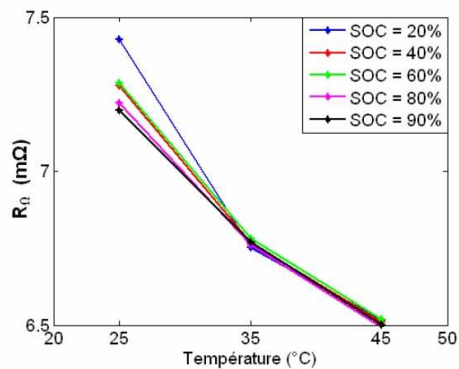


FIG. 2.7 – Impédance de la batterie en charge (a) et en décharge (b) à 45°C

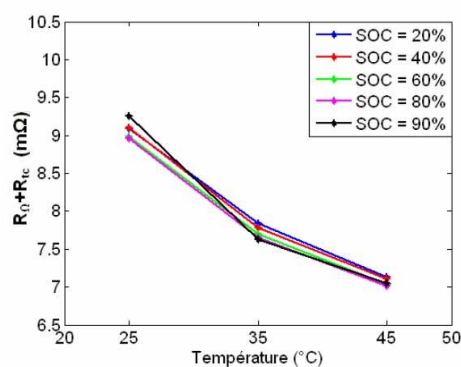


	25°C	35°C	45°C
20%	7.196	6.793	6.525
40%	7.217	6.785	6.548
60%	7.198	6.780	6.541
80%	7.211	6.775	6.529
90%	7.294	6.776	6.557

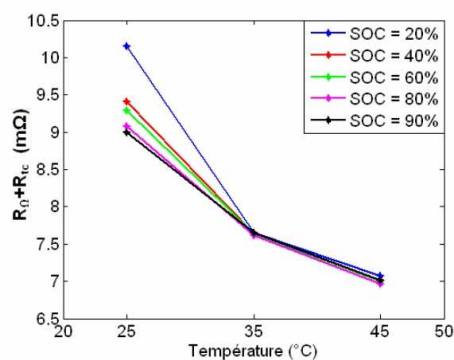
FIG. 2.8 – R_{Ω} à différents SOC en décharge, en fonction de la température



	25°C	35°C	45°C
20%	7.427	6.752	6.516
40%	7.278	6.767	6.511
60%	7.287	6.781	6.518
80%	7.221	6.761	6.494
90%	7.199	6.769	6.502

FIG. 2.9 – R_{Ω} à différents SOC en charge, en fonction de la température

	25°C	35°C	45°C
20%	9.095	7.838	7.136
40%	9.107	7.781	7.112
60%	8.981	7.694	7.040
80%	8.955	7.656	7.008
90%	9.261	7.621	7.053

FIG. 2.10 – $R_{\Omega} + R_{tc}$ à différents SOC en décharge

	25°C	35°C	45°C
20%	10.151	7.645	7.069
40%	9.412	7.644	7.012
60%	9.291	7.639	7.002
80%	9.078	7.614	6.969
90%	8.991	7.653	7.009

FIG. 2.11 – $R_{\Omega} + R_{tc}$ à différents SOC en charge

2.5 Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert (OCV - **O**pen **C**ircuit **V**oltage) d'une batterie correspond au potentiel électrochimique d'équilibre des espèces aux électrodes. Elle s'obtient par la mesure de tension à vide de la batterie, après un repos de celle-ci.

Nous présentons figure 2.12a, les courbes d'OCV en fonction du SoC. Les mesures sont effectuées tous les 5% de SoC dans les zones [0% à 10%] et [90% à 100%], puis tous les 10% ailleurs.

A chaque état de charge, en charge ou en décharge, la batterie est relaxée soit pendant une durée minimale d'une heure, soit jusqu'à ce que les variations de tension à vide deviennent inférieure à une valeur de seuil de l'ordre de 0.1mV/h.

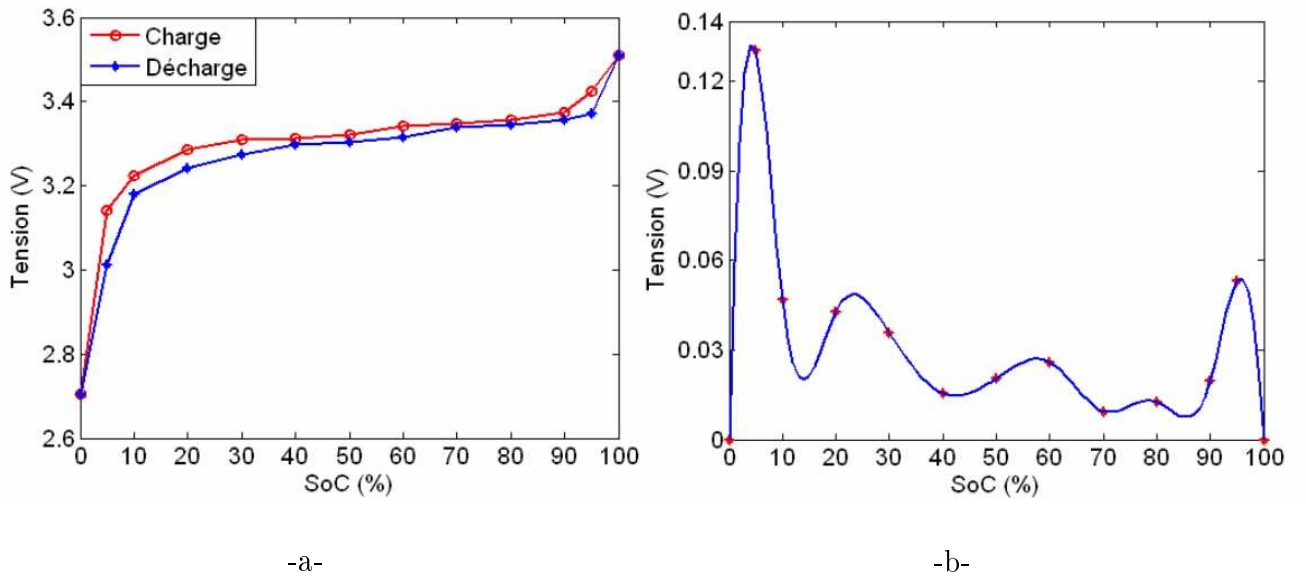
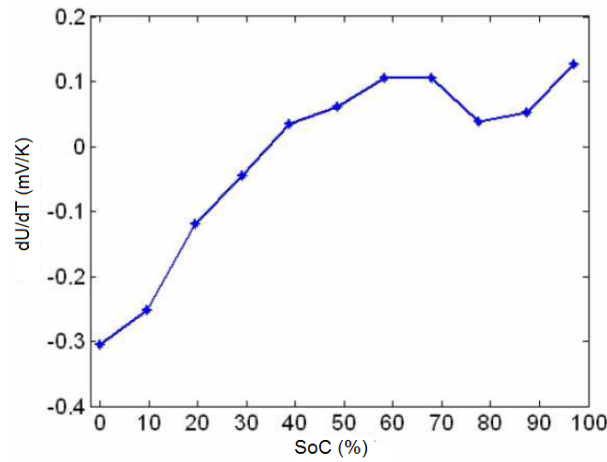


FIG. 2.12 – Courbe d'OCV charge/décharge (a) et niveau d'hystérésis (b) en fonction de SOC à 25°C

L'écart entre ces deux tensions varie selon l'état de charge. La figure 2.12b illustre l'amplitude du phénomène d'hystérésis en fonction de l'état de charge.

Le potentiel électrochimique des espèces présentes dans la batterie étant dépendant de la température, l'OCV subit une variation en fonction de température, comme l'indique la courbe de la variation de l'OCV en fonction de la température (Fig. 2.13). Les mesures de potentiel d'équilibre ont été relevées dans une gamme de température de 6 à 36°C à différents états de charge. L'état de charge a été modifié par des charges à C/20 à 25°C suivi d'une relaxation de 5h [Do et al., 2010].

FIG. 2.13 – dU/dT en fonction de SOC

Les courbes de potentiel d'équilibre ne sont pas figées. Les figures 2.14 illustrent la modification importante du potentiel d'équilibre à la décharge et en dessous de 20% d'état de charge. On remarque également la diminution de capacité. Les courbes relevées illustrent différentes évolutions du potentiel d'équilibre de plusieurs batteries à différents stades de vieillissement. Ni le vieillissement calendaire, ni le vieillissement en cyclage n'ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Les relevés des évolutions des potentiels d'équilibre pour différentes batteries à différents stades de vieillissement, sont présentées uniquement dans un but d'illustration des phénomènes.

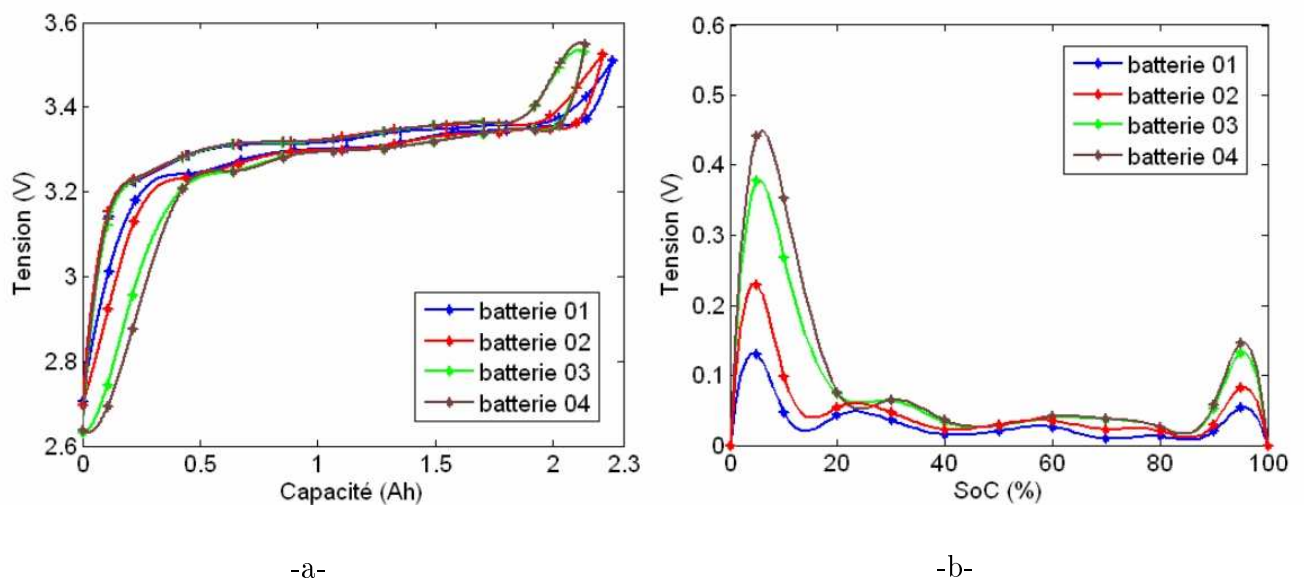


FIG. 2.14 – Courbes d'OCV à différents stades de vieillissement (a) et amplitude de l'hystérésis (b) à 25°C.

- Batterie 01 : batterie mise en oeuvre en 2007, les mesures sont effectuées en mai 2007.
- Batterie 02 : batterie neuve, non utilisée et stockée pendant 3 ans à température ambiante.
- Batterie 03 : batterie neuve après plusieurs cyclages.
- Batterie 04 : batterie instrumentée avec thermocouple interne utilisée pour la caractérisation du modèle thermique. Mesures d'OCV effectuée en 2009.

Cette modification du potentiel d'équilibre implique une prise en compte dans le modèle de la batterie. Pour une application utilisant la plage entière de charge, les courbes de potentiel d'équilibre utilisées dans un modèle implanté au sein d'un observateur, devront être recalibrées au fur et à mesure de la vie de la batterie (et ceci idéalement, cellule par cellule).

2.6 Identification des paramètres du modèle à constantes localisées

A partir des spectres d'impédancemétrie et des relevés des tensions à vide, les paramètres du modèle à constantes localisées peuvent être identifiées.

Le potentiel d'équilibre correspond à la tension à vide mesurée. Celle-ci se caractérise par une fonction non linéaire de l'état de charge et présente plusieurs plateaux liés à des phases différentes d'insertion du lithium dans le carbone. La complexité des caractéristiques de cette tension à vide peut difficilement s'exprimer par une équation. La caractéristique en charge et en décharge de la tension à vide sera par conséquent tabulée. Le passage de la caractéristique en charge ou en décharge sera assurée par la fonction hysteresis décrite en annexe.

Les spectres d'impédancemétrie sont exploités pour identifier les composants RC du modèle d'impédance. L'identification de chacun des composants est réalisée au moyen d'une routine d'optimisation dont l'objectif est la minimisation des écarts quadratiques entre les parties réelles et imaginaires du modèle et celles des données d'impédancemétrie. Cette méthode est employée en électrochimie sous la dénomination "Weighted Complex Non Linear Least Squares method" [MACDONALD, 1987].

La séparation en trois zones distinctes de la caractéristique d'impédance, permet d'exprimer l'impédance comme la somme de trois termes :

$$Z(s) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + Z_W(s) \quad (2.29)$$

où

- R_{Ω} représente la somme des résistances de connectiques et d'électrolyte,

- le circuit $R_{tc}C_{dl}$ parallèle pour représenter le demi cercle dans le plan de Nyquist, caractéristique du phénomène de transfert de charge,
- une impédance de Warburg Z_W pour représenter le phénomène de diffusion, théoriquement caractérisé par une pente à 45° sur le diagramme de Nyquist.
- une inductance est parfois rajoutée pour prendre en compte les phénomènes à hautes fréquences. Celle-ci sera négligée en comparaison des autres phénomènes plus significatifs dans le cadre d'une application de type chaîne de traction.

La principale difficulté dans la modélisation de cette impédance, réside dans la modélisation du phénomène de diffusion [MONTELLA and DIARD, 2009][MONTARU and PELISSIER, 2010]. Dans le cadre d'une diffusion semi infinie, l'impédance de Warburg Z_W s'exprime théoriquement comme une fonction non entière [KUHN, 2004] :

$$Z_W(s) = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j) \quad (2.30)$$

où σ est un paramètre qui dépend du phénomène électrochimique.

Dans le cadre d'une approche purement mathématique de la modélisation de Z_W , des travaux ont montré qu'une fonction de transfert d'ordre non entier pouvait être définie asymptotiquement à partir du diagramme de Bode des spectres d'impédancemétrie [KUHN et al., 2004].

Une fonction de transfert du type

$$Z_W(s) = \frac{(1 + \tau_2 s)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}} \quad (2.31)$$

avait été proposée [KUHN et al., 2004] où τ_1 et τ_2 sont des constantes de temps et $(n_1, n_2) \in]0, 1[$ sont des valeurs non entières à déterminer.

Un tel modèle de Z_W avait donné de bonnes performances pour représenter le comportement dynamique du phénomène diffusif. Cependant ce modèle présente deux inconvénients :

- d'une part, l'expression temporelle de la fonction de transfert d'ordre non entier, nécessite la connaissance des courants injectés de l'instant initial à l'instant final. Cette caractéristique est due à la récursivité du phénomène de diffusion. Par conséquent, cette spécificité interdit l'usage d'une telle expression pour un calcul en temps réel. Toutefois, cet inconvénient pourrait être contourné par l'utilisation d'une représentation de Z_W à l'aide de réalisations diffusives [KUHN et al., 2005].
- d'autre part, une telle expression mathématique représente le comportement dynamique, mais masque les aspects énergétiques. Il n'est pas concevable d'exprimer simplement les pertes énergétiques à partir d'un modèle purement mathématique.

Pour ces raisons, nous avons préféré utiliser un modèle à constantes localisées pour représenter le phénomène de diffusion.

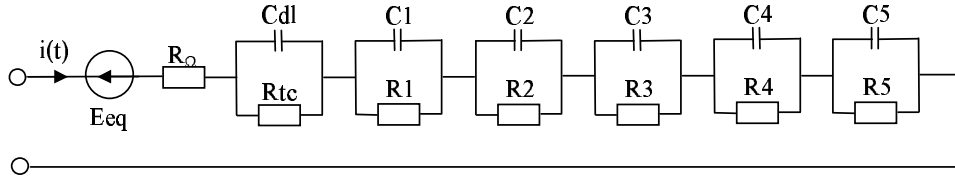


FIG. 2.15 – Modèle d'impédance comportant 5 cellules RC pour représenter le phénomène de diffusion

La méthode consiste à développer un modèle analytique de l'impédance de Warburg à l'aide d'un développement en série de fonctions, et d'identifier ce développement de fonctions par rapport à des impédances composées de capacités et de résistances. Le modèle analytique utilisé pour représenter Z_W , est une fonction en tangente hyperbolique. Ce modèle a déjà été proposé dans des travaux précédents [MAURACHER and KARDEN, 1997][KARDEN et al., 2000][KUHN, 2004] :

$$Z_W(s) = \frac{k_2}{\sqrt{s}} \tanh\left(\frac{k_1}{k_2} \sqrt{s}\right) \quad (2.32)$$

Dans [KUHN et al., 2006], l'expression en tangente hyperbolique a été développée, grâce au théorème de Mittag-Leffler, en une série de circuits RC parallèles.

$$Z_w(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{C_n \cdot s + \frac{1}{R_n}} \quad (2.33)$$

où

$$R_n = \frac{8k_1}{(2n-1)^2\pi^2} \quad C_n = \frac{k_1}{2k_2^2} \quad (2.34)$$

Ainsi, l'expression de l'impédance de la batterie devient :

$$Z(s) = R_\Omega + \frac{R_{tc}}{1 + s \cdot R_{tc} C_{dl}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{1 + s \cdot R_n C_n} \quad (2.35)$$

Un modèle à constantes localisées correspondant à cette expression est illustré Fig. 2.15. Des modèles similaires ont été utilisés avec succès pour d'autres technologies de batteries [CERAULO, 2000][BARSALI and CERAULO, 2002].

La figure 2.16 illustre un résultat de modélisation à l'aide de la structure Fig. 2.15, d'une courbe d'impédancemétrie d'une cellule A123. La comparaison du modèle aux mesures permet de voir que le phénomène de transfert de charge ne se caractérise pas exactement par un demi cercle parfait : c'est pourquoi sa représentation par un seul circuit RC parallèle n'est pas rigoureusement exacte, mais cependant suffisante pour l'usage que nous en ferons dans

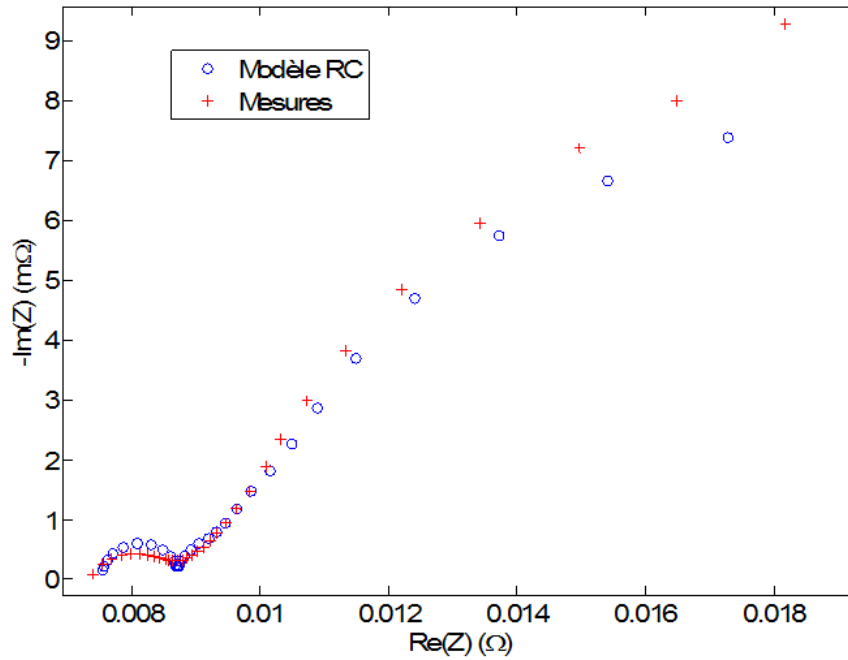


FIG. 2.16 – Résultat de modélisation à l’aide d’un schéma comportant 5 cellules RC pour représenter le phénomène de diffusion

les prochains chapitres. De même, on voit également que la partie diffusive est difficilement modélisable sur une large gamme de fréquences, par un nombre limité de circuits RC.

2.7 Identification des paramètres thermiques

Comme nous venons de le constater, les caractéristiques d’impédance ou du potentiel, sont très sensibles à la température. Il convient donc de prendre en compte cette variable. Afin d’estimer au mieux la température interne, nous avons essayé de représenter le comportement dynamique de la thermique de la batterie [DO et al., 2010]. Nous avons voulu ce modèle le plus simple possible afin qu’il puisse aisément être implanté sur n’importe quel processeur de BMS.

2.7.1 Dispositif expérimental

Une cellule lithium-ion LiFePO_4 cylindrique a été équipée de deux thermocouples : le premier a été collé sur la surface latérale du cylindre, le second a été inséré au coeur de la batterie (Fig. 2.17).

Le placement de ce thermocouple au coeur de la batterie a nécessité quelques précautions, notamment une décharge préalable au perçage, et un perçage réalisé en atmosphère inerte (boîte à gant). Ce travail a été effectué au LRCS par Charles DELACOURT. Le thermocouple placé à

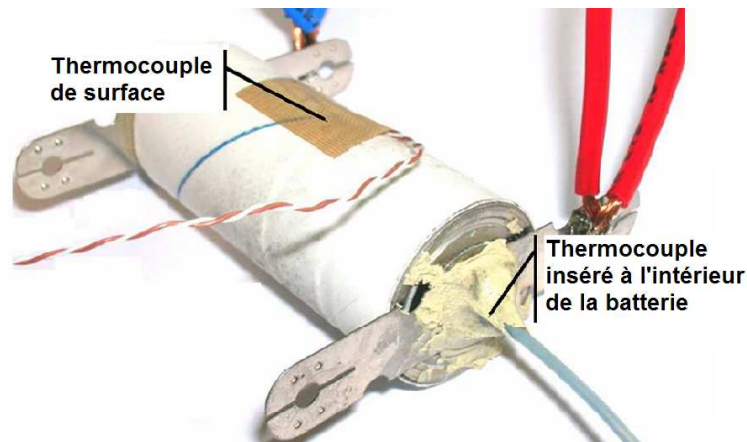


FIG. 2.17 – Batterie instrumentée des thermocouples interne et en surface

environ 40mm à l'intérieur de la cellule, est protégé par une gaine isolée de diamètre externe 1 mm. Ce diamètre a été choisi de manière à assurer un écart minimal entre le thermocouple et le logement dans lequel il est situé, ceci pour garantir un bon contact thermique. Une fois placé, une résine a été appliquée pour rendre étanche le passage du thermocouple et éviter l'arrivée d'air à l'intérieur de la cellule.

2.7.2 Caractérisation thermique lors de sollicitations en courant

Pour les essais, la cellule instrumentée a été maintenue à distance de toute source de chaleur éventuelle. Elle a été placée à l'air libre et à température ambiante d'environ 22°C.

Afin de faire croître la température de la cellule, des impulsions de courant symétriques et périodiques d'amplitudes variées (± 10 A, ± 15 A, and ± 20 A) ont été appliquées à l'aide d'un amplificateur de puissance (VMP3 Biologic, Claix, France, Fig. 2.18).

La symétrie des pulses de courant assure un maintien de l'état de charge pendant les essais. Une fréquence de 2Hz a été retenue, car cette fréquence correspond à une gamme de fréquence entre le transfert de charge et la diffusion. A cette fréquence, l'impédance de la cellule est quasiment purement résistive, ce qui facilitera éventuellement ultérieurement, le calcul de la chaleur produite. Un choix de 50% d'état de charge a été choisi car il correspond à une zone de fonctionnement généralement utilisé en mode de traction hybride. En effet, c'est dans cette zone que la batterie exhibe un maximum de puissance en charge/décharge. Évidemment, l'identification thermique aurait pu être effectuée à d'autres états de charge.

Du point de vue instrumentation, les deux thermocouples ont été connectés à leur conditionneurs respectifs dont les sorties ont été enregistrées par une centrale d'acquisition Yokogawa DL716 (Fig. 2.18).

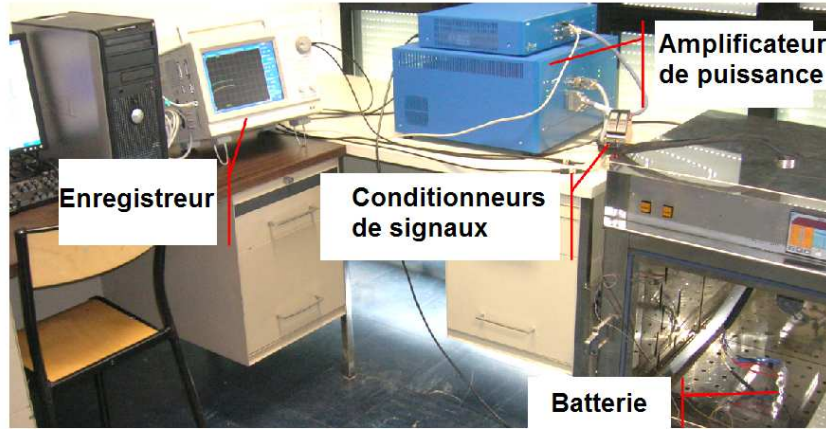


FIG. 2.18 – Dispositif expérimental

La figure 2.19 illustrent les enregistrements des températures internes et de surface pour les sollicitations en courant d'amplitudes (± 10 A, ± 15 A, and ± 20 A) appliquées pendant une heure suivi d'une heure de relaxation. Dans ces essais, il semble que le régime permanent soit atteint en une heure.

Il semble également que le mode dominant de la dynamique du comportement thermique soit du premier ordre puisque les montées en température ne présente pas de pente asymptotiquement nulle à l'origine.

2.7.3 Bilan énergétique

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

$$C_p \frac{\partial T_{in}}{\partial t} = -q_n + \dot{Q}, \quad (2.36)$$

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. On peut donc écrire :

$$q_n = h_{in}(T_{in} - T_{surf}) = -h_{out}(T_{amb} - T_{surf}). \quad (2.37)$$

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

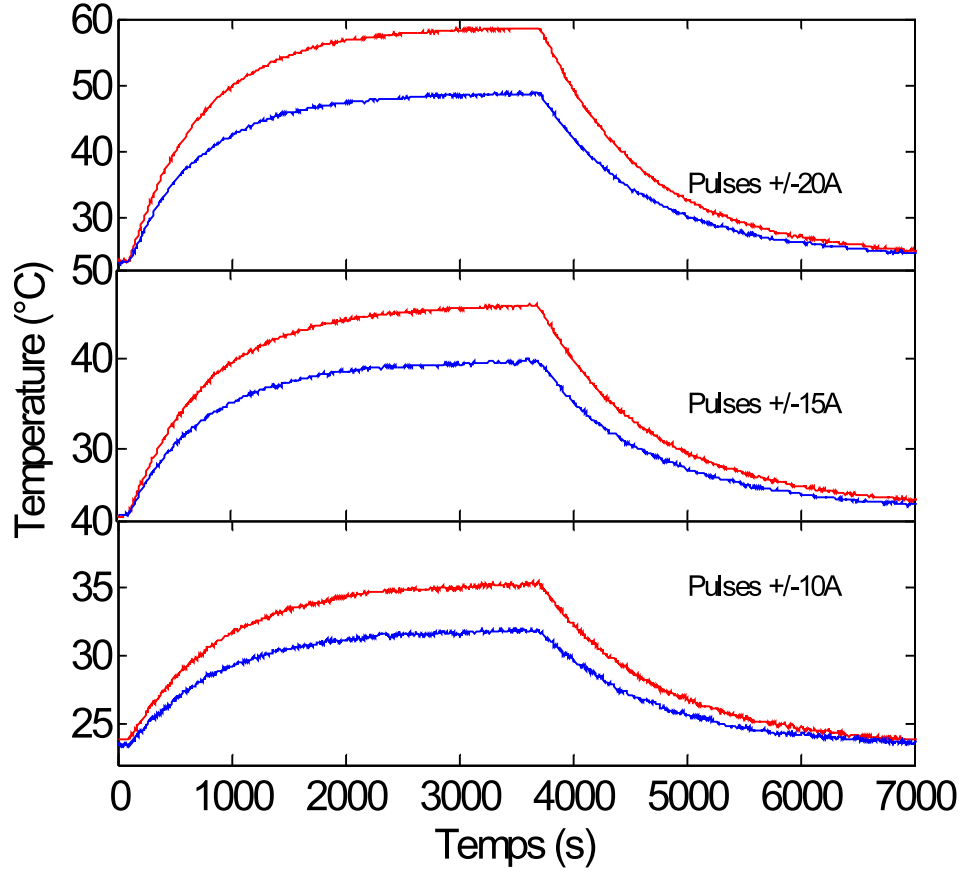


FIG. 2.19 – Mesures de températures internes et en surface pour des pulses de courant de ± 10 A, ± 15 A, et ± 20 A

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 bien sûr la conduction thermique, tandis qu'à l'extérieur, il s'agit plutôt de convection et rayonnement [DEEN, 1998].

Dans le cadre de notre approche par schéma à constantes localisées, une capacité sera utilisée pour représenter la capacité thermique, et des résistances pour représenter les inverses des coefficients de transfert de chaleur.

2.7.4 Simplification du modèle thermique

Comme nous venons de l'expliquer, le bilan énergétique (Equ 2.36) peut être représenté par un circuit électrique équivalent, où des capacités et résistances permettent de représenter respectivement les termes d'accumulation et de transfert de chaleur. Une source de courant est

dans ce cas utilisée pour représenter la source de chaleur $\dot{Q}$. Des schémas électriques équivalents, d'une complexité plus ou moins importante, peuvent être employés pour représenter les phénomènes thermiques au sein et à l'extérieur de la cellule.

Un premier schéma peut être défini (Fig. 2.20 a), faisant apparaître les différents modes et directions des flux de chaleur. Ces différents modes et directions apparaissent sur le schéma sous la forme d'associations de résistances parallèles.

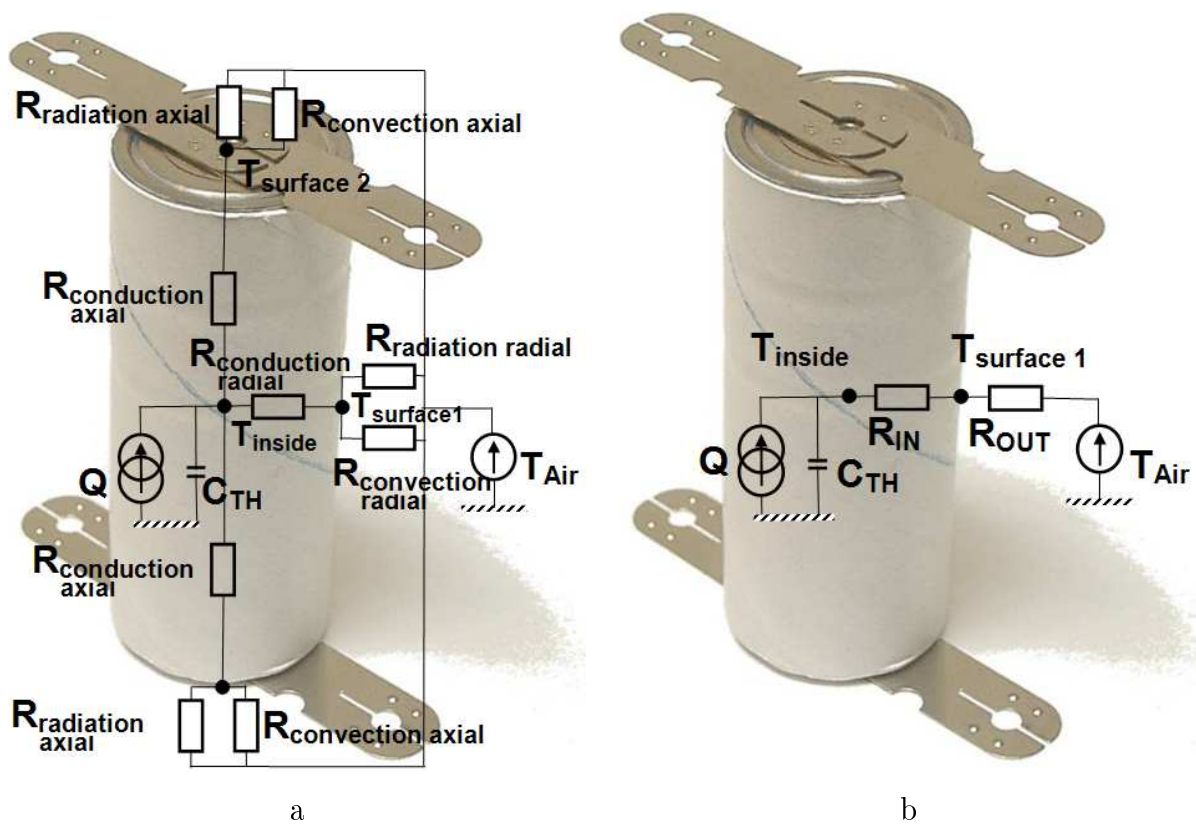


FIG. 2.20 – Modèles thermiques complet (a) et simplifié (b)

La principale limitation d'un tel modèle réside dans la complexité à identifier tout ces paramètres. Puisque, la finalité du modèle à constantes localisées est avant tout de donner une estimation correcte de la température à différents points sans tomber dans la nécessité de modéliser toute la géométrie de la cellule, un tel modèle peut être simplifié. Sous l'hypothèse, que nous vérifions plus loin, que les températures des différentes surfaces sont identiques, il apparaît alors que les résistances thermiques externes sont alors toutes en parallèle, et peuvent être représentées par une seule résistance R_{out} . Il en va de même pour les résistances thermiques internes, rassemblées au sein d'une résistance R_{in} . Le modèle thermique simplifié est présenté Fig. 2.20b.

L'hypothèse d'uniformité des températures sur les différentes surfaces a été validée par imagerie infra rouge. Pour cela une cellule a été préalablement peinte en noir de manière à garantir une émissivité thermique uniforme et bien connue. Des images thermiques ont été enregistrées à différents instants de la montée en température.

Fig. 2.21 illustre les images infra rouges des cosses et de la surface latérale au bout d'une heure de sollicitations en courant à l'aide de pulses ± 15 A.

Ces images montrent clairement que la différence de température entre les surfaces n'excède pas 2°C , ce qui signifie qu'il n'y a pas vraiment de direction privilégiée pour le transfert de la chaleur : cette caractéristique est probablement liée à la faible taille de la cellule.

2.7.5 Génération interne de chaleur

Intéressons nous maintenant à l'expression mathématique qui permet d'estimer la quantité de chaleur produite. Une expression de cette quantité de chaleur dans une cellule lithium-ion a été proposée par Thomas et Newman [THOMAS and NEWMAN, 2003]. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\dot{Q} = I(V - U^{\text{avg}}) + IT \frac{\partial U^{\text{avg}}}{\partial T} - \sum_i \Delta H_i^{\text{avg}} r_i - \int \sum_j (\bar{H}_j - \bar{H}_j^{\text{avg}}) \frac{\partial c_j}{\partial t} dv, \quad (2.38)$$

avec $\dot{Q}$ le taux de chaleur générée ou produite, V la tension de la cellule, U le potentiel d'équilibre, I le courant (> 0 en charge), T la température, ΔH_i la variation d'enthalpie d'une réaction chimique i , r_i la vitesse de réaction i , $\bar{H}_j$ l'enthalpie molaire partielle des espèces j , c_j sa concentration, t le temps, et v le volume. L'exposant *avg* indique que les propriétés sont évaluées en considérant les concentrations moyennes.

Le premier terme à droite représente la chaleur générée à partir de la dissipation des résistances ; ce terme est toujours positif. Le second terme représente la chaleur entropique réversible (rappelons que $\frac{\Delta S}{nF} = \frac{\partial U^{\text{avg}}}{\partial T}$, avec ΔS le changement d'entropie de la réaction, n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday). Ce terme peut être soit positif soit négatif. Le troisième terme représente la chaleur produite ou consommée par n'importe quelle réaction chimique qui se produit dans la cellule et, est soit positive soit négative. Dans une cellule cylindrique, les réactions secondaires liées au vieillissement, sont supposées être suffisamment lentes pour être négligées, et donc par conséquent le troisième terme de l'équation (2.38) le sera également dans notre étude. Enfin, le dernier terme rend compte de la chaleur de mélange, qui est due à la formation et la relaxation des gradients de concentration au sein de

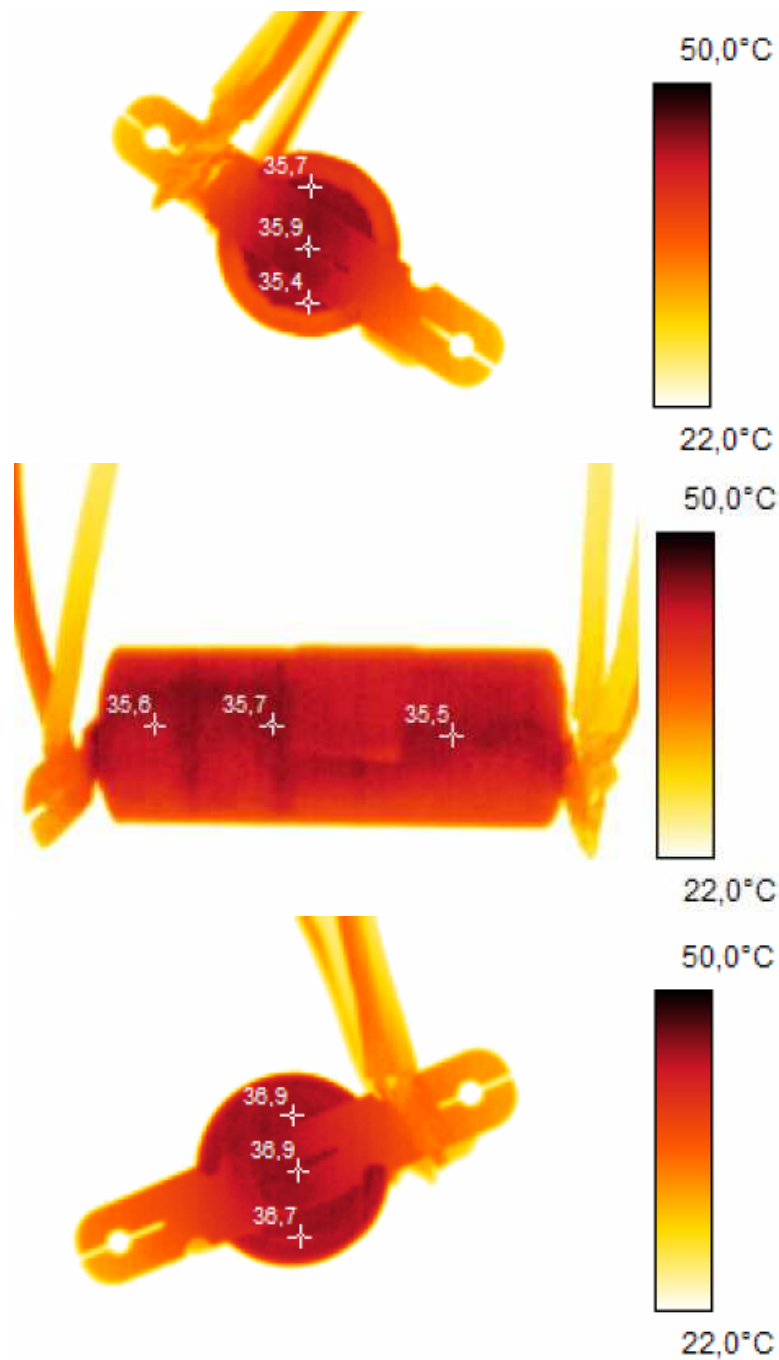


FIG. 2.21 – Images infra rouges thermique de la cellule au bout d’une heure de sollicitations à (± 15 A). De haut en bas : cosse négative, surface latérale, cosse positive

la cellule. De tels gradients peuvent se développer au sein des matériaux actifs solides, des électrodes poreuses (électrodes et séparateur). Les termes relatifs aux chaleur de mélange peuvent être soit positifs, soit négatifs. La tendance générale veut que pour des systèmes électrochimiques avec de bonnes propriétés de transport, des gradients de concentration sont limités et

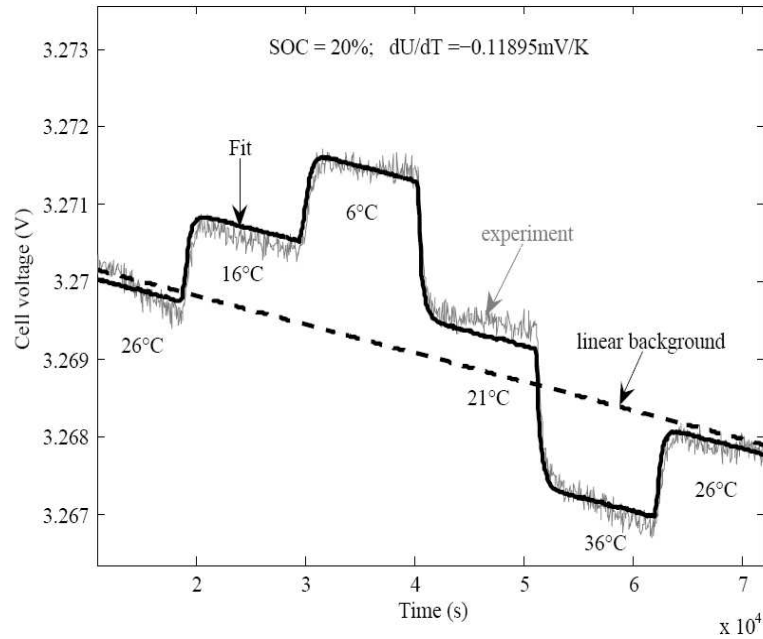


FIG. 2.22 – Exemple de variation de tension pendant un cycle thermique pour un SOC de 20%.

par conséquent les chaleurs de mélange peuvent habituellement être ignorées. La cellule étudiée dans le cadre de cette thèse étant dimensionnée pour des applications de puissance, les considérations mentionnées ci dessus sont donc valides. Le choix des matériaux utilisés pour cette technologie lithium ion (Phosphate de fer) contribue également à négliger les termes de chaleur de mélange. Du fait que le matériau de l'électrode positive est un matériau biphasé, les chaleurs de mélange dues aux gradients de concentration dans le matériau, sont nulles. En ce qui concerne, l'électrode négative, bien qu'il s'agisse d'un matériau d'insertion, le graphite, les chaleurs de mélange dans le matériau sont relativement petites, puisque les variations du potentiel enthalpique U_H ($U_H = U - T\partial U^{\text{avg}}/\partial T$) avec les concentrations de lithium restent modérées [Thomas, 2002, THOMAS and NEWMAN, 2003]. Ceci a été vérifié expérimentalement.

Le terme source de chaleur réversible, (second terme du membre de droite de l'équation (2.38)) est bien souvent non négligeable ; il est du même ordre de grandeur que le terme irréversible [THOMAS and NEWMAN, 2003]. A partir de relevés de tensions à vide à différentes températures, les coefficients de température et potentiel enthalpique peuvent être évalués en fonction de l'état de charge. Dans [Thomas et al., 2001, Thomas, 2002] il est recommandé de procéder à des variations de températures à un état de charge donné. La figure 2.22 fournit un exemple de variation de tension au cours d'un cycle thermique. On constate une légère déviation au cours du temps, qui n'est pas corrélée aux changements de température, mais plutôt à la relaxation de la cellule après la dernière variation d'état de charge.

La figure 2.23 présente la variation de $\partial U^{\text{avg}}/\partial T$ avec le SOC, ainsi que celle du potentiel d'équilibre U et du potentiel enthalpique U_H ($U_H = U - T\partial U^{\text{avg}}/\partial T$). Le coefficient de température est négatif jusqu'au SOC 35%, et devient positif pour de plus grandes valeurs. Il est intéressant de comparer U et U_H : bien que U est monotone et augmente avec le SOC comme espéré, U_H n'a pas le même comportement. La variation abrupte de $\partial U^{\text{avg}}/\partial T$ entre 70% et 80% de SOC, correspond probablement à la transition entre les premier et second palier de taux d'insertion dans le graphite.

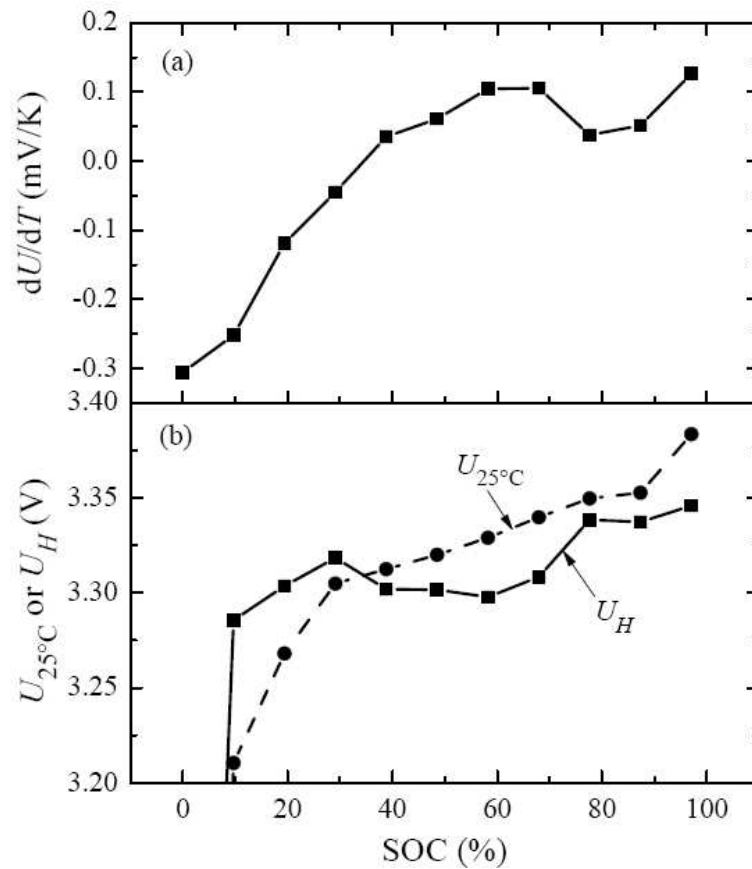


FIG. 2.23 – (a) coefficient de température $\partial U^{\text{avg}}/\partial T$ et (b) Potentiel d'équilibre à 25°C $U_{25^\circ\text{C}}$ et potentiel d'enthalpie U_H en fonction du SOC

2.7.6 Identification des paramètres

Dans cette section, nous détaillons le processus d'identification des paramètres (R_{in} , R_{out} et C_p) à partir des relevés expérimentaux de montée en température. Un seul essai, comportant un transitoire et un régime permanent, suffit à la détermination de ces trois paramètres : R_{in} et R_{out} sont déterminés à partir du régime permanent, tandis que le transitoire sert à la détermination de C_p . Étant donné que trois essais à différentes amplitudes de courant ont été effectués, nous

avons donc obtenu trois jeux de paramètres.

Détermination de R_{out}

A partir du modèle thermique équivalent de la figure (Fig. 2.20b), l'évolution de la température est décrite par une équation différentielle du premier ordre.

$$\frac{dT_{surf}}{dt} = \frac{T_{amb} - T_{surf}}{C_p(R_{in} + R_{out})} + \frac{\dot{Q}R_{out}}{C_p(R_{in} + R_{out})}. \quad (2.39)$$

Lorsque le régime permanent est atteint, le terme $\frac{dT_{surf}}{dt}$ 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 2.39 devient donc :

$$R_{out} = \frac{T_{surf,\infty} - T_{amb}}{\dot{Q}_{\infty}}, \quad (2.40)$$

où l'index ∞ signifie que la valeur est prise en régime permanent (après une heure de sollicitation dans nos essais de montée en température).

Les valeurs de la résistance R_{out} identifiées au cours des régimes permanents des trois essais de montée en température sont présentées table 2.1.

TAB. 2.1 – Valeurs de R_{out} , R_{in} , et C_p déterminées pour trois sollicitations en courant

Pulse	± 10 A	± 15 A	± 20 A
$R_{out}(K.W^{-1})$	9.12	9.08	8.44
$R_{in}(K.W^{-1})$	3.273	3.386	3.20
$C_p(J.K^{-1})$	73.2	77.7	77.9

D'après les valeurs recensées table 2.1, on peut remarquer une faible dispersion des valeurs de R_{out} , avec une légère décroissance des valeurs avec l'augmentation de l'amplitude des courants (donc des températures de surface). Cette dispersion est probablement liée aux incertitudes de mesures de température introduites dans le calcul des paramètres du modèle thermique. Par exemple, dans le cas où la température ambiante est mesurée à 23°C au lieu de 22°C, la valeur de R_{out} passe à 8.135 K/W.

Détermination du ratio R_{in}/R_{out}

Etant 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 :

$$\frac{R_{in}}{R_{out}} = \frac{T_{in} - T_{surf}}{T_{surf} - T_{amb}}. \quad (2.41)$$

Il est à noter, d'après le modèle, que cette relation est valide à tout moment. Les valeurs de $\frac{R_{in}}{R_{out}}$ déterminées en régime permanent sont reportées dans la table 2.1 pour les trois essais. Comme mentionné auparavant, 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 de C_p

A partir des valeurs de R_{in} et R_{out} déterminées pendant le régime permanent (Tab. 2.1), la capacité thermique de la batterie peut être obtenue à partir du régime transitoire. Une routine de recherche optimale de la valeur de C_p est mise en oeuvre. Cette routine consiste à minimiser les écarts entre l'évolution de la dynamique du modèle thermique pendant le transitoire et les mesures de température pendant cette période. Comme pour l'identification de R_{in} et R_{out} , les valeurs de C_p ont été identifiées dans les trois essais de montée en température. Les valeurs de la capacité thermique sont présentées table 2.1.

Les valeurs obtenues pour chaque essais, sont relativement proches les uns des autres (6% de variation entre les deux valeurs extrêmes de C_p). Il est à noter que l'incertitude sur C_p englobe les incertitudes sur R_{in} et R_{out} , ce qui peut conduire à la rendre significative.

2.8 Validations du modèle

En utilisant le modèle simplifié, une fois ses paramètres identifiés, il est possible d'estimer la température interne de la cellule dès lors que les températures de sa surface et l'air ambiant sont connus. L'estimation de la température interne peut être effectuée à l'aide de la relation suivante :

$$T_{in} = T_{surf} \left(1 + \frac{R_{in}}{R_{out}}\right) - T_{amb} \frac{R_{in}}{R_{out}}. \quad (2.42)$$

La validation du modèle a été effectuée sur des tests de montée en température différents de ceux utilisés pour l'identification des paramètres.

2.8.1 Test avec des pulses de courant de 0.05 Hz à 40°C

Pour ce premier essai, la batterie a été placée dans une enceinte climatique à 40°C. La batterie a été maintenue à cette température pendant plusieurs heures afin de garantir une homogénéité thermique de la cellule. Ensuite une séquence de pulses de courant a été appliquée.

La séquence appliquée consistait en des périodes de 5 à 10 minutes de sollicitations, pendant lesquelles ont été appliqués soit des pulses de courant d'amplitudes (± 10 ou ± 20 A) de fréquence 0.05 Hz, soit des périodes de repos.

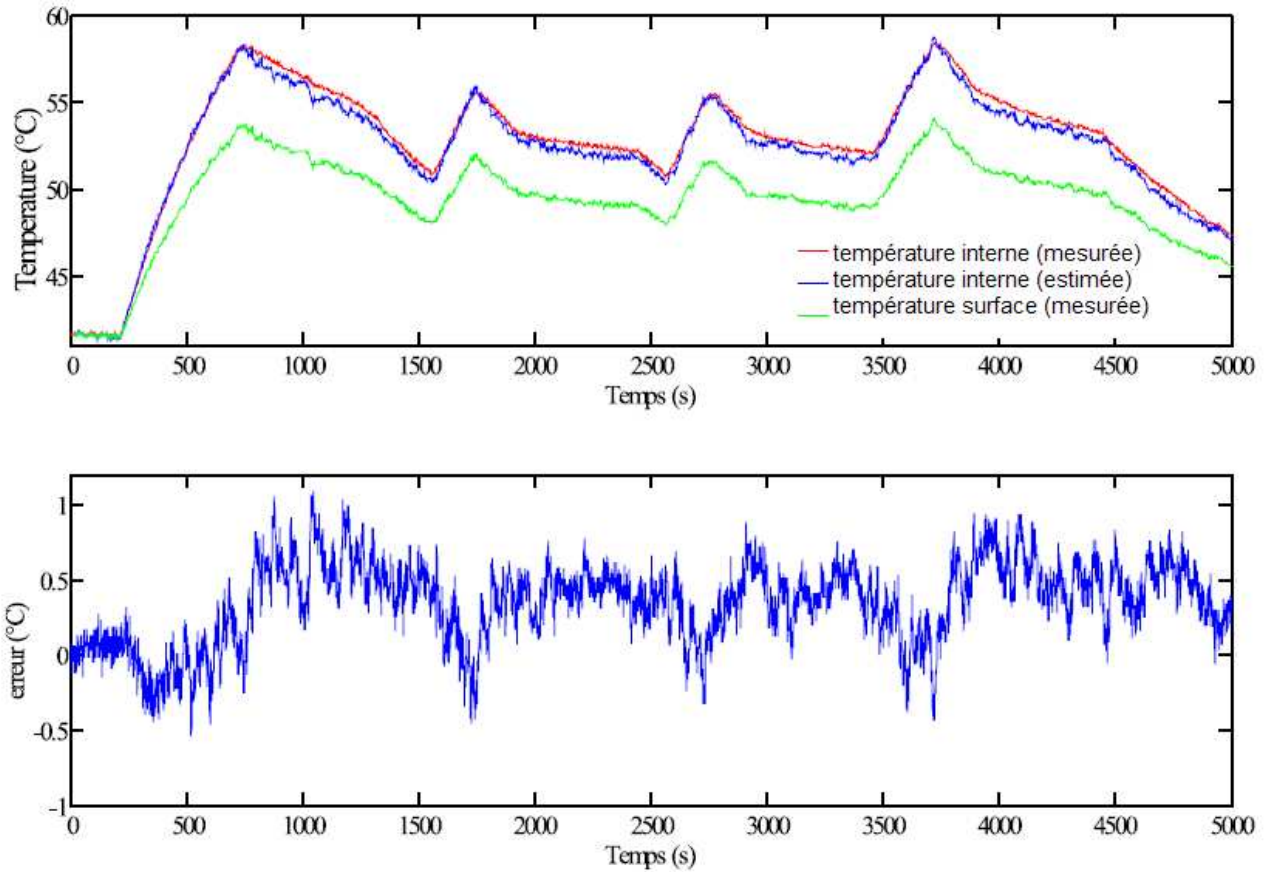


FIG. 2.24 – Estimations de T_{in} à partir de T_{surf} . R_{in}/R_{out} est fixé à 0.379 (Valeur pour ± 20 A).

La figure 2.24 montre les résultats d'estimation de la température interne sur une séquence thermique. Pour cette estimation, la valeur du ratio $\frac{R_{in}}{R_{out}}$ a été fixé à 0.379 (Valeur obtenue pour des essais avec des amplitudes de ± 20 A). Dans ce cas, la différence entre les températures estimées et mesurées n'excède pas 1.5°C . Des résultats similaires auraient été obtenus pour les autres valeurs identifiées du ratio $\frac{R_{in}}{R_{out}}$.

2.8.2 Test de charge/décharge rapide à 6C à température ambiante de 24°C

Un second test a été effectué pour valider le modèle dans d'autres conditions expérimentales. Ce test a consisté en une charge/décharge rapide de 13.8A (correspondant à 6C). Lors de la

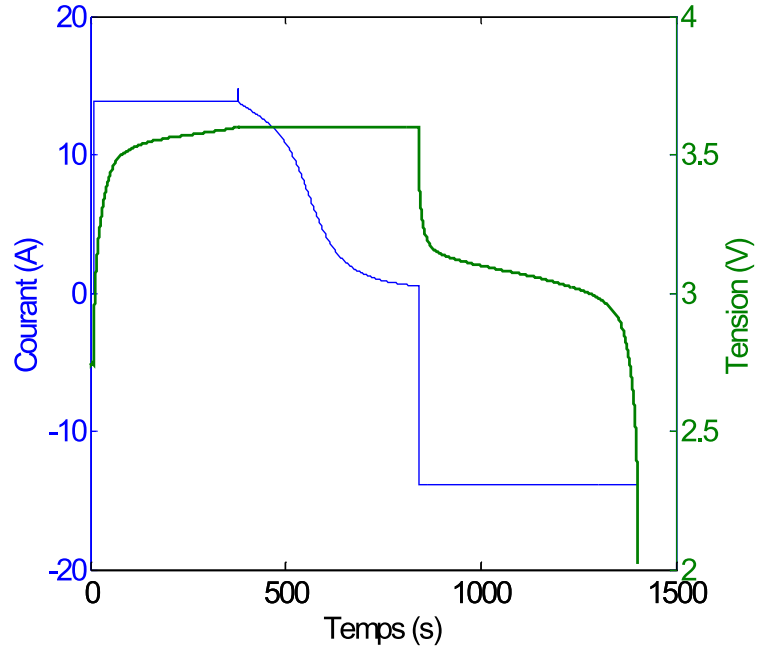


FIG. 2.25 – Profils des courants et tensions durant une charge/décharge de la batterie à un courant de 13.8 A. Le protocole CCCV (Constant Current Constant Voltage) de charge a été utilisé.

charge, le courant a été maintenu à 6C jusqu'à atteindre la tension supérieure de cutoff (3.6V), puis cette tension a été maintenue jusqu'à ce que la régulation du courant atteigne 0.5A. Dès lors que le courant passe en dessous des 0.5A, une décharge complète à -6C a été effectuée. Les profils de tension et de courant sont donnés figure 2.25. Pendant ce test, la batterie a été suspendue à l'air libre à 24 °C. Des photographies infra rouge ont été réalisées au cours de ce test. Elles ont à nouveau permis de vérifier l'hypothèse d'homogénéité des températures en surface de la cellule.

Comme nous l'avons fait dans le précédent test, la température interne a été estimée à partir de la température mesurée en surface. L'estimation s'effectue au moyen de l'équation Eq. 2.42. La valeur du ratio $\frac{R_{in}}{R_{out}}$ est celle obtenue à partir du test de montée en température pour des amplitudes de ± 15 A. Comme le montre la figure 2.26, la différence entre la température mesurée et la température estimée n'excède pas 1.2 °C.

Enfin, la température interne peut être directement estimée à partir des mesures de courant et de la tension, et de l'équation de la chaleur (Eq. 2.36), où q_n s'exprime par :

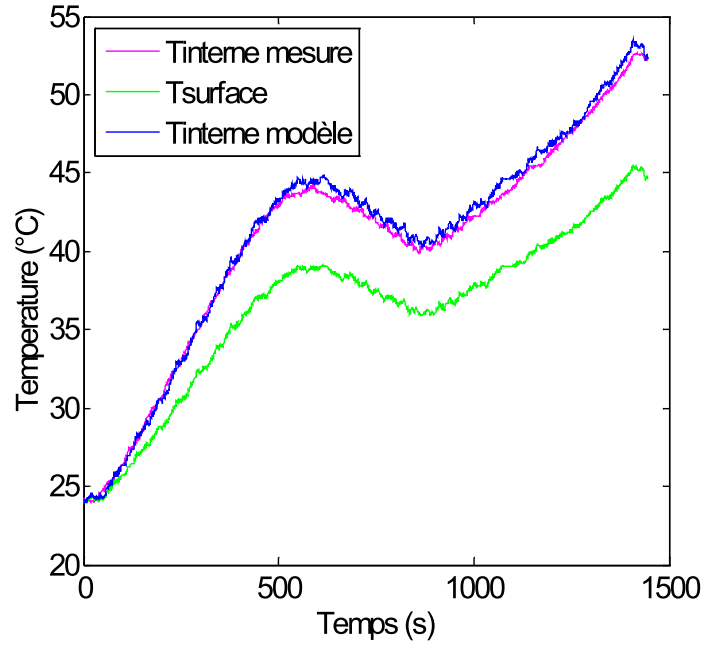


FIG. 2.26 – Estimations de T_{in} à partir de T_{surf} pour une charge/décharge rapide à 13.8 A. R_{in}/R_{out} fixé à 0.373 (Valeur identifiées avec des tests à ± 15 A).

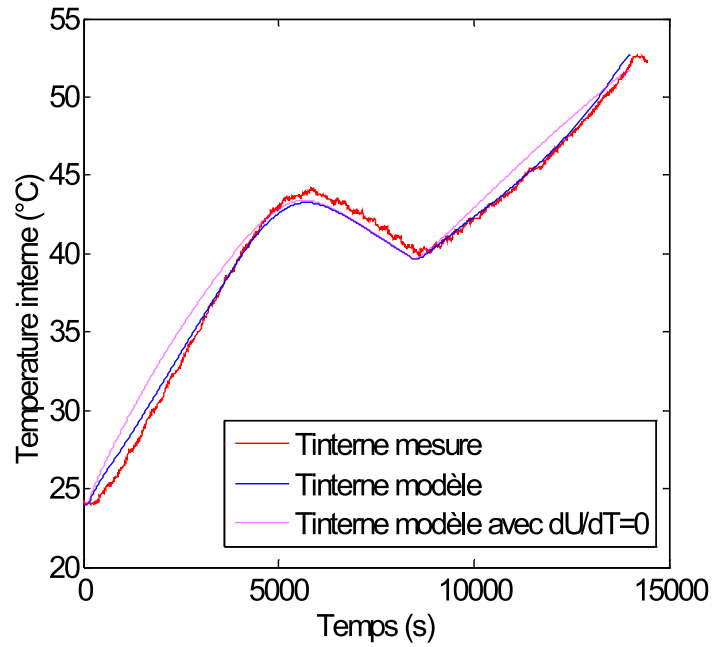


FIG. 2.27 – Estimations de T_{in} pour une charge/décharge rapide à 13.8 A, en utilisant uniquement les courant et tension.

$$q_n = \frac{T_{in} - T_{amb}}{R_{in} + R_{out}}, \quad (2.43)$$

L'équation 2.44 est utilisée pour déterminer $\dot{Q}$, dans laquelle les termes de mélange de chaleur sont négligés.

$$\dot{Q} = I(V - U^{avg}) + IT \frac{\partial U^{avg}}{\partial T}. \quad (2.44)$$

Pour déterminer la température interne, l'équation différentielle de la chaleur est discrétisée et résolue à chaque pas de temps (0.1s). La dynamique thermique n'étant pas très rapide vis à vis du pas d'échantillonnage choisi, une méthode d'Euler du premier ordre a été choisie pour effectuer la discrétisation. Les résultats de cette estimation sont présentés figure 2.27. L'erreur commise entre la simulation et la mesure n'excède pas 2 °C. L'erreur est plus grande pendant la phase de la charge où la tension est maintenue constante. Cela est probablement dû à une plus grande erreur commise sur U^{avg} et $\partial U^{avg}/\partial T$ à proximité de la pleine charge (SOC $\approx$ 100 %).

Afin de vérifier l'importance du terme source de chaleur réversible dans l'équation de la chaleur $IT \frac{\partial U^{avg}}{\partial T}$, nous avons également évalué l'estimation de la température interne en annulant ce terme. Le résultat de cette estimation est également illustré figure 2.27. Dans ce cas, la différence entre les températures internes mesurées et estimées est plus grande notamment pendant la charge et, à la fin de la décharge. Sur le test, l'écart n'excède pas 2.3 °. Cela montre l'intérêt de prendre en compte le terme de source de chaleur réversible notamment lorsque les sollicitations en courant ne sont pas symétriques, comme c'était le cas lors des tests de montée en température utilisés pour identifier les paramètres du modèle thermique.

2.9 Conclusion

A partir de travaux de modélisation d'accumulateur NiMH [KUHN, 2004], une modélisation d'une cellule Lithium ion de type phosphate de fer a été, au travers de ce chapitre, effectuée grâce à l'utilisation de schémas à constantes localisées. Les phénomènes statiques et cinétiques électrochimiques ont été pris en compte, ainsi que la thermique de la cellule.

La forte dépendance de la cinétique de la chimie mise en oeuvre, implique la prise en compte de la température. Les expérimentations ont montré que les phénomènes de transfert de charge, de diffusion ainsi que les résistances de connectique et d'électrolyte étaient fortement influencés par la température. L'instrumentation d'une cellule au moyen d'un thermocouple placé à l'intérieur de celle-ci a montré que la température d'une cellule ne pouvait être considérée comme

homogène. L'information de température donnée par un thermocouple monté en surface devient donc insuffisante. Un modèle thermique a donc été développé afin de permettre de remonter à la température interne de la cellule simplement en mesurant la tension aux bornes de celle-ci, ainsi que le courant circulant à l'intérieur. La précision obtenue avec ce modèle, testé sur différents profils d'utilisation, est comparable à celle obtenue avec un thermocouple. Le modèle thermique développé peut donc se substituer à une mesure de température interne, délicate à mettre en oeuvre dans le cadre d'une application commerciale.

Le couplage des modèles thermique et électrochimique sera mis en oeuvre au sein de l'observateur. Le couplage sera mis en évidence au travers de résultats d'observation et présentés au dernier chapitre. Les modèles à constantes localisées ont été simplifiés dans l'optique d'une intégration future dans des microcontrôleurs à faible puissance de calcul. Nous avons montré que malgré leur simplicité, ces modèles restent tout à fait précis. Le chapitre trois est consacré à leur utilisation au sein d'un observateur d'état de charge.

Chapitre 3

Détermination de l'état de charge

3.1 État de l'art

La gestion d'énergie dans les applications embarquées est indispensable pour optimiser la consommation ainsi que la durée de vie des accumulateurs. L'état de charge (State of Charge : SoC) est un des facteurs essentiels pour caractériser l'état des éléments de stockage. Sa connaissance est d'autant plus critique pour la batterie Li-ion, qu'une charge mal maîtrisée pour cette technologie peut conduire à la destruction de l'accumulateur.

De nombreuses méthodes pour estimer l'état de charge de batterie ont été proposées. L'une des premières méthodes, proposée dès 1963 et basée sur une mesure de tension, fût appliquée comme jauge d'énergie pour le rover lunaire [POP et al., 2005]. Parmi l'ensemble des techniques proposées depuis cette époque, on distingue trois grandes familles de méthodes [POP et al., 2008][PILLER et al., 2001] : *les méthodes directes*, *les méthodes par intégration du courant* et *les méthodes adaptatives*.

Les méthodes directes : ces méthodes sont basées sur des mesures de variables (tension, impédance, temps de relaxation) utilisées comme index de fonctions dépendantes du SOC. L'indexation peut se faire soit :

- par mesure de tension : la tension batterie mesurée est comparée à des courbes de charge/décharge à différents régimes
- par mesure de tension à vide : celle ci est mesurée après une longue période de repos. Elle est ensuite comparée à la courbe d'évolution du potentiel d'équilibre qui est fonction du SOC.
- par mesure d'impédance : comme nous l'avons vu au second chapitre, l'impédance présente différentes caractéristiques selon l'état de charge. Les différences de caractéristiques relevées sont minimales. Bien que envisageable en laboratoire, la discrimination de l'état de charge par l'analyse de l'impédance est peu réaliste sur véhicule.

Les méthodes par intégration du courant : il s'agit d'un comptage coulombmétrique, qui calcule le nombre d'ampère heure entrant et sortant [ALZIEU et al., 1997]. La précision dépend principalement de la résolution du capteur de courant. Ce comptage doit tenir compte du rendement faradique dépendant du taux de charge ou de décharge. Cependant ces méthodes ne permettent que la détermination des variations relatives d'état de charge et ne permettent pas de prendre en compte l'autodécharge. La détermination de l'état de charge nécessite donc la connaissance de l'état de charge initial.

Les méthodes adaptatives : les méthodes précédentes sont basées sur l'exploitation de relevés expérimentaux. Elles deviennent quasiment inexploitable (ou tout du moins imprécises) lorsque les conditions d'utilisations balayent de grandes plages de fonctionnement. Des méthodes adaptatives ont été proposées afin d'utiliser la variable SOC comme variable d'ajustement de manière à adapter la réponse d'un modèle aux mesures relevées sur la batterie. L'exploitation d'un modèle de comportement peut être exploité de deux manières différentes :

- par filtrage de Kalman : il s'agit d'une structure d'observateur dont la correction est effectuée de manière optimale et utilisée pour ajuster la variable SOC [PLETT, 2004].
- par intelligence artificielle : il s'agit d'outils (réseaux de neurones, logique floue) permettant de synthétiser au sein de fonctions, des comportements dynamiques de batterie, de traduire une expertise acquise par expérimentation [SALKIND et al., 1999].

La table 3.1 compare les principales méthodes proposées. Comme l'indiquent les comparaisons, chaque méthode apporte son lot d'avantages et d'inconvénients. A l'heure actuelle, on peut recenser environ une dizaine de fabricants de composants dédiés au calcul de la charge [POP et al., 2005]. Ces composants sont principalement dédiés au calcul de l'état de charge de batteries pour des applications portables domestiques du type ordinateur, téléphone,... Le calcul du SOC effectué au sein de ces composants, repose principalement sur des méthodes coulombmétriques. Pour le domaine d'application de ces composants, les méthodes basées sur l'intégration du courant sont suffisantes. En revanche, pour des applications dont les conditions de fonctionnement sont plus contraignantes (variation de température importante, plage de courant importante,...), ces composants ne peuvent convenir. On ne dénombre à ce jour aucun circuit intégré commercialisé capable de mettre en oeuvre des méthodes plus évoluées pour la détermination de l'état de charge.

3.2 Observation par filtrage de Kalman

Le filtre de Kalman porte le nom de son inventeur reconnu Rudolph Kalman, qui publia en 1960 [KALMAN, 1960] l'algorithme de son observateur optimal. L'une des premières applications de cet observateur fût l'estimation de trajectoire pour le programme Apollo. Dans le

TAB. 3.1 – Techniques d'estimation de l'état de charge

Technique	Champ d'application	Avantages	Inconvénients
Test de décharge	Toute batterie	Facile et précis indépendant du SoH	usage hors ligne perte d'énergie pour la mesure
Comptage coulomb métrique	Toute batterie	implantation aisée précis si SoC initial connu et mesure précise	sensible aux réactions parasites sensible au cumul d'erreur SoC initial inconnu
Mesure de densité d'électrolyte	Plomb ouverte	En ligne	sensible à la stratification sensible à $T^{\circ}C$
Mesure de tension à vide	Plomb, lithium	En ligne Bon marché	Nécessite des temps de repos importants
Réseaux neuronaux	Toute batterie	En ligne	Besoin d'un apprentissage sur une batterie similaire
Logique floue	Toute batterie	En ligne	Besoin d'un expert pour concevoir les inférences
Impédancemétrie	Toute batterie Hors ligne	Renseigne sur le SoH	Sensible à $T^{\circ}C$ onéreux
Mesure de résistance interne	Plomb, NiCd	Renseigne sur le SoH Bon marché Implantation facile	Précis pour les SoC bas
Filtre de Kalman	Toute batterie	En ligne Dynamique importante	Nécessite un bon modèle ressources numériques Réglages délicats

domaine du génie électrique, le filtre de Kalman a trouvé ses applications pour les systèmes de diagnostic et de commande sans capteur [ATKINSON et al., 1991][LEE and CHEN, 1998].

Le filtrage de Kalman repose sur le principe de tout observateur, illustré par la figure 3.1, qui consiste à estimer les sorties $\hat{y}$ d'un système à partir de son modèle. Le rôle de l'observateur consiste à ajuster les grandeurs d'états $\hat{x}$ de manière à minimiser les écarts entre les sorties estimées et mesurées.

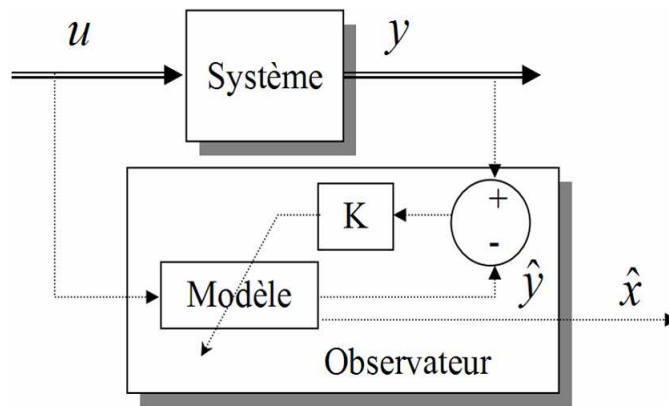


FIG. 3.1 – Principe d'observation

La correction effectuée sur les états estimés est pondérée par un vecteur gain K qui permet de fixer la dynamique et les performances du filtre. Ce gain K peut être calculé par un placement de pôle décidé par l'utilisateur, on parle alors d'observateur de type *Luenberger*. Dans le cas d'un filtre de Kalman, ce gain est calculé à chaque itération de manière itérative, à partir des prédictions d'erreur et des incertitudes (bruits) sur les grandeurs d'état et les mesures. Le réglage de la dynamique du filtre repose sur l'initialisation des matrices de bruits d'état Q et de mesure R ainsi qu'au travers de l'initialisation de la matrice de covariance d'erreur supposée P . Le fonctionnement du filtre de Kalman est brièvement rappelé dans les paragraphes ci dessous.

3.2.1 Filtre de Kalman discret

Les estimations du filtre de Kalman reposent avant tout sur une modélisation de la dynamique du système observé. Cette modélisation doit tenir compte non seulement de la dynamique propre du système, mais également des bruits (bruits ou incertitudes) sur les états et mesures.

Considérons la représentation d'état d'un système linéaire discrétisé :

$$\begin{cases} x_{k+1} = A_d x_k + B_d u_k + v_k; \\ y_k = C_d x_k + D_d u_k + w_k; \end{cases} \quad (3.1)$$

où A , B , C et D représentent respectivement les matrices de transition, de commande, de sortie et de lien entre commande et sortie, x est le vecteur d'état, u le vecteur de commande, y le vecteur de sortie, v le vecteur des bruits d'état et w le vecteur des bruits de mesure.

Les étapes du fonctionnement d'un filtre de Kalman sont représentées dans le tableau 3.2.

TAB. 3.2 – Le filtre de Kalman linéaire

Définir le modèle d'état stochastique du système linéaire :

$$x_{k+1} = A x_k + B u_k + v_k$$

$$y_k = C x_k + D u_k + w_k$$

$$\textbf{Définir } Q = \mathbf{E}\{v_k v_k^T\}; R = \mathbf{E}\{w_k w_k^T\}$$

$$\textbf{Initialisation } \hat{x}_0 = x_0; \hat{P}_0 = p_0;$$

Pour $k=1,2,\dots$ faire

-Prediction de la variable d'état

$$x_k = A \hat{x}_{k-1} + B u_{k-1}$$

-Prediction de la matrice de covariance (erreur d'estimation)

$$P_k = A \hat{P}_{k-1} A^T + Q$$

-Mise à jour du gain de Kalman

$$Kg = P_k C_k^T [C_k P_k C_k + R]^{-1}$$

-Estimation de la variable d'état et correction de la prediction

$$\hat{x}_k = x_k + Kg[y_k - C_k x_k - D_k u_k]$$

-Estimation de l'erreur d'estimation

$$\hat{P}_k = (I - Kg C_k) P_k$$

En premier lieu le modèle du système doit être défini. L'initialisation des matrices de covariance de bruits d'état Q et de mesures R , permet de fixer le niveau supposé de l'incertitude entre le modèle et le système réel. Pour cela on suppose que les bruits et incertitudes obéissent à des lois normales, c'est à dire que les bruits sont supposés être blancs, gaussiens et centrés. On initialise ensuite la matrice de covariance d'erreur P_0 basée sur les erreurs supposées sur chaque état, ainsi que le vecteur d'état initial x_0 .

On procède ensuite à chaque période d'échantillonnage, à une phase de prédiction puis une

phase de correction.

La **phase d'estimation** utilise le modèle du système et les états prédits et corrigés au pas d'échantillonnage précédent. Dans cette même phase de prédiction, on estime la matrice de covariance d'erreur en prenant en compte les bruits d'état. En tenant compte du bruit de mesure, on utilise la matrice de covariance d'erreur pour calculer le vecteur gain de correction.

La **phase de correction** peut alors s'effectuer : la prédiction du vecteur d'état est alors corrigée par le biais de l'erreur entre les sorties mesurées et estimées pondérées par le gain de correction. On effectue ensuite une correction de la matrice de covariance d'erreur.

Remarques :

L'expression de gain optimal K_g peut faire l'objet de considérations simples :

- Quand la covariance de l'erreur de mesure R est très faible, cela rend compte d'une grande confiance dans la mesure. Dans ce cas, le gain de Kalman est très fort (proche de 1) et les sorties estimées seront quasi identiques aux mesures, ce qui ne permettra pas un filtrage correct (donc un rejet des incertitudes) et donc pas non plus une observation correcte des états.
- En revanche, quand la covariance de l'erreur estimée Q est très faible, cela rend compte d'une grande confiance dans les estimations et moins dans les mesures, le gain de Kalman devient alors très faible. Cela engendre une dynamique très lente de la convergence des observations.

L'une des difficultés de l'utilisation du filtre de Kalman repose sur la pertinence du choix des valeurs de matrices Q et R qui permettent d'accorder plus ou moins d'importance, respectivement au modèle ou aux mesures.

3.2.2 Filtre de Kalman discret étendu

L'observation des états du système peut être étendue, notamment à l'observation des paramètres $p1 \dots pn$ du système (Equ. 3.2).

$$\begin{cases} x_{k+1} = A_d(p1_k, \dots, pn_k)x_k + B_d(p1_k, \dots, pn_k)u_k + v_k; \\ p1_{k+1} = p1_k + vp1_k; \\ \vdots \\ pn_{k+1} = pn_k + vvpn_k; \\ y_k = C_d x_k + D_d u_k + w_k; \end{cases} \quad (3.2)$$

Dans cette configuration, les paramètres observés apparaissent dans le vecteur d'état étendu ce qui engendre au sein des équations du système des produits entre états. L'équation d'état du système étendu aux paramètres s'apparente à celle d'un système non linéaire.

$$\begin{cases} X_{k+1} = f(X_k, u_k) + v_k \\ y_k = g(x_k, u_k) + w_k \end{cases} \quad (3.3)$$

L'utilisation de l'algorithme du filtre de Kalman sur le système étendu, implique la linéarisation des équations d'état autour du point de fonctionnement. Cette linéarisation est réalisée par le calcul des Jacobiennes F et G à chaque pas d'échantillonnage. Le tableau 3.3 présente l'algorithme du filtre de Kalman étendu. On notera qu'à l'étape de prédiction des variables d'état, la linéarisation n'est pas obligatoire.

TAB. 3.3 – Le filtre de Kalman Etendu

Définir le modèle d'état stochastique du système non linéaire :

$$x_{k+1} = f(x_k, u_k) + v_k$$

$$y_k = g(x_k, u_k) + w_k$$

$$\textbf{Définir } Q = \mathbf{E}\{v_k v_k^T\}; R = \mathbf{E}\{w_k w_k^T\}$$

$$\textbf{Initialisation } \hat{x}_0 = x_0; \hat{P}_0 = p_0;$$

Pour $k=1,2,\dots$ faire

-Prédiction de la variable d'état

$$x_k = f(\hat{x}_{k-1}, u_{k-1})$$

-Linéarisation : calcul des jacobiennes

$$F = \left. \frac{\partial f(x_k, u_k)}{\partial x_k} \right|_{\hat{x}_k}, \quad G = \left. \frac{\partial g(x_k, u_k)}{\partial x_k} \right|_{\hat{x}_k}$$

-Prédiction de la matrice de covariance (erreur d'estimation)

$$P_k = F \hat{P}_{k-1} F^T + Q$$

-Mise à jour du gain de Kalman

$$Kg = P_k G_k^T [G_k P_k G_k + R]^{-1};$$

-Estimation de la variable d'état et correction de la prédiction

$$\hat{x}_k = x_k + Kg[y_k - g(x_k, u_k)]$$

-Estimation de l'erreur d'estimation

$$\hat{P}_k = (I - Kg G_k) P_k$$

3.2.3 Structure de l'observateur d'état de charge

La structure de l'observateur d'état de charge est présentée (Fig. 3.2). Le courant appliqué à la batterie est mesuré, puis envoyé sur le modèle de batterie. L'erreur entre la tension batterie mesurée et celle estimée par le modèle est ensuite utilisée pour corriger les états du modèle de la batterie via le gain de correction K dont la valeur est ajustée par l'algorithme du filtre de Kalman.

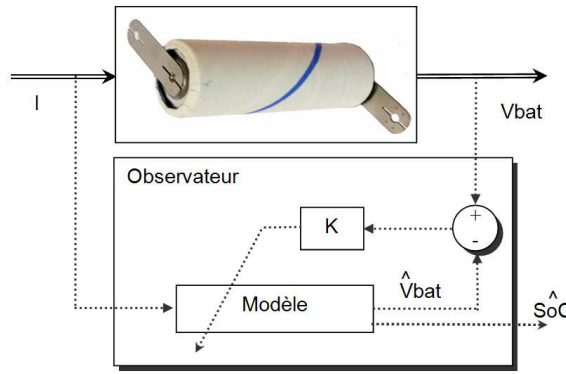


FIG. 3.2 – Structure de l'observateur d'état de charge

Le modèle d'état est présentée Tab. 3.4. Le modèle de la batterie utilisé est conforme à celui d'une structure en circuits RC parallèle. Son équation d'état est étendue à la variable état de charge. Cette variable pourra donc être corrigée par l'algorithme du filtre de Kalman, et par conséquent observée.

L'ajustement des variables d'état est assuré par l'algorithme du filtre de Kalman présenté précédemment. Nous allons détailler les réglages du filtre de Kalman utilisé dans notre application à l'observation de l'état de charge.

3.2.4 Réglage du filtre

Réglage de la matrice R

Afin de procéder au réglage de la matrice R des bruits de mesure, on effectue un échantillonnage de la mesure de la tension batterie pendant une phase de repos. On élimine la valeur de la tension à vide par un calcul de la valeur moyenne, puis on trace l'histogramme de ce relevé. La figure 3.3 montre que ce genre de tracé s'apparente à une gaussienne (centré sur 0 après avoir retranché la valeur du potentiel d'équilibre) dont on peut déterminer la variance qui servira à initialiser la matrice R telle que :

$$R = \sigma_{V_{bat}}^2 \quad (3.4)$$

TAB. 3.4 – Equations de l'observateur d'état de charge : première structure

Variables d'état :

$$x = \{Vtc, V1, V2, \dots, V5, SoC\}$$

Equation d'état étendu au SoC :

$$Vtc_{k+1} = (1 - \frac{T_e}{RtcCdl})Vtc_k + (\frac{T_e}{Cdl})I_k$$

$$V1_{k+1} = (1 - \frac{T_e}{R1C1})V1_k + (\frac{T_e}{C1})I_k$$

...

$$V5_{k+1} = (1 - \frac{T_e}{R5C5})V5_k + (\frac{T_e}{C5})I_k$$

$$SoC_{k+1} = SoC_k + (\frac{T_e}{C_{nom}})I_k$$

Equation de sortie

$$Vbatt_k = Vtc_k + V1_k + V2_k + \dots + V5_k + R_\Omega I_k + Eeq(SoC_k)$$

Dans l'exemple illustré par la figure 3.3, on estime la valeur de σ_{Vbat} à environ $10^{-4}V$. Dans cette illustration, la mesure et la sollicitation ont été réalisées par l'appareil d'impédancemétrie *Biologic* : comme il s'agit d'un appareil de mesure assez sophistiqué, le niveau de bruit est très faible. Dans le cadre d'une application de puissance de type chaîne de traction, la valeur de σ_{Vbat} sera vraisemblablement plus élevée en raison des bruits issus de perturbations conduites générées en cours d'utilisation de la batterie par le convertisseur de puissance.

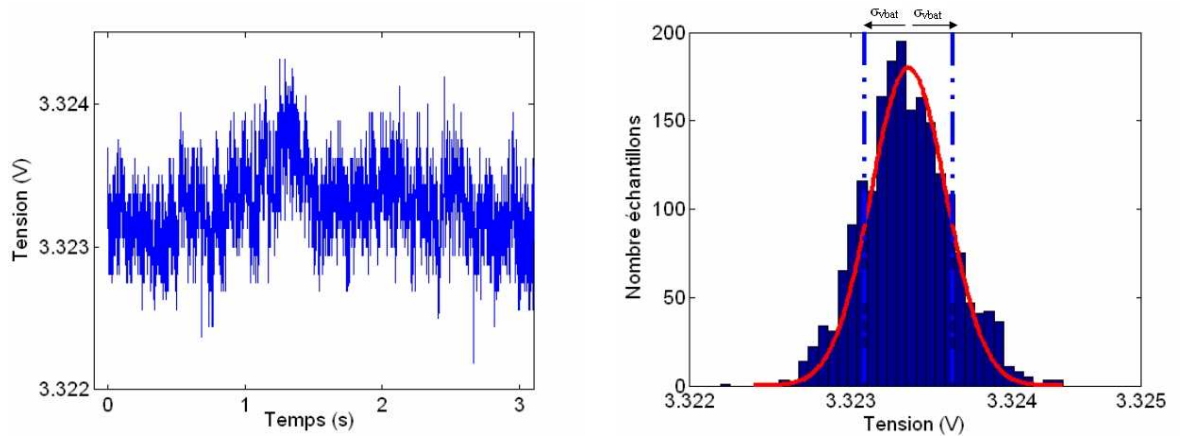


FIG. 3.3 – Histogramme de la tension batterie en vue du réglage de la matrice R au sein du filtre de Kalman

Réglage de la matrice Q

La matrice Q représente la matrice des bruits d'états, autrement dit, la matrice des incertitudes sur les états, telle que :

$$Q = \text{diag}[\sigma_{V_x}^2, \dots, \sigma_{V_x}^2, \sigma_{SoC}^2] \quad (3.5)$$

Contrairement à la matrice R dont le réglage s'appuie sur l'analyse de la mesure de la tension batterie, il est difficile de déterminer une valeur précise de la variance de chacune des composantes de la matrice Q des bruits d'états, pour la raison que nous ne disposons pas de mesures physiques de ces états, qui pour la plupart ne correspondent qu'à des états d'un modèle représentant plusieurs phénomènes électrochimiques. Dans ces conditions pour évaluer les écarts types des tensions de chaque circuit RC du modèle du phénomène de diffusion, il faut évaluer dans un premier temps la valeur de ces tensions, puis estimer un pourcentage de ces tensions comme valeur possible σ_{V_x} de bruit sur ces tensions.

Pour le bruit sur la grandeur d'état SoC , cela est un peu différent. Etant donné que cette grandeur d'état est celle que nous cherchons à observer, alors nous pouvons agir sur la valeur de σ_{SoC} pour donner plus ou moins de dynamique à l'observateur. Ainsi, si nous attribuons une petite valeur à σ_{SoC} , la progression du SoC estimé vers le SoC réel sera plus lente que si sa valeur est grande.

Réglage de la matrice P_0

Il reste enfin à initialiser les valeurs de la matrice de covariance d'état P_0 . On peut utiliser le même réglage que pour la matrice Q . Cela ne pose pas de problème particulier pour les tensions de transfert de charge et de diffusion, puisqu'elles sont supposées nulles à l'initialisation du filtre de Kalman, par conséquent les covariances d'erreurs initiales ne devraient pas être plus élevées que les covariances de bruit sur ces états. En revanche pour le SoC, comme on peut supposer une infinité d'initiation possible pour la grandeur d'état SoC_0 , on peut supposer une erreur initiale sur le SoC de 100% : par conséquent, on peut donc attribuer à la covariance initiale d'erreur sur l'état de charge, une valeur maximale $\sigma_{SoC} = 100$. Dans ce cas, cela aura pour effet de rendre également plus dynamique la convergence vers la valeur réelle de l'état de charge.

Nous allons maintenant tester la validité de la structure d'observation proposée sur différents types de profils (courant alternatif, bruit, courant continu).

3.3 Essai sur un profil de courant alternatif

3.3.1 Profil du courant

Le profil des courants alternatifs testés est illustré Fig. 3.4a. Le profil est constitué de pulses symétriques $\pm 5A$ de période 16s, et de pulses $\pm 10A$ de durée 8s. Ces profils ne contiennent pas de composante continue. La réponse en tension est présentée Fig. 3.4b.

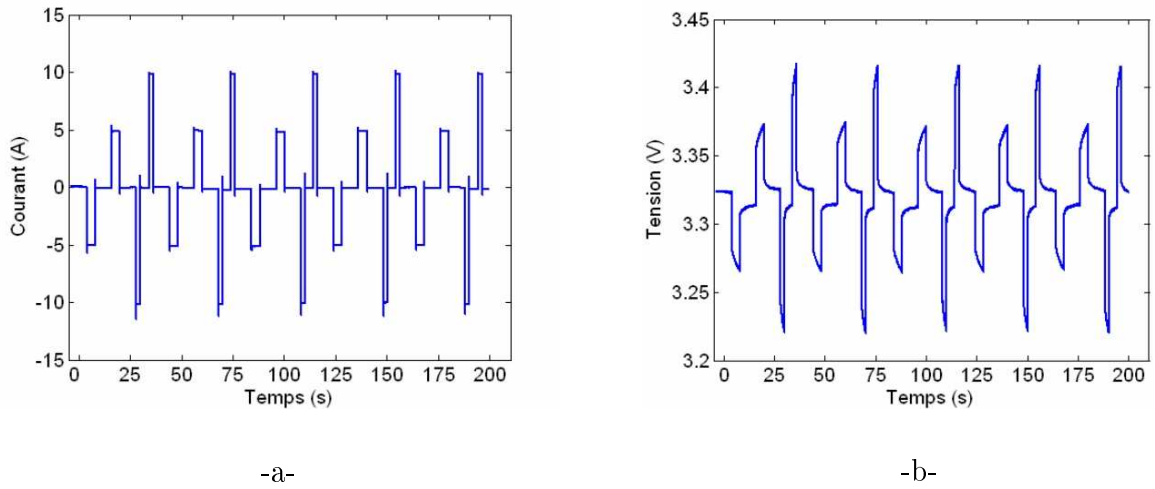


FIG. 3.4 – Profil du courant (a) et la réponse en tension (b)

3.3.2 Incidence du réglage de la matrice Q sur l'observation

L'initialisation de la matrice Q est plus délicate. Le bruit sur les tensions aux bornes des cellules $R_n C_n$ ne peut être mesuré et doit donc être évalué en fonction des incertitudes du modèle. Ce paramètre de l'observateur influence non seulement la sensibilité aux bruits du modèle, mais aussi la vitesse de convergence du modèle de l'observation.

Les figures 3.5 et 3.6 illustrent l'influence du réglage de la matrice Q sur la vitesse de convergence de l'observation. Pour ces deux figures, la batterie est chargée à SoC 50%, et l'état de charge supposé est initialisé dans l'observateur à SoC 90%. Lorsque l'écart type σ_{SOC} du bruit sur la variable d'état SoC est grand (Fig. 3.5a) la convergence vers le SoC réel est rapide au détriment d'une incertitude élevée. L'inverse est illustré Fig. 3.5b. Il est envisageable d'obtenir une convergence rapide avec une bonne précision (fig. 3.6). Il suffit pour cela de fixer un σ_{SOC} grand au tout début de l'observation pour assurer une convergence rapide vers le SoC réel, puis de réduire la valeur de σ_{SOC} pour affiner l'observation.

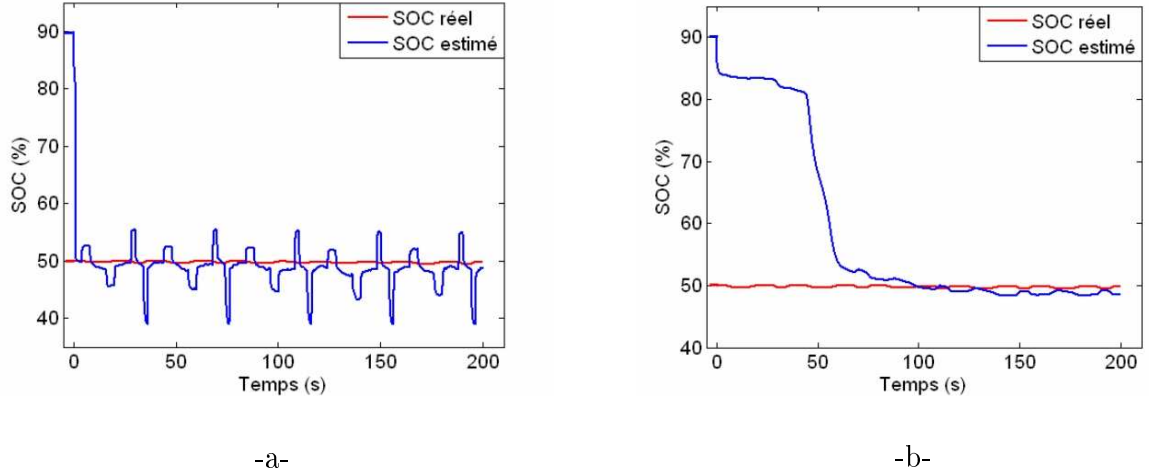


FIG. 3.5 – Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 90%, SOC réel = 50% (a - $\sigma_{SOC}=80$, b - $\sigma_{SOC}=1$)

3.3.3 Estimation de l'état de charge à partir de différents SoC initiaux

Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 illustrent la convergence de l'observateur malgré des initialisations différentes de l'état de charge supposé. Pour ces trois cas, la batterie est à SoC 50%.

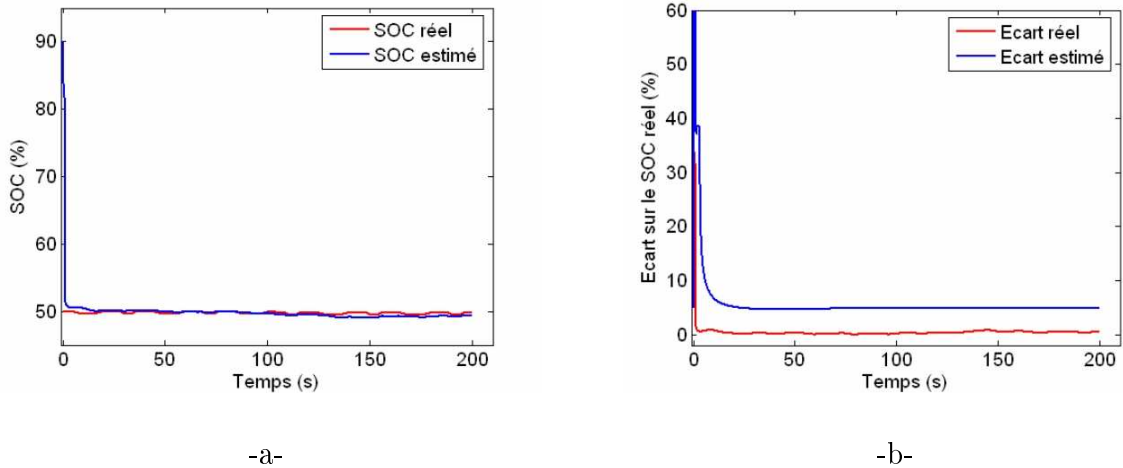
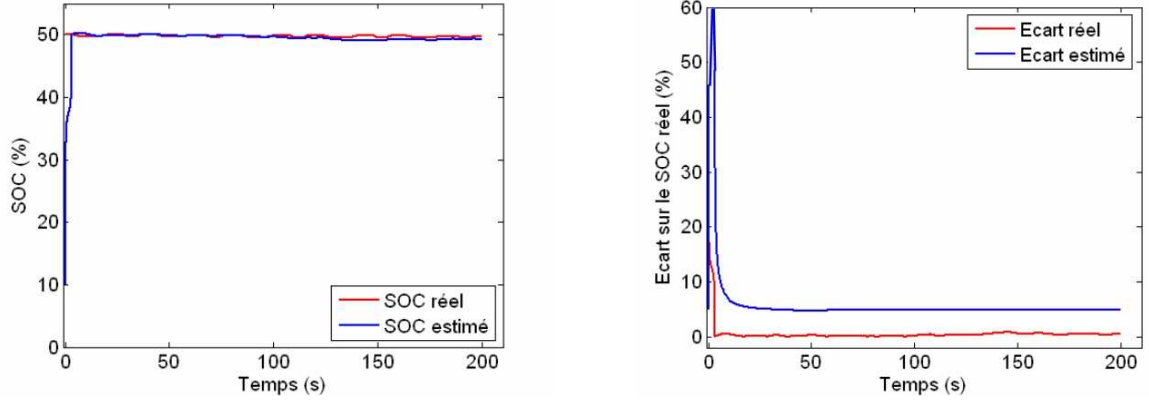


FIG. 3.6 – a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 90%, SOC réel = 50%, $\sigma_{SOC} = 80$ puis $\sigma_{SOC} = 1$ b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur

Le réglage de la matrice Q s'effectue selon la stratégie présentée dans l'essai de la figure 3.6. Dans les trois cas, la convergence est effective en moins de 10 secondes. Pour chacun des cas, l'erreur réelle est comparée à l'erreur estimée à partir de la composante erreur sur le SOC de la matrice de prédiction des erreurs P . On remarque que cette dernière majore dans tous les cas

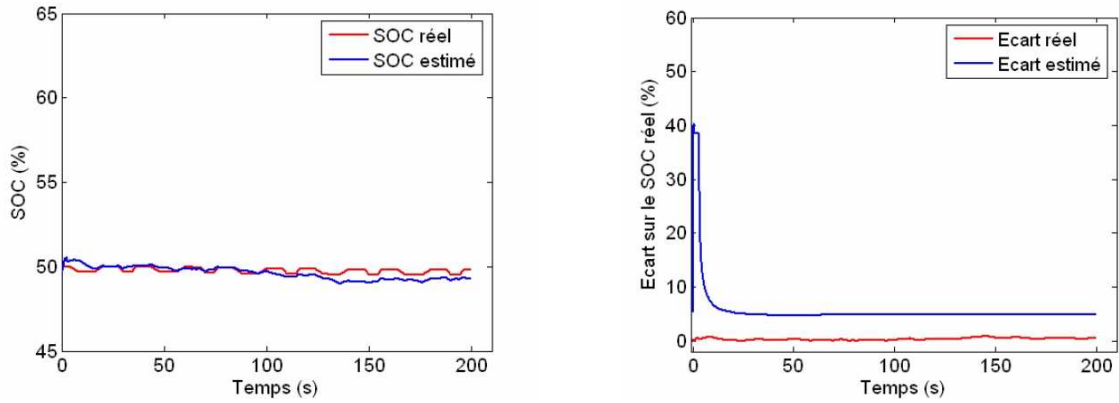
l'erreur réelle, ce qui valide le modèle utilisé pour les essais.



-a-

-b-

FIG. 3.7 – a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 10% b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur



-a-

-b-

FIG. 3.8 – a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 50% b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur

3.4 Estimation de l'état de charge à partir de bruit

Il est également possible de stimuler la batterie à partir d'un bruit (théoriquement blanc) [CHRISTOPHERSEN et al., 2008]. L'avantage de cette technique permet d'éviter l'échauffement

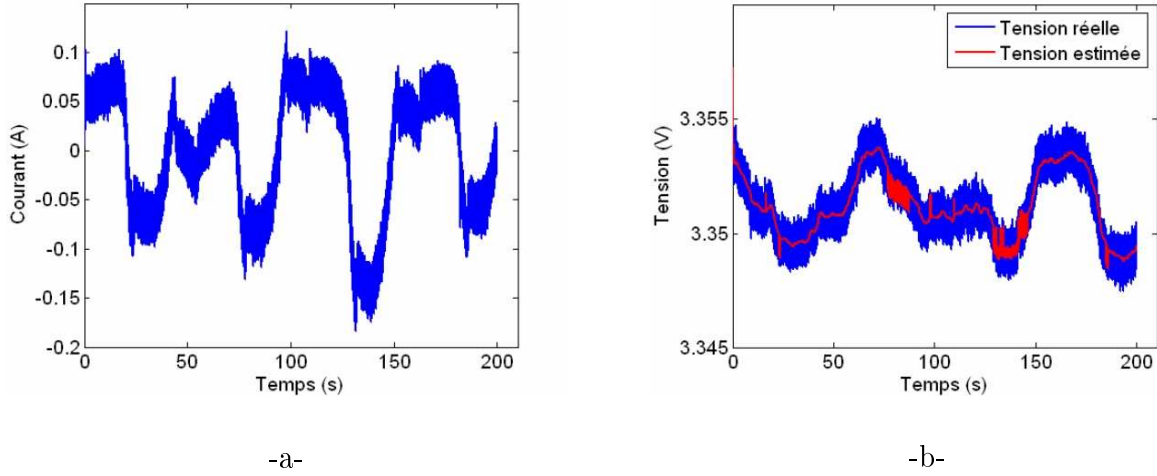
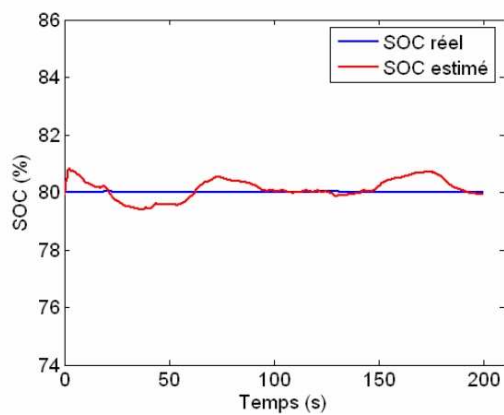


FIG. 3.9 – a - Profil du courant ; b - Réponse en tension et estimation de la tension par le filtre de Kalman

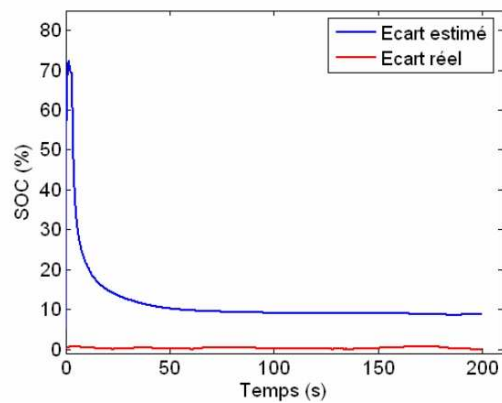
de la cellule pendant la phase d'observation. Elle ne nécessite pas non plus d'avoir des impulsions importantes de courant. Cette technique peut être utilisée lors de phase de non utilisation de la batterie pour réactualiser dans le BMS l'état de charge supposé.

Cependant, cette méthode présente deux inconvénients. Le premier repose sur la nécessité de générer un bruit blanc. Dans notre cas, nous avons simplement imposé une consigne de courant nul ($I=0$) au variateur de puissance sur lequel est connectée notre batterie. Nous nous servons du bruit de mesure de courant pour le réinjecter via le correcteur. Comme on peut le constater sur la figure 3.9, le bruit généré n'est pas vraiment un bruit blanc, mais le spectre des sollicitations est suffisant pour sensibiliser correctement l'impédance et permettre une observation par filtrage de Kalman de l'état de charge.

Nous utilisons la stratégie de réglage de la matrice Q présentée Fig. 3.6. Les figures 3.10 et 3.11 présentent l'observation de l'état de charge d'une batterie à 80% avec les SOC's initiaux différents, respectivement 80% et 50%. La stratégie de réglage de la matrice Q permet une convergence de l'observateur très rapide. Durant toute la période appliquée du bruit, l'erreur d'estimation du SOC reste inférieure à 3%, ce qui valide à nouveau la structure de notre observateur d'état de charge.

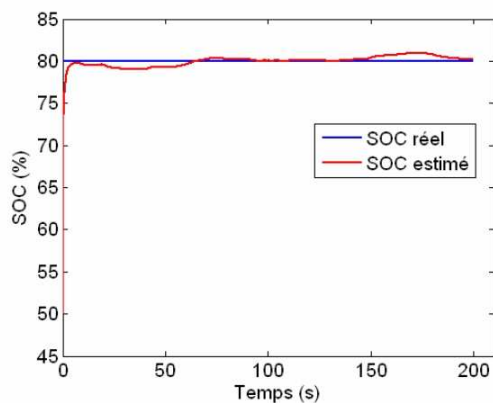


-a-

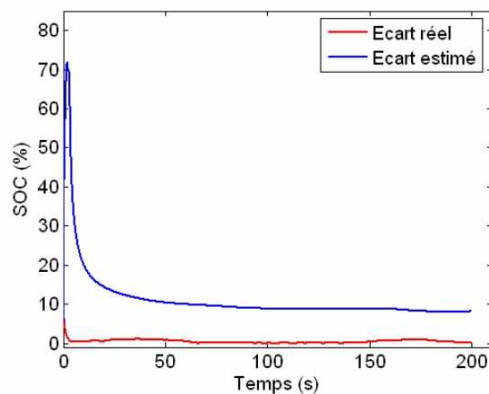


-b-

FIG. 3.10 – a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 80%, SOC réel = 80% ; b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur



-a-



-b-

FIG. 3.11 – a - Estimation du SOC avec SOC initial supposé = 50%, SOC réel = 80% ; b - Ecart d'estimation et prédiction d'erreur de l'observateur

3.4.1 Effet de la température sur l'estimation

Au cours de l'utilisation intensive de la batterie, la température de celle ci peut augmenter de plusieurs dizaines de degrés. Dans ces conditions, comme nous l'avons montré au second chapitre, l'impédance va être modifiée ce qui va influencer la cinétique des phénomènes électrochimiques de la batterie. La figure 3.12 illustre la variation du comportement dynamique de la réponse en tension d'une cellule à 25°C ou à 50°C. Il apparaît qu'à température élevée, la chute de tension due à la diffusion est plus faible qu'à 25°C. Cela peut s'expliquer par une meilleure cinétique des réactions électrochimiques à température élevée.

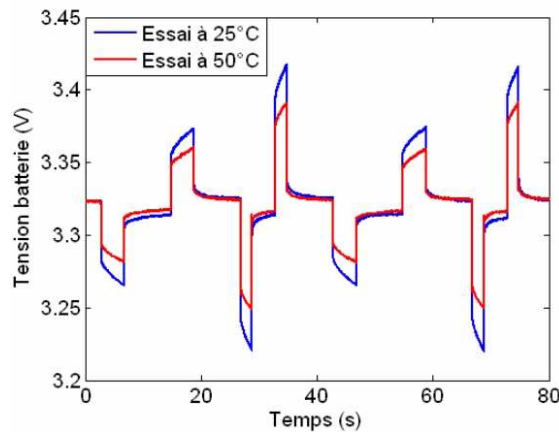


FIG. 3.12 – Influence de la température sur la tension de batterie

La figure 3.13 illustre une estimation de SoC d'une batterie à 50%, avec un observateur utilisant soit un modèle de la cellule à 25°C soit à 50°C.

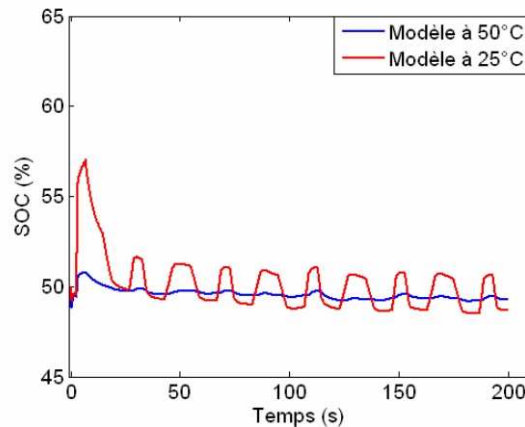


FIG. 3.13 – Estimation du SOC à 50% d'une cellule à 50°C - modèles d'impédance paramétrés à 25 et 50°C ($SOC = 50\%$)

Bien que l'écart entre ces deux estimations ne soit pas très important du fait que les courants imposés ne le sont pas, cette figure révèle l'importance d'adapter le modèle utilisé à la dynamique réelle de la cellule, pour tenir compte des variations de l'impédance liées à la température ou au vieillissement de la cellule. L'adaptation du modèle peut être réalisée par un observateur étendu aux paramètres du modèle [DO et al., 2009]. Cet observateur sera détaillé au chapitre 4.

3.5 Estimation de l'état de charge avec un profil de courant continu

3.5.1 Profil de courant

La figure 3.14 présente le profil du courant continu de -10A appliqué à la batterie pendant 254s pour réaliser une décharge de 80% à 50% de SOC. Sa réponse en tension est illustrée figure 3.14. Ce profil va nous permettre d'évaluer l'observateur d'état de charge sur un profil de courant présentant un mode continu.

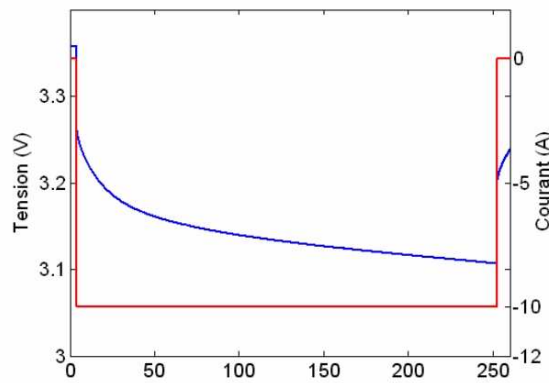


FIG. 3.14 – Profil du courant et réponse en tension ($I = -10A$)

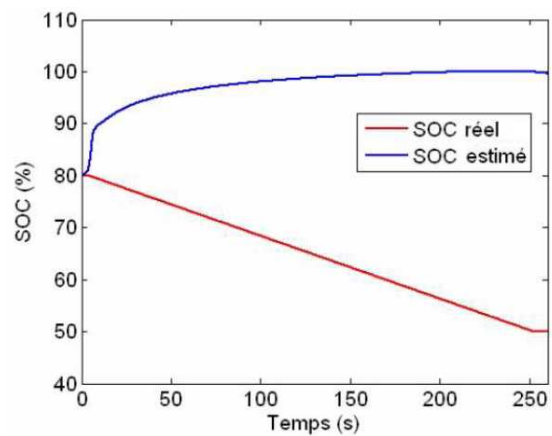


FIG. 3.15 – Estimation du SOC

3.5.2 Résultat d'observation d'état de charge

L'estimation de SOC avec le filtre de Kalman est illustrée Fig 3.15. Le résultat d'estimation montre la divergence de l'état de charge estimé dès le début. Ce problème peut s'expliquer par la mauvaise représentation de la caractéristique des phénomènes de diffusion en continu par le

modèle à constantes localisées. L'écart sur l'impédance entre le modèle et la batterie en continu se traduit alors par une divergence de la réponse en tension (Fig 3.16).

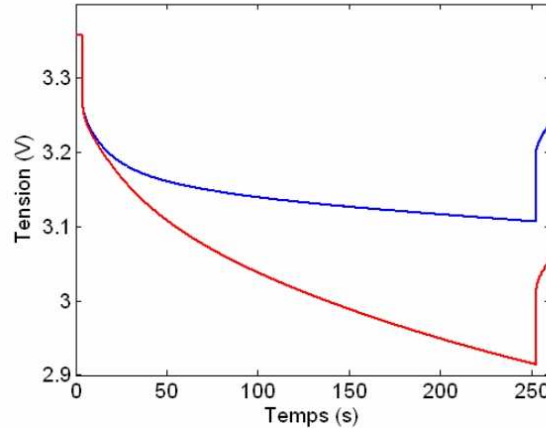


FIG. 3.16 – Estimation (en boucle ouverte) de la tension avec le modèle à constantes localisées

En conséquence si un tel modèle est utilisé au sein d'un observateur d'état de charge, alors la divergence de la tension estimée par le modèle conduira à une divergence de l'observation de l'état de charge, comme nous pouvons le constater (Fig 3.15). Dès lors que le signal comporte une composante continue, l'observateur proposé est incapable de donner une estimation fiable de l'état de charge.

En effet, en continu (quand $\omega \rightarrow 0$), l'impédance du modèle en circuit RC tend vers une résistance pure. La représentation de la diffusion tend alors à se reboucler vers l'axe des réels. En réalité, nous ne connaissons pas la limite de l'impédance lorsque la fréquence tend vers 0. Cette ignorance vient de la méthode utilisée pour caractériser les spectres d'impédance. Ceux ci sont effectuées jusqu'à des fréquences de l'ordre de 1mHz. Dans les très basses fréquences, les mesures d'impédance n'ont plus réellement de signification du fait que l'état de charge dérive au cours de la mesure ce qui fausse l'interprétation de la mesure d'impédance. Par conséquent en dessous de 1mHz, nous n'avons pas de connaissance sur le comportement de l'impédance réelle.

La figure 3.17 illustre la probable divergence dans les très basses fréquences, entre l'impédance d'un modèle en circuits RC et l'impédance réelle de la batterie. Cette figure illustre le fait que trois impédances différentes peuvent avoir un comportement commun jusqu'à une certaine fréquence (zone où les impédances suivent une pente à 45°), et reboucler sur l'axe des réels pour une fréquence nulle avec des valeurs différentes. Dans cet exemple, la courbe centrale pourrait correspondre au comportement de l'impédance "réelle", tandis que les deux autres courbes correspondraient à deux modèles différents qui auraient pu être choisis pour approcher

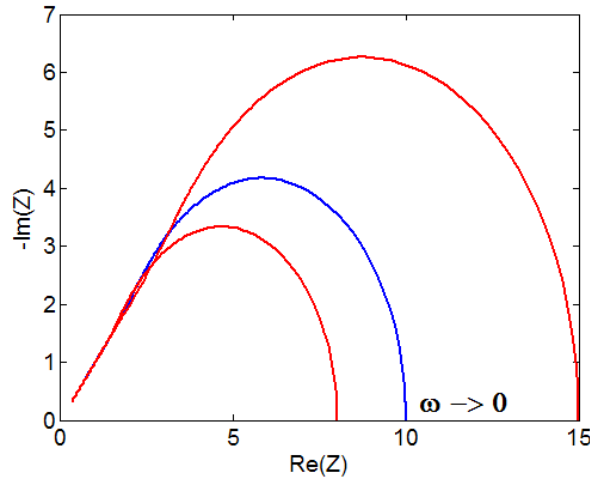


FIG. 3.17 – Illustration de divergences probables entre le modèle et la réalité dans les très basses fréquences

la caractéristique réelle dans la zone où l'impédance suit une pente à 45° . Dans ce cas, le choix de l'un ou l'autre des deux modèles n'aura aucune incidence sur l'estimation de la tension (et par voie de conséquence sur le SOC), dès lors que les fréquences sollicitées sont celles où l'impédance suit la pente à 45° . En revanche, si le mode continu est sollicité, dans ce cas, que l'on choisisse l'un ou l'autre des modèles, la tension sera alors sur ou sous estimée. Pour palier ce problème, il est donc impératif d'adapter les caractéristiques du modèle choisi pour corriger les erreurs de modélisation.

3.6 Conclusion

Le bilan des méthodes d'estimation directe de l'état de charge a clairement montré que ces méthodes ne sont pas adaptées à une utilisation sur véhicule. Il a été proposé de combiner les avantages de ces méthodes au sein d'un observateur. Le principe même de l'observateur permet d'assurer une convergence de l'état de charge estimé vers l'état de charge réel. Le filtre de Kalman permet de prendre en compte les incertitudes sur les grandeurs d'états ainsi que sur les mesures effectuées. Nous avons proposé dans ce chapitre une stratégie de réglage du filtre de Kalman de manière à obtenir une convergence précise et rapide. Il apparaît cependant que les défauts de la modélisation des phénomènes de diffusion notamment en très basse fréquence resurgissent dès lors que la sollicitation en courant de la batterie s'effectue en continu. Une adaptation en temps réel du modèle de la batterie doit donc être mis en oeuvre afin de palier ce problème. Cette adaptation du modèle est de toute évidence inévitable pour tenir compte de l'évolution en fonction du vieillissement, des paramètres du modèle de la batterie. Cette adaptation en temps réel est l'objet du dernier chapitre.

Chapitre 4

Prise en compte des variations paramétriques

4.1 Observateur étendu aux paramètres du modèle

Dans cette section, nous proposons un filtre de Kalman pour l'identification en temps réel des paramètres du modèle de la batterie. Afin de limiter une expansion des calculs à effectuer en temps réel, le processus d'identification s'effectue en deux étapes. La première est dédiée à l'identification de la résistance de connectique R_Ω , tandis que la seconde est dédiée à l'identification des paramètres du modèle de Warburg pour représenter le phénomène de diffusion. Afin de limiter l'extension de l'observation à tous ces paramètres, les composants du modèle de la diffusion sont exprimés à partir de deux paramètres. Le phénomène de transfert de charge est un phénomène relativement rapide au regard de l'application. En conséquence, dans un souci de simplification du modèle pour une exploitation en temps réel, nous supposons que la constante de temps $R_{tc}C_{dl}$ peut être négligée par rapport aux autres phénomènes. Dans ce cas, la résistance R_Ω **représentera dans ce modèle simplifié, la somme des résistances de connexion et de transfert de charge.**

Identification de R_Ω

L'identification de la résistance R_Ω est effectuée par une méthode volt ampère métrique. Elle peut être simplement mise en oeuvre en imposant un échelon de courant et en mesurant la variation de tension correspondante à cette sollicitation. La période d'échantillonnage doit être suffisamment rapide pour pouvoir enregistrer les fronts de tension et de courant. La durée de l'impulsion doit, quant à elle, être suffisamment courte pour ne pas stimuler les phénomènes basses fréquences. L'amplitude de l'échelon de courant doit être suffisamment grande pour éviter les inconvénients d'un petit ratio signal sur bruit.

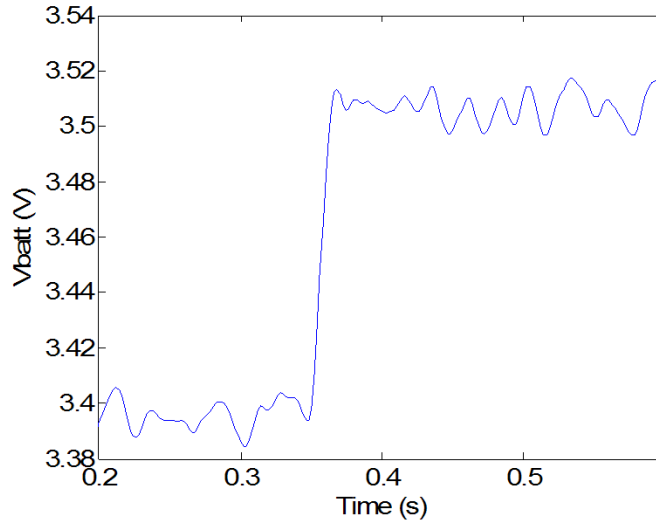


FIG. 4.1 – Réponse en tension de la batterie pour un échelon de 10 A (à $25^{\circ}C$)

La figure Fig. 4.1 montre la variation de tension de la batterie en réponse à un échelon de 10 A. A partir de ce test, R_{Ω} est estimée et fixée dans le modèle utilisé par l'observateur des paramètres du modèle. Dans notre test, la résistance R_{Ω} déduite des mesures vaut $10.5m\Omega$ à $25^{\circ}C$.

Une fois cette valeur de R_{Ω} fixée dans le modèle, nous utilisons un filtre de Kalman étendu pour l'observation des autres paramètres du modèle.

Identification du phénomène de diffusion

La représentation du phénomène de diffusion en utilisant un réseau de circuits RC dont les composants R et C dépendent de deux coefficients $k1$ et $k2$, a été présentée au second chapitre.

Nous proposons donc d'évaluer les performances d'un filtre de Kalman étendu aux deux coefficients $k1$ et $k2$. Le modèle de batterie utilisé est un modèle à constantes localisées dans lequel le phénomène de transfert de charge a été négligé. Nous étudions l'impact du nombre de circuits RC pour représenter le phénomène de diffusion. Un modèle (Fig. 4.2) limité à 2 circuits RC illustre à titre d'exemple la configuration de modèle utilisé.

On note respectivement les tensions $V1_k$ et $V2_k$ les tensions aux bornes des circuits RC à l'itération k . Ce modèle est discrétisé avec une période d'échantillonnage Te . Les équations d'état discrètes sont alors étendues aux équations d'état des paramètres $k1$ et $k2$. Pour faciliter la convergence de l'observateur, le paramètre $k1$ est remplacé par kr égal au ratio $k2/k1$. Le

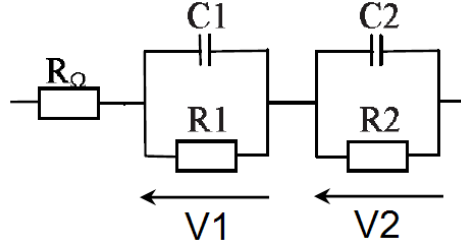


FIG. 4.2 – Modèle simplifié de l'impédance utilisé dans l'observateur

vecteur d'état étendu et le modèle d'état étendu sont décrits Table 4.1 :

TAB. 4.1 – Equations du modèle utilisé pour observer les paramètres de l'impédance

Variables d'état :

$$x = \{V1, V2, kr, k2\}$$

Equations d'état étendues aux paramètres :

$$V1_{k+1} = (1 - \frac{T_e}{R1C1})V1_k + (\frac{T_e}{C1})I_k$$

$$V2_{k+1} = (1 - \frac{T_e}{R2C2})V2_k + (\frac{T_e}{C2})I_k$$

$$kr_{k+1} = kr_k$$

$$k2_{k+1} = k2_k$$

Equation de sortie

$$Vbatt_k = V1_k + V2_k + R_\Omega I_k + Eeq(SoC_k)$$

où $C1, C2, R1$ et $R2$ sont déterminés en relation avec $k1$ et $k2$ en utilisant l'équation 2.34.

Avant l'exécution de l'algorithme du filtre de Kalman étendu, les matrices de covariance Q et R doivent être initialisées :

$$\begin{aligned} Q &= diag[\sigma_{V1}^2, \sigma_{V2}^2, \sigma_{kr}^2, \sigma_{k2}^2] \\ R &= \sigma_{Vbatt}^2 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Cette initialisation va influencer les performances et la dynamique de l'observateur. L'initialisation de la matrice R requiert le tracé d'un histogramme de la tension batterie en circuit ouvert et au repos. Cette initialisation est identique à celle présentée au chapitre précédent.

L'initialisation de la matrice Q est plus délicate. Le bruit sur $V1$ et $V2$ doit être évalué en

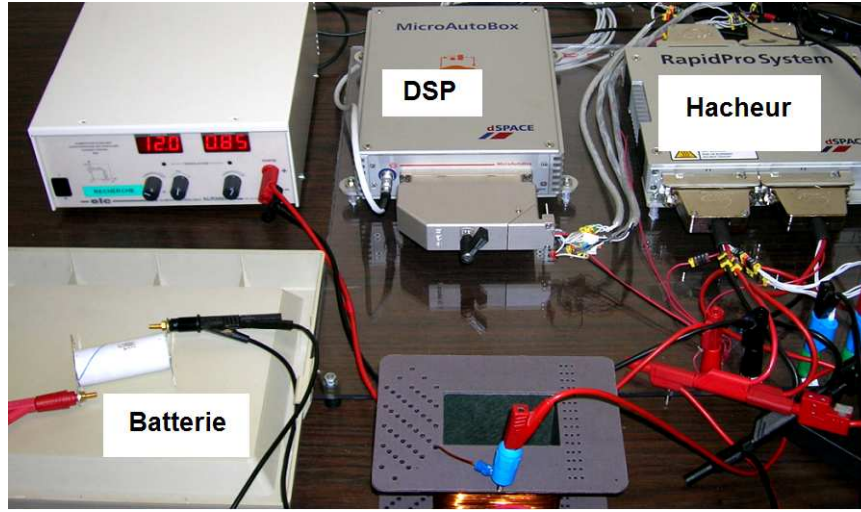


FIG. 4.3 – Montage expérimental

relation avec les incertitudes du modèle. Cette évaluation peut être effectuée en évaluant par simulation, l'impact des variations des paramètres RC sur les variations des tensions $V1$ et $V2$. Les incertitudes de kr et $k2$ sont initialisées, quant à elles, égales à un pourcentage des valeurs initiales de kr et $k2$.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Montage experimental

Afin d'évaluer l'implantation temps réel du filtre de Kalman, ce dernier a été implanté sur DSP. Le montage expérimental (Fig. 4.3) consiste en un hacheur (RapidPro Dspace system) contrôlé par un DSP (MicroautoBox Dspace).

Le hacheur alimente la batterie (dans notre cas une seule cellule LiFePO_4). Le DSP contrôle ce convertisseur de puissance de manière à imposer un profil de courant à la batterie. Le profil correspond à celui enregistré sur un véhicule hybride sur un cycle de conduite urbain. L'amplitude des courants dans le profil imposé à notre cellule a été réduit pour respecter les caractéristiques de la cellule et du convertisseur de puissance utilisé.

En négligeant le phénomène de transfert de charge, les phénomènes électrochimiques représentés par le modèle, sont dans une gamme de fréquences inférieures à 10Hz. Une fréquence d'échantillonnage de 100Hz peut donc convenir. Cependant, l'étape d'identification de la résistance R_Ω requiert une période d'échantillonnage rapide. Afin de ne pas avoir à gérer plusieurs périodes d'échantillonnage, une seule période d'échantillonnage de 1 ms a été choisie.

TAB. 4.2 – Temps de calcul en fonction du nombre de circuits RC

Modèle	2RC	3RC	4RC	5RC
Temps de calcul	5.6 μs	9 μs	13.7 μs	20 μs

Les temps de calcul du filtre de Kalman étendu aux paramètres obtenus avec des modèles à 2, 4 ou 5 circuits RC sont présentés Table 4.2. Le processeur à virgule flottante fonctionnant à 800 Mhz de la carte DSP permet d'obtenir des temps d'exécution du filtre de Kalman étendu très courts, et permet une discretisation à 1 ms sans poser de problème. Dans le cadre d'une application embarquée, un processeur à virgule fixe et cadencé à une fréquence moins importante serait probablement utilisé. En conséquence, les temps de calcul présentés à la Table 4.2 seraient probablement supérieurs d'un facteur 10 à 20. On comprend alors aisément que le nombre de circuits RC utilisés dépendra d'un compromis entre les performances attendues et la puissance de calcul mise à disposition.

4.2.2 Résultats

La robustesse de la méthode par rapport aux conditions de fonctionnement (variations de température et de SoC) a été évaluée.

Observation temps réel de l'impédance

Dans des conditions normales d'utilisation d'un véhicule hybride, l'état de charge de la batterie doit se situer entre 50% et 80%. Cette zone de fonctionnement correspond à la zone où la batterie présente un maximum de puissance en charge et en décharge.

La figure 4.4 montre que l'impédance varie légèrement avec l'état de charge. Même dans le cas d'état de charge faible ou élevé, l'impédance varie très peu avec l'état de charge dans une gamme de fréquence relativement importante. La différence devient significative dans les très basses fréquences, c'est à dire au delà de la zone de validité du modèle en circuits RC . Cependant, dans le cadre d'une utilisation en traction hybride, grâce au système de gestion de la batterie, de tels cas ne doivent pas se produire.

Nous avons testé l'observateur d'impédance sur un cycle de conduite de type véhicule hybride (Fig. 4.5). Le cycle de conduite utilisé est issu d'un enregistrement effectué sur une Prius à l'INRETS. Les niveaux de sollicitations en courant ont été adaptés aux spécifications du convertisseur de puissance que nous avons utilisé.

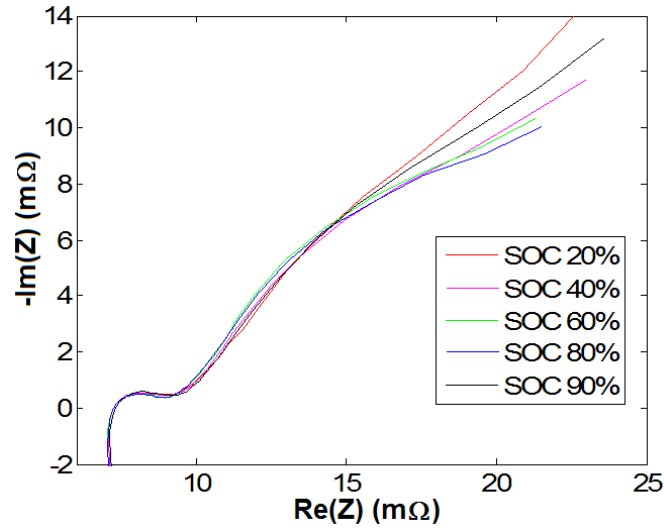
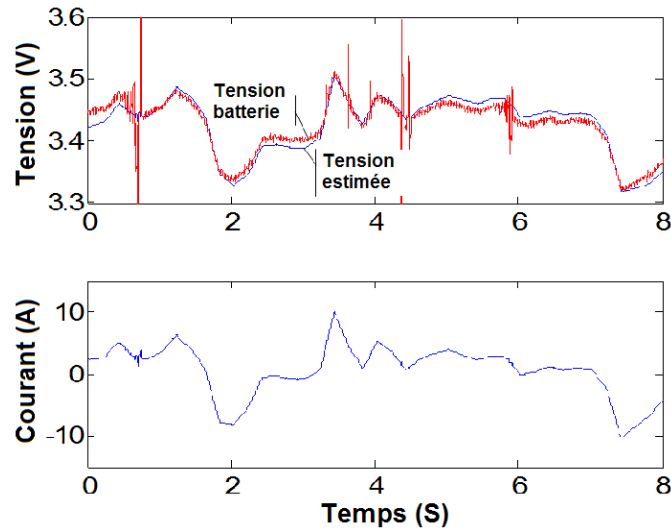
FIG. 4.4 – Diagrammes de Nyquist de la batterie pour différents états de charge ($T = 25^{\circ}C$)

FIG. 4.5 – Tension (estimée et réelle) et profil de courant

La figure 4.6 illustre la comparaison des diagrammes de Nyquist obtenus avec les paramètres identifiés grâce au filtre de Kalman et le diagramme de Nyquist réel. On y voit clairement la disparition du demi cercle en raison de la simplification du modèle, et que la résistance R_{Ω} identifiée correspond à la somme des résistances de connectique, d'électrolyte et de transfert de charge.

Les tracés "2 RC cells", "4 RC cells" et "5 RC cells" indiquent respectivement les impédances obtenues avec un modèle à 2, 4 ou 5 cellules RC pour représenter le phénomène de diffusion. Ces tracés montrent la difficulté à obtenir une modélisation convenable de la diffu-

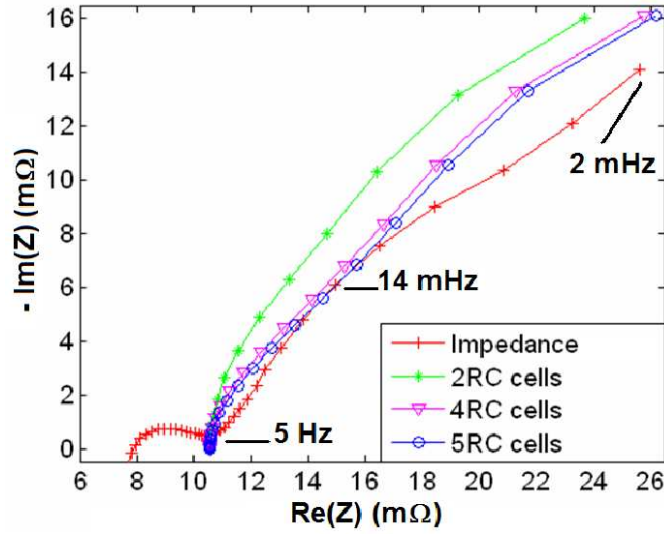


FIG. 4.6 – Diagrammes de Nyquist réel et estimés de la batterie (SoC = 50% $T=25^{\circ}C$)

sion avec un nombre réduit de circuits RC . Les modèles à 4 ou 5 RC modélisent correctement la diffusion jusqu'à 14mHz. En dessous de cette fréquence, le modèle diverge. Cette divergence s'explique par la limite d'un modèle en circuit RC dans les très basses fréquences, à modéliser le phénomène de diffusion. En effet, quand la fréquence tend vers zéro, l'impédance des circuits RC devient purement résistive, tandis que l'impédance de la batterie tend théoriquement à suivre une pente à 45° . Pour suivre cette pente à 45° , il faudrait idéalement utiliser une infinité de circuits RC ce qui n'est pas concevable.

Ces erreurs de modélisation se reflètent sur l'estimation temporelle de la tension batterie. La figure 4.5 montre la comparaison entre la tension réelle et la tension estimée avec un modèle comportant 2 cellules RC . La figure 4.5 met en lumière que l'estimation de la tension est correcte dans les transitoires, ce qui reflète une bonne modélisation dans les hautes et moyennes fréquences, tandis qu'une différence apparaît en régime permanent (basses fréquences).

Robustesse par rapport aux variations de température

L'impédance de la batterie varie de manière significative lorsque la température augmente. Avec l'augmentation de la température, les résistances métalliques de connectique augmentent, mais ce phénomène est largement compensé par la décroissance de la résistance d'électrolyte. De la même manière, les impédances des phénomènes de diffusion et de transfert de charge décroissent avec l'augmentation de température.

Nous avons testé le cycle de conduite hybride présenté précédemment à $50^{\circ}C$. Avant ce test,

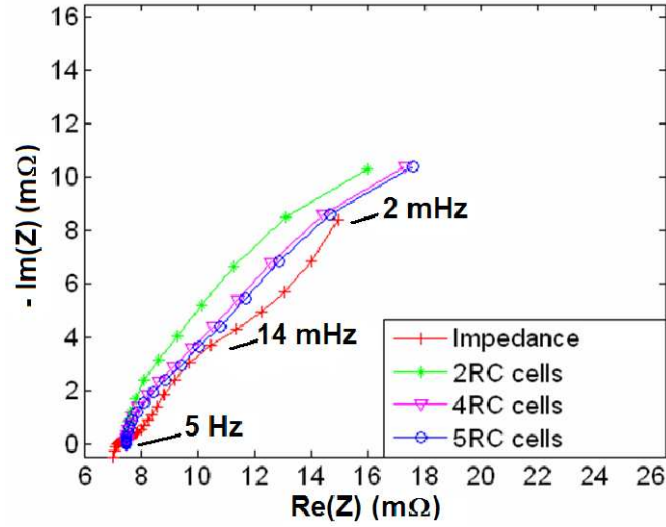


FIG. 4.7 – Tracé de Nyquist de l'impédance réelle et estimée à 50°C (SoC = 50%, $T = 50^{\circ}\text{C}$)

la batterie a été placée dans une enceinte thermique à 50°C pendant 2 heures afin d'assurer une homogénéité thermique. Un thermocouple a été monté en surface de la batterie afin de contrôler la température. La figure 4.7 montre les résultats de l'identification en ligne en comparaison avec l'impédance réelle à 50°C et un état de charge de 50%. Par comparaison avec la figure 4.6, l'influence de la température sur l'impédance apparaît clairement sur la figure 4.7. L'impédance à 50°C est globalement plus petite que l'impédance à 25°C . Le demi cercle représentant le phénomène de transfert de charge a quasiment disparu. Ainsi, à 50°C , R_{Ω} ne vaut plus que $7.5\text{ m}\Omega$ au lieu des $10.5\text{ m}\Omega$ à 25°C . Avec le vieillissement, les résistances d'électrolyte et de transfert de charge vont augmenter de manière significative [CHRISTOPHERSEN et al., 2008]. Ainsi, l'identification en ligne de R_{Ω} peut être un bon indicateur des dégradations des performances de la batterie. Il pourra alors être corrélé avec les modèles de vieillissement qui seront établis par exemple dans le programme SIMSTOCK.

Précision du modèle

Les figures 4.8 et 4.9 permettent de comparer la précision des différents modèles à 25°C et 50°C , dans une gamme de fréquences de [14 mHz, 5 Hz]. Ces deux graphes montrent que la précision n'a pas augmenté de manière significative avec un modèle étendu à 4 ou 5 cellules RC. Cependant, l'expansion de 2 RC à 4 RC améliore la précision dans les basses fréquences. Les erreurs sont globalement plus petites à 50°C . Cela peut s'expliquer par une impédance plus petite à haute température.

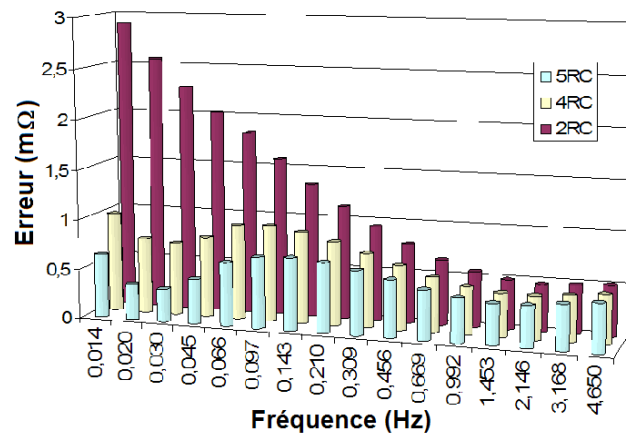


FIG. 4.8 – Erreurs obtenues sur l'impédance avec différents modèles à 25°C

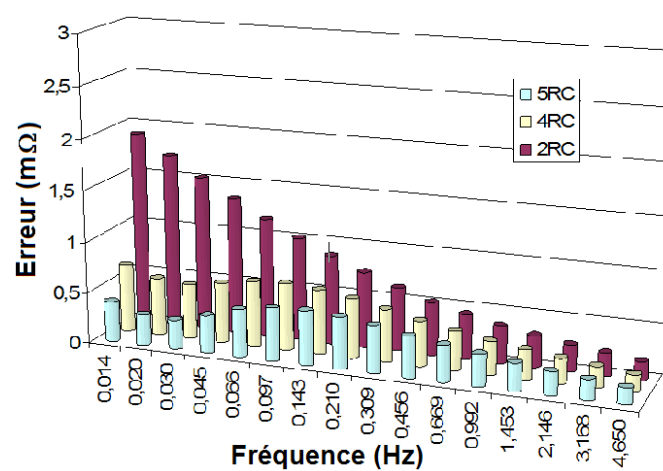


FIG. 4.9 – Erreurs obtenues sur l'impédance avec différents modèles à 50°C

4.3 Observateur étendu aux paramètres et à l'état de charge

A partir des résultats encourageants obtenus avec l'observateur étendu aux paramètres du modèle de la batterie, nous avons testé la possibilité d'étendre les observations aux paramètres ainsi qu'à l'état de charge, au sein d'un même observateur.

La structure des équations d'états de cet observateur est présenté ci dessous :

TAB. 4.3 – Equations de l'observateur d'état de charge : seconde structure

Variables d'état :

$$x = \{V1, \dots, V3, kr, k2, SoC\}$$

Calcul des paramètres RC en fonction de kr et k2 :

$$Ci = \frac{1}{2*kr*k2} \quad Ri = \frac{8*k2}{kr*(2*i-1)^2*\pi^2}$$

Equations d'état étendues aux paramètres et au SoC :

$$V1_{k+1} = (1 - \frac{Te}{R1C1})V1_k + (\frac{Te}{C1})I_k$$

...

$$V3_{k+1} = (1 - \frac{Te}{R3C3})V3_k + (\frac{Te}{C3})I_k$$

$$kr_{k+1} = kr_k$$

$$k2_{k+1} = k2_k$$

$$SoC_{k+1} = SoC_k + (\frac{Te}{C_{nom}})I_k$$

Equation de sortie

$$Vbatt_k = V1_k + \dots + V3_k + R_{\Omega}I_k + Eeq(SoC_k)$$

Les couplages entre les variables d'état kr et $k2$ et les paramètres RC du modèle, conduit à rendre ce dernier non linéaire. Son utilisation au sein d'un filtre de Kalman implique une linéarisation des équations d'état à chaque itération.

4.3.1 Application sur des modes continus

Comme nous l'avions expliqué à la fin du chapitre précédent, le modèle à constantes localisées ne permet pas de rendre compte de l'impédance de la batterie pour les très basses fréquences et par conséquent en mode continu.

Nous allons donc tester l'observation d'état de charge étendue aux paramètres du modèle sur un profil de décharge/charge par palier de 10%. Ce profil présenté Fig. 4.10 met en évidence

la sollicitation de modes continus.

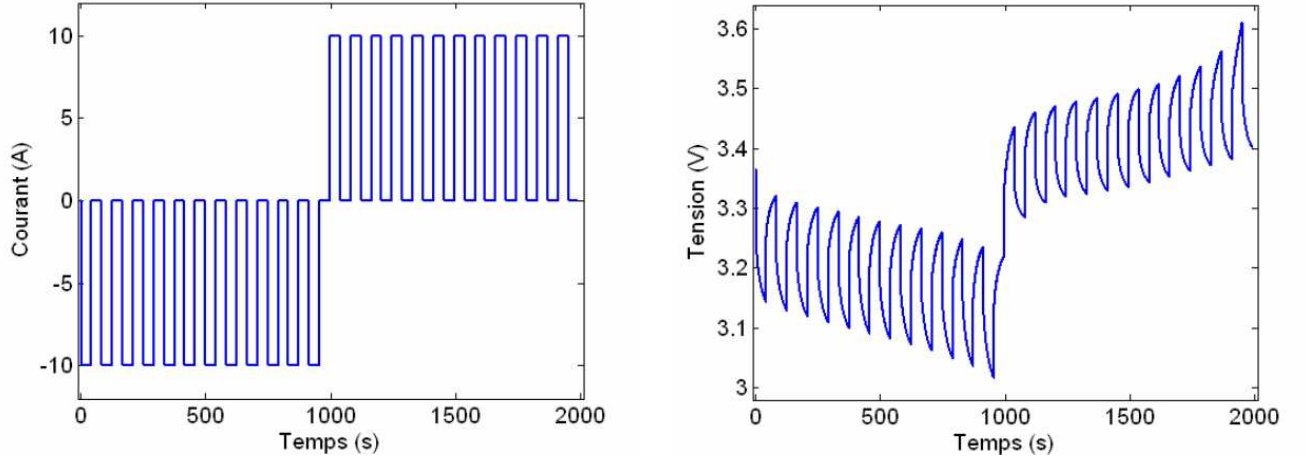


FIG. 4.10 – Profil de courant utilisé (et réponse en tension de la batterie) pour tester l'observateur sur des modes continus de charge/décharge

Estimation de l'état de charge

La figure 4.11 présente l'estimation de l'état de charge de batterie (fig. 4.11a) et l'estimation de la tension sortie de l'observateur (fig.4.11b).

L'état de charge initial réel est à 80%. Afin d'assurer une convergence rapide avec une bonne précision, nous utilisons une stratégie d'adaptation du paramètre σ_{SOC} qui caractérise l'incertitude sur le SoC. Sa valeur est initialisée à 90 puis descendue à 2 après 65s. Les valeurs estimées des coefficients kr et $k2$ ainsi que celles des composants Ri Ci du modèle sont également présentées Fig.4.11c et Fig.4.11d. Ces résultats illustrent que la structure d'observateur étendue à la fois aux paramètres du modèle et à l'état de charge, est une solution permettant de faire converger les observations d'état de charge vers le SOC réel malgré la présence de modes continus.

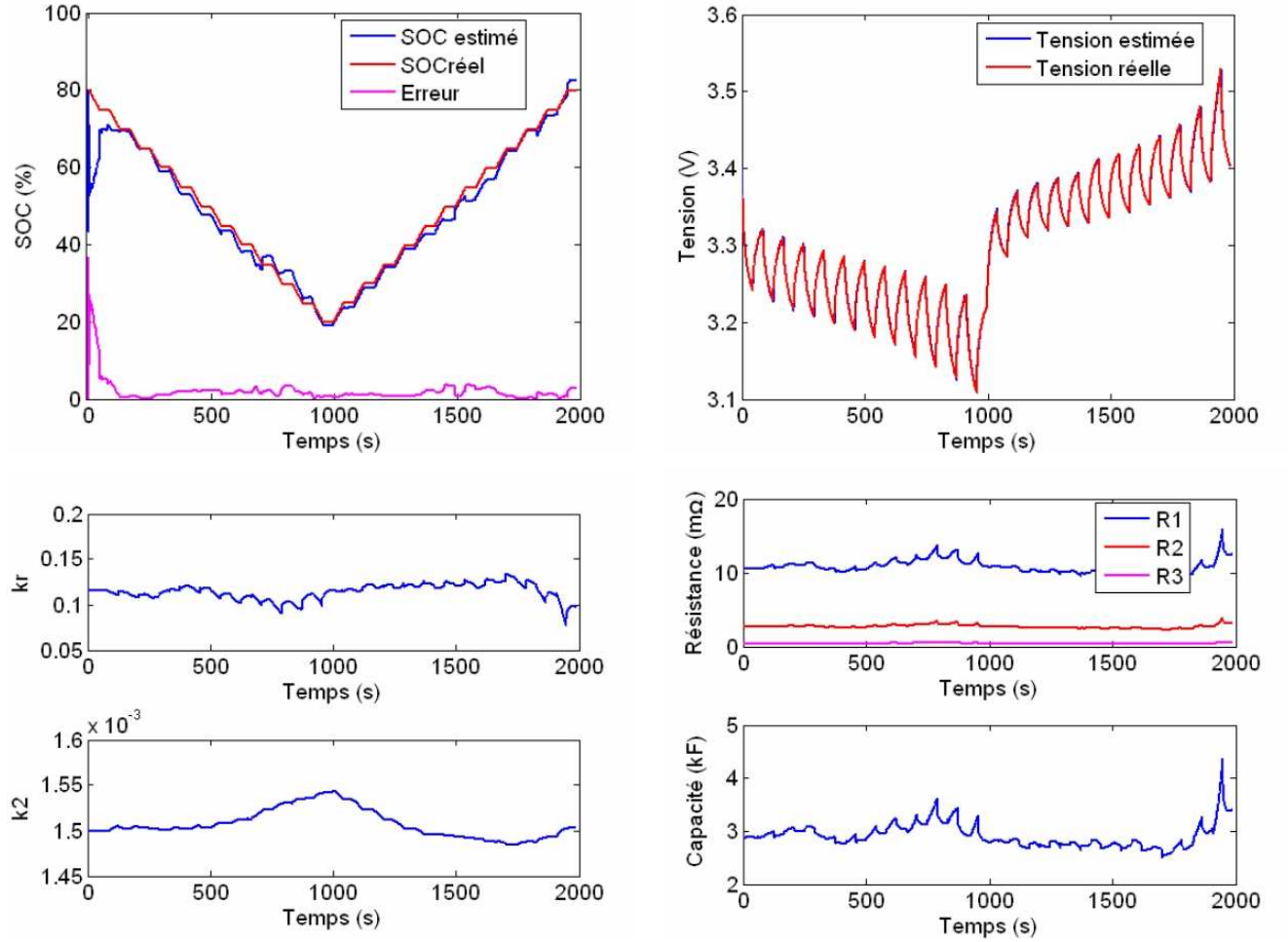


FIG. 4.11 – a - Estimation du SoC avec SoC initial = 80%, SoC réel = 80% et erreur d'estimation; b - Tension réelle et tension estimée; c - Estimation des coefficients k_r et k_2 ; d - Estimation des RC

Influence du paramètre incertitude σ_{SOC}

Nous venons de voir qu'un observateur étendu à la fois aux paramètres du modèle et à l'état de charge, est capable de donner de bons résultats. Les figures Fig. 4.12 mettent en évidence l'influence du paramètre incertitude σ_{SOC} sur les observations d'état de charge. Il apparaît évident que plus l'incertitude sur l'état de charge est importante, plus l'estimation d'état de charge est rendue dynamique au détriment de la précision.

Nous utilisons dans la figure 4.12 les estimations d'état de charge avec un $\sigma_{SOC} = 10$ (fig. 4.12a) et $\sigma_{SOC} = 30$ (fig. 4.12b). Nous observons une augmentation des variations sur l'estimation autour de la valeur réelle lorsque σ_{SOC} augmente.

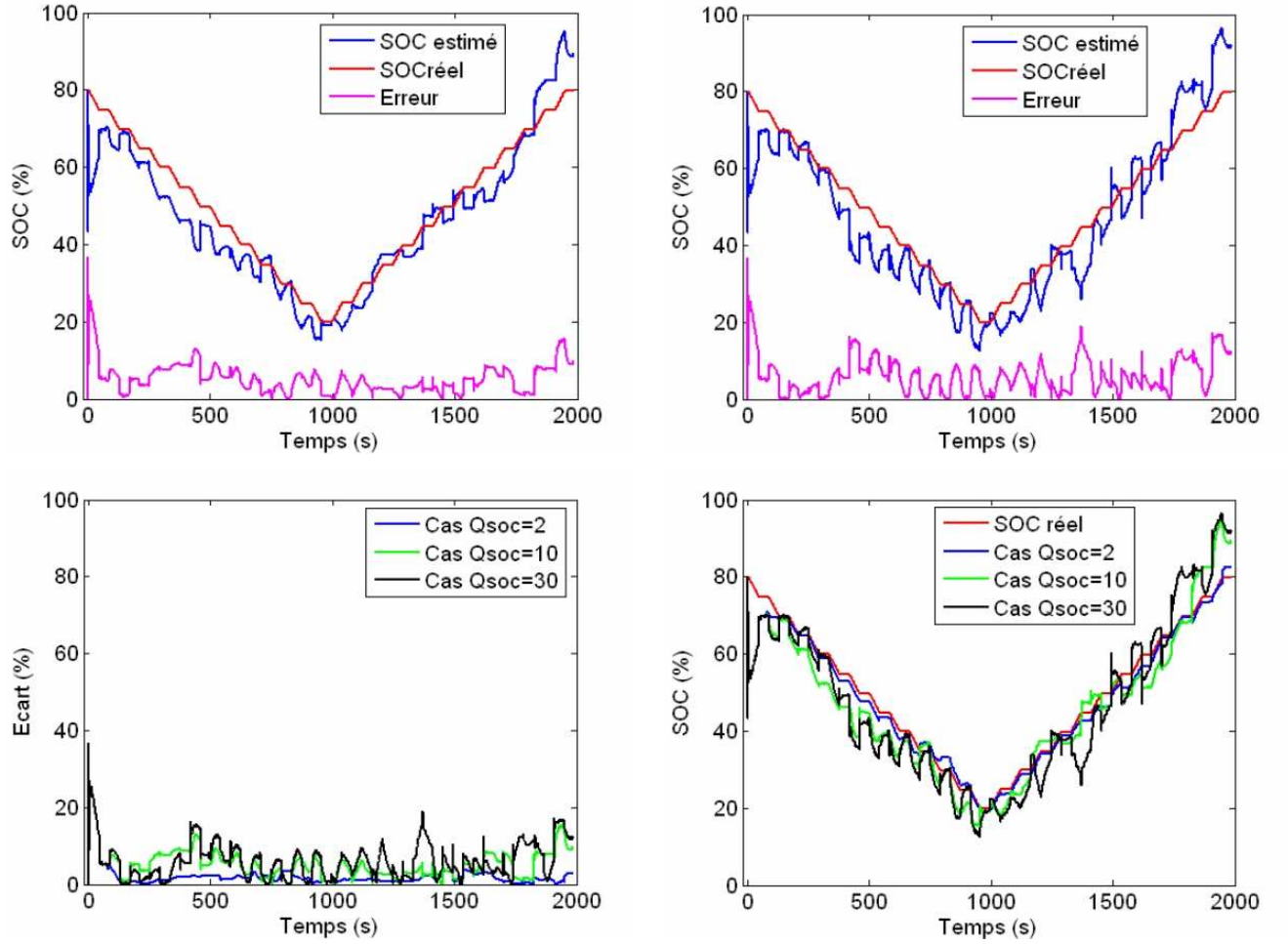


FIG. 4.12 – Influence du paramètre incertitude sur le SOC : a - $\sigma_{SOC} = 10$, b - $\sigma_{SOC} = 30$, c - comparaison des estimations de SOC, d - comparaison des erreurs d'estimation du SOC

4.3.2 Estimation de l'état de charge à partir de différents SoC initiaux

La figure 4.13 illustre différents résultats d'observation avec la même stratégie de réglages que précédemment, mais avec trois initialisations différentes de SOC. On s'aperçoit que même avec une initialisation du SOC à 20% au lieu de 80%, le filtre converge encore vers l'état de charge réel. Cependant plus l'état de charge initial supposé est loin de la réalité, plus la convergence prendra du temps, et selon la stratégie de réglage adopté, un biais sur l'estimation peut subsister. Ce biais s'estompera dès lors que les variations de tension entre le modèle et la batterie seront importants, ce qui est le cas pour les SOC élevés.

Les figures 4.14 récapitulent les résultats obtenus avec les trois états de charge initiaux testés.

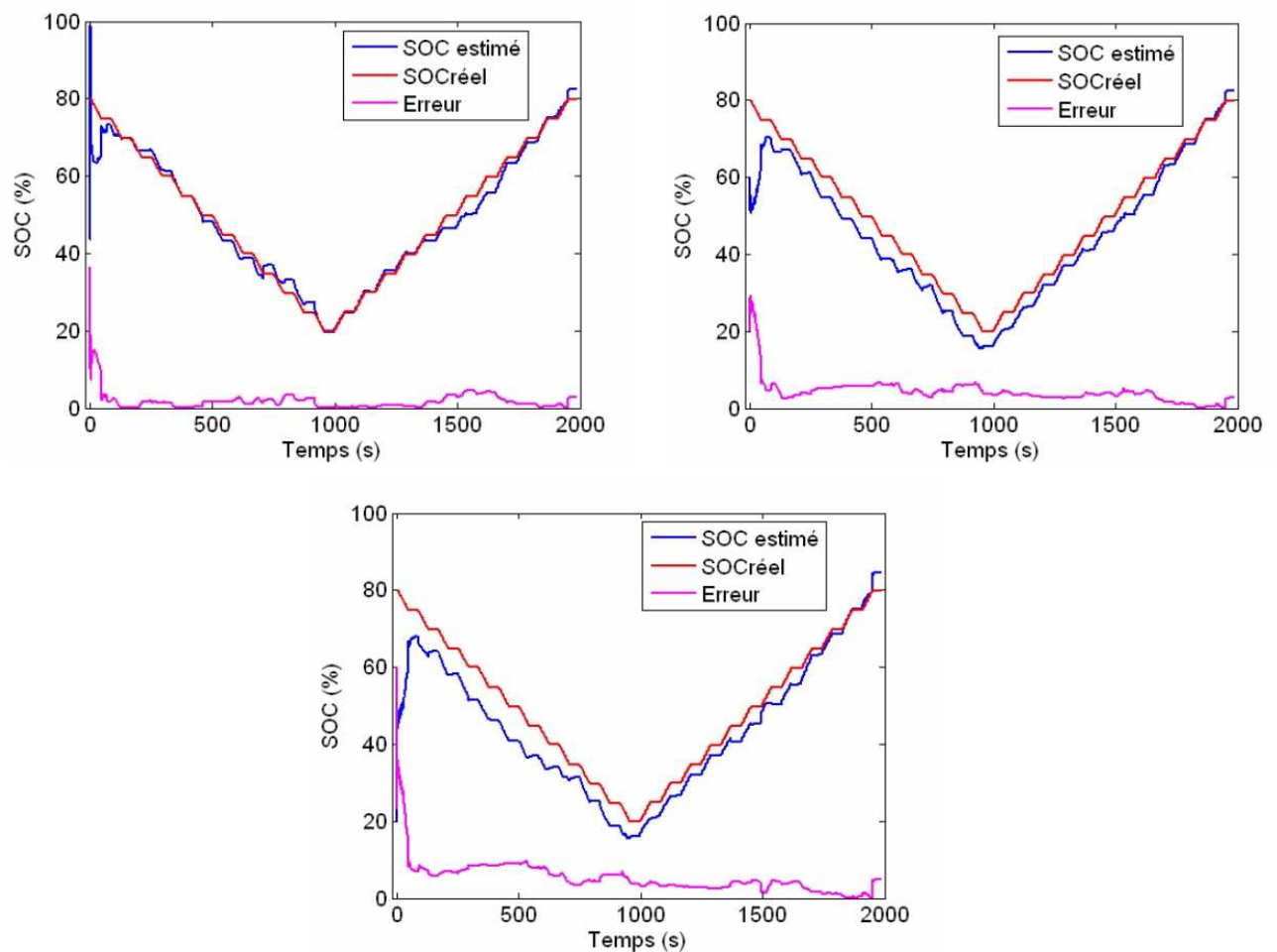


FIG. 4.13 – Estimation du SoC avec SOC réel initial = 80%. a - SoC initial supposé = 90% ; b - SoC initial supposé = 60% ; c - SoC initial supposé = 20%

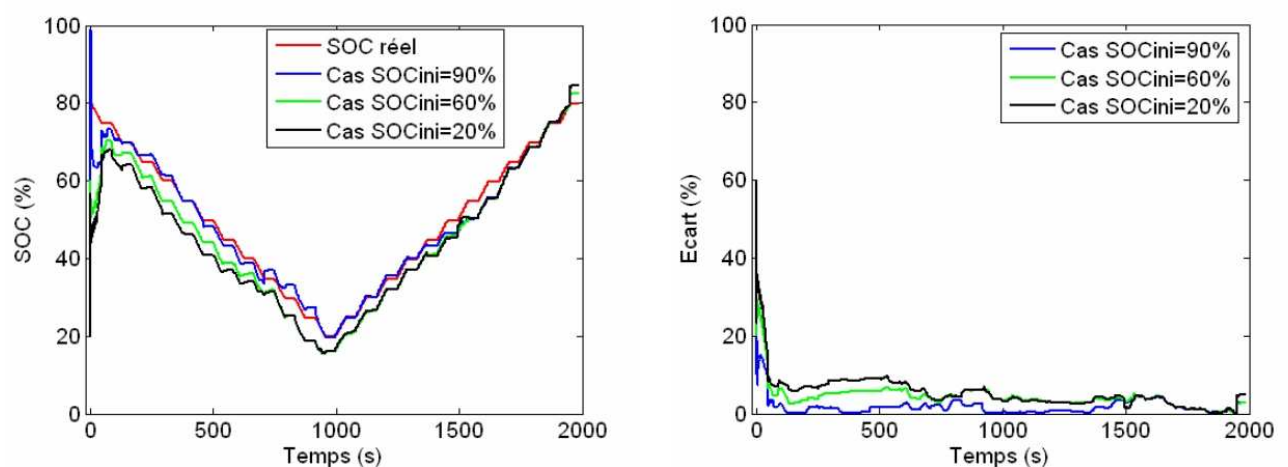


FIG. 4.14 – a - Influence du SoC initial supposé sur l'estimation du SoC ; b - Ecart d'estimation

4.3.3 Influence de la prise en compte de l'hystérésis

Le modèle utilisé pour représenter le comportement de l'hystérésis sur le potentiel d'équilibre est présenté en annexe. Cette section illustre l'incidence sur la précision de la prise en compte ou non de l'hystérésis au sein de notre observateur d'état de charge.

Les figures 4.15 illustrent cette incidence. Dans ces exemples, la batterie est sollicitée avec le même profil que précédemment pour être déchargée de 80% à 20% puis rechargée de 20% à 80%. Les résultats présentés illustrent l'incidence sur l'estimation d'état de charge, de référencer le potentiel d'équilibre soit :

- par rapport à la courbe de tension à vide en charge ou en décharge (respectivement quand la batterie se charge ou se décharge) (fig.4.15a),
- par rapport à la courbe de tension à vide moyenne (fig. 4.15b),
- ou bien par rapport au modèle hystérésis présenté en annexe (fig. 4.15c).

Les résultats montrent que bien que le modèle d'hystérésis basé sur une fonction différentielle du premier ordre, l'utilisation de ce modèle d'hystérésis permet de réduire l'écart entre le SoC estimé et le SoC réel. La réduction de cet écart est surtout visible lorsque la batterie passe instantanément de la décharge à la charge).

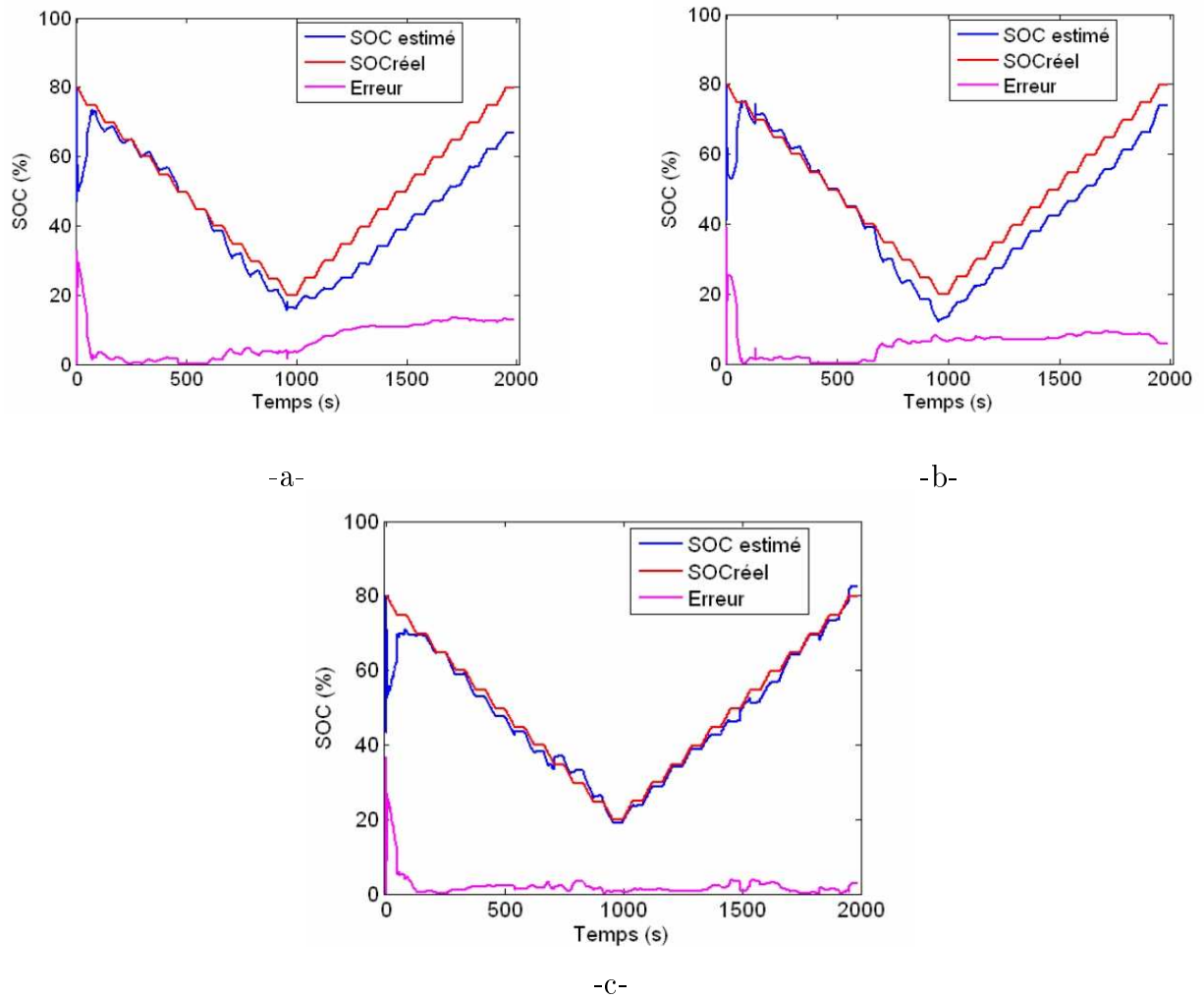


FIG. 4.15 – Estimation du SoC avec SoC initial = 80%, SoC réel = 80%; La tension équilibre déterminée par : a - OCV de décharge et OCV de charge ; b - OCV moyen ; c - Modèle hystérésis

4.3.4 Estimation de l'état de charge d'un signal alternatif

Pour terminer les validations de la structure d'observateur, celui-ci a été testé sur un profil de courant alternatif ne présentant pas de composante continue (Fig. 4.16) que nous avons déjà utilisé au chapitre précédent.

Pour ce test la batterie est placée à 50% d'état de charge. Le SoC supposé est initialisé à 90%. Le résultat (Fig. 4.17) montre que la convergence à la valeur réelle est assurée.

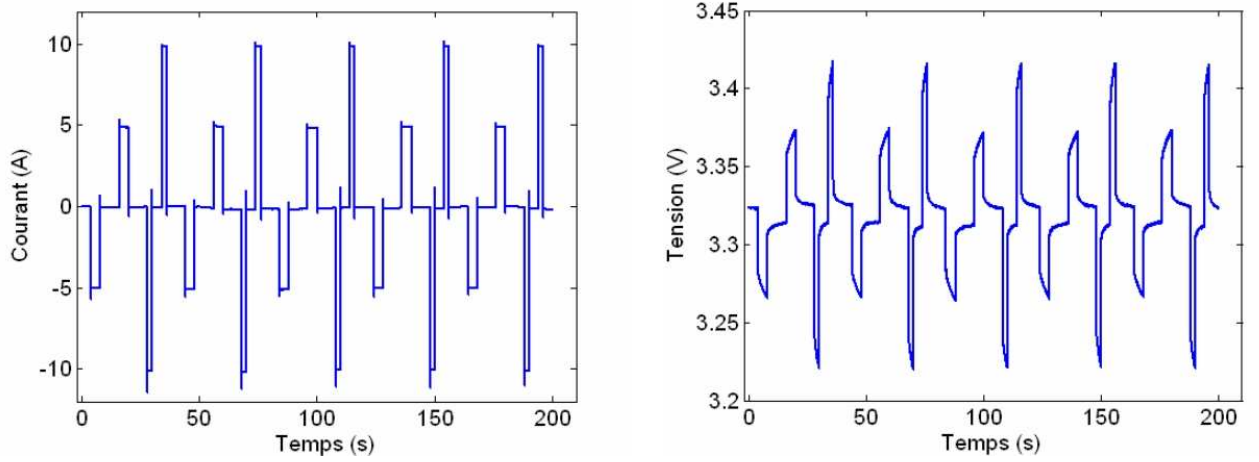


FIG. 4.16 – Profils du courant et sa réponse en tension

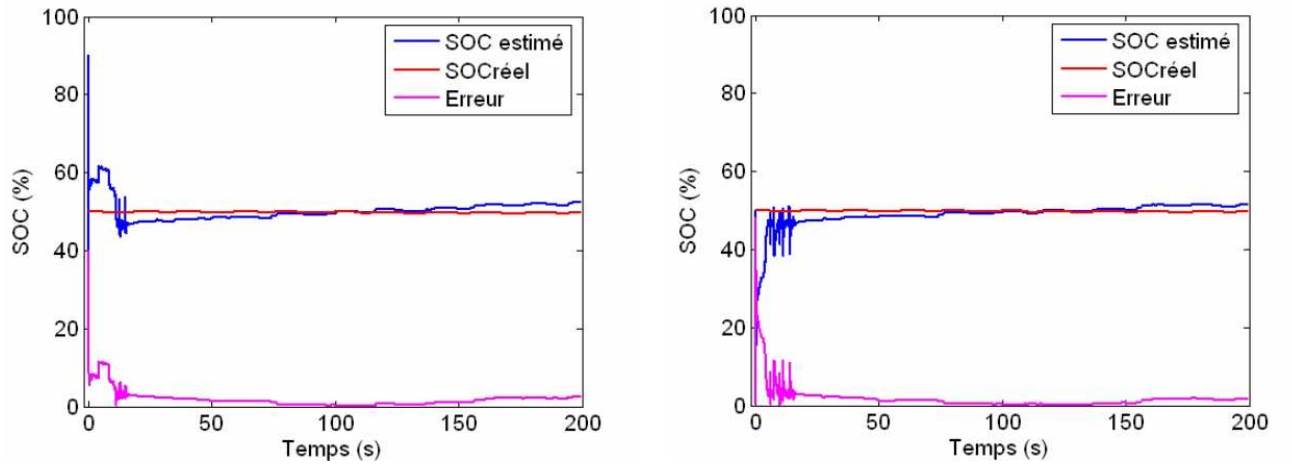


FIG. 4.17 – Estimation du SoC avec un signal symétrique. SoC réel = 50%, a - SoC initial supposé = 90%; b - SoC initial supposé = 50%

4.4 Résultats d'observation sur une charge/décharge rapide

4.4.1 Profil de courant testé

L'observateur est utilisé dans cette partie pour observer l'état de charge de la batterie sur une charge/décharge rapide. Un courant d'intensité de $\pm 13,8\text{A}$ (correspondant à un régime à 6C) (fig. 4.18a) est appliqué aux bornes de la cellule pour la charger de 0% à 95% de SoC, puis la décharger complètement. La réponse en tension est présentée Fig. 4.18b.

Durant une charge/décharge à forte intensité, la batterie subit une augmentation de température significative pour les phénomènes électrochimiques. Cette augmentation de tempé-

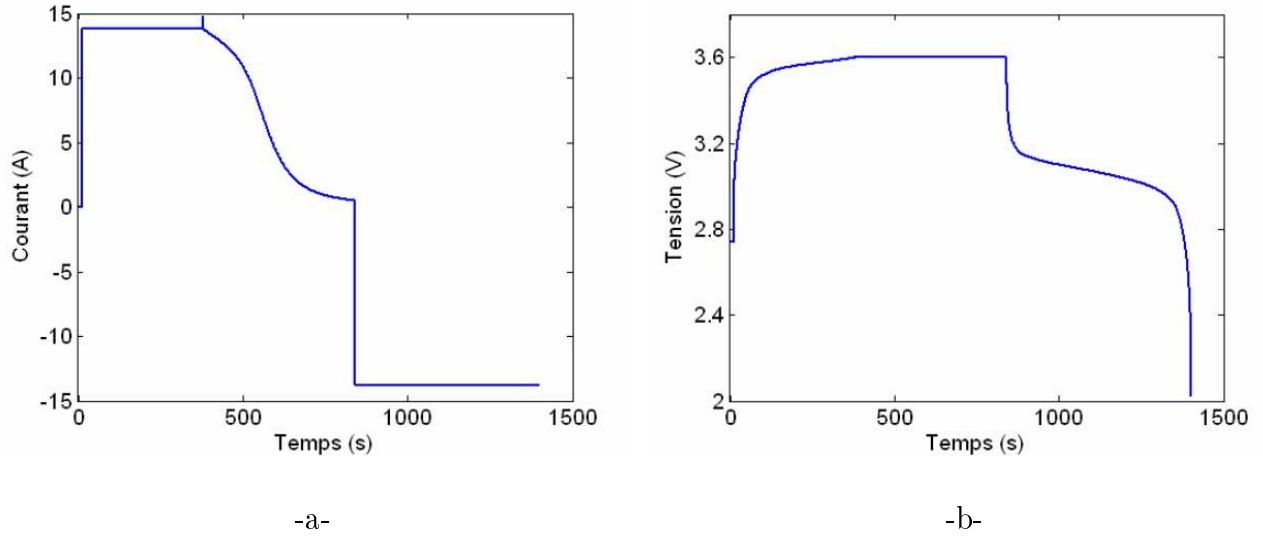


FIG. 4.18 – Profil du courant de charge/décharge rapide (a) et la réponse en tension (b)

rature dépend de l'intensité et du temps d'application du courant à la batterie. Elle modifie les paramètres de diffusion. Leurs variations sont implicitement pris en compte au travers de l'ajustement des paramètres du modèle grâce à l'extension des équations d'état du modèle aux paramètres de l'impédance. L'augmentation de température entraîne aussi une diminution de la résistance d'électrolyte, ainsi que la résistance de transfert de charge. La figure 4.19 montre l'estimation de température à la surface (fig. 4.19a) et à l'intérieur (fig 4.19b) de la batterie ainsi que l'estimation de la résistance R_{Ω} ($R_{\Omega} + R_{tc}$) calculée à partir des températures relevées. En revanche la résistance R_{Ω} n'est mesurée par la méthode volt ampère métrique qu'au début du test et n'est pas ajustée par le filtre de Kalman. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'évolution de cette résistance en fonction de la température. Pour cela, la loi d'évolution thermique de cette résistance est modélisée à partir des relevés effectués au second chapitre. Quant au potentiel d'équilibre, également affecté par les variations de température, il est aussi adapté en fonction d'une loi modélisée à partir des relevés du potentiel d'équilibre en fonction de la température (voir chapitre 2).

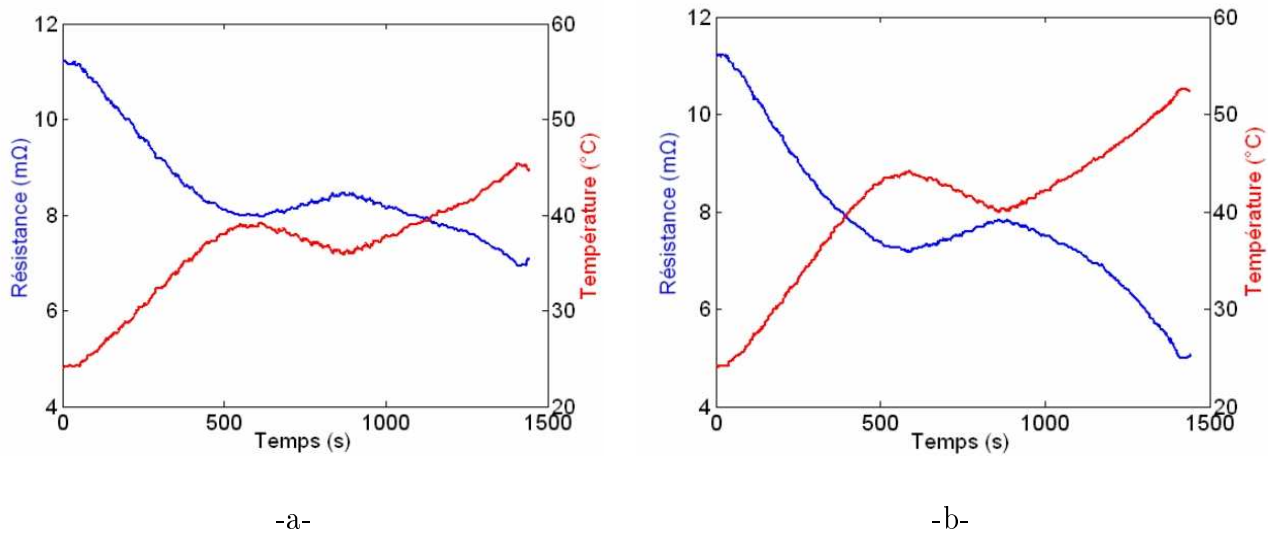


FIG. 4.19 – Evolution de la température de surface (a) et à l'intérieur (b) de la batterie durant une charge/décharge rapide (6C), et évolution de la résistance R_Ω estimée en fonction de ces deux températures

4.4.2 Estimation de l'état de charge

La figure 4.20 illustre les résultats d'estimation de SoC (fig. 4.20a) et l'estimation de la tension (fig. 4.20b) dans le cas où le changement de la température n'est pas pris en compte.

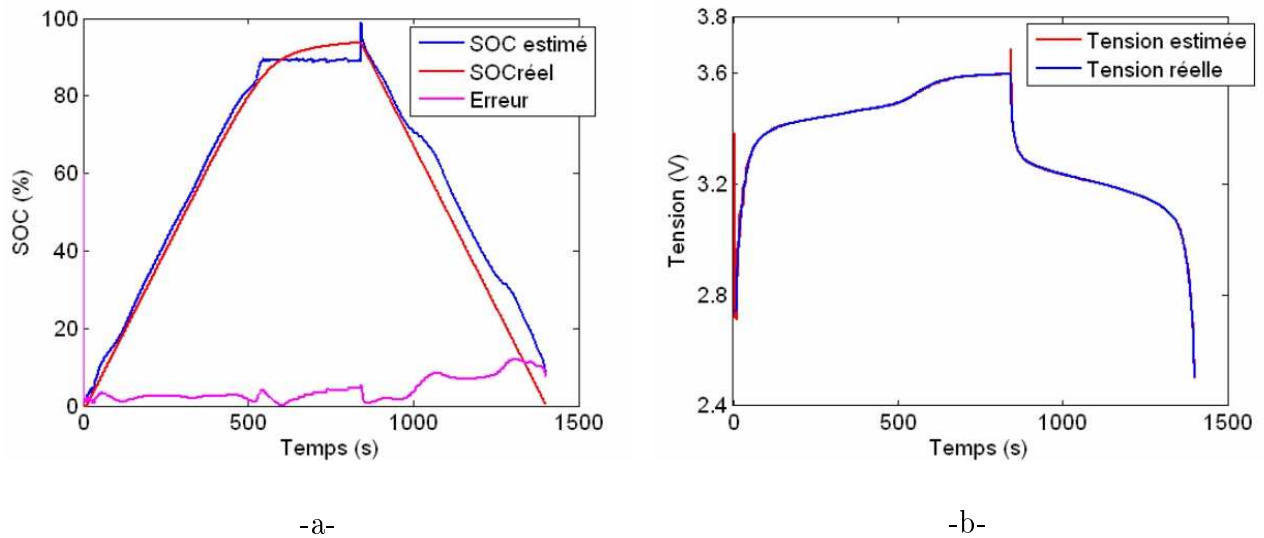


FIG. 4.20 – Estimation du SoC avec SoCini supposé = 60%, SoCini réel = 0%, sans correction de résistance : SoC estimé et SoC réel (a) et tension estimée et tension réelle (b)

La figure 4.21 montre les résultats d'estimation de SoC dans le cas où la valeur de la ré-

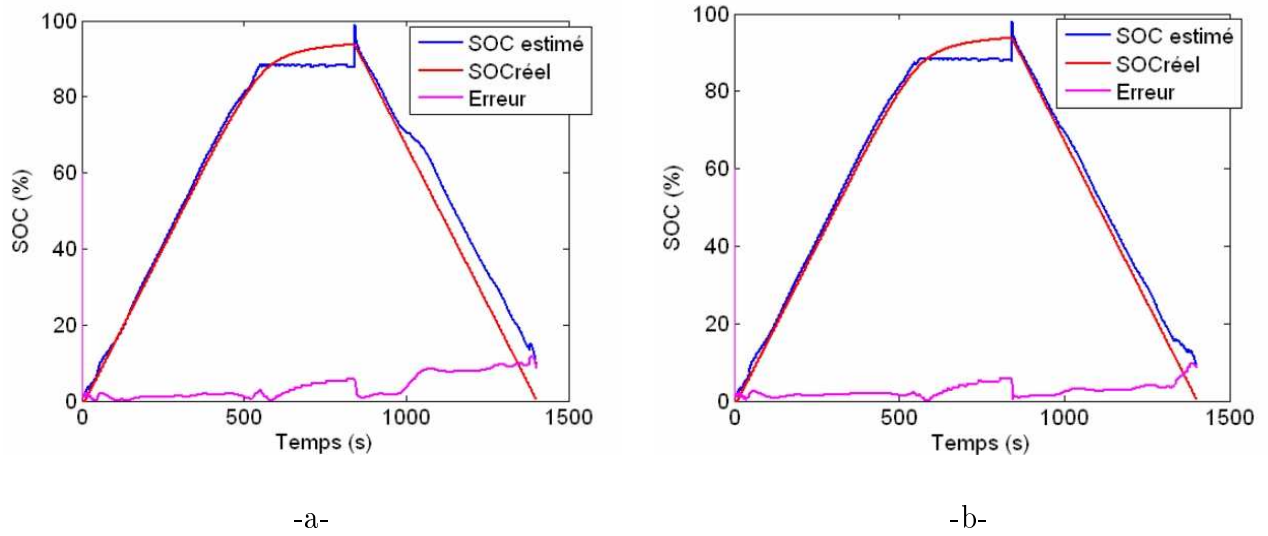


FIG. 4.21 – Estimation du SoC avec SoCini supposé = 60%, SoCini réel = 0%, avec correction de résistance par température à la surface (a) et à l'intérieur (b)

sistance R_Ω est corrigée en fonction de la température mesurée en surface (fig 4.21a) ou en fonction de la température estimée à l'intérieur de la batterie (fig. 4.21b). Le SoC initial est supposé à 60%, l'observateur de Kalman est réglé avec un $\sigma_{SOC} = 90$ au début pour posséder une convergence rapide vers la valeur réelle, puis diminué à $\sigma_{SOC} = 2$ après quelques secondes, pour assurer une estimation plus précise.

Dans la zone où la batterie est chargée de 0% à 85%, l'estimateur réussit à converger vers la valeur réelle du SOC. L'erreur entre le SoC estimé et le SoC réel varie de 2% à 6% dans le cas où la résistance R_Ω de la batterie n'est pas corrigée en fonction des variations de température (fig 4.20a). Cette erreur est réduite (à moins de 3%) quand la température en surface est prise en compte pour corriger la résistance (fig 4.21a). Cette erreur est encore plus faible (moins de 2%) dans le cas où c'est la température interne de la batterie qui est utilisée pour corriger la résistance interne.

En fin de décharge, l'augmentation de température accélère la diminution de résistance R_Ω . Dans le cas où la résistance n'est pas corrigée en fonction de la température, l'écart entre le SoC réel et le SoC estimé devient plus important (jusqu'à 12% - fig 4.20a). La correction de résistance en fonction de la température de surface n'est pas suffisante. La figure (fig 4.21a) montre que dans ce cas l'erreur est encore de 8% en fin de décharge. En revanche, dans le cas où c'est la température interne de la batterie qui est utilisée pour corriger la résistance R_Ω l'erreur est réduite à moins de 4% (fig 4.21b). Cette expérience rend compte de l'intérêt du modèle thermique pour pouvoir estimer la température interne. Il est à noter, que même dans

ce cas, en fin de décharge, à partir de 15% de SoC où la température est supérieure de 50°C, l'erreur augmente à nouveau. Ceci s'explique par le fait que la température devient supérieure à 50°C, et qu'au delà de cette température, nous n'avons plus de données sur l'évolution de la résistance en fonction de la température, et pour un état de charge aussi faible.

Dans la phase de charge à tension constante (lorsque le SOC est supérieur à 85%), l'erreur d'observation devient plus importante. Cette augmentation d'erreur peut s'expliquer par le fait que bien que la batterie continue à être chargée, la tension est maintenue à une tension constante. Ce fonctionnement fausse l'observateur qui privilégie le réajustement du modèle, plutôt que l'intégration coulomb métrique. Dans ce cas, il convient d'annuler l'incertitude sur le SOC ($\sigma_{SOC} = 0$ pour palier ce problème. La figure 4.22 illustre cette correction opérée dans la zone où la charge fonctionne en régulation de tension.

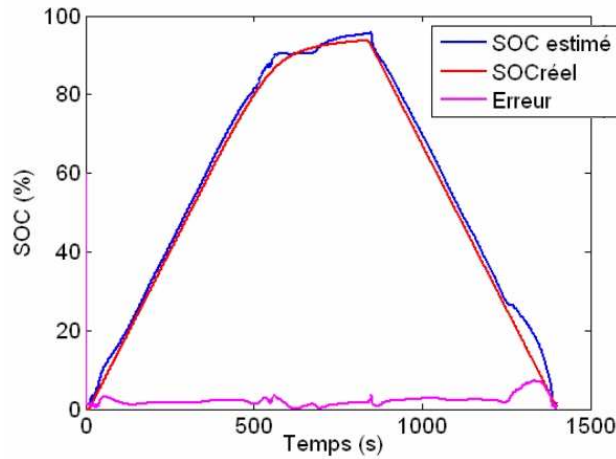


FIG. 4.22 – Estimation du SoC avec $\sigma_{SOC} = 0$ dans la zone de charge en régulation de tension

4.5 Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à la mise en oeuvre d'un observateur étendu à l'état de charge et aux paramètres du modèle utilisé pour représenter les principaux phénomènes électrochimiques de la batterie. L'extension de l'observateur aux paramètres du modèle s'est avérée indispensable à la fois pour pouvoir adapter ce dernier en fonction de l'évolution des caractéristiques de l'impédance liée à la température. L'adaptation en temps réel des paramètres du modèle permet également l'observation de l'état de charge lors de sollicitations en très basses fréquences, voire en continu, bien que dans ces régimes, l'impédance de la batterie soit méconnue. Sans cette adaptation, l'observation de l'état de charge lors de sollicitations en continu serait impossible.

Les résultats obtenus sont tout à fait encourageants pour une implantation éventuelle sur véhicule. Nous avons montré au travers de ce dernier chapitre la nécessité du couplage de la température au modèle électrochimique intégré à l'observateur. Il s'est également révélé que la connaissance de la température interne de la cellule est indispensable pour atteindre une incertitude inférieure à 5%.

Adossée aux études de vieillissement des accumulateurs lithium ion en cyclage et en calendaire (Programmes nationaux SIMSTOCK et SIMCAL), l'identification en temps réel des paramètres d'impédance pourrait également permettre de révéler l'état de santé de la batterie, ou tout au moins, l'augmentation de la résistance interne. De telles techniques ont déjà été proposées pour la surveillance de systèmes de stockage [VENET, 2007][BLANKE et al., 2005].

Conclusion générale

Le passage aux accumulateurs de type lithium ion dans les chaînes de traction hybrides ou électriques, nécessite de relever deux challenges. Le premier consiste à mettre en adéquation la durée de vie de ces accumulateurs avec celle des véhicules, ceci afin de répondre à une attente économique pour la diffusion de ce genre de véhicule. Le second challenge repose sur la mise en sécurité des éléments de stockage. La sûreté de fonctionnement des accumulateurs repose sur deux aspects. Le premier est situé au niveau de la conception de l'accumulateur et ne concentre donc que des compétences d'électrochimistes. Le second se situe à l'extérieur de l'accumulateur et consiste en une surveillance de l'utilisation de la batterie. C'est sur ce dernier aspect que se sont focalisés les travaux de cette thèse.

Bilan des travaux

A partir des caractérisations de l'accumulateur testé, un schéma électrique équivalent a été établi afin de représenter les principaux phénomènes électrochimiques. Au travers des caractérisations de l'accumulateur nécessaires à l'identification des paramètres du modèle, nous nous sommes efforcés de montrer que les méthodes directes d'estimation de l'état de charge souffrent d'un manque de robustesse vis à vis des variations de caractéristiques des accumulateurs, de la température et du vieillissement. Le recours à un observateur pour corriger ce défaut apparaît comme la solution la plus convaincante. Un filtre de Kalman a donc été utilisé, dans lequel l'état de charge apparaît comme l'une des variables sur lequel le filtre agit pour ajuster le modèle utilisé.

Le réglage du filtre reste délicat, notamment lorsqu'il s'agit de déterminer les incertitudes sur le modèle utilisé. Une stratégie de réglage a été proposée. Elle permet une convergence rapide autour de la valeur réelle recherchée, puis une convergence plus précise grâce à une adaptation du réglage du filtre de Kalman. Nous avons montré que cette stratégie n'était pas suffisante pour garantir une robustesse de l'observation d'état de charge. Pour pallier ce problème une extension des équations du modèle aux paramètres de celui-ci a dû être ajoutée.

Avec cette nouvelle structure d'observateur, les estimations d'état de charge convergent vers la réalité quelles que soient les sollicitations de la batterie et les variations paramétriques de celle-ci.

Afin de réduire les incertitudes, il a été également nécessaire de prendre en compte le cycle d'hystérésis sur le potentiel d'équilibre ainsi que l'influence de la température. Il a été montré que la mesure de température en surface de la batterie n'était pas suffisante pour améliorer la précision. Un modèle thermique de notre cellule a été développé et validé. Il permet à partir des mesures de tension et de courant de remonter à la température interne. Le modèle développé a résolument été simplifié dans l'optique d'une implantation aisée de ses équations au sein d'un processeur embarqué.

La structure d'observateur proposée a été validée en temps réel sur une cellule pour différentes configurations de sollicitations et de températures.

La complémentarité des compétences des laboratoires LRCS et LEC associée au soutien de la Région Picardie a contribué à ce bilan très positif.

Perspectives

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants. Cependant ils n'ont été validés que sur une cellule. La prochaine étape de ces travaux consistera donc à poursuivre la validation de la structure d'observation que nous avons proposée, sur un pack complet de cellules soumises aux conditions réelles d'utilisation sur véhicule. Ces conditions étant très liées à l'architecture et à la finalité du véhicule, cette étape de validation ne pourra se faire qu'en partenariat qu'avec un constructeur.

Tel qu'il est conçu, l'observateur d'état de charge permet également d'identifier un certain nombre de paramètres clés, dont la résistance interne, ce qui permet de diagnostiquer l'état de santé de la cellule diagnostiquée. Cet aspect a pour l'instant été peu développé dans cette thèse. Adossées aux résultats qui seront obtenus au travers des programmes de recherches nationaux SIMSTOCK et SIMCAL, les observations des paramètres clés permettront une estimation plus fine de l'état de santé de la batterie et éventuellement d'en déduire la perte de capacité, information qui ne peut être accessible que par le biais d'une charge et décharge complète.

Au delà de l'aspect identification en temps réel développée dans cette thèse, il convient de continuer à améliorer la modélisation des comportements électrochimiques et thermiques. Des

travaux initiés au cours de cette thèse, mais non présentés, ont laissé entrevoir que le développement d'un modèle éléments finis pourrait être très intéressant pour améliorer la connaissance des phénomènes engendrés lors d'utilisations abusives. Cet outil numérique sera notamment indispensable pour l'étude de charges ultra rapides, et contribuera à l'amélioration de la sûreté de fonctionnement des cellules lithium ion.

Annexe A

Caractéristiques de la batterie A123 utilisée

La cellule que nous avons utilisée au cours de cette thèse est une cellule Li ion de technologie phosphate de fer, de la firme américaine *A123System*. Notre choix s'est porté sur cette firme, étant donné la libre disponibilité commerciale de cette technologie. Les principales caractéristiques de la cellule sont présentées dans le tableau Tab. A.1.

TAB. A.1 – Caractéristiques de la cellule A123 utilisée dans cette thèse

Type	ANR26650-M1
Model n°	AS400059-001
Technologie	<i>LiFePO₄</i>
Tension nominale	3.3 V
Capacité nominale	2.3 Ah
Diamètre	26 mm
Hauteur	65.5 mm
Poids	72 g

Annexe B

Validation des techniques d'impédancemétrie en grand signaux

Dans cette annexe, nous proposons de valider les caractéristiques d'impédance de notre batterie, obtenues par le biais d'une impédancemétrie classique dite "à petits signaux". En effet dans le cadre des mesures effectuées par l'impédancemètre, les amplitudes des sollicitations en courant n'ont pas excédé 1A. Cette limitation d'amplitude est liée au fait que l'état de charge ne doit pas varier (ou très faiblement) au cours de la mesure d'impédance. Avec une amplitude de courant plus importante, la dérive de l'état de charge deviendrait significative dans les basses fréquences.

La méthode que nous avons testée, est basée sur l'application d'un pulse de courant pour exciter différents phénomènes internes à la batterie. La réponse en tension est enregistrée sur une période T_a . A partir du calcul des spectres en tension et en courant, l'impédance de batterie est évaluée. L'influence des paramètres principaux du pulse tels que l'amplitude, la fréquence d'échantillonnage (F_e), la durée du pulse (L_a) et la période d'analyse (T_a) est étudiée.

B.0.1 Principe de l'impédancemétrie impulsionnelle

La méthode d'impédancemétrie utilisée dans cette étude a été décrite dans [TAKANO et al., 2000]. Soit $I(s)$ et $V(s)$ respectivement les transformations de Laplace de la mesure temporelle d'un courant $i(t)$ et d'une tension $v(t)$. Le rapport $V(s)/I(s)$ permet d'obtenir la fonction de transfert de l'impédance $Z(s)$:

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} = \frac{\int_0^\infty v(t)e^{-st}dt}{\int_0^\infty i(t)e^{-st}dt} \quad (\text{B.1})$$

Pour obtenir $Z(s)$, les données réelles mémorisées sont analysées par l'algorithme de transformation de Fourier rapide (**F**ast **F**ourier **T**ransformation - FFT). Cette technique présente

plusieurs avantages :

- il n'y a pas de variation de l'état de charge durant la mesure,
- il n'y a pas d'échauffement de la batterie, puisque l'énergie amenée est très faible,
- permet d'évaluer l'impédance en grands signaux.

B.0.2 Profil du courant

Le courant est appliqué sous la forme d'une impulsion pour minimiser le changement de l'état de charge. L'impédance du modèle $Z(w)$ est déterminée par l'équation B.1. La fig B.1 représente l'exemple d'un courant à 20A et sa réponse en tension sur une fenêtre d'observation ($T_a=12s$) qui est suffisamment longue par rapport à la durée du pulse ($L_a = 100$ ms), la mesure est échantillonnée à 1 kHz.

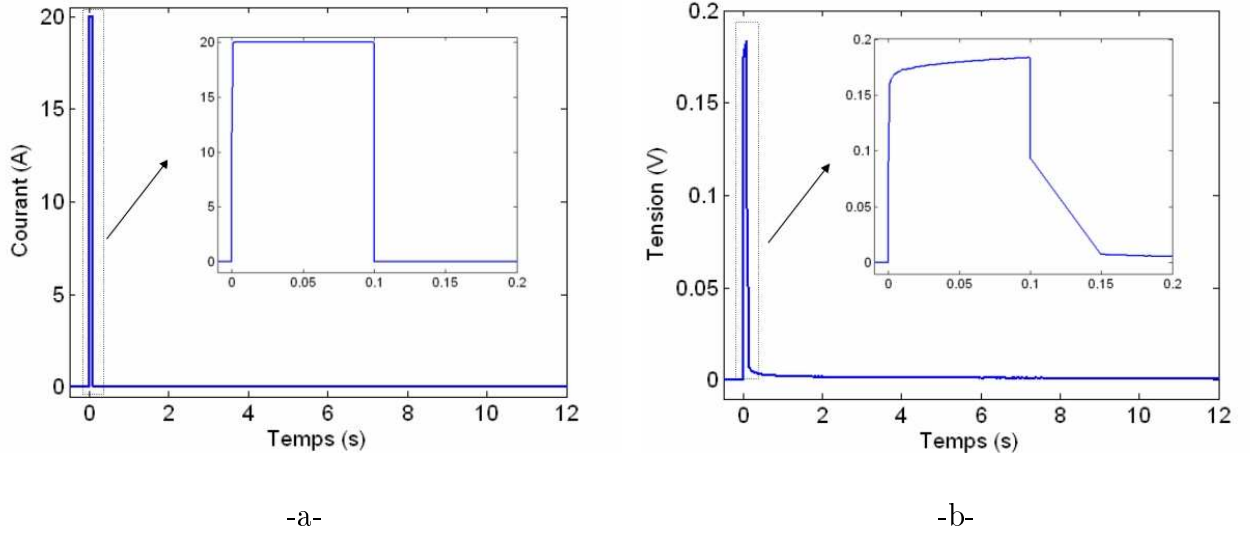


FIG. B.1 – Profil du courant appliqué (a) et la réponse en tension (b)

B.0.3 Influence des paramètres du pulse sur la détermination de l'impédance

Les difficultés principales résident dans le choix de l'amplitude du pulse, de la fréquence d'échantillonnage (F_e), de la durée des pulses (L_a) et de la fenêtre d'observation (T_a) pour couvrir la plage la plus importante possible de fréquence.

B.0.4 Amplitude du pulse

La figure B.2 présente l'impédance de batterie déterminée à partir des pulses de 5A, 10A et 20A. Tous ces pulses ont une durée de 100 ms, échantillonnés à 1 kHz et observés sur une fenêtre de 300s. Les résultats ont montrés que l'amplitude de pulse n'a aucune influence sur l'impédance dans le cas de notre cellule. Les impédances identifiées ne changent ni de formes ni d'amplitudes. Cependant, il est remarqué que l'incertitude sur $Z(s)$ est plus importante sur l'essai à 5A qu'à 10A ou 20A, ce qui est normal puisque le rapport signal/bruit plaide en faveur d'essai à forte intensité.

Le fait que l'impédance mesurée dans les trois cas soit la même, conforte l'idée que la batterie peut être modélisée par un modèle linéaire valide pour la gamme d'intensité [-20A, 20A].

B.0.5 Fréquence d'échantillonnage (f_e)

Pour montrer l'influence de la fréquence d'échantillonnage, nous avons utilisé des impulsions d'une durée fixée à 100ms, une amplitude de 20A, et mémorisée sur une période de 300s. Les fréquences d'échantillonnage testées correspondent à 10 Hz, 100 Hz et 1 kHz.

Les résultats ont montrés que le choix de la fréquence d'échantillonnage f_e influence sur l'identification de l'impédance, surtout dans la zone de transfert de charge (Fig. B.3). Si cette période d'échantillonnage est inférieure à la durée du pulse ($T_e \geq 100ms$ donc $f_e \leq 10Hz$), l'identification de l'impédance devient inexacte.

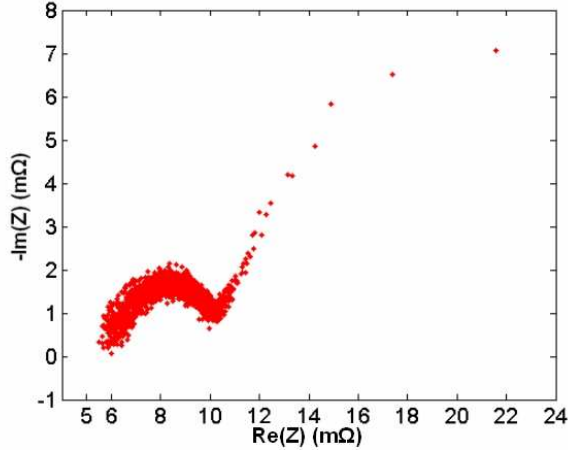
B.0.6 Durée du pulse (L_a)

Nous avons testé l'influence de la durée du pulse, les mesures sont effectuées à même fréquence d'échantillonnage à 1 kHz, les pulses ont une amplitude de 20A et les essais sont enregistrés sur une fenêtre de 300s. Nous testons la durée de pulse à 100 ms, 50 ms et 10 ms. L'influence de la durée du pulse sur l'impédance est représentée Fig. B.4. Les résultats ont montré que ce paramètre influence aussi la détermination de l'impédance en haute fréquence.

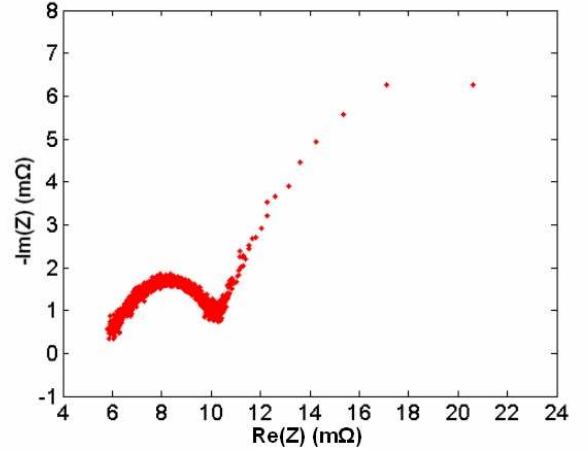
B.0.7 Période d'analyse

La figure B.5 représente l'influence de la période d'analyse sur les mesures. $Z(w)$ est mesurée avec une période de courant à 10s, 100s et 300s avec une amplitude de 20A, la fréquence d'échantillonnage à $F_e = 1$ kHz et la durée de pulse à 100ms.

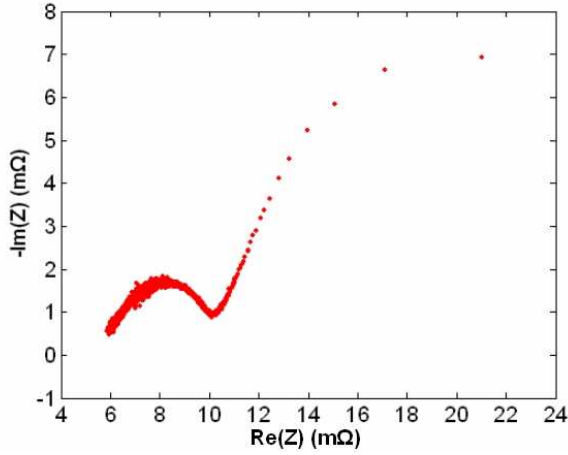
Dans la zone de transfert de charge, les mesures de l'impédance sont précises du fait d'un choix correct de F_e et de la durée du pulse. En revanche, plus la largeur de la fenêtre d'analyse est



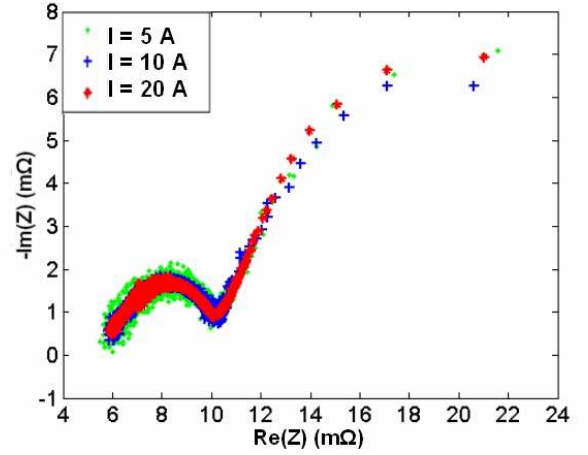
-a-



-b-



-c-



-d-

FIG. B.2 – Influence de l'amplitude du pulse sur la détermination de l'impédance : a-5A ; b-10A ; c-20A ; d-Superposition des impédances identifiées.

large, plus il est possible d'obtenir des informations sur l'impédance en basse fréquence.

La dépendance de la détermination de l'impédance à cette fenêtre d'observation nous donne la possibilité d'évaluer la fréquence minimale observable telle que $f_{min} = 1/T_a$.

B.1 Conclusion

Une méthode d'impédancemétrie impulsionnelle pour la détermination de l'impédance d'une batterie Li-Ion a été testée. Nous avons évalué l'influence de différents paramètres (amplitude, fréquence d'échantillonnage, largeur du pulse et la période d'analyse du pulse) sur les perfor-

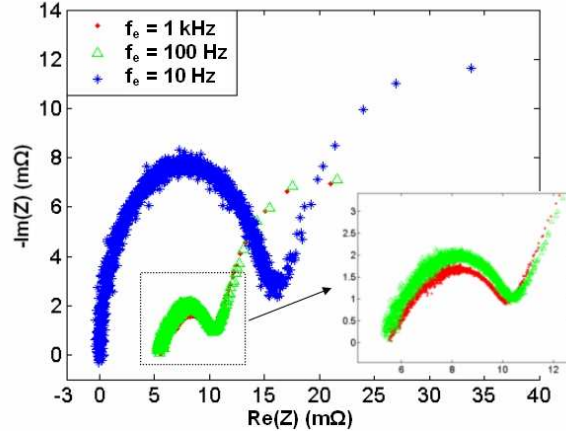


FIG. B.3 – Influence de la fréquence d'échantillonnage sur la détermination de l'impédance

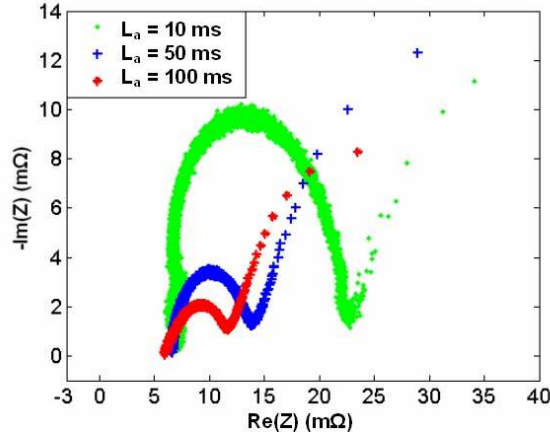
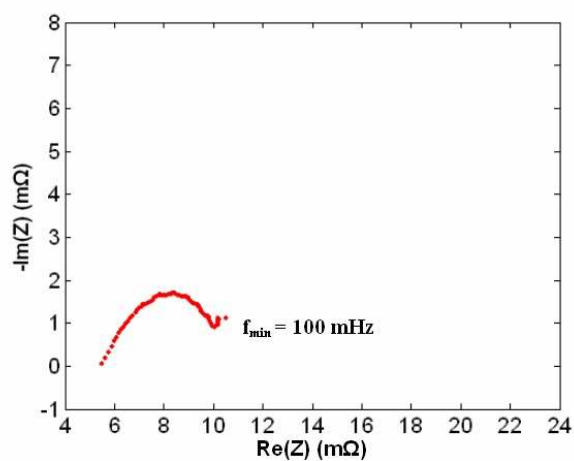


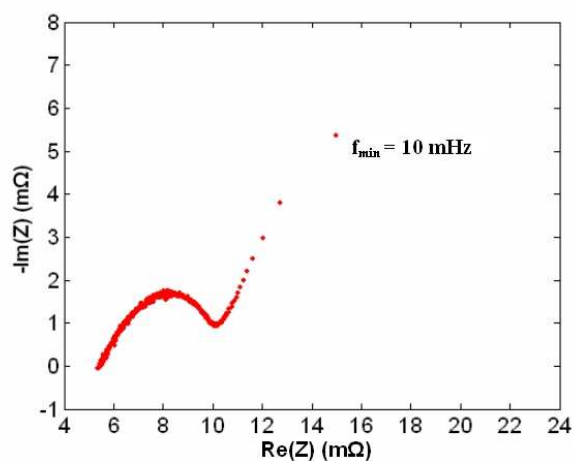
FIG. B.4 – Influence de la durée de pulse sur la détermination de l'impédance

mances d'identification.

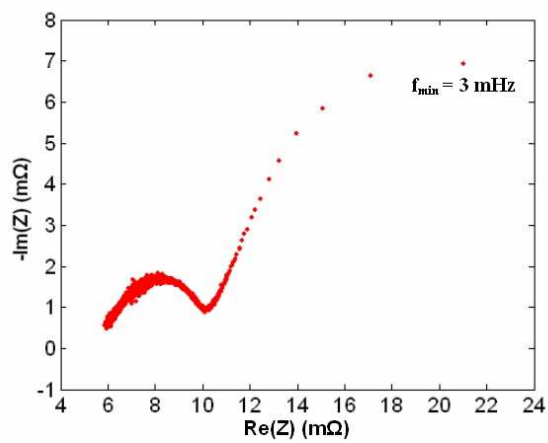
Nous avons montré que pour notre batterie, les mesures d'impédance ne dépendent pas de l'amplitude du courant tout au moins dans une gamme de 5A à 20A, c'est à dire dans notre cas jusqu'à 9C. En revanche, une trop faible amplitude augmente l'incertitude en raison d'un rapport signal/bruit défavorable. Une largeur de pulse trop faible ne permet pas d'identifier correctement l'impédance à haute fréquence, tandis qu'une largeur d'observation trop courte ne permet pas d'identifier en basse fréquence.



-a-



-b-



-c-

FIG. B.5 – Influence de la période d'analyse sur les mesures d'impédance : a - 10s ; b - 100s ; c - 300s

Annexe C

Modélisation de l'hystérésis

Dans cette annexe, nous montrons comment nous avons modélisé l'effet d'hystérésis relevé sur la courbe de tension d'équilibre en fonction de l'état de charge.

Des modèles d'hystérésis ont été proposés notamment en Génie Électrique pour la modélisation des caractéristiques magnétiques des matériaux [JILES and ATHERTON, 1986]. Ces modèles sont relativement complexes, et inadaptés à une utilisation en temps réel sur des processeurs embarqués. La modélisation utilisée dans cette thèse, repose en partie sur une modélisation proposée par [THELE et al., 2008] pour la prise en compte d'un cycle d'hystérésis présent sur la tension d'équilibre de batterie NiMH.

L'idée principale consiste à référencer la tension d'équilibre U_o par rapport à la courbe de tension d'équilibre en décharge $U_{decharge}(SOC)$, à laquelle on ajoute une tension $U_{hys}(SOC)$ qui traduit l'effet de l'hystérésis :

$$U_o(SOC) = U_{decharge}(SOC) + U_{hys}(SOC) \quad (C.1)$$

A chaque SoC, U_{hys} est bornée par la distance entre la courbe de tension d'équilibre en charge U_{charge} et celle en décharge $U_{decharge}$.

$$0 \leq U_{hys}(SOC) \leq (U_{charge}(SOC) - U_{decharge}(SOC)) \quad (C.2)$$

La difficulté de la modélisation de l'effet d'hystérésis, consiste à évaluer la valeur de U_{hys} . L'idée que nous proposons consiste à incrémenter un indicateur Y_{hys} si la batterie est en train d'être chargée ou au contraire à décrémenter celui ci, si la batterie est en train d'être déchargée. Ainsi, cet indicateur servira à pondérer la contribution de l'hystérésis, telle que :

$$\begin{aligned}
& \text{si } Y_{hys} = 0 \quad \text{alors } U_{hys}(SOC) = 0 \\
& \text{si } 0 < Y_{hys} < 1 \quad \text{alors } U_{hys}(SOC) = Y_{hys} * (U_{charge}(SOC) - U_{decharge}(SOC)) \\
& \text{si } Y_{hys} = 1 \quad \text{alors } U_{hys}(SOC) = (U_{charge}(SOC) - U_{decharge}(SOC))
\end{aligned} \tag{C.3}$$

Le passage de $Y_{hys} = 0$ à $Y_{hys} = 1$ se fait sur une variation d'état de charge SOC_{hysmax} que l'on détermine par expérimentation. Pendant un micro cycle de charge/décharge, SoC_{hys} comptabilise la progression de la charge ou décharge sur le micro cycle. Cette progression est effectuée à la manière d'un comptage coulomb métrique, où $Cnom$ représente la capacité nominale.

$$SOC_{hys} = \int \frac{100}{Cnom} \cdot I(t) dt \tag{C.4}$$

Par expérience, le passage de la tension d'équilibre d'une caractéristique en décharge $U_{decharge}(SOC)$ à une autre en charge $U_{charge}(SOC)$, ou vice versa, ne se fait pas de manière linéaire. Pour tenir compte de cette non linéarité, la progression de l'indicateur Y_{hys} est effectuée à la manière d'un système du premier ordre. Pour cela, la variation de cet indicateur est introduite par le biais d'une équation différentielle du premier ordre discrétisée :

$$Y_{hys_{k+1}} = Y_{hys_k} \left(1 - \frac{T_e}{\tau_{ref}}\right) + X \frac{T_e}{\tau_{ref}} \tag{C.5}$$

avec $X = 0$ lorsque la batterie est en train de se décharger, $X = 1$ lorsque la batterie est en train de se charger. τ_{ref} est une variable homogène à une constante de temps et définie par :

$$\tau_{ref} = \frac{1}{3} * \frac{Cnom}{100 \cdot I} * SoC_{hysmax} \tag{C.6}$$

Ainsi, pour une variation de SOC_{hys} égale à $3 * \tau_{ref} * 100 * I / Cnom$, l'indicateur Y_{hys} passera de 0 à 95% de sa valeur finale $Y_{hys} = 0.95$.

La figure C.1 montre un exemple d'évolution des paramètres Y_{hys} et SoC_{hys} durant un microcycle de charge/décharge sur 50% de SOC.

Initialement (point A), on suppose la batterie complètement déchargée (à SOC 0%), donc tous les indicateurs sont mis à zéro.

$$\begin{cases}
SoC_{hys} & = & 0 \\
U_{hys}(SOC) & = & 0 \\
Y_{hys} & = & 0
\end{cases} \tag{C.7}$$

Au bout d'une charge de 50% (exemple de valeur fixée via τ_{ref}), l'indicateur Y_{hys} atteindra sa valeur maximale pour indiquer que la tension d'équilibre sera désormais indexée par rapport à la courbe $U_{charge}(SOC)$ (Point B).

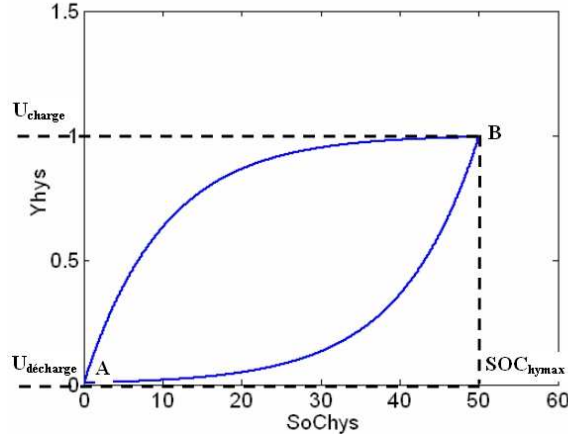
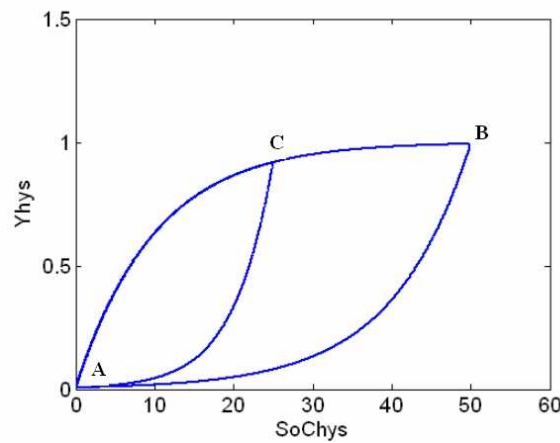


FIG. C.1 – Exemple d'hystérésis sur un microcycle de charge/décharge de 50%

$$\begin{cases} SoC_{hys} &= SoC_{hysmax} \\ U_{hys}(SOC) &= U_{charge}(SOC) - U_{decharge}(SOC) \\ Y_{hys} &= Y_{hysmax} = 1 \end{cases} \quad (C.8)$$

Dans le cas où la charge sur le micro cycle n'est pas complète, le modèle proposé permet de fournir une solution de cycle mineur d'hystérésis à condition de modifier la variable τ_{ref} .

La figure C.2 illustre ce genre de cas.

FIG. C.2 – Exemple d'un microcycle charge/décharge - Batterie chargée 25% SoC donc 50% SoC_{hysmax}

Dans cet exemple, on charge pour une variation de 25% de SOC, puis on redécharge de 25% de SOC. On passe du point A au C puis on revient au A. Le retour à la valeur initiale

de Y_{hys} (retour au point A) est assuré à condition d'utiliser une valeur de τ_{ref} différente en charge/décharge totale et en charge/décharge partielle.

$$\begin{cases} \tau_1 &= \tau_{charge} = \tau_{ref} \\ \tau_2 &= \tau_{decharge} = \tau_{ref} \cdot \frac{SoC_{hyschange}}{SoC_{hysmax}} \\ SoC_{hyschange} &= SoC_{hys}(C) - SoC_{hys}(A) \end{cases} \quad (C.9)$$

La figure C.3 illustre la validation expérimentale du modèle hystérésis sur un microcycle de charge/décharge. La batterie est chargée de 21% de SoC jusqu'à 83% de SoC, puis elle est déchargée de 83% de SoC jusqu'à 21% de SoC avec un courant de 3A. La tension d'équilibre est déterminée à chaque 10% de SoC.

Le résultat montre que la courbe d'estimation de la tension d'équilibre du microcycle semble suivre celle mesurée. Les erreurs résiduelles sont minimales, ce qui nous permet de penser que le modèle d'hystérésis proposé est suffisant pour décrire l'évolution de la tension d'équilibre entre les courbes en charge ou en décharge.

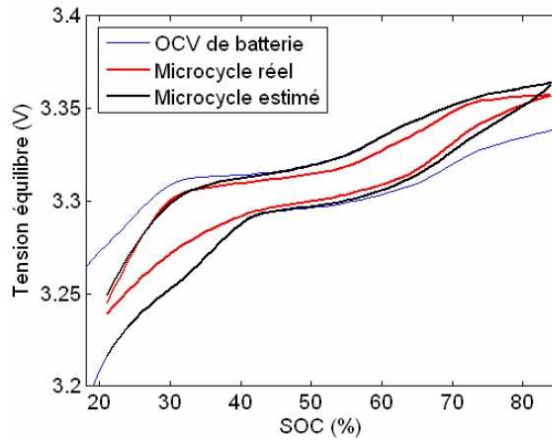


FIG. C.3 – Estimation de l'effet d'hystérésis sur un microcycle réel

Bibliographie

- [ABRAHAM et al., 2002] ABRAHAM, D., TWESTEN, R., BALASUBRAMANIAN, M., PETROV, I., MCBREEN, J., and AMINE, K. (2002). Surface changes on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles during testing of high-power lithium-ion cells. *Electrochem. Comm.*, 4 :620–625.
- [ALZIEU et al., 1997] ALZIEU, J., SMIMITE, H., and GLAIZE, C. (1997). Improvement of intelligent battery controller : state of charge indicator and associated functions. *Journal of power sources*, 67 :157–161.
- [AMATUCCI et al., 1999] AMATUCCI, G., DU PASQUIER, A., BLYR, A., ZHENG, T., and TARASCON, J. (1999). The elevated temperature performance of the LiMn_2O_4 system failure and solutions. *Electrochim. Acta*, 45 :255–271.
- [AMATUCCI and TARASCON, 2002] AMATUCCI, G. and TARASCON, J. (2002). Optimization of insertion compounds such as LiMn_2O_4 for li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 149 :K31–K46.
- [ARORA et al., 1999] ARORA, P., DOYLE, M., and WHITE, R. (1999). Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium ion batteries using carbon-based negative electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :3543.
- [ARORA et al., 1998] ARORA, P., WHITE, R., and DOYLE, M. (1998). Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 145.
- [ATKINSON et al., 1991] ATKINSON, D. J., ACARNLEY, P., and FINCH, J. (1991). Observers for induction motor state and parameter estimation. 27(6) :1119–1127.
- [BARD, 2000] BARD, A. (2000). *Electrochemical methods, Fundamental and applications*. J.Wiley and Sons, 2nd edition.
- [BARSALI and CERAOLO, 2002] BARSALI, S. and CERAOLO, M. (2002). Dynamical models of lead-acid batteries : implementation issues. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 17 :16–23.
- [BEAULIEU et al., 2001] BEAULIEU, L., EBERMAN, K., TURNER, R., KRAUSE, L., and DAHN, J. (2001). Colossal reversible volume changes in lithium alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 :A137.
- [BERETTA, 1998] BERETTA, J. (1998). New classification on electric thermal hybrid vehicles. EVS.

- [BLANKE et al., 2005] BLANKE, H., BOHLEN, O., BULLER, S., DE DONCKER, R., FRICKE, B., HAMMOUCHE, A., LINZEN, D., THELE, M., and SAUER, D. (2005). Impedance measurements on lead acid batteries for state of charge, state of health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 144 :418–425.
- [CAO et al., 2008] CAO, J., SCHOFIELD, N., and EMADI, A. (2008). Battery balancing methods : A comprehensive review. Proceedings of the IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC.
- [CERAOLO, 2000] CERAOLO, M. (2000). New dynamical models of lead-acid batteries. *IEEE Transactions on Power Systems*, 15 :1184–1190.
- [CHO et al., 1999] CHO, J., KIM, G., LIM, H., KIM, C., and YOO, S. (1999). Improvement of structural stability of LiMn_2O_4 cathode material on 55°C cycling by sol-gel coating of LiCoO_2 . *Electrochem. Solid State Lett.*, 2 :607–609.
- [CHRISTOPHERSEN et al., 2008] CHRISTOPHERSEN, J., MOTLOCH, C., MORRISON, J., DONNELLAN, I., and W.H.MORRISON (2008). Impedance noise identification for state of health prognostics. In *43rd Power Sources Conference*.
- [DEEN, 1998] DEEN, W. M. (1998). *Analysis of Transport Phenomena*. Oxford University Press.
- [DO et al., 2010] DO, D., FORGEZ, C., FRIEDRICH, G., MORCRETTE, M., and DELACOURT, C. (2010). Thermal modeling of a cylindrical LiFePO_4 graphite lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 195 :2961–2968.
- [DO et al., 2009] DO, D., FORGEZ, C., KADRI, K., and FRIEDRICH, G. (2009). Impedance observer for a li-ion battery using kalman filter. *IEEE Trans. on Vehicular Technology*.
- [FLORIDES and CHRISTODOULIDES, 2009] FLORIDES, G. and CHRISTODOULIDES, P. (2009). Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International*, 35 :390–401.
- [GUTMANN, 1999] GUTMANN, G. (1999). Hybrid electric vehicles and electrochemical storage systems, a technology push-pull couple. *Journal of power sources*, 84 :275–279.
- [HUET, 2000] HUET, F. (2000). A review of impedance measurements for determination of the state of charge or state of health of secondary batteries. *Journal of power sources*, 87 :12–20.
- [JANG and OH, 1997] JANG, D. and OH, S. (1997). Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4 v $\text{LiLiMn}_2\text{O}_4$ rechargeable cells. *J. Electrochem. Soc.*, 144 :3342–3348.
- [JANG et al., 1996] JANG, D., SHIN, Y., and OH, S. (1996). Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 v $\text{LiLiMn}_2\text{O}_4$ cells. *J. Electrochem. Soc.*, 143 :2204–2211.

- [JILES and ATHERTON, 1986] JILES, D. and ATHERTON, D. (1986). Theory of ferromagnetic hysteresis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 61 :48–60.
- [KALMAN, 1960] KALMAN, R. E. (1960). A new approach to linear filtering and prediction problems. *Trans. Of ASME, J. Basic Eng.*, pages 35–45.
- [KARDEN et al., 2000] KARDEN, E., BULLER, S., and DEDONCKER, R. (2000). A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries. *Journal of Power Sources*, 85 :72–78.
- [KUHN, 2004] KUHN, E. (2004). *Contribution à la conception optimale d’une motorisation hybride parallèle : Choix d’un modèle d’accumulateur*. PhD thesis, Univ. of Technologie de Compiègne.
- [KUHN et al., 2004] KUHN, E., FORGEZ, C., and FRIEDRICH, G. (2004). Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives : Application NiMH batteries. *European Physical Journal of Applied Physics*, 25 :183.
- [KUHN et al., 2005] KUHN, E., FORGEZ, C., and FRIEDRICH, G. (2005). *Fractional differentiation and its applications. Fractional and diffusive representation of a 42 V NiMH battery*. Ubooks.
- [KUHN et al., 2006] KUHN, E., FORGEZ, C., FRIEDRICH, G., and LAGONOTTE, P. (2006). Modeling ni-mh battery using cauer and foster structures. *Journal of power sources*, 158 :1490–1497.
- [LANDOLT, 1993] LANDOLT, D. (1993). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Traité des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [LEE and CHEN, 1998] LEE, C. and CHEN, C. L. (1998). Speed sensorless vector control of induction motor using kalman filter assisted adaptive observer. 45.
- [LEE and DUH, 2005] LEE, Y. and DUH, J. (2005). Fuzzy-controlled individual-cell equaliser using discontinuous inductor current-mode cuk convertor for lithium ion chemistries. *IEE Proc. Electr. Power Appl.*, 152(5).
- [MACDONALD, 1987] MACDONALD, J. (1987). *Impedance Spectroscopy*. Wiley-Interscience.
- [MACNEIL et al., 1999] MACNEIL, D., LARCHER, D., and DAHN, J. (1999). Comparison of the reactivity of various carbon electrode materials with electrolyte at elevated temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :3596–3602.
- [MAURACHER and KARDEN, 1997] MAURACHER, P. and KARDEN, E. (1997). Dynamic modeling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. *Journal of power sources*, 67 :69–84.
- [MILLER, 2004] MILLER, J. (2004). *Propulsion Systems for Hybrid Vehicles*. The Institution of Electrical Engineers, 1st edition.

- [MONTARU and PELISSIER, 2010] MONTARU, M. and PELISSIER, S. (2010). Frequency and temporal identification of a li-ion polymer battery model using fractional impedance. *Oil and Gas Science and Technology*, 65 :67–78.
- [MONTELLA and DIARD, 2009] MONTELLA, C. and DIARD, J. (2009). New approach of electrochemical systems dynamics in the time domain under small signal conditions part ii modelling the responses of electrochemical systems by numerical inversion of laplace transforms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 625 :156–164.
- [NOTTEN et al., 2002] NOTTEN, P., BERGVELD, H., and KRUIJT, W. (2002). *Battery Management Systems : Design by modeling*. Kluwer Academic Publisher.
- [ORSINI et al., 1999] ORSINI, F., DU PASQUIER, A., BEAUDOUIN, B., TARASCON, J., TRENTIN, M., LANGENHUIZEN, N., DE BEER, E., and NOTTEN, P. (1999). In situ sem study of the interfaces in plastic lithium cells. *Journal of power sources*, 81 :918–921.
- [PALACIN et al., 2000] PALACIN, M., CHABRE, Y., DUPONT, L., HERVIEU, M., STROBEL, P., ROUSSE, G., MASQUELIER, C., ANNE, M., AMATUCCI, G., and TARASCON, J. (2000). On the origin of the 3.3 and 4.5 v steps observed in LiMn_2O_4 based spinels. *J. Electrochem. Soc.*, 147 :845–853.
- [PILLER et al., 2001] PILLER, S., PERRIN, M., and JOSSEN, A. (2001). Methods for state of charge determination and their applications. *Journal of power sources*, 96 :113–120.
- [PLASSE, 2001] PLASSE, C. (2001). Du stop and go au groupe motopropulseur hybride. Technical report, Valeo.
- [PLETT, 2004] PLETT, G. (2004). Extended kalman filtering for battery management systems of lipb-based hev packs. *Journal of power sources*, 134 :252–292.
- [POP et al., 2008] POP, V., BERGVELD, H., DANILOV, D., REGTIEN, P., and NOTTEN, P. (2008). *Battery Management Systems : Accurate state of charge indication for battery powered applications*. Springer.
- [POP et al., 2005] POP, V., BERGVELD, H., REGTIEN, P., and NOTTEN, P. (2005). State of the art of battery state of charge determination. *Measurement Science and Technology*, 16 :93–110.
- [RAMADASS et al., 2002a] RAMADASS, P., HARAN, WHITE, and POPOV (2002a). Capacity fade of sony 18650 cells cycled at elevated temperatures part i cycling performance. *Journal of power sources*, 112 :606–613.
- [RAMADASS et al., 2002b] RAMADASS, P., HARAN, B., WHITE, R., and POPOV, B. (2002b). Capacity fade of sony 18650 cells cycled at elevated temperatures part ii capacity fade analysis. *Journal of power sources*, 112 :614–620.

- [RICHARD and DAHN, 1999] RICHARD, M. and DAHN, J. (1999). Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte part i experimental. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :2068–2077.
- [ROSSO et al., 2006] ROSSO, M., BRISSOT, C., TEYSSOT, A., DOLLE, M., SANNIER, L., TARASCON, J., BOUCHET, R., and LASCAUD, S. (2006). Dendrite short circuit and fuse effect on li polymer li cells. *Electrochimica Acta*, 51 :5334.
- [SALKIND et al., 1999] SALKIND, A., FENNIE, C., ATWATER, T., and REISNER, D. (1999). Determination of state of charge and state of health of batteries by fuzzy logic methodology. *Journal of Power Sources*, 80 :293–300.
- [SCORDIA, 2004] SCORDIA, J. (2004). *Approche systématique de l’optimisation du dimensionnement et de l’élaboration de lois de gestion d’énergie de véhicules hybrides*. PhD thesis, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [SIKHA et al., 2004] SIKHA, G., POPOV, B., and WHITE, R. (2004). Effects of porosity on the capacity of a lithium ion battery : Theory. *J. Electrochem. Soc.*, 151 :A1104–A1114.
- [TAKANO et al., 2000] TAKANO, K., NOZAKI, K., SAITO, Y., KATO, K., and NEGISHI, A. (2000). Impedance spectroscopy by voltage-step chronoamperometry using the laplace transform method in a lithium-ion battery. *Journal of Electrochemical Soc.*, 147 :922–929.
- [THELE et al., 2008] THELE, M., BOHLEN, O., SAUER, D., and KARDEN, E. (2008). Development of a voltage-behavior model for nimh batteries using an impedance-based modeling concept. *Journal of Power Sources*, 175 :635–643.
- [Thomas, 2002] Thomas, K. E. (2002). PhD thesis, University of California, Berkeley.
- [Thomas et al., 2001] Thomas, K. E., Bogatu, C., and Newman, J. (2001). *J. Electrochem. Soc.*, 148(6) :A570–A575.
- [THOMAS and NEWMAN, 2003] THOMAS, K. E. and NEWMAN, J. (2003). *J. Electrochem. Soc.*, 150(2) :A176–A192.
- [VENET, 2007] VENET, P. (2007). *Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d’énergie*. PhD thesis, HDR, Univ. Claude Bernard - Lyon 1.
- [VETTER et al., 2005] VETTER, J., NOVÁK, P., WAGNER, M., VEIT, C., MÖLLER, K., BESENHARD, J., WINTER, M., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., VOGLER, C., and HAMMOUCHE, A. (2005). *Journal of power sources*, 147 :269–281.
- [WANG et al., 2001] WANG, Y., GUO, X., GREENBAUM, S., LIU, J., and AMINE, K. (2001). Solid electrolyte interphase formation on lithium ion electrodes a ⁷li nuclear magnetic resonance study. *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 :A68–A70.
- [WINTER et al., 2003] WINTER, M., MOELLER, K., and BESENHARD, J. (2003). *in Lithium Batteries Science and Technology*. Kluwer Academic, Dordrecht,.

- [YANG et al., 2000] YANG, J., TAKEDA, Y., LI, Q., IMANISHI, N., and YAMAMOTO, O. (2000). Lithium insertion into sn and snsbx based composite electrodes in solid polymer electrolytes. *Journal of power sources*, 90 :64.
- [YOSHIO et al., 2001] YOSHIO, M., N.KUMADA, Y., and MA, S. (2001). Storage and cycling performance of cr modified spinel at elevated temperatures. *Journal of power sources*, 101 :79–85.
- [ZHECHEVA and STOYANOVA, 1993] ZHECHEVA, E. and STOYANOVA, R. (1993). Stabilization of the layered crystal structure of linio₂ by co substitution. *Solid State Ionics*, 66 :143–149.