Contribution à la conception optimale d'une motorisation hybride parallèle : Choix d'un modèle d'accumulateur.

Emmanuel KUHN

28 septembre 2004

# Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Guy FRIEDRICH, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne pour m'avoir encadré au cours de ces trois années et pour m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet novateur.

Je souhaite également exprimer ma plus grande reconnaissance à Monsieur Christophe FORGEZ, Maître de Conférences à l'Université de Technologie de Compiègne, qui m'a apporté un soutien et une disponibilité sans faille tout au long de ces travaux de recherche. Son engagement à mes côtés fut remarquable, je souhaite lui témoigner mon amitié et mon admiration.

Je tiens à remercier Messieurs Alain OUSTALOUP Professeur à l'Université de Bordeaux, et Stephan ASTIER, Professeur à l'ENSEEIHT de Toulouse, d'avoir accepté d'être rapporteurs sur ce travail, malgré leurs emplois du temps très chargés.

Je tiens également à remercier Monsieur François BADIN Directeur de recherches à l'INRETS de Lyon, d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi que pour l'accueil qui nous a été fait lors d'une visite de son centre de recherches au cours de ma thèse.

Qu'il me soit également permis de remercier la région Picardie pour son soutien financier au travers du pôle DIVA, ainsi que Messieurs Jean-Marie TARASCON et Christian MAUGY, respectivement Professeur et doctorant au Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide d'Amiens pour leur apport scientifique en électrochimie au travers de discussions fructueuses.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas l'ensemble des membres du Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne pour la chaleur de leur accueil au premier jour de mon arrivée, et leur convivialité au quotidien.

Enfin, je tiens à remercier mon entourage très proche pour leur affection et constant dévouement : mes parents Jacques et Claudine, ainsi que ma compagne Dorothée.

4

# Table des matières

L	Obj	$\mathbf{ectifs}$	et orientation de l'étude							
	1.1	Objec	tifs et Cadre de l'étude							
		1.1.1	Origine de l'étude							
		1.1.2	Optimisation du couplage batterie-convertisseur de puis-							
			sance							
		1.1.3	De la nécessité de disposer d'un modèle d'accumula-							
			teur simple et précis							
	1.2	Etat o	le l'art des modèles de batterie existants							
		1.2.1	Modèles Mathématiques							
		1.2.2	Modèles Electriques classiques							
	1.3	Orient	tation de l'étude							
		1.3.1	Accumulateur utilisé pour l'étude							
		1.3.2	Type de modèle retenu pour l'étude							
2	Dispositifs Expérimentaux									
	2.1	$\operatorname{Banc}$	d'impédancemétrie Solartron							
	2.2	$\operatorname{Banc}$	Digatron							
	2.3	Banc	de cyclage LEC							
	2.4	Chaîn	e de traction							
3	2.4 Mo	Chaîn délisat	ions d'un accumulateur NiMH							
3	2.4 <b>Mo</b> 3.1	Chaîn <b>délisat</b> Phéno	e de traction							
3	2.4 <b>Mo</b> 3.1	Chaîn <b>délisat</b> Phéno 3.1.1	e de traction							
3	2.4 <b>Mo</b> 3.1	Chaîn <b>délisat</b> Phénc 3.1.1 3.1.2	e de traction							
3	<ul> <li>2.4</li> <li>Mo</li> <li>3.1</li> <li>3.2</li> </ul>	Chaîn <b>délisat</b> Phénc 3.1.1 3.1.2 Premi	e de traction							
3	<ul> <li>2.4</li> <li>Mo</li> <li>3.1</li> <li>3.2</li> </ul>	Chaîn délisat Phéno 3.1.1 3.1.2 Premi 3.2.1	ie de traction       image: Statiques         sions d'un accumulateur NiMH         omènes électrochimiques à modéliser         Les phénomènes statiques         Les phénomènes dynamiques         iere structure         Justification de la structure							
3	2.4 Mo 3.1 3.2	Chaîn délisat Phénc 3.1.1 3.1.2 Premi 3.2.1 3.2.2	e de traction							

### TABLE DES MATIÈRES

	3.3	Deuxiè	ème structure en dérivées non entières	49
		3.3.1	Circuit électrique considéré pour une cellule NiMH	
			1.2V 13.5Ah	49
		3.3.2	Identification des éléments du circuit	51
		3.3.3	Circuit électrique considéré pour le pack NiMH 42V	
			13.5Ah	61
		3.3.4	Calcul en temps réel du modèle en dérivées non entières	62
	3.4	Troisiè	me structure : Le modèle énergétique	73
		3.4.1	Circuit électrique considéré pour une cellule NiMH	
			1.2V 13.5Ah	75
		3.4.2	Identification des éléments du circuit	79
		3.4.3	Circuit électrique considéré pour le pack NiMH 42V	
			13.5Ah	81
		3.4.4	Calcul en temps réel du modèle énergétique	83
	3.5	Résum	é des modélisations d'un accumulateur NiMH $\ldots$	85
4	Vali	dation	des modèles développés	89
	4.1	Valida	tion du modèle en dérivées non entières	89
		4.1.1	Validations du modèle dynamique d'une cellule NiMH	
			1.2V 13.5Ah	89
		4.1.2	Validations du modèle dynamique du pack NiMH $42V$	
			13.5 Ah	90
	4.2	Valida	tion du modèle énergétique	97
		4.2.1	Validations énergétiques du modèle du pack $42V$	97
		4.2.2	Validations dynamiques du modèle énergétique du pack	
			NiMH 42V 13.5Ah	102
	4.3	Résum	é des validations des modèles	106
<b>5</b>	App	olicatio	n du modèle 1	107
	5.1	Propos	sition d'une loi de contrôle optimale	107
		5.1.1	Choix de la structure de l'étude	108
		5.1.2	Choix de la fonction objectif	109
		5.1.3	Hypothèses formulées	109
		5.1.4	Modèles utilisés	110
		5.1.5	Principe de calcul de la loi de commande	111
		5.1.6	Application de la stratégie proposée à la norme NFR	
			11-502	113
		5.1.7	Influence du modèle de batterie sur l'élaboration de	11 =
	50	<b>T</b> 7 1• 1	lois de contrôle optimales	117
	5.2	Valıda	tions experimentales	119

6

	5.3	Résumé de l'application du modèle à la conception d'un VHP	121
	Con	clusion	122
$\mathbf{A}$	Con	npléments d'Electrochimie	127
	A.1	Définitions de base	127
в	Tra	nsfert de charge à une électrode mixte	129
	B.1	Batterie en décharge	129
		B.1.1 Faible décharge	130
	B.2	Batterie en charge	131
		B.2.1 Faible charge	132
	B.3	Réactions secondaires d'une batterie NiMH	132
		B.3.1 La surcharge	132
		B.3.2 La surdécharge	133
$\mathbf{C}$	Var	iation d'enthalpie libre à l'électrode de Métal	135
D	Cal	cul de l'impédance de Warburg	139
D E	Cale La c	cul de l'impédance de Warburg lérivation non entière	$139 \\ 145$
D E	Calo La o E.1	cul de l'impédance de Warburg lérivation non entière Définitions	<b>139</b> 145 145
D E	Calo La o E.1 E.2	cul de l'impédance de Warburg dérivation non entière Définitions	139 145 145 146
D E F	Calo La o E.1 E.2 Réa	cul de l'impédance de Warburg dérivation non entière Définitions	<ol> <li>139</li> <li>145</li> <li>145</li> <li>146</li> <li>149</li> </ol>
D E F	Cald La d E.1 E.2 Réa F.1	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives simples	<ol> <li>139</li> <li>145</li> <li>145</li> <li>146</li> <li>149</li> <li>149</li> </ol>
D E F	<b>Cal</b> <b>La c</b> E.1 E.2 <b>Réa</b> F.1 F.2	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         Résultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives simples         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues	<ul> <li><b>139</b></li> <li><b>145</b></li> <li>145</li> <li>146</li> <li><b>149</b></li> <li>149</li> <li>150</li> </ul>
D E F	Cald E.1 E.2 Réa F.1 F.2 F.3	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Définition du produit diffusif	<ul> <li><b>139</b></li> <li><b>145</b></li> <li>145</li> <li>146</li> <li><b>149</b></li> <li>149</li> <li>150</li> <li>151</li> </ul>
D E F G	Calc E.1 E.2 Réa F.1 F.2 F.3	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         Sesultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Définition du produit diffusif         dèles utilisés dans la loi de commande	<ul> <li><b>139</b></li> <li><b>145</b></li> <li>145</li> <li>146</li> <li><b>149</b></li> <li>149</li> <li>150</li> <li>151</li> <li><b>153</b></li> </ul>
D E F G	Calo E.1 E.2 Réa F.1 F.2 F.3 Moo G.1	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives simples         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Définition du produit diffusif         dèles utilisés dans la loi de commande         Modèle de Batterie	<b>139</b> <b>145</b> 145 146 <b>149</b> 149 150 151 <b>153</b> 154
D E F G	Calc E.1 E.2 Réa F.1 F.2 F.3 Mod G.1 G.2	cul de l'impédance de Warburg         dérivation non entière         Définitions         Définitions         Résultats utiles         lisations diffusives         Preuve concernant les réalisations diffusives simples         Preuve concernant les réalisations diffusives étendues         Définition du produit diffusif         dèles utilisés dans la loi de commande         Modèle de Batterie         Modèle de variateur	<b>139</b> <b>145</b> 145 146 <b>149</b> 150 151 <b>153</b> 154 154

TABLE DES MATIÈRES

# Notations

# Notations relatives aux grandeurs électrochimiques

$\mu_i$	:	Potentiel chimique d'une espèce $i$
$\mu_i^o$	:	Potentiel chimique de l'espèce $i$ dans l'état standard
$\bar{\mu_i}$	:	Potentiel électrochimique de l'espèce chargée $i$
$a_i$	:	Activité de l'espèce $i$
$a_i^s$	:	Activité de l'espèce $i$ à la surface de l'électrode
$\bar{a}_i$	:	Activité de l'espèce $i$ au coeur de la solution
$a_i^{ref}$	:	Activité de référence de l'espèce $i$
$\dot{R}$	:	Constante de Boltzmann
T	:	Température
$z_i$	:	Nombre de charge de l'espèce $i$
F	:	Constante de Faraday
$\phi$	:	Potentiel électrostatique
E	:	Potentiel d'une électrode
$E_{eq}$	:	Potentiel d'équilibre de l'électrode
$E^{o}$	:	Potentiel standard de l'électrode
$a_{Ox}$	:	Activité de l'espèce oxydante
$a_R$	:	Activité de l'espèce réductrice
$\Delta G$	:	Variation d'enthalpie libre
$ u_i$	:	Coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits
$\Delta G^o$	:	Variation d'enthalpie libre standard
$R_e$	:	Résistance de l'électrolyte
$R_c$	:	Résistance de connectique
$R_{\Omega}$	:	Résistance interne de l'accumulateur
$C_i$	:	Concentration de l'espèce considérée $i$
$u_i$	:	Mobilité d'une espèce ionique $i$
A	:	Surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte
l	:	Segment de solution considéré

### TABLE DES MATIÈRES

$ \nu_a $ : Constante de vitesse de la réaction anodique	
$   \nu_c $ : Constante de vitesse de la réaction cathodique	e
$\alpha_a$ : Coefficient de transfert de charge relatif à une	réaction anodique
$\alpha_c$ : Coefficient de transfert de charge relatif à une	réaction cathodique
$C_{R,s}$ : Concentration des réducteurs à la surface de l	'électrode
$\bar{C}_R$ : Concentration des réducteurs au coeur de la s	olution
$C_{Ox,s}$ : Concentration des oxydants à la surface de l'é	electrode considérée
$\bar{C}_{Ox}$ : Concentration des oxydants au coeur de la sol	lution
I <sup>o</sup> : Courant d'échange	
$\eta_{tc}$ : Surpotentiel de l'électro de dû au transfert de	charge
$k^o$ : Taux standard d'une réaction d'oxydo-réducti	on
$C_H$ : Capacité de Helmoltz	
$\epsilon$ : Constante diélectrique de l'eau adsorbée	
$\epsilon_o$ : Permittivité du vide	
$L_H$ : Distance séparant les charges positives des cha	arges négatives
$q = q_m$ : Densité de charge exprimée en $C.m^{-2}$	
$\Delta \Phi$ : Différence de potentiel entre le métal et l'élect	trolyte
$J_d^i(x,t)$ : Flux de l'espèce <i>i</i> se déplaçant par diffusion	
$J_M^i(x,t)$ : Flux de l'espèce <i>i</i> se déplaçant par migration	
$J^i_c(x,t)$ : Flux de l'espèce <i>i</i> se déplaçant par convection	
$J^i(0,t)$ : Flux total de l'espèce $i$ à la surface de l'électre	ode considérée
$C_i(x,t)$ : Concentration de l'espèce <i>i</i> en <i>x</i> et à l'instant	t
$D^i$ : Coefficient de diffusion d'une espèce $i$	
v(x) : Vitesse du fluide en mouvement	
$\eta$ : Surpotentiel d'une réaction d'oxydo-réduction	$\eta = E - E_{eq}$
$\eta_j$ : Surpotentiel à l'électrode $j$ tel que $\eta_j = E_j - E_j$	$E_{jeq}$
$\eta_j^{tc}$ : Surpotentiel dû uniquement au transfert de ch	narge à l'électrode $j$
$\eta_i^{tdiff}$ : Surpotentiel de diffusion à l'électrode j	
$k_i^{o}$ : Taux standard d'une réaction d'oxydo-réducti	on à l'électrode $j$
$I_i^o$ : Courant d'échange d'une réaction d'oxydo-réd	luction à l'électrode $j$
$I_a$ : Courant anodique relatif à une réaction d'oxy	dation
$I_c$ : Courant cathodique relatif à une réaction de r	réduction
$I_{a_i}$ : Courant anodique relatif à une réaction d'oxy	dation à l'électrode $j$
$I_{c_i}$ : Courant cathodique relatif à une réaction de r	réduction à l'électrode $j$
$I_{Ox}$ : Courant relatif à une réaction d'oxydation	·
$I_{Ox_i}$ : Courant relatif à une réaction d'oxydation à l	'électrode $j$
$I_{Red}$ : Courant relatif à une réaction de réduction	v

# Notations relatives aux grandeurs rencontrées en Impédancemétrie

$Z_T$	:	Impédance totale du circuit électrique considéré
$Z_f$	:	Impédance faradique
$Z_w$	:	Impédance de Warburg
$I_{dc}$	:	Courant continu de charge ou de décharge mesuré ou imposé à la batterie
$i_{ac}(t)$	:	Courant sinusoïdal mesuré ou imposé à la batterie
$v_{ac}(t)$	:	Tension sinusoïdale imposée ou mesurée aux bornes de la batterie
$\phi$	:	Déphasage entre le courant $i_{ac}(t)$ et la tension $v_{ac}(t)$
$n_1$	:	Puissance non entière relative au dénominateur de $Z_w(s)$
$n_2$	:	Puissance non entière relative au numérateur de $Z_w(s)$
$ au_1$	:	Constante de temps relative au dénominateur de $Z_w(s)$
$ au_2$	:	Constante de temps relative au numérateur de $Z_w(s)$
$E_{eq}$	:	Potentiel d'équilibre de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah
$R_{\Omega}$	:	Somme des résistances de connectique $R_c$ et de l'électrolyte $R_e$
$R_{tc}$	:	Résistance de polarisation de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah
$C_{dl}$	:	Capacité de double couche de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah

## Notations relatives aux dérivées non entières

$D^n$	:	Opérateur de dérivation non entière d'ordre n
$\mathcal{L}^{-1}\left( ight)$	:	Transformée de Laplace inverse
$\mathcal{L}\left(  ight)$	:	Transformée de Laplace directe
i(t)	:	Courant à l'entrée de la cellule
I(s)	:	Transformée de Laplace de $i(t)$
v(t)	:	Tension aux bornes du modèle de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah
$v_{tc}(t)$	:	Tension due aux phénomènes de transfert de charge
$v_{diff}(t)$	:	Tension due aux phénomènes de diffusion
V(s)	:	Transformée de Laplace de $v(t)$
$V_{tc}(s)$	:	Transformée de Laplace de $v_{tc}(t)$
$V_{diff}(s)$	:	Transformée de Laplace de $v_{diff}(t)$
v(Kh)	:	Discrétisation de $v(t)$
$v_{tc}(Kh)$	:	Discrétisation de $v_{tc}(t)$
$v_{diff}(Kh)$	:	Discrétisation de $v_{diff}(t)$
$v_{pack}(t)$	:	Tension aux bornes du pack NiMH 42V 13.5Ah
$E_{eqpack}$	:	Potentiel d'équilibre du pack NiMH 42V 13.5Ah

## Notations relatives aux réalisations diffusives

$\Delta$	:	Ensemble des réalisations diffusives
$\mu(\xi)$	:	Représentation diffusive de la fonction de transfert $H(s)$
ξ	:	Variable de la fonction $\mu(\xi)$ homogène à une fréquence
$\psi(\xi,t)$	:	Fonction d'état
*	:	Notation du produit de convolution
#	:	Notation du produit diffusif
$\Lambda_k(\xi)$	:	Fonction d'interpolation
$ ilde{\psi}(\xi,t)$	:	Approximation de $\psi(\xi, t)$ en dimension finie
$\psi_k(\xi_k, t)$	:	Forme discrète de $\psi(\xi, t)$ en $\xi = \xi_k$
$\tilde{y}(t)$	:	Approximation de $y(t)$ en dimension finie
$\lambda_k$	:	Coefficients propres aux réalisations diffusives
$\xi_k$	:	Pôles des réalisations diffusives
$\tilde{v}_{diff}(Kh)$	:	Tension de diffusion approchée par les réalisations diffusives
$\tilde{H}_1(s)$	:	Fonction de transfert approchée de $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$
$\tilde{H}_2(s)$	:	Fonction de transfert approchée de $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$
$\tilde{Z}_w(s)$	:	Impédance de Warburg approchée

## Notations relatives au modèle énergétique

:	Potentiel d'équilibre de l'accumulateur à l'instant $t$
:	Potentiel d'équilibre de l'accumulateur à l'instant $to$
:	Capacité nominale de l'accumulateur (13.5Ah)
:	Valeur de la capacité équivalente en charge du potentiel d'équilibre
:	Etat de charge de l'accumulateur
:	Constantes relatives au modèle en circuits RC
:	Modèle énergétique de l'Impédance de Warburg
:	Impédance du modèle énergétique en régime sinusoïdal
:	Capacité présente dans chaque réseau RC
:	Résistance de la einième cellule RC
:	Puissance dissipée calculée par le modèle RC d'une cellule NiMH
:	Energie dissipée calculée par le modèle RC d'une cellule NiMH
:	Puissance dissipée calculée via le modèle RC du Pack 42V
:	Energie dissipée calculée via le modèle RC du Pack $42V$

## Notations relatives aux validations expérimentales

## TABLE DES MATIÈRES

$\epsilon_{max}$	:	Erreur maximale entre la tension de la cellule et la tension du modèle
$v_{cellule}(t)$	:	Tension enregistrée aux bornes de la cellule NiMH $1.2V$ $13.5Ah$
$v_{batterie}(t)$	:	Tension enregistrée aux bornes du pack NiMH 42V 13.5Ah
$v_{pack}(t)$	:	Tension aux bornes du modèle RC du pack $42V$

## Notations relatives aux Annexes

$I_1^{tc}$	:	Courant à travers l'électrode 1 dû au transfert de charge
$I_1^o$	:	Courant d'échange de l'électrode 1
$\eta_1^{tc}$	:	Surpotentiel dû au transfert de charge à l'électrode 1
$R_1^{tc}$	:	Résistance de polarisation de l'électrode 1
$I_2^{tc}$	:	Courant à travers l'électro de 2 dû au transfert de charge
$I_2^o$	:	Courant d'échange de l'électrode 2
$\eta_2^{tc}$	:	Surpotentiel dû au transfert de charge à l'électrode $2$
$R_2^{tc}$	:	Résistance de polarisation de l'électrode 2
$\delta \bar{E}(t)$	:	Perturbation sinusoïdale
$\delta C_{R,s}(0,t)$	:	Variation de concentration des espèces réductrices en surface
$\delta C_{O,s}(0,t)$	:	Variation de concentration des espèces oxydantes en surface
$\delta i(t)$	:	Variation du courant circulant à travers l'électrode
$\delta E(t)$	:	Variation du potentiel de l'électrode
$\delta i(s)$	:	Transformée de Laplace de $\delta i(t)$
$\delta E(s)$	:	Transformée de Laplace de $\delta E(t)$
$\omega$	:	Vitesse angulaire à l'arbre du moteur électrique
$\dot{\omega}$	:	Accélération angulaire à l'arbre du moteur électrique
$\omega_{roue}$	:	Vitesse angulaire aux roues du véhicule
$\dot{\omega}_{roue}$	:	Accélération angulaire aux roues du véhicule
$p_{meca}$	:	Puissance mécanique transmise par ou aux roues du véhicule
$p_{stockee}$	:	Puissance stockée par l'accumulateur
$p_{electrique}$	:	Puissance électrique de la machine à courant continu
M	:	Masse du véhicule essence étudié
m	:	Masse des parties roulantes
S	:	Surface frontale du véhicule
Cx	:	Coefficient de traînée
$C_{roul}$	:	Coefficient de roulement
ray	:	Rayon des roues
rapp	:	Rapport de boîte enclenché
$C_{roues}$	:	Couple aux roues du véhicule
C	:	Couple à l'arbre du moteur thermique
$C_{em}$	:	Couple électromécanique à l'arbre du moteur électrique

## TABLE DES MATIÈRES

$v_m$	:	Tension aux bornes du moteur électrique
$i_m$	:	Courant circulant à travers le moteur électrique
$R_m$	:	Résistance d'induit de la machine électrique
$L_m$	:	Inductance de la machine électrique
$K_{\phi}$	:	Constante de flux de la machine électrique
$\eta$	:	Rendement du variateur de vitesse

# Introduction

### Contexte de l'étude

L'environnement devient une préoccupation essentielle de notre époque. Nul ne peut ignorer les signes (inondations, tempêtes, canicule,...) d'un réchauffement climatique probable et longtemps dénoncé par les scientifiques comme une conséquence de l'activité humaine. Malheureusement, l'augmentation du trafic urbain va à l'encontre de ce constat.

Différentes possibilités sont envisageables et l'utilisation de véhicules électriques semblait être une solution élégante au problème. De nombreux efforts ont été fournis durant la précédente décade tant de la part des pouvoirs publics que des constructeurs ou équipementiers automobiles; cependant le marché du véhicule électrique reste encore relativement restreint.

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 Li-Ion et Ni-Métal Hydrure d'augmenter considérablement les énergies massiques : nous sommes passés en une vingtaine d'années de 45 Wh/Kg (batteries Ni/Cd) à plus de 120 Wh/Kg (batteries Li-Ion). 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 lithium sera parvenue à maturité, avec limitation des coûts et amélioration de la fiabilité et 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 (évalué par les experts les plus optimistes pas avant une décennie pour une large diffusion), des solutions intermédiaires restent envisageables. 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". Les batteries les plus fréquemment utilisées dans ce type d'application sont des batteries nickel/cadmium ou nickel/métal hydrure ; ces dernières présentent une meilleure capacité, et surtout posent moins de problème vis à vis de l'environnement.

Dans l'optique de réduction des coûts une seule structure peut être envisagée : la structure hybride parallèle. 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 contre partie de cette structure réside dans un système de transmission relativement complexe mais maintenant maîtrisé, 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.

Une proposition de gestion de l'énergie a été faite dans le cadre d'EVS 17 [FORGEZ 00] (congrès mondial sur le véhicule propre) et a mis l'accent sur la nécessité d'un modèle de batterie performant pour pouvoir effectuer une optimisation digne de ce nom. Le modèle de batterie devra simuler de façon pertinente la réponse du système électrochimique aux sollicitations imposées par le fonctionnement d'un véhicule hybride en tenant compte des différents processus cinétiques et thermodynamiques des réactions chimiques considérées pour chaque partie de la batterie.

Par ailleurs, la machine électrique fonctionnant à la fois en moteur et en générateur n'est pas simple à concevoir.

Ces raisons ont pour l'instant limité les études effectuées sur la structure parallèle.

#### Objectif de l'étude

Dans le cadre de la conception de la chaîne de traction hybride, l'optimisation des différents éléments de la chaîne ne peut se faire qu'avec une approche système et non une approche composant.

Le maillon faible de cette optimisation provient du modèle généralement utilisé pour les simulations de flux d'énergie. Les modèles d'accumulateurs utilisés par les électrotechniciens font "sourire" les spécialistes batteries et les conditions d'essais des batteries sont parfois très éloignées des conditions réelles en mode de traction.

L'objectif du projet est donc de proposer une modélisation dynamique d'un accumulateur NiMH afin de pouvoir optimiser, pour un cahier des charges donné, le couplage batterie/chaîne de traction d'un véhicule hybride parallèle.

### Cadre de l'étude

Afin de définir le cadre de cette étude, nous spécifions que l'application pour laquelle est conçu le modèle d'accumulateur, est une chaîne de traction de type "mild hybrid" alimentée par un accumulateur NiMH 42 Volts. Ces choix technologiques sont dictés à la fois par des collaborations en cours et des tendances industrielles et technologiques.

En effet, le LEC collabore avec VALEO Systèmes Electriques sur la conception et la commande d'alterno-démarreurs qui par leurs fonctions sont les prémisses d'une hybridation douce (Mild Hybrid) des véhicules thermiques.

La tension du réseau choisie à 42 Volts correspond à une future norme des réseaux de bord des véhicules de tourisme. Cette tension permet de limiter le coût de l'accumulateur tout en offrant la possibilité de fournir suffisamment de puissance pour l'assistance du moteur thermique à l'aide d'une motorisation électrique.

Enfin le choix du NiMH est lié au fait que cette technologie est la seule technologie mature d'accumulateurs commercialement disponibles dédiés à des applications de traction hybride. C'est d'ailleurs le choix qu'ont fait les marques nippones pour la réalisation de leurs véhicules hybrides déjà commercialisés.

Afin de simplifier l'identification et la modélisation de notre accumulateur, nous avons dans cette étude volontairement limité le nombre de paramètres influents sur le comportement de la batterie, en supposant notamment la température constante.

#### Démarche adoptée

Le premier chapitre présente un état de l'art sur la modélisation dynamique des batteries, notre démarche s'est fondée sur les travaux de Notten qui offrait à l'époque une modélisation d'accumulateur NiCd à l'aide de schémas électriques équivalents. Afin de justifier l'utilisation de chacun des composants du modèle, nous avons dû procéder à un inventaire des phénomènes électrochimiques présents au sein de notre accumulateur, puis nous les avons reliés à des composants ou associations de composants.

La démarche adoptée dans cette étude s'appuie sur une expérimentation abondante pour se rapprocher au plus près des conditions réelles de fonctionnement d'une chaîne de traction hybride électrique. 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 décrits au second chapitre, 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.

La représentation de tous les phénomènes à partir d'un nombre fini de schémas électriques équivalents a trouvé ses limites dans la modélisation du phénomène de diffusion. Nous avons donc utilisé pour cela des opérateurs fractionnaires permettant de traduire la récursivité du phénomène de diffusion. Cet outil ainsi que son adaptation en vue d'une implantation temps réel a été développé au troisième chapitre. Un second modèle permettant de rendre compte des transferts énergétiques est également présenté au cours de ce chapitre. Le quatrième chapitre est consacré à la validation expérimentale des modèles présentés.

Le cinquième chapitre, plus applicatif, permet d'apprécier l'utilité de la modélisation dynamique de l'accumulateur lors du couplage à une loi de commande de la chaîne de traction.

TABLE DES MATIÈRES

20

# Chapitre 1

# Objectifs et orientation de l'étude

### 1.1 Objectifs et cadre de l'étude

#### 1.1.1 Origine de l'étude

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.

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 règlementations en cours [TANIGUSHI 01]. Celles -ci varient selon les pays concernés. En Europe, par exemple les taux d'émission de Co2 sont fixés par l'A.C.E.A (Association des Constructeurs Européens d'Automobile), cf TAB 1.1. Aux Etats-Unis, l'approche est différente, chaque état fixe ses propres règles, ainsi la Californie a voté le programme "Zero Emission Vehicle" afin d'inciter les ventes de véhicules propres. Pour atteindre ces objectifs, différentes stratégies sont mises en oeuvre.

Nous pouvons optimiser le carburant, filtrer les émissions en sortie du véhicule, ou encore améliorer le rendement des moteurs thermiques. Ces techniques sont efficaces mais reposent sur le concept d'un véhicule traditionnel, uniquement mû par un moteur thermique dont le rendement ne dépasse pas

Taux de Co2	$186 \mathrm{g}/100 \mathrm{Km}$	$140 \mathrm{g}/100 \mathrm{Km}$	$120 \mathrm{g}/100 \mathrm{Km}$
Année	1995	2008	2012

TAB. 1.1 – Normes Européennes sur les Taux de Co2 admissibles.

35 %. En remplaçant le moteur thermique par un moteur électrique, nous augmentons considérablement le rendement. Malheureusement, l'autonomie et le temps de charge trop contreignant des batteries ont freiné la diffusion des véhicules électriques sur le marché automobile. A l'heure actuelle, seules quelques villes pilotes telles que La Rochelle ou Stockolm font utilisation de ces véhicules.

En attendant que des technologies comme la pile à combustible lèvent les contraintes propres à ces véhicules, une solution intermédiaire est envisageable : Le véhicule hybride [MILLER 93]. Un véhicule hybride possède deux motorisations : un groupe thermique classique et un groupe électrique. En fonction du type de conduite (démarrage, accélération) le groupe électrique sera utilisé seul ou en assistance du groupe thermique. L'interêt de ce type de véhicule est de parvenir à des gains en consommation significatifs. De l'ordre de 10% à 15% sur véhicule diesel de moyenne cylindrée [PLASSE 01], 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 99], [BERETTA 98]. La figure 1.1 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 le dimensionnement en puissance doit être le même que celui du bloc thermique.

Dans une configuration hybride parallèle, la batterie est autonome vis à vis du moteur thermique, l'énergie perdue en phase active est ensuite récupérée lors des phases de freinage du véhicule. Grâce au mécanisme d'embrayage placé entre le bloc thermique et la machine électrique, différentes stratégies d'asisstance peuvent être envisagées, sans conduire pour autant à un surdimensionnement de la machine électrique utilisée. Pour des raisons de coût et de performances, la configuration parallèle sera vraissemblablement celle retenue pour une production industrielle. Conscient de cette évolution tech-



FIG. 1.1 – Architecture des véhicules hybrides série et parallèle.

nologique, la région Picardie a financé dans le cadre du pôle DIVA une étude de trois ans sur ce type de véhicule.

#### 1.1.2 Optimisation du couplage batterie-convertisseur de puissance

Les performances d'un véhicule hybride parallèle sont directement liées à celles de l'accumulateur. Il est donc essentiel de garantir une gestion optimale des transferts d'énergie entre ce dernier et le bloc électrique embarqué à bord du véhicule hybride.

Notre étude propose d'optimiser le couplage entre l'accumulateur et la machine électrique dans le cadre d'une architecture hybride parallèle. Les éléments considérés sont : une batterie NiMH 42V 13.5Ah, un convertisseur de puissance, et une machine électrique d'une puissance de 7kW. Les éléments choisis dans notre étude sont parfaitement adaptés à un véhicule de type "mild hybrid". Littéralement hybride doux, dont la particularité est une motorisation électrique réduite ne permettant que des fonctions de démarrage répétées ("Stop and Go"), de freinage récupératif et d'assistance au moteur thermique dans les premiers kilomètres heures. L'optimisation des transferts d'énergie entre les différents éléments de la chaîne de traction nécessite une modélisation fine de ces derniers. Or si les modèles de machines électriques et de convertisseurs de puissance sont bien connus, il est plus difficile de trouver

un modèle d'accumulateur à la fois précis et simple à mettre en oeuvre.

Notre objectif sera donc de proposer et justifier dans un premier temps un modèle capable de donner pour un courant quelconque l'évolution de la tension et des pertes associées, puis l'intégrer au sein d'une loi de commande optimale.

#### 1.1.3 De la nécessité de disposer d'un modèle d'accumulateur simple et précis

La gestion des transferts d'énergie à bord de véhicules électriques ou hybrides est assurée par des systèmes appelés : " Battery Management Systems ". Ces systèmes envoient en permanence à un calculateur embarqué un ensemble d'informations sur l'accumulateur (température, état de charge, tension, énergie stockée etc...) [MEISSNER 01], [JUNG 02], [SCHOUTEN 03], dans certains cas une égalisation de charge des éléments est même possible.

En fonction de ces informations le calculateur assure une utilisation optimale de la batterie. Tous ces systèmes "temps réel" ont besoin pour fonctionner d'un modèle de batterie à la fois peu gourmand en temps de calcul, et riche en informations.

Nous nous attacherons à développer un tel modèle en vue d'une implantation sur calculateur embarqué.

## 1.2 Etat de l'art des modèles de batterie existants

Au terme d'une bibliographie approfondie, nous avons principalement recensé deux approches lors de la modélisation d'accumulateurs électrochimiques.

- La première repose sur une description mathématique des phénomènes électrochimiques.
- La deuxième repose sur l'utilisation d'un circuit électrique équivalent.

Nous décrivons successivement les deux méthodes dans les paragraphes suivants.

#### 1.2.1 Modèles Mathématiques

Les modèles mathématiques décrivent sous forme d'équations différentielles les différents phénomènes électrochimiques présents au coeur de l'accumulateur [VIITANEN 93], [GU 99].

Grâce à cette approche nous analysons le système d'un point de vue local. La résolution des équations différentielles nous permet en effet de déterminer

#### 1.3. ORIENTATION DE L'ÉTUDE

pour un courant donné l'évolution des concentrations des différentes espèces électroactives en fonction du temps et de l'espace. Ces grandeurs étant couplées à la tension aux bornes de la cellule électrochimique par l'équation de Nernst [BARD 00], nous pouvons relier sans grande difficulté les variables locales du système aux variables globales. Ainsi la modélisation mathématique permet d'analyser très finement les phénomènes locaux.

Cependant elle nécessite la connaissance des paramètres expérimentaux du système à analyser. L'accès à ces données n'est pas toujours des plus aisé, de fait l'approche mathématique s'adresse plus à des spécialistes du domaine électrochimique qu'à des membres de la communauté "Génie Electrique".

#### 1.2.2 Modèles Electriques classiques

Le modèle électrique classiquement utilisé en génie électrique pour représenter un accumulateur est une force électromotrice E mise en série avec une résistance R représentant la résistance interne de l'accumulateur. Un modèle de ce type est générique, de fait nous pouvons appliquer cette structure à tout type d'accumulateur sans se préoccuper de la technologie de réalisation du système. Les paramètres E et R sont obtenus à partir des spécifications techniques du constructeur. Une telle représentation permet de calculer très simplement l'évolution de la tension ou des pertes Joule de la cellule pour un courant donné. Cependant elle ne tient pas compte de la contribution en tension des phénomènes de transfert de charge ou de diffusion. D'autre part elle n'adapte pas la valeur des paramètres E, R aux conditions d'utilisation de l'accumulateur (état de charge).

Si ce mode de représentation est séduisant par sa simplicité, son niveau de précision n'est pas suffisant pour notre étude et totalement inadapté à la caractérisation dynamique de la cellule. Dans la mesure ou le générateur électrochimique sera au cours de son utilisation sollicité par des courants impulsionnels de charge ou de décharge, un nécessaire travail de modélisation des régimes dynamiques doit être effectué.

### 1.3 Orientation de l'étude

#### 1.3.1 Accumulateur utilisé pour l'étude

Nous considérons dans notre étude une batterie NiMH 42V 13.5Ah constituée de 32 cellules élémentaires 1.2V 13.5Ah commercialement disponibles. Notre choix de la technologie NiMH s'appuie sur différentes études constructeurs ainsi que sur les courbes caractéristiques Puissance-Energie de la figure



1.2. Ces graphes appelés "Ragone plots" permettent de comparer les performances des différentes technologies de batterie existantes.

FIG. 1.2 – Courbe Energie Puissance des différentes technologies de batteries.

Comme nous pouvons le constater, les performances des batteries NiMH se situent entre celles du NiCd trop polluantes du point de vu environnemental et celles au Li-Ion encore plus chères et encore peu fiables en forte puissance pour des applications industrielles de traction.

De fait elles constituent le système énergétique embarqué idéal pour un véhicule de type hybride parallèle. Le constructeur automobile japonais Toyota a d'ailleurs retenu cette technolologie pour ses différentes générations de véhicules hybrides Prius.

#### 1.3.2 Type de modèle retenu pour l'étude

Parmi les méthodes de modélisation mentionnées précédemment nous avons opté pour celle du circuit électrique équivalent à constantes localisées. Deux raisons ont motivé ce choix. D'une part ce type d'approche est couramment utilisée au sein de la communauté "Génie électrique" notamment pour la modélisation des machines électriques ou des transformateurs. D'autre part une telle structure est simple à mettre en oeuvre et générique. Le seul point délicat de cette méthode réside dans le compromis à trouver entre la simplicité du circuit électrique retenu, et sa précision.

#### 1.3. ORIENTATION DE L'ÉTUDE

Ainsi, nous éviterons les structures trop complexes type réseaux électriques [MOYA 95a], [MOYA 95b], [MOYA 96], [MOYA 00], [HORNO 93] afin de faciliter la procédure d'identification des paramètres. Nous proscrirons également les modèles en E, R trop imprécis pour notre étude et ne permettent pas une prise en compte du régime dynamique. On pourra également citer les approches de type 'boîte noire' qui déterminent un schéma électrique équivalent à partir d'une analyse fréquentielle tension courant [DOLLINGER 03]. Cette approche bien que pouvant conduire à un schéma électrique simple perd la signification physique de chacun des éléments. Cette approche n'est pas retenue dans un premier temps.

De nombreux modèles électriques présentant un juste compromis simplicitéprécision ont été proposés pour les accumulateurs au Plomb [BARSALI 02], [CERAOLO 00], [POSSENTI 02] mais plus rarement pour les accumulateurs NiMH. Malheureusement les méthodes d'identification relatives à ces modèles ne permettent pas de dissocier les phénomènes électrochimiques mis en jeu, or nous souhaitons associer à chaque type de phénomène un circuit électrique équivalent. La démarche employée pour mettre au point un modèle respectant l'ensemble des critères précédents est la suivante :

- 1. Nous recensons dans un premier temps l'ensemble des phénomènes présents au coeur d'un accumulateur NiMH en charge et en décharge.
- 2. A chacun de ces phénomènes nous attribuons et justifions un ou plusieurs circuits électriques équivalents.
- 3. Nous identifions par différentes méthodes proches de celles utilisées en génie électrique les paramètres du schéma électrique établi précédemment.
- 4. La pertinence de la structure est validée expérimentalement par différents moyens expérimentaux.

# Chapitre 2

# Dispositifs Expérimentaux

La pluridisciplinarité du sujet, les besoins en identification et en validations expérimentales ont nécessité l'utilisation d'appareillages complémentaires. Le partenariat du Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne avec le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides dans le cadre du pôle de recherche régional DIVA nous a permis de bénéficier de moyens matériels considérables. Ces derniers sont décrits dans les paragraphes suivants.

### 2.1 Banc d'impédancemétrie Solartron

Afin d'identifier les paramètres du modèle électrique équivalent d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah, le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides a effectué à l'aide d'un banc d'impédancemétrie Solartron une analyse par Impédancemétrie de la cellule à différents états de charge.

Le principe de cette analyse est le suivant, l'appareil envoie un signal de tension sinusoïdal de faible amplitude (moins de 10mV) de fréquence variable aux bornes de la cellule à un état de charge donné. Le rapport d'amplitude et le déphasage entre la tension émise et le courant sinusoïdal mesuré est calculé pour l'ensemble des fréquences considérées. De telles mesures nécessitent une très bonne précision de l'appareil utilisé. Grâce aux mesures obtenues nous pouvons étudier séparément les différentes réactions électrochimiques ayant lieu au sein de l'accumulateur et ensuite identifier les paramètres de notre système.

## 2.2 Banc Digatron

Afin de vérifier la validité du modèle établi en petits signaux, nous imposons à différents états de charge de la cellule des profils de courant de forte amplitude. Les réponses en tension du modèle et de la cellule sont ensuite comparées.

L'appareil utilisé pour réaliser ces validations est un banc de cyclage Digatron MBT 300 capable de délivrer un courant de 300A maximum sous une tension de 10V. Ce banc a été financé par la région Picardie dans le cadre du pôle DIVA cf figure 2.1.



FIG. 2.1 – Banc de cyclage et d'analyse Digatron MBT 300.

#### 2.3 Banc de cyclage LEC

Les moyens mis à notre disposition par le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, nous ont permis d'identifier et de valider le modèle d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah. Les travaux concernant le pack 42V 13.5Ah cf figure 2.2 constitué de 32 cellules mises en série ont été réalisés au Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne.



FIG. 2.2 – Pack de batteries NiMH 42V 13.5Ah.

Grâce à un banc de cyclage constitué d'une carte de contrôle et d'acquisition Dspace 1103, un générateur basses fréquences et un amplificateur réversible en courant -4A + 4A et en tension -100V + 100V nous avons pu valider le modèle dynamique et énergétique du pack, cf figure 2.3.

#### 2.4 Chaîne de traction

Afin de valider expérimentalement la loi de commande optimale développée à partir du modèle d'accumulateur 42V 13.5Ah, nous utilisons la chaîne de traction de la figure 2.5. Ce dispositif nous permet d'une part de tester notre loi de commande et d'autre part d'étudier le comportement de l'accumulateur pour différents profils de conduite.

Le banc reconstitue la partie motorisation électrique d'un véhicule mildhybrid, le schéma synoptique de ce dernier est présenté en figure 2.4. Il est constitué d'un banc de charge, d'un accumulateur NiMH 42V 13.5Ah placé



FIG. 2.3 – Banc de cyclage du LEC contrôlé par carte de contrôle et d'acquisition Dspace 1103.

dans une enceinte thermique, d'une machine électrique à aimants permanents d'une puissance de 7kW et d'un convertisseur de puissance (hacheur quatre quadrants) permettant de transférer la puissance du moteur à l'accumulateur pendant les phases de freinage récupératif, et de l'accumulateur au moteur pendant les phases d'accélération. Le couple résistant et la vitesse de rotation de la machine électrique sont contrôlés par une carte de contrôle et d'acquisition Dspace 1102.



FIG. 2.4 – Schéma synoptique du système de contrôle de la chaîne de traction.



FIG. 2.5 – Chaîne de traction simulant les conditions de fonctionnement de la partie électrique d'un véhicule mild-hybrid.

# Chapitre 3

# Modélisations d'un accumulateur NiMH

Le but de ce chapitre n'est pas d'étudier dans le détail les phénomènes électrochimiques intervenant au cours d'une réaction de charge ou de décharge de l'accumulateur mais de les recenser clairement afin de justifier le schéma électrique équivalent proposé. L'approche retenue pour décomposer les phénomènes électrochimiques est celle utilisée classiquement en génie électrique. Nous recensons dans un premier temps les phénomènes statiques, puis dans un deuxième temps les phénomènes dynamiques. Le fonctionnement global du système sera ensuite modélisé en appliquant le théorème de superposition, c'est à dire en sommant les deux types de contribution. Il est également à noter que nous ne tenons pas compte des phénomènes apparaissant en surcharge ou en surdécharge de l'accumulateur. En effet dans l'application envisagée la batterie ne fonctionnera pas dans ces zones limites.

### 3.1 Phénomènes électrochimiques à modéliser

Lors de la charge ou de la décharge d'un accumulateur deux grands types de phénomènes électrochimiques agissent de concert au niveau de chacune des électrodes : les phénomènes statiques et les phénomènes dynamiques. Ces derniers font l'objet d'une étude détaillée dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.1 Les phénomènes statiques

Nous retrouvons sous ce terme l'ensemble des potentiels chimiques ou électrochimiques d'une espèce donnée. Afin d'être rigoureux sur ces notions, nous rappelons les définitions suivantes.

#### **Potentiel chimique**

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

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \tag{3.1}$$

avec :

 $\mu^o_i$  le potentiel chimique propre du constituant i dans l'état standard et  $a_i$  l'activité de l'espèce i.

R la constante de Boltzmann.

T la température.

#### Potentiel électrochimique

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 00]. Celui-ci est défini par :

$$\bar{\mu_i} = \mu_i + z_i F \phi \tag{3.2}$$

avec :

 $\bar{\mu_i}$  le potentiel éléctrochimique de l'espèce chargée *i*.

 $z_i$  le nombre de charge de l'espèce i.

F la constante de Faraday.

 $\phi$  le potentiel électrostatique.

 $\mu_i$  le potentiel chimique défini dans (3.1).

#### Potentiel électrique d'électrode

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction de type 3.3 son potentiel est défini par l'équation 3.4 .

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons R$$
 (3.3)

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_R} \tag{3.4}$$

avec :

 $E^o$  le potentiel standard de l'électrode.  $a_{Ox}$  l'activité de l'espèce oxydante.  $a_R$  l'activité de l'espèce réductrice.
### **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'oxydoréduction considérée. Dans le cas de la réaction 3.3 cette équation est donnée par 3.5.

$$\Delta G = -nFE \tag{3.5}$$

La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est également fonction des potentiels chimiques et électrochimiques des espèces présentes dans la réaction considérée. L'expression correspondante est donnée par 3.6.

$$\Delta G = \Sigma \nu_i \mu_i \tag{3.6}$$

 $\nu i$  représente les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits. Par convention les coefficients des produits sont positifs et ceux des réactifs sont négatifs.  $\mu_i$  représente le potentiel chimique de l'espèce *i*.

Compte tenu des relations 3.5 et 3.6, 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.

### **Résistance interne**

La résistance interne  $R_{\Omega}$  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 de l'électrolyte  $R_e$  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'un électrolyte.

$$K = F \sum_{i} |z_i| u_i C_i \tag{3.7}$$

A partir de la conductivité nous introduisons la résistance de l'électrolyte  $R_e$ .

$$R_e = \frac{l}{KA} \tag{3.8}$$

avec:

 $C_i$  la concentration de l'espèce considérée i.  $u_i$  la mobilité d'une espèce ionique i. A la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte. l le segment de solution considéré.  $z_i$  la charge de l'espèce i.

Au final la résistance interne de l'accumulateur  $R_{\Omega}$  est telle que :

$$R_{\Omega} = R_c + R_e$$

### 3.1.2 Les phénomènes dynamiques

### Le transfert de charge

Dans le cas très général de la réaction d'oxydoréduction 3.9, 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 3.10 [LANDOLT 93].

$$Ox + ne^{-} \rightleftharpoons_{\nu_a}^{\nu_c} Red \tag{3.9}$$

$$I = \underbrace{I^o \frac{C_{R,s}}{\bar{C}_R} \exp \frac{\alpha_a n F(E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Ox}} \underbrace{-I^o \frac{C_{Ox,s}}{\bar{C}_{Ox}} \exp \frac{-(1 - \alpha_a) n F(E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Red}}$$
(3.10)

L'équation 3.10 traduit l'interaction existante entre les réactions d'oxydation et de réduction de la réaction réversible 3.9. 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 :

 $C_{R,s}$  la concentration des réducteurs à la surface de l'électrode.  $\overline{C}_R$  la concentration des réducteurs au coeur de la solution.  $C_{Ox,s}$  la concentration des oxydants à la surface de l'électrode considérée.  $\overline{C}_{Ox}$  la concentration des oxydants au coeur de la solution.

Lorsque la réaction 3.9 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 :

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

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

 $\operatorname{et}$ 

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

En reportant ces relations dans l'équation 3.10, en posant  $f = \frac{F}{RT}$  et  $\eta_{tc} =$  $E - E_{eq}$  nous obtenons l'équation de Butler-Volmer régissant le transfert de charge.

$$I = I^{o} \left[ \exp^{\alpha_{a} n f \eta_{tc}} - \exp^{-(1 - \alpha_{a}) n f \eta_{tc}} \right]$$
(3.11)

Le courant d'échange  $I^o$  de la réaction 3.9 est donné par :

$$I^{o} = nFAk^{o}\bar{C}^{\alpha_{a}}_{Ox}\bar{C}^{(1-\alpha_{a})}_{R} = nFAk^{o}\bar{C}^{(1-\alpha_{c})}_{Ox}\bar{C}^{\alpha_{c}}_{R}$$
(3.12)

avec :

 $\alpha_a$  le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction anodique.  $\alpha_c$  le coefficient de transfert de charge relatif à la réaction cathodique.  $\eta_{tc}$  le surpotentiel de l'électro de dû au transfert de charge.

A la surface de l'électrode où se déroule la réaction d'oxydoréduction 3.9. F la constante de Faraday.

 $k^{o}$  le taux standard de la réaction 3.9.

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

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation des charges. Cette séparation dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés électrochimiques du solide, l'adsorption des molécules d'eau ou des cations hydratés. On appelle double couche électrique, ou simplement double couche la zone d'interface correspondant à cette séparation de charge. La neutralité électrique de cette zone exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface  $q_m$  soit égale à celle de l'électrolyte adjacent  $q_s$ . Nous avons donc :

$$q_m + q_s = 0$$

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. Ce modèle suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance  $L_H$  cf figure 3.1. Pour ce modèle particulier, la



FIG. 3.1 – Modèle de Helmholtz de la double couche.

valeur de la capacité est donnée par l'expression 3.13.

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\epsilon\epsilon_o}{L_H} \tag{3.13}$$

avec :

 $\epsilon$  la constante diélectrique de l'eau adsorbée.

 $\epsilon_o$  la permittivité du vide.

 ${\cal L}_{\cal H}$  la distance séparant les charges positives des charges négatives.

 $q = q_m$  la densité de charge.

 $\Delta \Phi$  la différence de potentiel entre le métal 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 [LANDOLT 93]. Cependant, quel que soit le modèle utilisé, la double couche est assimilée à un condensateur. La difficulté de cette représentation réside uniquement dans l'identification de la capacité équivalente.

### 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 de concentration d'une espèce i se traduit par un flux dont l'expression est donnée par la 1ère loi de Fick 3.14:

$$J_d^i(x,t) = -D^i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$$
(3.14)

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

– Le transport par migration

Le déplacement d'une espèce chargée n'est pas uniquement due 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 3.15.

$$J_M^i(x,t) = -\frac{z_i F}{RT} D^i C_i(x,t) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$
(3.15)

avec :

 $z_i$  la charge de l'espèce i.

 $\phi(x)$  le potentiel électrostatique au point x.

### – 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 3.16 :

$$J_{c}^{i}(x,t) = C_{i}(x,t)v(x)$$
(3.16)

avec v(x) 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 3.17 :

$$J^{i}(x,t) = J^{i}_{d}(x,t) + J^{i}_{M}(x,t) + J^{i}_{c}(x,t)$$
(3.17)

$$J^{i}(x,t) = -D^{i}\frac{\partial C_{i}(x,t)}{\partial x} - \frac{z_{i}F}{RT}D^{i}C_{i}(x,t)\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} + C_{i}(x,t)v(x)$$
(3.18)

### Incidence des phénomènes dynamiques sur la tension de l'électrode

L'ensemble des mécanismes réactionnels dynamiques se produisant à une électrode en milieu liquide sont représentés en figure 3.2. L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode où il est réduit en acceptant un ou plusieurs électrons. Cette réaction de transfert de charge provoque au niveau du potentiel de l'électrode une surtension de transfert de charge  $\eta_{tc}$ . Des phénomènes de transfert de masse ont également lieu avant puis après les réactions de transfert de charge. Ils influencent la concentration des produits et des réactifs à l'interface métal/électrolyte, ce qui provoque au niveau du potentiel de l'électrode une deuxième surtension appelée "surtension de concentration"  $\eta_{diff}$ .



FIG. 3.2 – Ensemble des mécanismes réactionnels ayant lieu au sein d'une cellule électrochimique.

### 3.2 Première structure

Nous avons au cours du paragraphe précédent, recensé les principaux phénomènes électrochimiques présents au coeur d'un accumulateur quelconque. En raisonnant sur la variation d'enthalpie libre des réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes de Nickel et de Métal, nous allons mettre en évidence la contribution de ces phénomènes au potentiel de la cellule, puis justifier une première structure à constantes localisées pour l'accumulateur NiMH 1.2V 13.5Ah. Cette première structure a été établie en posant les hypothèses suivantes :

1. Nous considérons un domaine de fonctionnement nominal pour l'accumulateur, de fait les réactions secondaires de surcharge ou de surdécharge ne sont pas prises en compte. Le lecteur interessé par ces équations se reportera à l'annexe B.3.

2. Les paramètres de la structure électrique équivalente ne dépendent pas de la température, ils ne sont fonction que de l'état de charge de l'accumulateur.

3. L'accumulateur NiMH est considéré comme linéaire, c'est à dire que les paramètres du circuit électrique équivalent sont indépendants du signe et de l'amplitude du courant traversant la cellule.

4. Les phénomènes de migration et de convection sont négligés. Nous considérons que les phénomènes de transfert de masse sont uniquement dus à la diffusion.

### 3.2.1 Justification de la structure

### Calcul de la variation d'enthalpie libre à l'électrode de Nickel

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

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$
 (3.19)

En appliquant la définition 3.6, nous calculons la variation d'enthalpie libre de la réaction 3.19. Cette expression est donnée par l'équation 3.20.

$$\Delta G_{Ni} = \mu_{Ni(OH)_2} + \bar{\mu}_{OH^-} - \mu_{H_2O} - \mu_{NiOOH} - \bar{\mu}_{e^-} \tag{3.20}$$

Nous développons l'expression 3.20 en utilisant les définitions des potentiels chimiques 3.1, électrochimiques 3.2, et celle de la variation d'enthalpie libre standard donnée par 3.21. Ainsi nous obtenons l'expression 3.22.

### 44 CHAPITRE 3. MODÉLISATIONS D'UN ACCUMULATEUR NIMH

$$\Delta G_{Ni}^{o} = \mu_{H_2O}^{o} + \mu_{NiOOH}^{o} + \mu_{e^-}^{o} - \mu_{Ni(OH)_2}^{o} - \mu_{OH^-}^{o}$$
(3.21)

$$\Delta G_{Ni} = -\left[\Delta G_{Ni}^{o} + RT \ln\left(\frac{\frac{a_{NiOOH}^{s}}{a_{NiOOH}^{ref}}\frac{a_{H_2O}^{s}}{a_{H_2O}^{ref}}}{\frac{a_{NiOH_2}^{s}}{a_{NiOH_2}^{ref}}\frac{a_{OH^-}^{s}}{a_{OH^-}^{ref}}}\right] + z_{Ni}F(\phi_{Ni}^{s} - \phi^l) \quad (3.22)$$

En prenant les activités de référence  $a_i^{ref}$  égales à 1, et en introduisant les activités au coeur de l'électolyte  $\bar{a}_i$  des différentes espèces *i* en solution, nous pouvons simplifier l'expression (3.22), il vient alors :

$$\Delta G_{Ni} = -\left[\Delta G_{Ni}^{o} + RT \ln\left(\frac{\frac{a_{NiOOH}^{s}}{\bar{a}_{NiOOH}} \frac{a_{H_2O}^{s}}{\bar{a}_{H_2O}}}{\frac{a_{NiOH_2}^{s}}{\bar{a}_{Ni(OH_2)2}} \frac{a_{OH^-}^{o}}{\bar{a}_{OH^-}}}\right) + RT \ln\left(\frac{\bar{a}_{NiOOH}}{\bar{a}_{Ni(OH_2)2}} \frac{\bar{a}_{H_2O}}{\bar{a}_{OH^-}}\right)\right] + z_{Ni}F(\phi_{Ni}^{s} - \phi^l)$$
(3.23)

Nous voulons faire apparaître à partir de 3.22 les contributions en tension des phénomènes dynamiques et statiques agissant au niveau de l'électrode de Nickel. Nous devons donc passer du domaine chimique au domaine électrique. La correspondance entre les deux domaines a été mise en évidence par [NOTTEN 00] et est assurée par un coefficient multiplicateur en  $\frac{1}{z_{Ni}F}$ . En multipliant (3.23) par  $\frac{1}{z_{Ni}F}$  nous faisons apparaître le surpotentiel  $\eta_{Ni}$  tel que :

$$\eta_{Ni} = E_{Ni} - E_{Nieq} \tag{3.24}$$

$$\underbrace{\frac{\Delta G_{Ni}}{z_{Ni}F}}_{\eta_{Ni}^{tc}} + \underbrace{\frac{RT}{z_{Ni}F} \ln(\frac{\frac{a_{NiOOH}^s}{\bar{a}_{NiOH}} \frac{a_{H_2O}^s}{\bar{a}_{H_2O}}}{\frac{a_{NiOH}^s}{\bar{a}_{NiOH_2}} \frac{a_{OH^-}^s}{\bar{a}_{OH^-}}})}_{\eta_{Ni}^{diff}} = \underbrace{-\left(\frac{\Delta G_{Ni}^o}{z_{Ni}F} + \frac{RT}{z_{Ni}F} \ln(\frac{\bar{a}_{NiOOH}}{\bar{a}_{NiOH_2}} \frac{\bar{a}_{H_2O}}{\bar{a}_{OH^-}})\right)}_{-E_{Nieq}} + \underbrace{\phi_{Ni}^s - \phi^l}_{E_{Ni}}}_{(3.25)}$$

avec:

$$E_{Ni} = \phi_{Ni}^s - \phi^l$$
$$E_{Nieq} = E_{Ni}^o + \frac{RT}{z_{Ni}F} \ln(\frac{\bar{a}_{NiOOH}}{\bar{a}_{Ni(OH)_2}} \frac{\bar{a}_{H_2O}}{\bar{a}_{OH^-}})$$

### 3.2. PREMIÈRE STRUCTURE

 $E_{Ni}^{o}$  le potentiel standard de l'électrode de Nickel

$$\eta_{Ni}^{tc} = \frac{\Delta G_{Ni}}{z_{Ni}F}$$
$$\eta_{Ni}^{diff} = \frac{RT}{z_{Ni}F} \ln(\frac{\frac{a_{NiOOH}^s}{\bar{a}_{NiOOH}} \frac{a_{H_2O}^s}{\bar{a}_{H_2O}}}{\frac{a_{Ni(OH)_2}^s}{\bar{a}_{Ni(OH)_2}} \frac{a_{OH^-}^s}{\bar{a}_{OH^-}}})$$

Le surpotentiel  $\eta_{Ni}$  se décompose en deux termes qui sont : le surpotentiel de transfert de charge  $\eta_{Ni}^{tc}$  défini par l'équation de Butler-Volmer cf (3.11) et le surpotentiel de concentration  $\eta_{Ni}^{diff}$  appelé aussi surpotentiel de diffusion. L'équation 3.25 peut se réécrire plus simplement :

$$\eta_{Ni} = \eta_{Ni}^{tc} + \eta_{Ni}^{diff} = E_{Ni} - E_{Nieq}$$
(3.26)

soit

$$E_{Ni} = \eta_{Ni}^{tc} + \eta_{Ni}^{diff} + E_{Nieq}$$
(3.27)

L'équation 3.27 est explicite, le potentiel à l'électrode de Nickel résulte de trois termes distincts :

- Le potentiel d'équilibre de l'électrode de Nickel  $E_{Nieg}$  qui est une valeur tabulée fonction de l'état de charge.
- Le surpotentiel dû à la réaction de transfert de charge  $\eta_{Ni}^{tc}$ . Le surpotentiel  $\eta_{Ni}^{diff}$  dû aux variations de concentration des différentes espèces mises en jeu dans la réaction 3.19.

A chacun de ces éléments correspond un équivalent électrique donné que nous présentons dans les paragraphes suivants.

### Equivalent électrique du potentiel d'équilibre de l'électrode de Nickel

Le potentiel d'équilibre de l'électrode de Nickel est représenté par une source de tension cf figure 3.3.

### Equivalent électrique du transfert de charge à l'électrode de Nickel

Le surpotentiel de transfert de charge à l'électrode de Nickel  $\eta_{Ni}^{tc}$  est donné par l'équation de Butler-Volmer 3.11. Dans le cas de l'électrode de Nickel ce surpotentiel est lié au courant la traversant par l'équation 3.28.



FIG. 3.3 – Représentation du potentiel d'équilibre de l'électrode de Nickel.

$$I_{Ni} = I_{Ni}^{o} \left( \exp \frac{\alpha_{a_{Ni}} n_{Ni} F \eta_{Ni}^{tc}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha_{a_{Ni}}) n_{Ni} F \eta_{Ni}^{tc}}{RT} \right)$$
(3.28)

Avec le courant d'échange  $I^o_{Ni}$  donné par :

$$I_{Ni}^{o} = n_{Ni} F A_{Ni} k_{Ni}^{o} \bar{a}_{NiOOH}^{\alpha_{a_{Ni}}} \bar{a}_{H_{2}O}^{\alpha_{a_{Ni}}} \bar{a}_{Ni(OH)_{2}}^{(1-\alpha_{a_{Ni}})} \bar{a}_{OH^{-}}^{(1-\alpha_{a_{Ni}})}$$
(3.29)

Etant donné la présence d'exponentielles dans cette expression, nous modéliserons cette source de tension par deux diodes montées en anti-parallèle, cf figure 3.4.



FIG. 3.4 – Représentation du transfert de charge à l'électrode de Nickel par deux diodes montées en anti-parallèle.

### Equivalent électrique de la diffusion à l'électrode de Nickel

Lorsque l'électrode s'écarte de son potentiel d'équilibre, la diffusion devient prépondérante par rapport au transfert de charge jusqu'à contrôler entièrement la réaction d'oxydo-réduction. Un surpotentiel de diffusion se crée. Ce dernier peut être déterminé par différentes méthodes :

### 3.2. PREMIÈRE STRUCTURE

- 1ère Méthode : Résolution mathématique.
- La résolution des équations de Fick, pour chaque espèce permet de déterminer le surpotentiel de diffusion  $\eta_{Ni}^{diff}$  connaissant le courant traversant la cellule. La résolution de ces équations nécessite la connaissance de nombreux paramètres expérimentaux [VIITANEN 93] de type pression, température, géométrie de la cellule. De fait cette méthode est inadaptée à des non spécialistes du domaine.
- 2ème méthode : Modélisation de la diffusion par un réseau infini de cellules RC en Gamma. Cette technique consiste à assimiler les équations de diffusion et les conditions aux limites propres à chaque espèce à un réseau électrique équivalent. La réponse du réseau à une stimulation en courant est ensuite calculée par un logiciel de type PSPICE, [HORNO 93],[MOYA 95a],[MOYA 95b],[MOYA 96], [MOYA 00]. Ici encore la connaissance des paramètres expérimentaux du système est nécessaire.
- 3ème méthode : Modélisation de la diffusion par une cellule unique RC. Notre approche consiste à n'utiliser qu'une seule cellule RC dont les paramètres R et C sont considérés variables. Les constantes localisées  $R_{Ni}^{diff}$  et  $C_{Ni}^{diff}$  représenteront les phénomènes de diffusion à l'électrode de Nickel (cf figure 3.5).



FIG. 3.5 – Représentation de la diffusion à l'électrode de Nickel par une unique cellule RC.

Pour être complet, le modèle doit également tenir compte de la capacité de double couche  $C_{Ni}^{dl}$ , et des résistances de connectique et de l'électrolyte. Nous obtenons finalement la représentation électrique suivante de l'électrode de Nickel cf (figure 3.6) :



FIG. 3.6 – Représentation électrique équivalente de l'électrode de Nickel.

### Calcul de la variation d'enthalpie libre à l'électrode de Métal

La méthode de calcul est la même que précédemment, nous calculons la variation d'enthalpie libre de l'électrode de Métal, et faisons apparaître la contribution des phénomènes statiques et dynamiques au potentiel de l'électrode. La réaction d'oxydo-réduction ainsi que les calculs justifiant la structure équivalente de l'électrode négative de métal se trouvent en annexe C.

## 3.2.2 Problèmes d'identification liés à la complexité de la structure

Le schéma électrique équivalent de l'accumulateur NiMH 1.2V 13.5Ah est obtenu par mise en série des électrodes de Nickel et de Métal. Le lien entre ces deux électrodes est assuré par la résistance de l'électrolyte  $R_e$ . Nous obtenons ainsi la structure de la figure 3.7. 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. 3.7 – Schéma électrique équivalent à deux cellules.

# 3.3 Deuxième structure : Modèle en dérivées non entières

### 3.3.1 Circuit électrique considéré pour une cellule NiMH 1.2V 13.5Ah

Analysons d'un point de vue global les mécanismes réactionnels contribuant au potentiel de l'accumulateur NiMH. Les potentiels d'équilibre de chacune des électrodes peuvent être sommés en un seul et même terme que nous noterons  $E_{eq}$ . L'ensemble des résistances de l'accumulateur peuvent également être regroupées en une seule et même résistance que nous appelerons "résistance interne de l'accumulateur " et notée  $R_{\Omega}$ . Les mécanismes réactionnels de transfert de charge, de diffusion et le phénomène dynamique de double couche sont modélisés par la mise en parallèle de deux branches : la première contenant la capacité de double couche  $C_{dl}$  et la deuxième contenant l'impédance faradique  $Z_f$ . Le circuit électrique considéré est celui de la figure 3.8.

Dans cette représentation l'impédance faradique  $Z_f$  est constituée de deux termes distincts. Une résistance  $R_{tc}$  représentant les mécanismes cinétiques de transfert de charge de la cellule et correspondant à la linéarisation des systèmes en diodes tête bêche de la figure 3.7 et une impédance de diffusion notée  $Z_w$  et dénommée "impédance de Warburg" désignant la contribution de la surtension des phénomènes de diffusion au potentiel de la cellule.

En faisant abstraction du potentiel d'équilibre, nous retrouvons le circuit électrique de Randles utilisé en électrochimie [LE PIOUFLE 98] pour modéli-



FIG. 3.8 – Circuit équivalent de la cellule en utilisant le schéma de Randles.

ser le comportement de la cellule en régime sinusoïdal. Il est à noter que le choix de ce circuit pour modéliser les mécanismes réactionnels de la cellule est arbitraire, d'autres circuits électriques sont utilisables [WANG 99]. Le circuit électrique équivalent de la figure 3.8 réduit de façon significative le nombre de paramètres à identifier. En ramenant la capacité de double couche aux bornes de la résistance de transfert de charge, nous simplifions la procédure d'identification de  $R_{tc}$  et  $Z_w$ . La dissociation de la structure électrique de la figure 3.8 en trois éléments électriques distincts permet d'associer à chaque phénomène électrochimique un circuit électrique équivalent. Ainsi le circuit électrique définitif utilisé pour l'identification des paramètres de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah est celui de la figure 3.9.

Les limites de cette simplification reposent sur les constantes de temps propres aux phénomènes de transfert de charge et de diffusion présents au sein de cellule NiMH. Comme nous pourrons le constater au cours du paragraphe suivant, les phénomènes de transfert de charge prédominent dans une zone de fréquences variant de 0.46Hz à 46Hz, alors que les phénomènes de diffusion prédominent dans la zone de fréquences allant de 0.001Hz à 0.031Hz. Entre ces zones les deux mécanismes réactionnels agissent de concert sur la cellule. Ces caractéristiques propres à la cellule NiMH nous permettent de séparer les mécanismes réactionnels. Outre cette simplification, nous supposons que le système électrochimique considéré dans l'étude peut être entièrement modélisé par le circuit électrique équivalent de la figure 3.9, l'approche classique consiste à associer à chaque électrode un schéma électrique équivalent. Nous validerons ces différentes simplifications dans le paragraphe suivant.



FIG. 3.9 – Circuit de Randles simplifié.

#### 3.3.2Identification des éléments du circuit

### Présentation de la méthode d'identification

Nous présentons dans cette section la méthode dite "d'impédancemétrie" qui nous a permis d'identifier la plupart des paramètres du circuit électrique équivalent de la figure 3.9.

Les techniques d'impédancemétrie sont utilisées en électrochimie pour caractériser les paramètres cinétiques des batteries [BERNDT 93], [KARDEN 02], [KARDEN 00]. Ces méthodes offrent une alternative intéressante aux procédés déjà existants de type impulsion galvanostatique ou voltamétrie [BARD 00], car contrairement à ces dernières elles ne modifient pas l'état de charge de la batterie. Elles donnent de précieux renseignements sur l'état chimique de la batterie (niveau de l'électrolyte, porosité des électrodes, intensité de l'activité électrochimique, cycle de vie) [CHENG 99], [ZHANG 98]. Elles sont également utilisées pour estimer l'état de charge (State Of Charge) et l'état de santé (State Of Health) [BUNDY 98], [RODRIGUES 00], [HUET 00].

Ces méthodes largement décrites dans la littérature [LINDEN 94], consistent à mesurer la réponse d'une électrode à une modulation sinusoïdale de faible amplitude en fonction de la fréquence. Dans ce type d'analyse deux possibilités s'offrent à nous.

Nous pouvons travailler en mode galvanostatique auquel cas nous superposons à un courant continu batterie  $I_{dc}$  un courant sinusoïdal  $i_{ac}(t) = I_{max}sin(2\pi ft)$  de fréquence f. Nous obtenons alors autour de la tension continue de la batterie  $V_{dc}$  une réponse en tension sinusoïdale  $v_{ac}(t) = V_{max}sin(2\pi ft + \phi)$ . Ce mode d'analyse est approprié pour l'étude d'accumulateurs non linéaires de type plomb, mais ne permet pas d'identifier les paramètres à un état de charge constant.

Nous pouvons également travailler en mode potentiostatique. Dans ce cas, nous superposons au potentiel d'équilibre de la batterie  $E_{eq}$  une tension sinusoïdale  $v_{ac}(t) = V_{max}sin(2\pi ft)$ . Nous mesurons alors, un courant sinusoïdal  $i_{ac}(t) = I_{max}sin(2\pi ft + \phi)$ . Afin de conserver une réponse linéaire de la cellule, l'amplitude  $V_{max}$  ne doit pas dépasser 10mV.

Les deux méthodes permettent de mesurer l'impédance  $Z_T$  de la cellule à une fréquence donnée. Cette impédance est telle que :

$$Z_T = \frac{V_{max}}{I_{max}} e^{-j\phi} \tag{3.30}$$

avec  $|Z_T| = \frac{V_{max}}{I_{max}}$  le module de l'impédance et  $\phi$  l'angle de déphasage. La représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe est celle de la figure 3.10. Le tracé de nyquist de l'impédance  $Z_T$  a dans le cas général



FIG. 3.10 – Représentation vectorielle de l'impédance  $Z_T$  dans le plan complexe.

l'allure du graphe de la figure 3.11. Ce tracé nous permet de visualiser graphiquement les zones d'influence respectives du transfert de charge et de la diffusion. Dans la zone des hautes fréquences l'électrode est dominée par les réactions de transfert de charge. Après la zone des hautes fréquences nous entrons dans une zone intermédiaire ou transfert de charge et diffusion agissent de concert sur la cellule.

Dans la zone des basses fréquences les mécanismes de diffusion contrôlent entièrement les réactions à l'électrode.

L'interprétation théorique de ce tracé de Nyquist s'appuie sur le circuit électrique équivalent de randles simplifié de la figure 3.9. Ce modèle nous permet d'interpréter le comportement électrique de l'électrode. La chute ohmique entre l'électrode étudiée et l'électrode de travail correspond à la circulation d'un courant à travers la résistance interne  $R_{\Omega}$ . Le demi arc de cercle dans la zone des hautes fréquences correspond au circuit constitué de la capacité de double couche  $C_{dl}$  et de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ . La droite à 45° dans la zone des basses fréquences correspond à l'impédance de Warburg  $Z_w$ , dont l'expression dans le cas d'une cellule Plomb-Acide régie par des conditions de diffusion semi-infinies est la suivante :

$$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$$

Avec  $\sigma$  un paramètre expérimental à déterminer. La justification de cette expression est donnée en annexe D.17.



FIG. 3.11 – Tracé de Nyquist du circuit de Randles sur l'ensemble des fréquences.

### Justification d'un opérateur fractionnaire pour modéliser l'impédance de Warburg

Les mesures d'impédancemétrie de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah ont été effectuées au Laboratoire de réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens à l'aide d'un impédancemètre de la marque Solartron. Le mode opératoire fut le suivant : après avoir cyclé dix fois la cellule NiMH, l'impédance a été mesurée en mode potentiostatique sur une zone de fréquences variant de 0.001 Hz à 46 Hz aux états de charge 0%, 20%, 40%, 60%, 80% et 99%. Nous avons vu au cours du paragraphe précédent que dans le cas d'une électrode Plomb-Acide soumise à des conditions de diffusion semi-infinies, l'expression de l'impédance de Warburg était la suivante :

$$Z_w(s) = \sigma \omega^{\frac{-1}{2}} (1-j) \tag{3.31}$$

Comme nous pouvons le constater, les phénomènes de diffusion sont représentés par une fonction de transfert en puissance  $-\frac{1}{2}$  de la variable de Laplace s. Cette structure n'est malheureusement pas générale, elle dépend à la fois du type d'accumulateur étudié et des paramètres expérimentaux régissants les réactions de diffusion. Cependant elle suggère l'utilisation d'une fonction de transfert en puissances non entières de la variables de Laplace s pour modéliser les réactions de diffusion de l'accumulateur NiMH.

Ne connaissant pas à priori les conditions expérimentales du système (géométrie, température, pression, etc...) nous avons tracé les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'accumulateur afin d'établir la structure générale de  $Z_w(s)$ . Les diagrammes de Nyquist vont nous permettre de délimiter les zones de fréquences où les mécanismes réactionnels de transfert de charge et de diffusion prédominent. Les diagrammes de Bode vont nous permettre d'identifier l'ordre et les constantes de temps de la fonction de transfert  $Z_w(s)$  dans la zone de diffusion.

**Nota** : nous n'étudions pas le cas SoC 00%, car nous considérons qu'à ce niveau de charge, les réactions secondaires ne peuvent plus être négligées, ce qui est contraire à nos hypothèses de départ. De plus, afin de limiter les profondeurs de décharges, nous travaillerons toujours entre 60% et 99% d'état de charge. Les résultats obtenus sont ceux des figures 3.12 et 3.13.

Comme nous pouvons le constater en observant ces deux figures, les phénomènes de transfert de charge sont prédominants dans la zone de fréquence comprise entre 0.46Hz et 46Hz et les phénomènes de diffusion dans la zone comprise entre 0.001Hz et 0.031Hz. Entre ces zones les deux mécanismes réactionnels contrôlent la cellule. Le tracé de Nyquist de la figure 3.12 est très



FIG. 3.12 – Tracé de Nyquist de la cellule à un état de charge de 80%.

proche du tracé idéal de la figure 3.11. Nous retrouvons un demi-arc de cercle caractéristique d'un circuit électrique de type  $R_{tc}C_{dl}$  parallèle, et une droite correspondant à l'impédance de Warburg  $Z_w$  à déterminer. Ces premiers résultats légitiment l'utilisation d'un unique schéma électrique équivalent pour modéliser le comportement de la cellule.

L'observation du diagramme de Bode de  $|Z_T(s)|$  dans la zone de diffusion nous permet d'identifier la structure de  $Z_w(s)$ . Comme le montre la figure 3.13 le gain dans la zone de diffusion peut être approché asymptotiquement par une fonction de transfert en puissances non entières de la variable de Laplace s. L'expression finale retenue pour modéliser l'impédance de Warburg est :

$$Z_w(s) = \frac{(1+\tau_2 s)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}} \tag{3.32}$$

Avec  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  les constantes de temps de la fonction de transfert et  $n_1$ ,  $n_2$  deux réels compris entre 0 et 1. La présence de puissances non entières de s dans le domaine fréquentiel s'apparente à un système constitué de dérivées non entières dans le domaine temporel [OUSTALOUP 95], [OUSTALOUP 83]. Les opérateurs fractionnaires ont déjà été utilisés en thermodynamique pour



FIG. 3.13 – Diagramme de Bode de la cellule à un état de charge de 80%.

modéliser les phénomènes de diffusion [BATTAGLIA 01], en électrostatique pour les processus de relaxation de diélectriques [LAUDEBAT 03], ou encore en automatique [OUSTALOUP 96]. Leur utilisation en électrochimie est plus confidentielle, nous noterons toutefois les travaux de [MAHON 98] sur l'utilisation de semi-intégrales pour calculer les concentrations des réactifs et des produits d'une électrode sous contrôle des mécanismes de diffusion.

### Détermination des paramètres du modèle

L'identification des constantes localisées du circuit de la figure 3.9 se fait en supposant que la cellule NiMH est linéaire, et que les paramètres du circuit électrique équivalent ne dépendent que de l'état de charge de la cellule.

Nous distingons dans notre identification trois groupes, tour à tour étudiés ci-après. Le groupe  $R_{tc}$ ,  $C_{dl}$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  obtenu par impédancemétrie, la résistance interne  $R_{\Omega}$  obtenue par impulsion galvanostatique, et le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  mesuré lorsque la cellule est au repos.

En se reportant à la figure 3.9, la fonction de transfert totale de la cellule

NiMH en régime sinusoïdal est donnée par l'expression 3.33.

$$Z_T(s) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + Z_w(s)$$
(3.33)

en remplaçant  $Z_w(s)$  par son expression 3.32 nous obtenons 3.34.

$$Z_T(s) = R_\Omega + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + \frac{(1 + \tau_2 s)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}}$$
(3.34)

L'identification des paramètres  $R_{tc}$ ,  $C_{dl}$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  se fait en minimisant sur N mesures et à un état de charge donné le critère C de l'équation 3.35.

$$C = \sum_{k=1}^{N} \{ \left[ \frac{Re(data(j\omega_k)) - Re(Z_T(j\omega_k))}{Re(data(j\omega_k))} \right]^2 + \left[ \frac{Im(data(j\omega_k)) - Im(Z_T(j\omega_k))}{Im(data(j\omega_k))} \right]^2 \}$$
(3.35)

Cette méthode est employée en électrochimie sous la dénomination "Weighted Complex Non Linear Least Squares method" [MACDONALD 87]. En normalisant les parties réelles et imaginaires, nous égalisons leurs poids, ce qui améliore la minimisation du critère. La valeur de  $R_{\Omega}$  ainsi obtenue n'est pas des plus justes. En effet les mesures effectuées tenant compte des résistances parasites dues aux câblages de l'appareil de mesure, nous obtenons un décalage de  $R_{\text{parasites}}$  sur la valeur de  $R_{\Omega}$ . Afin d'éviter ce problème, nous identifions  $R_{\Omega}$  par impulsion galvanostatique [LANDOLT 93]. Nous appliquons à la cellule un saut de courant  $\Delta i$  et nous mesurons la variation du potentiel en fontion du temps  $\Delta v$ . Le saut initial de potentiel  $\Delta v$  indique la quantité  $\Delta v = R_{\Omega}\Delta i$  car la réponse d'un élément ohmique est en principe instantanée. La détermination du potentiel d'équilibre de la cellule  $E_{eq}$ correspond à la tension en circuit ouvert de la cellule à l'état de charge considéré. Les résultats obtenus aux états de charge 60%, 80% et 99% figurent dans le tableau 3.1.

### Validation fréquentielle du modèle en dérivées non entières

La pertinence des paramètres identifiés figurant dans le tableau 3.1 est vérifiée en superposant les tracés de Nyquist et de Bode expérimentaux à ceux reconstruits à partir des paramètres identifiés. Les figures 3.14 et 3.15 sont représentatives des résultats obtenus à un état de charge de 80%.

Comme nous pouvons le constater en observant les figures 3.14 et 3.15, le transfert proposé  $Z_T(s) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1+sR_{tc}C_{dl}} + \frac{(1+\tau_2 s)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  est très proche du

Paramètres			
identifiés	$\operatorname{SoC}60\%$	SoC 80%	SoC 99%
$E_{eq}$	$1.37\mathrm{V}$	$1.38\mathrm{V}$	$1.4\mathrm{V}$
$R_{\Omega}$	$6.17.10^{-3}\Omega$	$6.21.10^{-3}\Omega$	$6.25.10^{-3}\Omega$
$R_{tc}$	$9.1.10^{-4}\Omega$	$9.68.10^{-4}\Omega$	$9.35.10^{-4}\Omega$
$C_{dl}$	73.31F	$75.25\mathrm{F}$	77.7F
$n_1$	0.6	0.66	0.68
$n_2$	0.345	0.39	0.35
$ au_1$	$1.17.10^{6}$	$4.67.10^5$	$2.88.10^5$
$ au_2$	12.9	10.56	14.92

TAB. 3.1 – Valeurs des paramètres identifiés aux états de charge  $60\%,\,80\%,$  et 99%.



FIG. 3.14 – Diagramme de Bode de la cellule et de son modèle à un état de charge de 80%.

comportement fréquentiel réel petits signaux de la cellule. D'autre part les constantes de temps propres aux transfert de charge  $\tau = R_{tc}C_{dl}$  et celles relatives aux phénomènes de diffusion cf tableau 3.1 sont suffisamment différentes pour justifier la dissociation du circuit  $R_{tc}C_{dl}$  de l'impédance de



FIG. 3.15 – Tracé de Nyquist de la cellule et de son modèle à un état de charge de 80%.

Warburg  $Z_w$ .

### Interêt et limites de ce type de représentation

La fonction de transfert proposée nous permet après transformée de Laplace inverse  $\mathcal{L}^{-1}$  de calculer la réponse en tension v(t) de la cellule pour tout type de courant en entrée i(t). En notant I(s) la transformée de Laplace du courant i(t), l'expression correspondante est donnée par l'équation 3.36.

$$v(t) = E_{eq} + R_{\Omega}i(t) + \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{R_{tc}I(s)}{1 + sR_{tc}C_{dl}}\right) + \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{(1 + \tau_2 s)^{n_2}I(s)}{(\tau_1 s)^{n_1}}\right)$$
(3.36)

En notant  $v_{tc}(t)$  et  $v_{diff}(t)$  les contributions en tension respectives des phénomènes de transfert de charge et de diffusion telles que :

$$v_{tc}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{R_{tc}I(s)}{1 + sR_{tc}C_{dl}} \right)$$
$$v_{diff}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{(1 + \tau_2 s)^{n_2}I(s)}{(\tau_1 s)^{n_1}} \right)$$

l'équation 3.36 se réécrit :

$$v(t) = E_{eq} + R_{\Omega}i(t) + v_{tc}(t) + v_{diff}(t)$$
(3.37)

Le calcul numérique de 3.37 sous Matlab nécessite sa discrétisation. En remplaçant t par le produit Kh, avec h le pas de calcul dans l'équation 3.37 nous obtenons la forme discrète suivante :

$$v(Kh) = E_{eq} + R_{\Omega}i(Kh) + v_{tc}(Kh) + v_{diff}(Kh)$$
(3.38)

 $v_{tc}(Kh)$  est obtenue par la récurrence simple de l'équation 3.39

$$v_{tc}((K+1)h) = (1 - \frac{h}{R_{tc}C_{dl}})v_{tc}(Kh) + \frac{h}{C_{dl}}i(Kh)$$
(3.39)

Compte tenu de la définition de l'expression discrète de la dérivée non entière [BATTAGLIA 01] et des résultats E.8 et E.9 justifiés en annexe E, l'expression de  $v_{diff}(Kh)$  est donnée par le système 3.40.

$$\begin{cases} v_{diff}(Kh) = (\frac{\tau_2}{h})^{n_2} \sum_{k=0}^{K} b_k \exp(\frac{-kh}{\tau_2}) A(Kh - kh) \\ A(Kh) = (\frac{\tau_1}{h})^{-n_1} \sum_{k=0}^{K} a_k i(Kh - kh) \\ a_k = (-1)^k \binom{-n_1}{k} \\ b_k = (-1)^k \binom{n_2}{k} \end{cases}$$
(3.40)

Comme nous pouvons le constater, la fonction de transfert 3.34 permet après transformation et discrétisation, de calculer la réponse en tension v(t) de la cellule NiMH 1.2V 13.5Ah pour tout courant i(t). Cependant une telle structure présente deux désavantages.

D'une part elle ne peut être implantée telle quelle sur calculateur temps réel, car le calcul de la tension  $v_{diff}(Kh)$  à un instant K dépend des calculs précédents depuis l'instant initial k = 0 jusqu'à l'instant final k = K cf 3.40. De fait, effectuer des calculs longs tout en prenant un pas d'échantillonnage hfin conduit inévitablement à l'explosion numérique. Nous leverons ce premier désavantage en utilisant des outils mathématiques appelés "réalisations diffusives " détaillés dans la suite du chapitre permettant de calculer la tension du système en un nombre fini d'itérations.

D'autre part elle ne permet pas de déterminer la contribution des phénomènes de diffusion aux pertes. L'impédance de warburg sous la forme fractionnaire 3.32 masque totalement la présence ou non d'éléments dissipatifs.

### 3.3.3 Circuit électrique considéré pour le pack NiMH 42V 13.5Ah

Le pack NiMH 42V 13.5Ah étant constitué de 32 cellules 1.2V 13.5Ah en série, son modèle électrique équivalent est obtenu par la mise en série des modèles élémentaires 3.9 correspondants. En regroupant les potentiels d'équilibre de l'ensemble des cellules en une seule grandeur  $E_{eqpack}$  nous obtenons le modèle électrique équivalent de la figure 3.16.



FIG. 3.16 – Circuit électrique équivalent du pack NiMH 42V 13.5Ah.

Pour obtenir la réponse en tension du pack  $v_{pack}(t)$  pour tout courant i(t), nous ferons l'hypothèse que les cellules NiMH ont les mêmes caractéristiques électrochimiques. Les cellules étant supposées homogènes, nous multiplions par 32 l'expression 3.36, remplaçons les potentiels d'équilibre des cellules par  $E_{eqpack}$  et obtenons finalement l'équation 3.41.

$$v_{pack}(t) = E_{eqpack} + 32 \times \left[ R_{\Omega}i(t) + \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{R_{tc}I(s)}{1 + sR_{tc}C_{dl}} \right) + \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{(1 + \tau_2 s)^{n_2}I(s)}{(\tau_1 s)^{n_1}} \right) \right]$$
(3.41)

### 3.3.4 Calcul en temps réel du modèle en dérivées non entières

### Présentation de l'outil mathématique

L'utilisation de la fonction de transfert  $Z_w(s) = \frac{(1+\tau_2)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  pour modéliser la diffusion au sein de la cellule NiMH ne permet qu'un calcul hors ligne de la tension de diffusion  $v_{diff}(Kh)$ . De façon plus générale le calcul d'un opérateur fractionnaire dans le domaine temporel s'avère délicat du fait de la nécessité de tenir compte des résultats passés de l'instant t = 0 jusqu'à t = T l'instant de calcul considéré cf annexe E.1. Afin de rendre possible le calcul des opérateurs intégro-différentiels en temps réel, une transformation spécifique a été introduite : "les réalisations diffusives".

Cet outil mathématique a déjà été employé pour représenter des phénomènes à mémoire longue de type pertes dans les bobinages de moteurs alternatifs triphasés [BIDAN 01], ou encore pour modéliser les phénomènes de relaxation dans les diélectriques [LAUDEBAT 03]. A l'origine introduit pour la classe des opérateurs intégro-différentiels fractionnaires cet outil permet en pratique d'approcher une fonction de transfert en puissances non entières de la variable de Laplace s en une somme finie de fonctions de transfert du premier ordre. Nous rappelons ci-après les grands principes de l'outil, le lecteur se réferrera à [MONTSENY 98] pour obtenir le cadre de travail mathématique complet. Commençons par rappeler quelques définitions propres à cette transformation.

### Définition 1

Etant donnée une fonction de transfert H(s) de réponse impulsionnelle associée h(t). La représentation diffusive de H(s) lorsqu'elle existe est définie par [MONTSENY 98] :

$$\mu(\xi) = \mathcal{L}^{-1}(h(t))$$

ou encore :

$$h(t) = \mathcal{L}(\mu(\xi)) = \int_0^{+\infty} \exp^{-t\xi} \mu(\xi) d\xi \qquad (3.42)$$

 $\mathcal{L}$  désignant la transformation de Laplace.

### Définition 2

Soit  $\psi(\xi, t)$  une fonction de deux variables  $\xi$  et t telle que :

$$\psi(\xi, t) = \exp^{-t\xi} \star u(t) \tag{3.43}$$

avec  $\star$  le produit de convolution.

### **Définition 3**

Dans le domaine fréquentiel, la fonction de transfert Y(s) = H(s)U(s) avec H(s) un intégrateur fractionnaire de la forme  $H(s) = \frac{1}{s^{\alpha}}$  et  $\alpha \in ]0, 1[$  admet la représentation d'état dite "**réalisation diffusive simple**" suivante (voir preuve en annexe F.1).

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi(\xi,t) &= -\xi\psi(\xi,t) + u(t), \xi \in \mathbb{R}^+, \psi(\xi,0) = 0\\ y(t) &= \int_0^{+\infty} \mu(\xi)\psi(\xi,t)d\xi \end{cases}$$
(3.44)

La représentation difusive  $\mu(\xi)$  associée à  $H(s) = \frac{1}{s^{\alpha}}$  avec  $\alpha \in ]0,1[$  est telle que :  $\mu(\xi) = \frac{\sin(\pi\alpha)}{\pi\xi^{\alpha}}$  [MONTSENY 98].

### **Définition 4**

Dans le domaine fréquentiel, la fonction de transfert Y(s) = sH(s)U(s) admet la représentation d'état dite "**réalisation diffusive étendue**" suivante : (voir preuves en annexe F.2 et F.3).

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi(\xi,t) &= -\xi\psi(\xi,t) + u(t), \xi \in \mathbb{R}^+, \psi(\xi,0) = 0\\ y(t) &= \frac{d}{dt}\int_0^{+\infty}\mu(\xi)\psi(\xi,t)d\xi \end{cases}$$
(3.45)

L'ensemble des représentations diffusives nommées  $\Delta$  est un espace vectoriel (de distributions), qui permet de réaliser sous les formes 3.44 ou 3.45 une grande variété de comportements dynamiques, notamment tout opérateur différentiel d'ordre  $\alpha$  complexe tel que  $Re(\alpha) < 1$ . Sur cet ensemble est également défini le produit diffusif noté  $\sharp$  permettant de déterminer la représentation diffusive associée au produit de deux fonctions de transfert. La définition du produit diffusif est donnée en annexe F.4.

Les systèmes 3.44 et 3.45 sont de dimension infinie du fait que  $\xi$  est un paramètre réel. Cependant ils peuvent être approximés en dimension réduite en considérant une fonction approchée  $\tilde{\psi}(\xi, t)$  un paramètre  $\lambda_k$ , et une fonction d'interpolation  $\Lambda_k(\xi)$  respectivement définis par les systèmes 3.46 et 3.47.

$$\tilde{\psi}(\xi,t) = \sum_{k=1}^{N} \psi_k(\xi_k,t) \Lambda_k(\xi)$$
(3.46)

$$\lambda_k = \int_0^\infty \mu(\xi) \Lambda_k(\xi) d\xi \tag{3.47}$$

### 64 CHAPITRE 3. MODÉLISATIONS D'UN ACCUMULATEUR NIMH

Nous disposons maintenant de toutes les définitions nécessaires pour calculer la tension de diffusion  $v_{diff}(t)$  de la cellule NiMH par les réalisations diffusives. La figure 3.17 résume les étapes clés de ce calcul.



FIG. 3.17 – Schéma synoptique du calcul de la tension de diffusion  $v_{diff}(t)$  par les réalisations diffusives.

### 3.3. DEUXIÈME STRUCTURE EN DÉRIVÉES NON ENTIÈRES 65

Dans un premier temps, nous approchons les opérateurs fractionnaires modélisant l'impédance de Warburg par des opérateurs approchés constitués d'une somme finie de N premiers ordres. Puis nous déterminons pour chacun de ces opérateurs le système d'état permettant de calculer la tension de diffusion approchée  $\tilde{v}_{diff}(t)$ . Enfin nous discrétisons les systèmes précédents afin de calculer l'expression numérique de la tension de diffusion  $\tilde{v}_{diff}(Kh)$ .

### Représentations diffusives de l'opérateur $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$

D'après la **Définition 3** le transfert  $H(s) = \frac{1}{s^{\alpha}}$  pour  $\alpha \in ]0,1[$  admet pour représentation diffusive le système d'état 3.44. En appliquant cette définition au transfert  $Y_1(s) = H_1(s)I(s)$  avec I(s) la transformée de Laplace du courant i(t) traversant la cellule, nous obtenons le système diffusif associé 3.48.

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi^{s}(\xi^{s},t) &= -\xi^{s}\psi^{s}(\xi^{s},t) + i(t), \xi^{s} \in \mathbb{R}^{+}, \psi^{s}(\xi^{s},0) = 0\\ y_{1}(t) &= \int_{0}^{+\infty}\mu_{1}(\xi^{s})\psi^{s}(\xi^{s},t)d\xi^{s} \end{cases}$$
(3.48)

L'exposant "s" dans les expressions  $\xi^s$  ou encore  $\psi^s$  est un indice utilisé comme référence des réalisations diffusives simples.  $\mu_1(\xi^s)$  est la représentation diffusive associée à la fonction de transfert  $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$ .  $\xi^s$  est le paramètre réel associé au système diffusif "simple" 3.48.  $\psi^s(\xi^s, t)$  est la fonction d'état associée au système diffusif "simple" 3.48. En assimilant  $\psi^s(\xi^s, t)$ à sa fonction approchée  $\tilde{\psi}^s(\xi^s, t)$  définie par :

$$\tilde{\psi}^s(\xi^s, t) = \sum_{k=1}^N \psi^s_k(\xi^s_k, t) \Lambda^s_k(\xi^s)$$

avec  $\lambda_k^s$  tel que :

$$\lambda_k^s = \int_0^\infty \mu_1(\xi^s) \Lambda_k^s(\xi^s) d\xi^s$$

le système 3.48 se rammène au système diffusif de dimension N suivant :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi_k^s(\xi_k^s,t) &= -\xi_k^s\psi_k^s(\xi_k^s,t) + i(t), \psi_k^s(\xi_k^s,0) = 0, \forall k \in [1,N] \\ \tilde{y}_1(t) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^s\psi_k^s(\xi_k^s,t) \end{cases}$$
(3.49)

La discrétisation du système 3.49 est immédiate il suffit de remplacer t par le produit Kh, K étant l'indice de calcul et h le pas d'échantillonnage. En utilisant un schéma d'Euler nous obtenons alors le système 3.50.

$$\begin{cases} \frac{\psi_k^s((K+1)h) - \psi_k^s(Kh)}{h} &= -\xi_k^s \psi_k^s(Kh) + i(Kh), \psi_k^s(0) = 0, \forall k \in [1, N] \\ \tilde{y}_1(Kh) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^s \psi_k^s(Kh) \end{cases}$$
(3.50)

Le calcul de  $\tilde{y}_1(Kh)$  par le système 3.50 nécessite la connaissance de plusieurs éléments.

Tout d'abord nous devons fixer la dimension N du système approché 3.50. En pratique des valeurs comprises entre 10 et 30 [MONTSENY 98] assurent une convergence satisfaisante de  $\psi(\xi^s, t)$  vers  $\tilde{\psi}(\xi^s, t)$ .

Ensuite nous devons déterminer les k pôles  $\xi_k^s$  du système. En général une progression géométrique est utilisée [Heleschewitz 98]. Les pôles sont alors définis par le système 3.51.

$$\begin{cases} \xi_{k+1}^{s} = (r^{s})^{\frac{1}{N-1}} \xi_{k}^{s} \\ r^{s} = \frac{\xi_{1}^{s}}{\xi_{N}^{s}}, \, \xi_{1}^{s} = 1, \, \xi_{N}^{s} = 10^{D} \end{cases}$$

$$(3.51)$$

 $r^s$  est la raison géométrique du système diffusif simple, N la dimension du système, h le pas d'échantillonnage, et D le nombre de décades sur lesquelles l'opérateur fractionnaire  $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  est étudié.

Enfin nous devons identifier les paramètres  $\lambda_k^s$  relatifs au système d'état 3.50. Pour ce faire nous calculons dans un premier temps la transformée de Laplace du système 3.49. Nous obtenons alors le système 3.52.

$$\begin{cases} s\psi_k^s(\xi_k^s, s) &= -\xi_k^s\psi_k^s(\xi_k^s, s) + I(s) \\ \tilde{Y}_1(s) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^s\psi_k^s(\xi_k^s, s) \end{cases}$$
(3.52)

En retravaillant légèrement cette expression, nous obtenons l'expression 3.53.

$$\tilde{Y}_{1}(s) = \sum_{k=1}^{N} \frac{\lambda_{k}^{s}}{s + \xi_{k}^{s}} I(s)$$
(3.53)

Cette expression est l'approximation de la fonction de transfert exacte  $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  par une fonction de transfert approchée  $\tilde{H}_1(s) = \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_k^s}{s+\xi_k^s}$  constituée d'une somme finie de premiers ordres dont les constantes  $\lambda_k^s$  et les pôles  $\xi_k^s$  sont à déterminer. Les N pôles  $\xi_k^s$  étant donnés par la progression géométrique 3.51, il nous reste à identifier les  $\lambda_k^s$ . Résoudre ce problème revient à trouver le vecteur  $\lambda^s$  minimisant la distance entre  $H_1(j\omega)$  et  $\tilde{H}_1(j\omega)$ . Ecrit d'une autre façon nous devons déterminer  $\lambda^s$  sur M fréquences tel que  $H_1(j\omega) = M(j\omega)\lambda^s$ , avec :

$$\lambda^{s} = (\lambda_{1}^{s}\lambda_{2}^{s}\dots\lambda_{N}^{s})^{T}$$

$$H_{1}(j\omega) = \left(\frac{1}{(j\tau_{1}\omega_{1})^{n1}}\frac{1}{(j\tau_{1}\omega_{2})^{n1}}\dots\frac{1}{(j\tau_{1}\omega_{M})^{n1}}\right)^{T}$$

$$M(j\omega) = \left(\begin{array}{ccc}\frac{1}{j\omega_{1}+\xi_{1}^{s}}&\frac{1}{j\omega_{1}+\xi_{2}^{s}}&\dots&\frac{1}{j\omega_{1}+\xi_{N}^{s}}\\\frac{1}{j\omega_{2}+\xi_{1}^{s}}&\frac{1}{j\omega_{2}+\xi_{2}^{s}}&\dots&\frac{1}{j\omega_{2}+\xi_{N}^{s}}\\\vdots&\vdots&\ddots&\vdots\\\frac{1}{j\omega_{M}+\xi_{1}^{s}}&\frac{1}{j\omega_{M}+\xi_{2}^{s}}&\dots&\frac{1}{j\omega_{M}+\xi_{N}^{s}}\end{array}\right)$$

L'identification du vecteur  $\lambda^s$  se fait sur les parties réelles et imaginaires de  $H_1(j\omega)$  et  $M(j\omega)$ . Ainsi nous cherchons  $\lambda^s$  tel que :

$$\mathcal{H}_1(j\omega) = \mathcal{M}(j\omega)\lambda^s$$

avec

$$\mathcal{H}_1(j\omega) = \left(\begin{array}{c} Im(H_1(j\omega))\\ Re(H_1(j\omega)) \end{array}\right)$$

 $\operatorname{et}$ 

$$\mathcal{M}(j\omega) = \left(\begin{array}{c} Im(M(j\omega))\\ Re(M(j\omega)) \end{array}\right)$$

Au final  $\lambda^s$  s'obtient par la pseudo-inversion de  $\mathcal{M}$  :

$$\lambda^s = pinv(\mathcal{M}(j\omega))\mathcal{H}_1(j\omega) \tag{3.54}$$

La méthode d'identification du vecteur  $\lambda^s$  par pseudo inversion a été vérifiée sur l'exemple suivant. Nous calculons la fonction de transfert approchée  $\tilde{H}_1(s) = M(j\omega)\lambda^s$  sur D = 5 décades , une dimension N = 30, un pas d'échantillonnage h = 0.1 et des paramètres  $\tau_1$ ,  $n_1$  pour la fonction de transfert exacte  $H_1(s) = \frac{1}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  correspondant à un état de charge de 80% de la cellule, (ie :  $\tau_1 = 4.67 \, 10^5$ ,  $n_1 = 0.66$ ). Les gains des fonctions de transfert exactes et approchées sont comparés en figure 3.18. Comme nous pouvons le constater la fonction de transfert  $\tilde{H}_1(s)$  approche parfaitement l'opérateur fractionnaire exact  $H_1(s)$  dans les basses fréquences. C'est le but recherché puisque les phénomènes de diffusion sont prépondérants dans cette zone. Grâce aux valeurs identifiées du vecteur  $\lambda^s$ , et à la connaissance des N pôles  $\xi_k^s$  nous pouvons calculer la réponse  $\tilde{y}_1(Kh)$  du système d'état 3.50 pour un courant donné i(Kh).

Nous allons maintenant calculer la réponse  $\tilde{v}_{diff}(Kh)$  du système diffusif relatif à l'opérateur  $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$  pour l'entrée  $\tilde{y}_1(Kh)$ .



FIG. 3.18 – Comparaison des opérateurs fractionnaires exacts et approchés  $H_1(s)$ ,  $\tilde{H}_1(s)$ .

### Représentations diffusives de l'opérateur $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$

### Application de la Définition 4

La fonction de transfert  $Y(s) = (s+a)^{1-\alpha}U(s), \alpha \in ]0,1[$  se réalise sous la forme diffusive étendue 3.45. La preuve est immédiate :

$$Y(s) = (s+a)^{1-\alpha}U(s) = s(\frac{1}{(s+a)^{\alpha}} + \frac{a}{s(s+a)^{\alpha}})U(s)$$

En écrivant Y(s) sous la forme Y(s) = sH(s)U(s) avec :

$$H(s) = \left(\frac{1}{(s+a)^{\alpha}} + \frac{a}{s(s+a)^{\alpha}}\right)$$

nous retrouvons la définition fréquentielle Y(s) = sH(s)U(s) de la réalisation diffusive étendue 3.45. Le transfert  $V_{diff}(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2} Y_1(s)$  après réécriture laisse apparaître une structure identique :

$$V_{diff}(s) = s\left(\frac{\tau_2}{(1+\tau_2 s)^{1-n_2}} + \frac{1}{s(1+\tau_2 s)^{1-n_2}}\right)Y_1(s)$$

De fait  $V_{diff}(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2} Y_1(s)$  se réalise sous la forme diffusive étendue 3.45.

Le système d'état correspondant est donné par l'équation 3.55.

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi^{e}(\xi^{e},t) &= -\xi^{e}\psi^{e}(\xi^{e},t) + y_{1}(t), \xi^{e} \in \mathbb{R}^{+}, \psi^{e}(\xi^{e},0) = 0\\ v_{diff}(t) &= \frac{d}{dt}\int_{0}^{+\infty}\mu_{2}(\xi^{e})\psi^{e}(\xi^{e},t)d\xi^{e} \end{cases}$$
(3.55)

L'exposant "e" dans les expressions  $\xi^e$  ou encore  $\psi^e$  est un indice utilisé comme référence des réalisations diffusives étendues.  $\mu_2(\xi^e)$  est la représentation diffusive associée à l'opérateur  $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$ ,  $\xi^e$  est le paramètre réel associé au système diffusif "étendu" 3.55, et  $\psi^e(\xi^e, t)$  est la fonction d'état associée au système diffusif "étendu" 3.55. Comme dans le cas de l'opérateur fractionnaire  $H_1(s)$ , nous assimilons  $\psi^e(\xi^e, t)$  à une fonction approchée  $\tilde{\psi}^e(\xi^e, t)$  définie par :

$$\tilde{\psi^e}(\xi^e, t) = \sum_{k=1}^N \psi^e_k(\xi^e_k, t) \Lambda^e_k(\xi^e)$$

avec  $\lambda_k^e$  tel que :

$$\lambda_k^e = \int_0^\infty \mu_2(\xi^e) \Lambda_k^e(\xi^e) d\xi^e$$

nous réduisons la dimension du système 3.55, le nouveau système considéré est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},t) &= -\xi_{k}^{e}\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},t) + \tilde{y}_{1}(t), \psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},0) = 0, \forall k \in [1,N] \\ \tilde{v}_{diff}(t) &= \sum_{k=1}^{N}\lambda_{k}^{e}\frac{d}{dt}\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},t) \end{cases}$$
(3.56)

La discrétisation du système 3.56 s'obtient en remplaçant t par le produit Kh, K étant l'indice de calcul et h le pas d'échantillonnage. En prenant un schéma d'Euler nous obtenons le système 3.57.

$$\begin{cases} \frac{\psi_k^e((K+1)h) - \psi_k^e(Kh)}{h} &= -\xi_k^e \psi_k^e(Kh) + \tilde{y}_1(Kh), \psi_k^e(0) = 0, \forall k \in [1, N] \\ \tilde{v}_{diff}(Kh) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^e(-\xi_k^e \psi_k^e(Kh) + \tilde{y}_1(Kh)) \end{cases}$$
(3.57)

La détermination de  $\tilde{v}_{diff}(Kh)$  par le système 3.57, se fait en prenant N fonctions d'interpolations, N est compris entre 10 et 30. Les pôles  $\xi_k^e$  sont définis par la progression géométrique 3.58.

$$\begin{cases} \xi_{k+1}^{e} = (r^{e})^{\frac{1}{N-1}} \xi_{k}^{e} \\ r^{e} = \frac{\xi_{1}^{e}}{\xi_{N}^{e}}, \, \xi_{1}^{e} = 1, \, \xi_{N}^{e} = 10^{D} \end{cases}$$

$$(3.58)$$

 $r^e$  est la raison géométrique du système diffusif étendu, N la dimension du système, et D le nombre de décades sur lesquelles l'opérateur fractionnaire  $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$  est étudié.

Les paramètres  $\lambda_k^e$  relatifs au système d'état 3.57 se calculent en deux temps. Nous calculons d'abord la transformée de Laplace du système 3.56, ce qui nous donne une approximation  $\tilde{H}_2(s)$  de la fonction de transfert exacte  $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$  par une somme de premiers ordres fonction des paramètres  $\lambda_k^e$ . Nous déterminons ensuite ces paramètres de façon à minimiser la distance entre la fonction de transfert exacte et la fonction de transfert approchée. La transformée de Laplace du système 3.56 conduit au système 3.59.

$$\begin{cases} s\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},s) &= -\xi_{k}^{e}\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},s) + Y_{1}(s) \\ \tilde{V}_{diff}(s) &= \sum_{k=1}^{N} \lambda_{k}^{e}s\psi_{k}^{e}(\xi_{k}^{e},s) \end{cases}$$
(3.59)

En retravaillant légèrement cette expression, nous obtenons l'expression 3.60

$$\tilde{V}_{diff}(s) = \sum_{k=1}^{N} \frac{\lambda_k^e s}{s + \xi_k^e} \tilde{Y}_1(s)$$
(3.60)

Cette expression est l'approximation de la fonction de transfert exacte  $H_2(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$  par la fonction de transfert approchée  $\tilde{H}_2(s) = \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_k^e s}{s + \xi_k^e}$  constituée d'une somme finie de premiers ordres dont les constantes  $\lambda_k^e$  et les pôles  $\xi_k^e$  sont à déterminer. Les N pôles  $\xi_k^e$  sont donnés par la progression géométrique 3.58, quant aux  $\lambda_k^e$ , nous les obtenons en minimisant la distance entre  $H_2(j\omega)$  et  $\tilde{H}_2(j\omega)$ . Ce qui revient à résoudre sur M fréquences le système  $H_2(j\omega) = N(j\omega)\lambda^e$  avec :

$$\lambda^e = (\lambda_1^e \lambda_2^e \dots \lambda_N^e)^T$$

$$H_2(j\omega) = ((1 + \tau_2 j\omega_1)^{n_2} (1 + \tau_2 j\omega_2)^{n_2} \cdots (1 + \tau_2 j\omega_M)^{n_2})^T$$

$$N(j\omega) = \begin{pmatrix} \frac{j\omega_1}{j\omega_1 + \xi_1^e} & \frac{j\omega_1}{j\omega_1 + \xi_2^e} & \cdots & \frac{j\omega_1}{j\omega_1 + \xi_N^e} \\ \frac{j\omega_2}{j\omega_2 + \xi_1^e} & \frac{j\omega_2}{j\omega_2 + \xi_2^e} & \cdots & \frac{j\omega_2}{j\omega_2 + \xi_N^e} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{j\omega_M}{j\omega_M + \xi_1^e} & \frac{j\omega_M}{j\omega_M + \xi_2^e} & \cdots & \frac{j\omega_M}{j\omega_M + \xi_N^e} \end{pmatrix}$$

L'identification du vecteur  $\lambda^e$  se fait sur les parties réelles et imaginaires de  $H_2(j\omega)$  et  $N(j\omega)$ . Ainsi nous cherchons  $\lambda^e$  tel que :

$$\mathcal{H}_2(j\omega) = \mathcal{N}(j\omega)\lambda^e$$

avec

$$\mathcal{H}_2(j\omega) = \left(\begin{array}{c} Im(H_2(j\omega))\\ Re(H_2(j\omega)) \end{array}\right)$$

et

$$\mathcal{N}(j\omega) = \left(\begin{array}{c} Im(N(j\omega))\\ Re(N(j\omega)) \end{array}\right)$$

Au final  $\lambda^e$  s'obtient par la pseudo-inversion de  $\mathcal{N}$ :

$$\lambda^e = pinv(\mathcal{N}(j\omega))\mathcal{H}_2(j\omega) \tag{3.61}$$

La méthode d'identification du vecteur  $\lambda^e$  par pseudo inversion a été vérifiée sur l'exemple suivant. Nous calculons la fonction de transfert approchée  $H_2(s) = N(j\omega)\lambda^e$  sur D = 5 décades, une dimension N = 30, un pas d'échantillonnage h = 0.1 et des paramètres  $\tau_2$ ,  $n_2$  correspondant à un état de charge de 80% de la cellule, (ie :  $\tau_2 = 10.56$ ,  $n_2 = 0.39$ ). Les gains des fonctions de transfert exactes et approchées sont ensuite comparés en figure 3.19. Comme dans le cas des opérateurs  $H_1(s)$  et  $H_1(s)$  la fonction de transfert  $H_2(s)$  approche parfaitement l'opérateur fractionnaire exact  $H_2(s)$  dans les basses fréquences.

### Comparaisons des opérateurs diffusifs et fractionnaires

Nous présentons dans ce paragraphe la synthèse et la comparaison des outils mathématiques utilisés pour calculer la réponse en tension de la cellule. Du point de vue du calcul numérique, la réponse en tension v(Kh) de la cellule NiMH par des opérateurs fractionnaires exacts est donnée dans le domaine temporel par les équations 3.62 et 3.63 que nous rappelons ci-après.

$$v(Kh) = E_{eq} + R_{\Omega}i(Kh) + v_{tc}(Kh) + v_{diff}(Kh)$$
(3.62)



FIG. 3.19 – Comparaison des opérateurs fractionnaires exacts et approchés  $H_2(s)$ ,  $\tilde{H}_2(s)$ .

$$\begin{cases} v_{diff}(Kh) = (\frac{\tau_2}{h})^{n_2} \sum_{k=0}^{K} b_k \exp(\frac{-kh}{\tau_2}) A(Kh - kh) \\ A(Kh) = (\frac{\tau_1}{h})^{-n_1} \sum_{k=0}^{K} a_k i(Kh - kh) \\ a_k = (-1)^k \binom{-n_1}{k} \\ b_k = (-1)^k \binom{n_2}{k} \end{cases}$$
(3.63)

La réponse en tension  $\tilde{v}(Kh)$  de la cellule par des opérateurs fractionnaires approchés est donnée dans le domaine temporel par les systèmes 3.64, 3.65 et 3.66 suivants.

$$\tilde{v}(Kh) = E_{eq} + R_{\Omega}i(Kh) + v_{tc}(Kh) + \tilde{v}_{diff}(Kh)$$
(3.64)
$$\begin{cases} \frac{\psi_k^s((K+1)h) - \psi_k^s(Kh)}{h} &= -\xi_k^s \psi_k^s(Kh) + i(Kh), \psi_k^s(0) = 0, \forall k \in [1, N] \\ \tilde{y}_1(Kh) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^s \psi_k^s(Kh) \end{cases}$$
(3.65)

$$\begin{cases} \frac{\psi_k^e((K+1)h) - \psi_k^e(Kh)}{h} &= -\xi_k^e \psi_k^e(Kh) + \tilde{y}_1(Kh), \psi_k^e(0) = 0, \forall k \in [1, N] \\ \tilde{v}_{diff}(Kh) &= \sum_{k=1}^N \lambda_k^e(-\xi_k^e \psi_k^e(Kh) + \tilde{y}_1(Kh)) \end{cases}$$
(3.66)

Les deux méthodes sont utilisées pour calculer la réponse en tension de la cellule au profil de courant de la figure 3.20. Les réponses correspondantes sont celles des figures 3.21 et 3.22. Les paramètres de la cellules sont ceux identifiés à un état de charge de 80%, (cf tableau 3.1). Les calculs ont été réalisés en prenant une dimension de N = 30 et D = 5 pour les réalisations diffusives.



FIG. 3.20 – Courant imposé aux modèles mathématiques |27A| soit 2C pendant 30s.

Comme nous pouvons le constater, la tension batterie  $\tilde{v}(Kh)$  obtenue par les réalisations diffusives approche quasi parfaitement v(Kh) calculée par les dérivées non entières.

# 3.4 Troisième structure : Le modèle énergétique

Nous avons établi au cours des sections précédentes le modèle dynamique d'un accumulateur élémentaire 1.2V 13.5Ah puis par extension celui du pack



FIG. 3.21 – Comparaison des réponses en tension de la cellule calculées par dérivées non entières et réalisations diffusives.



FIG. 3.22 – Comparaison des réponses en tension de la cellule calculées par dérivées non entières et réalisations diffusives de t=2s à t=14s.

42V. Ce type de modèle explicite du point de vue dynamique l'est beaucoup moins du point de vue énergétique. Seuls les éléments pouvant se mettre sous la forme d'une résistance ou d'une capacité peuvent être assimilés à des éléments dissipatifs ou de stockage. C'est le cas de la résistance interne  $R_{\Omega}$  et du circuit  $R_{tc}, C_{dl}$ . En revanche le potentiel d'équilibre et l'impédance de Warburg n'admettent pas de représentation énergétique immédiate. Nous justifions dans la section à venir les structures énergétiques retenues pour



FIG. 3.23 – Cycle d'hystérésis d'une cellule 1.2V 13.5Ah.

modéliser le potentiel d'équilibre et l'impédance de Warburg de la cellule.

#### Circuit électrique considéré pour une cellule NiMH 3.4.11.2V 13.5Ah

# Modèle énergétique du potentiel d'équilibre

Une étude bibliographique sur l'optimisation des transferts énergétiques entre accumulateurs et machines électriques [CHEN 02], [CHEN 01], [SHI 02], [BEJAN 96], nous a conduit dans un premier temps a représenter le potentiel d'équilibre de la cellule par une capacité équivalente C à déterminer. Comme l'illustre le cycle d'hystérésis de la figure 3.23, le potentiel de repos varie quasi linéairement en fonction de la charge ou de la décharge de l'accumulateur entre SoC 70% et SoC 100%. Les pentes sont différentes selon que la cellule est en charge ou en décharge. De fait, nous utiliserons deux éléments capacitifs  $C_c$  et  $C_d$  pour représenter le comportement énergétique du potentiel d'équilibre.  $C_c$  pour les phases de charge, et  $C_d$  pour les phases de décharge. Nous identifions la capacité de charge de la cellule dans la zone linéaire de charge du cycle de la figure 3.23 à partir des définitions 3.67 et 3.68. La variation de l'état de charge d'un accumulateur est donnée par l'équation 3.67.

$$SoC(t) - SoC(t_o) = \frac{1}{Q_n} \int_{t_o}^t i(t)dt$$
(3.67)

Si nous assimilons le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  à une capacité  $C_c$ , alors l'évolution de la tension à ses bornes est donnée par l'équation 3.68.

$$E_{eq}(t) - E_{eq}(t_o) = \frac{1}{C_c} \int_{t_o}^t i(t)dt$$
 (3.68)

En combinant 3.67 et 3.68, nous obtenons l'expression de la capacité de charge  $C_c$  3.69.

$$C_c = Q_n \left( \frac{SoC(t) - SoC(t_o)}{E_{eq}(t) - E_{eq}(t_o)} \right)$$
(3.69)

La capacité nominale  $Q_n$  est celle de la cellule NiMH et vaut 13.5Ah, quant au rapport  $\frac{SoC(t)-SoC(t_o)}{E_{eq}(t)-E_{eq}(t_o)}$  il correspond à l'inverse de la pente de charge dans la zone linéaire du cycle d'hystérésis de la figure 3.23.  $E_{eq}(t_o)$  est le potentiel d'équilibre de la cellule mesuré à  $SoC(t_o)=70\%$ .

Le calcul de la capacité de décharge  $C_d$  est identique à celui de la capacité de charge  $C_c$ , à la différence près que nous raisonnons maintenant sur la zone linéaire de décharge.

Au terme de ces calculs nous constatons qu'il est possible d'interpoler linéairement l'évolution du potentiel d'équilibre de la cellule en fonction de l'état de charge par une capacité de charge ou de décharge à déterminer.

Dans notre application, nous ne considérons que de faibles variations de SoC autour d'un état de charge donné. Grâce à cette hypothèse de travail et au fait que nous cherchons principalement à caractériser la dynamique de l'accumulateur, nous nous affranchissons de la nécessité d'interpoler le potentiel de repos par une capacité équivalente. Nous utiliserons donc dans le modèle énergétique une source de tension  $E_{eq}$  fonction de l'état de charge pour représenter le potentiel.

#### Modèle énergétique de l'impédance de Warburg

La structure d'ordre non entier utilisée pour modéliser l'impédance de Warburg  $Z_w(s) = \frac{(1+\tau_2 s)^{n_2}}{(\tau_1 s)^{n_1}}$  masque les éléments dissipatifs ou capacitifs éventuellement présents. De fait, cette structure ne permet pas de calculer la contribution des phénomènes de diffusion aux pertes de la cellule.

L'approximation des phénomènes de diffusion par les opérateurs approchés des réalisations diffusives ne permet pas non plus d'accéder aux pertes. Nous avions en effet établi grâce à cette transformation mathématique l'expression 3.70 pour l'impédance de Warburg :

$$\tilde{Z}_w(s) = \tilde{H}_1(s)\tilde{H}_2(s) = \sum_{k=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_k^s}{s + \xi_k^s} \frac{\lambda_k^e s}{s + \xi_k^e}$$
(3.70)

Comme l'indique l'expression 3.71, la décomposition en fraction rationnelle de 3.70 conduit à une différence de fonctions de transfert du premier ordre, ce qui dans le domaine de la physique s'apparente à une différence de circuits RC. Un tel résultat ne peut se mettre sous forme d'un circuit électrique équivalent.

$$H(s) = \frac{cs}{(s+a)(s+b)} = \frac{-ac}{(b-a)}\frac{1}{(s+a)} + \frac{bc}{(b-a)}\frac{1}{(s+b)}$$
(3.71)

Afin de sortir de cette impasse, nous décidons d'utiliser une autre structure fréquentielle pour l'impédance de Warburg. Cette nouvelle impédance  $Z'_w(s)$  est donnée par l'équation 3.72.

$$Z'_{w}(s) = \frac{k_2}{\sqrt{s}} \tanh(\frac{k_1}{k_2}\sqrt{s})$$
(3.72)

L'expression 3.72 a déjà été utilisée pour la modélisation d'accumulateurs au plomb [MAURACHER 97]. Nous la reprenons et l'appliquons à l'accumulateur NiMH 1.2V 13.5Ah. La transformée de Laplace inverse de  $Z'_w(s)$ ,  $Z'_w(t)$ , est donnée par l'équation 3.73 et est justifiée dans [MAURACHER 97].

$$Z'_{w}(t) = \mathcal{L}^{-1}(Z'_{w}(s)) = \mathcal{L}^{-1}(\frac{k_{2}}{\sqrt{s}} \tanh(\frac{k_{1}}{k_{2}}\sqrt{s})) = 2\frac{k_{2}^{2}}{k_{1}}\sum_{k=1}^{\infty} \exp\frac{-(2k-1)^{2}\pi^{2}k_{2}^{2}t}{4k_{1}^{2}}$$
(3.73)

En développant les premiers termes de l'expression 3.73 nous obtenons 3.74.

$$Z'_{w}(t) = 2\frac{k_{2}^{2}}{k_{1}}\exp(\frac{-\pi^{2}k_{2}^{2}t}{4k_{1}^{2}}) + 2\frac{k_{2}^{2}}{k_{1}}\exp(\frac{-(3)^{2}\pi^{2}k_{2}^{2}t}{4k_{1}^{2}}) + \dots 2\frac{k_{2}^{2}}{k_{1}}\exp(\frac{-(2k-1)^{2}\pi^{2}k_{2}^{2}t}{4k_{1}^{2}})$$

$$(3.74)$$

En réécrivant l'équation 3.74 nous faisons apparaître une somme infinie de cellules RC parallèles, dont les éléments  $R_k$  et C sont obtenus par comparaison de 3.74 et 3.75.

$$Z'_{w}(t) = \frac{1}{C} \exp(-\frac{t}{R_{1}C}) + \frac{1}{C} \exp(-\frac{t}{R_{2}C}) + \dots + \frac{1}{C} \exp(-\frac{t}{R_{k}C})$$
(3.75)

77



FIG. 3.24 – Modélisation de l'impédance de Warburg par un ensemble de circuits RC.

L'expression de ces constantes est donnée par le système 3.76.

$$\begin{cases}
C = \frac{k_1}{2k_2^2} \\
R_k = \frac{8k_1}{(2k-1)^2\pi^2}
\end{cases}$$
(3.76)

#### Circuit électrique considéré

Grâce à la fonction de transfert  $Z'_w(s)$  nous pouvons représenter les phénomènes de diffusion par une structure récursive de type réseaux RC et calculer les pertes dues aux éléments résistifs. Cette modélisation n'est pas unique d'autres structures de type réseaux de Cauer ont déjà été proposés pour représenter le comportement en petits signaux de supercapacités ou de batterie Lithium-Ion [DOLLINGER 03]. En ce qui concerne notre structure, pour chaque réseau la capacité reste constante, la résistance en revanche varie d'un réseau à l'autre et s'annule lorsque le nombre de cellules tend vers l'infini. La représentation énergétique de cette nouvelle structure est celle de la figure 3.24.

Le nombre de réseaux RC utilisés pour approcher  $Z'_w$  est infini, ce qui n'est pas viable dans le cas de calculs numériques. Nous devrons donc fixer un nombre limite de cellules, garantissant à la fois une bonne approximation des pertes et un temps de calcul raisonnable. La détermination de ce nombre sera abordée au cours du chapitre 4. En tenant compte de la nouvelle représentation électrique de l'impédance de Warburg et des remarques concernant le potentiel d'équilibre, nous obtenons pour la cellule NiMH le modèle énergétique de la figure 3.25.

# Interêt de cette représentation

Grâce au modèle de la figure 3.25 le calcul des pertes d'une cellule NiMH élémentaire est immédiat. La puissance dissipée à travers la cellule pour un



FIG. 3.25 – Modèle énergétique d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah.

courant i(t) est donnée par l'équation 3.77.

$$P_J(t) = R_{\Omega} i^2(t) + \frac{v_{tc}^2(t)}{R_{tc}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{v_k^2(t)}{R_k}$$
(3.77)

Quant à l'énergie correspondante elle s'obtient en intégrant l'équation 3.77 de t = 0 à t = T. Nous obtenons ainsi l'équation 3.78.

$$E_J(T) = \int_{t=0}^{t=T} P_J(t) dt$$
 (3.78)

# 3.4.2 Identification des éléments du circuit

#### Détermination des paramètres du modèle énergétique

Comme nous pouvons le constater en observant l'équation 3.72,  $Z'_w(s)$  est entièrement définie à partir de deux paramètres à déterminer  $k_1$  et  $k_2$ . L'identification de ces constantes se fait par la méthode "Weighted Complex Nonlinear Least Squares" déjà employée lors de l'identification des constantes  $R_{tc}$ ,  $C_{dl}$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  du transfert  $Z_T(s)$  définie par l'équation 3.33 et rappelée ci-après.

$$Z_T(s) = R_\Omega + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + Z_w(s)$$

Nous considérons la fonction de transfert  $Z'_T(s)$  du modèle énergétique définie par l'équation 3.79.

$$Z'_{T}(s) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + Z'_{w}(s)$$
(3.79)

En remplaçant  $Z_w^{'}(s)$  par son expression 3.72 nous obtenons 3.80.

Paramètres	SoC 60%	SoC 80%	SoC 99%
$E_{eq}$	$1.37\mathrm{V}$	1.38V	1.4V
$R_{\Omega}$	$6.17.10^{-3}\Omega$	$6.21.10^{-3}\Omega$	$6.25.10^{-3}\Omega$
$R_{tc}$	$1.10^{-3}\Omega$	$1.10^{-3}\Omega$	$1.10^{-3}\Omega$
$C_{dl}$	55.12 F	58.6 F	62 F
$k_1$	0.0076	0.0075	0.00955
$k_2$	$2.98.10^{-4}$	$3.011.10^{-4}$	$3.73.10^{-4}$

TAB. 3.2 – Valeurs des paramètres identifiés aux états de charge  $60\%,\,80\%,$  et 99%.

$$Z'_{T}(s) = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1 + sR_{tc}C_{dl}} + \frac{k_{2}}{\sqrt{s}}\tanh(\frac{k_{1}}{k_{2}}\sqrt{s})$$
(3.80)

L'identification des paramètres  $k_1$  et  $k_2$  se fait en minimisant à un état de charge donné le critère C' de l'équation 3.81.

$$C' = \sum_{k=1}^{N} \{ [\frac{Re(data(j\omega_k)) - Re(Z'_T(j\omega_k))}{Re(data(j\omega_k))}]^2 + [\frac{Im(data(j\omega_k)) - Im(Z'_T(j\omega_k))}{Im(data(j\omega_k))}]^2 \}$$
(3.81)

Les résultats de cette identification aux états de charge 60%, 80%, et 99% sont consignés dans le tableau 3.2.

# Comparaison fréquentielle entre le modèle en dérivées non entières et le modèle énergétique

Afin de vérifier la validité du modèle énergétique dans le domaine fréquentiel, nous superposons les tracés de Nyquist expérimentaux et ceux reconstruits à partir des paramètres du tableau 3.2. La figure 3.26 obtenue à SoC 60% est représentative des résultats obtenus. Comme nous pouvons le constater en comparant les figures 3.26 et 3.27, le modèle énergétique défini par  $Z'_T(s)$  est moins précis en basses fréquences que le modèle dynamique  $Z_T(s)$  en puissance non entières de s. La divergence entre le modèle en circuits RC et les mesures d'impédancemétrie commence à partir de 0.0068Hz et se poursuit jusqu'à la dernière mesure à 0.001Hz. De fait si les deux modèles peuvent être utilisés pour donner la réponse en tension aux bornes de la cellule en régime dynamique, nous privilégierons le modèle en dérivées non entières au modèle énergétique dans les régimes de basses fréquences.



FIG. 3.26 – Tracé de nyquist de la cellule et du modèle énergétique à un état de charge de 60%.

# 3.4.3 Circuit électrique considéré pour le pack NiMH 42V 13.5Ah

Le pack NiMH 42V 13.5Ah étant constitué de 32 cellules élémentaires en série, le modèle électrique équivalent est obtenu en associant les modèles énergétiques élémentaires correspondants. Le modèle énergétique définitif du pack est présenté en figure 3.28. La représentation énergétique du pack 42V repose sur les mêmes hypothèses d'homogénéité que le modèle dynamique précédemment établi. A savoir, toutes les cellules élémentaires ont le même comportement, et les paramètres identifiés pour une cellule sont appliquables aux 31 autres.

# Interêt de cette représentation

Grâce au modèle énergétique de la figure 3.28 le calcul de la tension aux bornes du pack ainsi que celui des pertes est immédiat. La tension  $v_{pack}(t)$ est donnée par l'équation 3.82.



FIG. 3.27 – Tracé de nyquist de la cellule et du modèle en dérivées non entières à un état de charge de 60%.



FIG. 3.28 - Modèle énergétique du Pack NiMH 42V 13.5 Ah.

# 3.4. TROISIÈME STRUCTURE : LE MODÈLE ÉNERGÉTIQUE

$$v_{pack}(t) = E_{eqpack} + 32 \times [R_{\Omega}i(t) + v_{tc}(t) + \sum_{k=1}^{\infty} v_k(t)]$$
(3.82)

La puissance dissipée à travers le pack pour un courant i(t) est donnée par l'équation 3.83.

$$P_{Jpack}(t) = 32 \times \left[R_{\Omega}i^2(t) + \frac{v_{tc}^2(t)}{R_{tc}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{v_k^2(t)}{R_k}\right]$$
(3.83)

Quant à l'énergie correspondante elle s'obtient en intégrant l'équation 3.83 de t = 0 à t = T. Nous obtenons ainsi l'équation 3.84.

$$E_{Jpack}(T) = \int_{t=0}^{t=T} P_{Jpack}(t)dt \qquad (3.84)$$

# 3.4.4 Calcul en temps réel du modèle énergétique

Nous nous proposons dans cette section d'étudier la problématique d'une implantation sur calculateur embarqué du modèle énergétique d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah. Nous présentons dans un premier temps les calculs relatifs à la réponse en tension de la cellule, puis ceux des pertes.

# Calcul de la tension aux bornes d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah

Tout comme le modèle dynamique en dérivées non entières, le modèle énergétique en réseaux RC peut être utilisé pour calculer la réponse en tension aux bornes de la cellule, à condition toutefois que la fréquence des courants en entrée ne soit pas trop basse (f < 0.0068Hz). Pour un courant donné i(t) traversant la cellule, la structure en réseaux RC du modèle énergétique de la figure 3.25 permet d'exprimer la tension v(t) aux bornes de ce dernier sous la forme du système d'état 3.85.

$$\begin{cases} \frac{dX(t)}{dt} = AX(t) + Bi(t) \\ v(t) = CX(t) + Di(t) + E \end{cases}$$
(3.85)

Nous ne pouvons évidemment pas prendre une infinité de cellules RC pour nos calculs, car nous aboutirions à un système de dimension infinie. Nous utiliserons donc N circuits RC pour modéliser la diffusion, et préciserons au cours du chapitre 4 la valeur exacte de ce nombre. Considérons le circuit électrique de la figure 3.25, pour un courant donné i(t) la tension  $v_N(t)$  aux bornes d'une cellule  $R_N C_N$  est régie par l'équation 3.86.

83

$$\frac{dv_N(t)}{dt} = -\frac{v_N(t)}{R_N C_N} + \frac{i(t)}{C_N}$$
(3.86)

En posant X(t) le vecteur des tensions tel que :

$$X(t) = \begin{pmatrix} v_{tc}(t) \\ v_1(t) \\ \vdots \\ v_N(t) \end{pmatrix}$$

nous obtenons le système d'état 3.87.

$$\frac{dX(t)}{dt} = AX(t) + Bi(t) \tag{3.87}$$

avec

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{R_{tc}C_{dl}} & 0 & \cdots & 0\\ 0 & -\frac{1}{R_{1}C_{1}} & \ddots & \vdots\\ \vdots & \ddots & \ddots & 0\\ 0 & \cdots & 0 & -\frac{1}{R_{N}C_{N}} \end{pmatrix}$$

 $\operatorname{et}$ 

$$B = \begin{pmatrix} \frac{1}{C_{dl}} \\ \frac{1}{\overline{C}} \\ \vdots \\ \frac{1}{\overline{C}} \end{pmatrix}$$

La tension v(t) aux bornes d'une cellule NiMH 1.2V 13.5Ah est en prenant N circuits RC donnée par l'équation 3.88.

$$v(t) = E_{eq} + R_{\Omega}i(t) + v_{tc}(t) + \sum_{k=1}^{N} v_k(t)$$
(3.88)

En comparant 3.88 avec l'expression v(t) = CX(t) + Di(t) + E du système 3.85 nous identifions immédiatement C, D et E.

$$C = (1 \cdots 1)$$
$$D = R_{\Omega}$$
$$E = E_{eq}$$

Les éléments du système 3.85 étant identifiés, il ne reste plus qu'à le discrétiser pour l'implanter ensuite sur calculateur embarqué. En posant t = Kh, K étant l'indice de calcul et h le pas d'échantillonnage nous obtenons le système discret 3.89.

**Nota** : La discrétisation utilisée est une discrétisation d'Euler, elle constitue une approximation correcte du système continu à condition que le pas d'échantillonnage h reste petit par rapport à la dynamique du système.

$$\begin{cases} \frac{X(K+1)h-X(Kh)}{h} = AX(Kh) + Bi(Kh)\\ v(Kh) = CX(Kh) + Di(Kh) + E \end{cases}$$
(3.89)

### Calcul des pertes d'une cellule élémentaire NiMH 1.2V 13.5Ah

Compte tenu de l'expression 3.77, en conservant les notations précédentes et en introduisant la matrice F définie par 3.90.

$$F = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_{tc}} & 0 & \cdots & 0\\ 0 & \frac{1}{R_1} & \ddots & \vdots\\ \vdots & \ddots & \ddots & 0\\ 0 & \cdots & 0 & \frac{1}{R_N} \end{pmatrix}$$
(3.90)

Nous pouvons exprimer la puissance dissipée par les éléments résistifs de la cellule sous la forme 3.91.

$$P_J(t) = i(t)R_{\Omega}i(t) + X^T(t)FX(t)$$
(3.91)

Avec  $X^{T}(t)$  le vecteur transposé de X(t), la discrétisation de 3.91 est immédiate et conduit à l'expression quadratique 3.92.

$$P_J(Kh) = i(Kh)R_{\Omega}i(Kh) + X^T(Kh)FX(Kh)$$
(3.92)

# 3.5 Résumé des modélisations d'un accumulateur NiMH

Ce chapitre nous a permis d'appliquer des méthodes classiques de génie électrique à l'étude d'une cellule électrochimique NiMH 13.5Ah 1.2V.

Nous avons dans un premier temps distingué les phénomènes statiques des phénomènes dynamiques. Cette séparation nous a permis de justifier une première structure électrique équivalente pour représenter l'accumulateur NiMH. A partir de certaines hypothèses de travail et compte tenu de nos objectifs, nous avons simplifié cette première structure et défini deux nouvelles représentations.

Une première utilisant les dérivées non entières pour modéliser les phénomènes de diffusion agissant au coeur de la cellule. Cette structure est particulièrement appropriée pour la caractérisation dynamique de la cellule mais pose deux problèmes. Tout d'abord elle introduit une récurrence infinie, ensuite elle n'est pas explicite du point de vue énergétique. Pour lever ce premier obstacle nous avons utilisé un outil mathématique permettant le calcul en temps réel de tout opérateur fractionnaire : "Les réalisations diffusives". Pour lever le deuxième obstacle nous avons considéré une deuxième structure plus classique en circuits RC.

La structure récursive en réseaux RC se calcule facilement sous la forme d'un système d'état dont la dimension correspond au nombre de cellules utilisées dans le modèle. Plus la dimension du système est grande meilleure est la précision du modèle. Cependant un nombre limite doit être fixé pour ne pas pénaliser le calculateur.

La structure en série de circuits RC parallèles s'est imposée naturellement suite à la décomposition en série de la tangente hyperbolique utilisée comme modèle pour la diffusion. Les valeurs des composants de cette structure ont été déterminées par identification avec les mesures de spectroscopie. Ces valeurs auraient pu être déterminées de manière récursive par deux paramètres, l'un positionnant la pulsation de coupure, l'autre déterminant la pente [Oustaloup]. Vu sous cet angle, on s'aperçoit alors que la structure en série de circuits RC parallèle ne peut alors correctement approcher qu'une des deux asymptotes de pente -n1.20 dB/dec et (n2-n1).20 dB/dec qui caractérisaient la fonction de transfert d'ordre non entier utilisée dans la modélisation du phénomène de diffusion. Deux paramètres récursifs supplémentaires auraient permis une meilleure approche de ce phénomène dans les basses fréquences.

Nous avons comparé le temps mis par chaque algorithme pour calculer la réponse en tension d'une cellule NiMH 13.5Ah 1.2V SoC 60% au profil de courant de la figure 3.20. Les résultats présentés dans le tableau 3.3 ont été obtenus avec un PC de type Pentium IV 2.6Ghz, et le logiciel Matlab/Simulink R13.

Pas d'échantillonnage	$h{=}0.05s$	h=0.1s
Temps de calcul		
Réalisations Diffusives	4.718s	1.016s
N= $30, D=5$		
Temps de calcul		
Structure en circuits RC	$0.922 \mathrm{s}$	0.2669s
N=20 circuits		

TAB. 3.3 – Comparatif des temps de calculs propres aux réalisations diffusives et aux circuits RC.

Comme nous pouvons le constater, l'utilisation d'un schéma électrique équivalent à base de circuits RC permet de calculer la réponse en tension de la cellule cinq fois plus rapidement que la structure utillisant les réalisations diffusives. Nous allons consacrer le prochain chapitre à la validation des modèles proposés.

# 88 CHAPITRE 3. MODÉLISATIONS D'UN ACCUMULATEUR NIMH

# Chapitre 4

# Validation des modèles développés

Nous estimons au cours de ce chapitre les précisions respectives des différents modèles proposés. Nous validerons dans un premier temps le modèle dynamique en dérivées non entières, puis le modèle énergétique à base de circuits RC.

# 4.1 Validation du modèle en dérivées non entières

# 4.1.1 Validations du modèle dynamique d'une cellule NiMH 1.2V 13.5Ah

## Sur banc Digatron

Nous validons au cours de cette section, le modèle de cellule NiMH 1.2V 13.5Ah ainsi que les paramètres identifiés à différents états de charge. Pour ce faire nous avons imposé à la cellule via le banc Digatron de la figure 2.1 basé au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens deux séries de microcycles de courant. Une première série partant d'un état de charge de 100 % avec une variation maximale de SoC de 2%, et une deuxième série partant d'un état de charge de 80% avec une variation maximale de SoC également de 2%. Les microcycles de courant sont symétriques de durée variable et d'amplitude maximale 0.2C, 0.5C, 1C, et 2C. De crainte de dégrader de façon irréversible l'élément actif de la cellule, nous n'avons pas imposé de microcycles de courant d'amplitude supérieure à 2C. Nous évaluons pour chaque microcyle, l'erreur maximale  $\epsilon_{Max}$  entre la réponse en

cellule 1.2V 13.5Ah NiMH					
SoC 100 % Pulse 0.2C Pulse 0.5C Pulse1C Pulse					
$\epsilon_{Max}$	0.6%	1 %	1.2 %	1.8%	
SoC 80 %	Pulse0.2C	Pulse 0.5C	Pulse1C	Pulse2C	
$\epsilon_{Max}$	0.7%	1%	1.8%	3%	

TAB. 4.1 – Erreurs maximales entre la tension réelle aux bornes de la cellule 1.2V 13.5Ah NiMH et son modèle.

tension de la cellule  $v_{cellule}(t)$  et celle du modèle v(t) calculée par l'équation 3.36. Le critère utilisé pour calculer l'erreur  $\epsilon_{max}$  est donné ci-après :

$$\epsilon_{Max} = Max\{100\frac{|v_{cellule}(t) - v(t)|}{v_{cellule}(t)}\}$$

La figure 4.1 représente les réponses en tension de la cellule et de son modèle pour un microcycle de courant d'amplitude 1C à un état de charge de 80%. Les résultats obtenus pour l'ensemble des microcycles sont regroupés dans le tableau 4.1.

Les résultats obtenus au cours de ces validations expérimentales confirment que les paramètres du modèle ont été correctement identifiés. Cela semble également prouver que le modèle établi en régime de petits signaux sinusoïdaux par impédancemétrie reste utilisable en grands signaux.

# 4.1.2 Validations du modèle dynamique du pack NiMH 42V 13.5Ah

Nous estimons dans cette section la précision du modèle en dérivées non entières du pack en régime quasi-permanent sur banc de cyclage LEC, puis sur chaîne de traction.

# Sur banc de cyclage LEC

Le banc de cyclage utilisé est celui de la figure 2.3. Nous imposons grâce à ce dernier des profils de courants périodiques d'amplitude comprise entre +4A et -4A sur une durée t = 500s. Dans le cadre d'une application hybride parallèle, l'état de charge de l'accumulateur utilisé dans la chaîne de traction est supposé rester compris entre 60% et 100%. De ce fait nous avons validé le



FIG. 4.1 - Microcycle de courant de |1C| imposé à la cellule NiMH, réponses en tension du modèle et de la cellule, et zoom sur les 500 premières secondes des réponses en tension à SoC 80%.

Pack 42V	-4A < i(t) < 4A	-4A < i(t) < 0	0 < i(t) < 4A
$\epsilon_{Max}$ SoC 60%	0.35%	0.4%	0.78%
$\epsilon_{Max}$ SoC 80%	0.2%	0.17%	0.48%
$\epsilon_{Max}$ SoC 95%	0.5%	0.15%	0.35%

TAB. 4.2 – Erreurs entre les réponses en tension du pack 42V et celles du modèle en dérivées non entières.

modèle dynamique du pack 42V 13.5Ah sur trois profils de courant différents aux états de charge 60%, 80%, et 95%. Les différents profils de courant ainsi que les réponses en tension du modèle et du pack sont représentées en figures 4.2 et 4.3.

Pour chacun de ces profils et aux états de charge considérés, nous avons mesuré l'erreur maximale  $\epsilon_{Max}$  en pourcents obtenue entre les réponses en tension de la batterie  $v_{batterie}(t)$  et du modèle  $v_{pack}(t)$  donné par l'équation 3.41. La durée de la simulation (t=500s) nous permet d'estimer le comportement du modèle en basses fréquences. Le critère d'erreur  $\epsilon_{Max}$  est calculée selon l'expression 4.1 :

$$\epsilon_{Max} = Max\{100 \frac{|v_{batterie}(t) - v_{pack}(t)|}{v_{batterie}(t)}\}$$
(4.1)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2. Comme nous pouvons le constater, les erreurs maximales obtenues à la fin de la simulation ne dépassent pas 1%, ce qui confirme la précision du modèle en dérivées non entières en basses fréquences.

# Sur chaîne de traction LEC

Le banc utilisé pour réaliser nos mesures est celui de la figure 2.5. Cet ensemble nous permet de recréer les conditions de fonctionnement d'un véhicule mild-hybrid. En imposant un certain profil de vitesse et de couple à l'arbre de la machine électrique aux états de charge 60% 80% et 95% du pack, nous obtenons un courant batterie quasi-symétrique. Le profil de ce dernier est celui de la figure 4.4. A ce profil correspondent les réponses en tension de la figure 4.5. En observant les figures 4.4 et 4.5, nous remarquons la présence d'ondulations de courant et de tension . Ces dernières sont dues à l'alimentation à découpage par largeur d'impulsions (MLI) du convertisseur de puissance. Nous calculons ensuite pour ce profil de courant, et aux



FIG. 4.2 – Profils de courant imposés au pack 42V.



FIG. 4.3 – Réponses en tension du pack 42V et du modèle utilisant les dérivées non entières à SoC 60%.



FIG. 4.4 – Profil de courant circulant à travers le pack 42V.

Pack 42V	SoC 60%	SoC 80%	SoC 95%
$\epsilon_{Max}$	0.57%	0.6%	0.54%

TAB. 4.3 – Erreurs entre les réponses en tension du pack 42V et celles du modèle en dérivées non entières.

états de charge 60%, 80%, 95%, l'erreur maximale  $\epsilon_{Max}$  entre les réponses en tension du modèle et de la batterie. Le critère de calcul de l'erreur est donné par l'équation 4.1. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.3.

Comme nous pouvons le constater en observant le tableau 4.3 et les figures 4.5, la réponse dynamique du modèle est excellente. Les résultats obtenus sur le pack 42V à l'aide du banc de cyclage et de traction confirment l'hypothèse d'homogénéité que nous avions émis au début de la modélisation. Notons néanmoins que cette hypothèse de travail reste à vérifier sur un pack ayant subit de nombreux cyclages pour pouvoir généraliser cette conclusion à des batteries à état de santé (State Of Health) plus réduit.



FIG. 4.5 – Comparaisons des tensions du pack et du modèle à SoC 95%, résultat complet et zoom sur les réponses en tension de t=8s à t=9s.

# 4.2 Validation du modèle énergétique

Nous avons développé au cours de l'étude une structure constituée d'un ensemble de réseaux RC pour le pack 42V. Par rapport au modèle en dérivées non entières ce modèle a l'avantage d'être totalement explicite du point de vue énergétique. Au cours de cette section :

- Nous estimerons la précision énergétique du modèle d'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah en circuits RC.
- Nous étudierons l'influence du nombre de circuits RC sur la précision obtenue.
- Nous quantifierons l'apport de cette structure récursive par rapport à un modèle classique de type (E, R).
- Nous comparerons les performances dynamiques du modèle RC avec celle du modèle en dérivées non entières.

Pour satisfaire à ces objectifs nous effectuerons deux séries de validations expérimentales : la première se concentrera sur les aspects énergétiques du problème, et la deuxième sur les aspects dynamiques.

# 4.2.1 Validations énergétiques du modèle du pack 42V

# Précision du modèle énergétique

Afin d'estimer la précision du modèle énergétique, nous imposons au pack aux états de charge 60%, 80%, 95% les profils de courant  $i_1(t)$  et  $i_2(t)$  de la figure 4.6. Le profil  $i_1(t)$  est d'une durée de 120s et  $i_2(t)$  de 400s. Tous deux sont imposés par le banc de cyclage du LEC (cf figure 2.3) d'amplitude maximale |4A| soit environ 0.3C et tels que :

$$\int_{t=0}^{t=T} i(t)dt = 0$$

Pour chacun de ces courants et les états de charge considérés, nous comparons en fin de cycle à l'instant t = T l'énergie mesurée dans le pack  $E_{mesuree}(T)$ cf équation 4.2 et l'énergie perdue  $E_{Jpack}(T)$  donnée par les équations 4.3 et 4.4.

$$E_{mesuree}(T) = \int_{t=0}^{t=T} v_{batterie}i(t)dt$$
(4.2)

$$E_{Jpack}(T) = \int_{t=0}^{t=T} P_{Jpack}(t)dt$$
(4.3)



FIG. 4.6 – Profils de courant de durées respectives 120s et 400s, imposés au pack 42V pour tester la validité du modèle énergétique.



FIG. 4.7 – Energie du pack 42V à SoC 95% pour le profil de courant  $i_1(t)$ .

$\boxed{ \text{ courant } i_1(t)}$	SoC 60%	SoC 80%	SoC 95%
$E_{mesuree} T = 120s$	528 J	$523 \mathrm{J}$	$553 \mathrm{J}$
$E_{Jpack}$ à $T = 120s$	$519 \mathrm{J}$	$521.5 \mathrm{J}$	537J
courant $i_2(t)$	SoC 60%	SoC 80%	SoC 95%
$E_{mesuree}$ à $T = 400s$	2002 J	$1924 \mathrm{J}$	2033 J
$E_{Jpack}$ à $T = 400s$	$1931 \mathrm{J}$	$1918 \mathrm{J}$	$2015 \mathrm{J}$

TAB. 4.4 – Précision énergétique du modèle d'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah en circuits RC (N=20 circuits).

$$P_{Jpack}(t) = 32 \times \left[R_{\Omega}i^{2}(t) + \frac{v_{tc}^{2}(t)}{R_{tc}} + \sum_{k=1}^{N} \frac{v_{k}^{2}(t)}{R_{k}}\right]$$
(4.4)

La figure 4.7 illustre ce calcul sur le profil de courant  $i_1(t)$ . Comme nous pouvons le constater, le bilan énergétique de la batterie en fin de cycle est non nul. Ce résultat n'a rien de surprenant, puisqu'au cours de la charge puis de la décharge de la batterie une partie de l'énergie électrique injectée est perdue par dissipation. L'énergie mesurée en fin de cycle  $E_{mesuree}(T)$ correspond à l'ensemble des pertes énergétiques du système. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.4. L'énergie calculée par le modèle en prenant N=20 circuits RC est très proche de celle du pack. Le modèle en circuits RC constitue donc une bonne approximation du comportement énergétique réel de la batterie.



FIG.  $4.8 - Précision du modèle énergétique du pack 42V aux états de charge 60\%, 80\%, 95\% sur le profil de courant <math>i_1(t)$ .

# Influence du nombre de circuits RC sur la précision des calculs énergétiques

Afin de mettre en évidence l'influence du nombre de circuits RC sur la précision des calculs énergétiques, nous recalculons les pertes du pack 42V à partir des équations 4.3 et 4.4 en faisant varier le nombre de circuits RC, N de 5 en 5. La précision du modèle énergétique est exprimée en pourcents et calculée selon le critère 4.5.

$$P = 100 * \left(\frac{E_{Jpack}(T)}{E_{mesuree}(T)}\right)$$
(4.5)

La figure 4.8 illustre les résulats obtenus sur le profil de courant  $i_1(t)$ . Comme nous pouvons l'observer, la précision du modèle de l'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah croit avec le nombre de circuits RC utilisés et tend vers une limite. Ce calcul est riche d'enseignement car il nous permet de fixer le nombre de circuits RC à utiliser dans nos simulations en fonction de la précision de calcul demandée.

# Apport du modèle énergétique

Nous souhaitons estimer l'apport du modèle du pack 42V en circuits RC par rapport à un modèle classique de type fem  $E_{eqpack}$  et résistance interne  $R_i = 32 \times R_{\Omega}$ . Pour ce faire, nous calculons dans un premier temps à l'instant t = T pour les profils de courant  $i_1(t)$ ,  $i_2(t)$ , les pertes par un modèle utilisant N=20 circuits RC cf équation 4.6 et par un modèle de type fem en



FIG. 4.9 – Comparaison des précisions du modèle de l'accumulateur 42V en circuits RC avec un modèle classique  $E_{eqpack}$ ,  $R_i = 32 \times R_{\Omega}$  sur les profils de courant  $i_1(t)$ ,  $i_2(t)$ .

série avec une résistance interne cf équation 4.7.

$$E_{Jpack}(T) = \int_{t=0}^{t=T} 32 \times [R_{\Omega}i^2(t) + \frac{v_{tc}^2(t)}{R_{tc}} + \sum_{k=1}^{20} \frac{v_k^2(t)}{R_k}]dt \qquad (4.6)$$

$$E_J(T) = \int_{t=0}^{t=T} 32 \times [R_\Omega i^2(t)] dt$$
 (4.7)

A partir des résultats obtenus, nous évaluons les erreurs énergétiques  $\epsilon_{RC}$  et  $\epsilon_{ER}$  des deux modèles grâce aux critères suivants :

$$\epsilon_{RC} = 100 * \left(\frac{E_{mesuree}(T) - E_{Jpack}(T)}{E_{mesuree}(T)}\right)$$
(4.8)

$$\epsilon_{ER} = 100 * \left(\frac{E_{mesuree}(T) - E_J(T)}{E_{mesuree}(T)}\right)$$
(4.9)

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.9. Il est à noter que les paramètres utilisés pour les simulations aux différents états de charge sont ceux du tableau 3.2. Nous constatons que l'utilisation d'un modèle 42V uniquement constitué d'une fem et d'une résistance interne reste trop imprécis. Un tel modèle donne par rapport aux mesures énergétiques réelles des erreurs comprises entre 25 et 35%, alors que le modèle d'accumulateur 42V en circuits RC donne des erreurs comprises entre 2 et 3.5%.

Pack 42V	-4A < i(t) < 4A	-4A < i(t) < 0	0 < i(t) < 4A
$\epsilon_{Max}$ SoC 60%	0.45%	0.85%	1.3%
$\epsilon_{Max}$ SoC 80%	0.15%	0.7%	0.4%
$\epsilon_{Max}$ SoC 95%	0.45%	0.6%	0.2%

TAB. 4.5 – Erreurs entre les réponses en tension du pack 42V et celles du modèle énergétique en circuits RC (N=20 circuits).

# 4.2.2 Validations dynamiques du modèle énergétique du pack NiMH 42V 13.5Ah

#### Sur banc de cyclage LEC

Afin d'étudier le comportement du modèle énergétique en basses fréquences, nous appliquons aux états de charge 60%, 80%, et 95% du pack 42V, via le banc de cyclage de la figure 2.3, les profils de courants de la figure 4.2. L'amplitude de ces courants ne dépassent pas 4A et leur durée est de 500s. Les erreurs maximales entre les tensions de la batterie  $v_{batterie}(t)$  et celles obtenues par le modèle  $v_{pack}(t)$  (cf équation 3.82 avec N=20 circuits RC) sont ensuite calculées en pourcents en appliquant le critère 4.10 et consignées dans le tableau 4.5.

$$\epsilon_{Max} = Max\{100 \frac{|v_{batterie}(t) - v_{pack}(t)|}{v_{batterie}(t)}\}$$
(4.10)

La figure 4.10 est représentative des résultats obtenus au cours de ces simulations. Comme nous pouvons le constater en comparant les figures 4.3 et 4.10, la dérive du modèle en circuit RC est moins importante que celle du modèle en dérivées non entières. En outre les erreurs obtenues pour le modèle en circuits RC sont du même ordre de grandeur que celles relatives au modèle en dérivées non entières cf tableaux 4.2 et 4.5. Les niveaux d'erreur relevés sont tout à fait satisfaisants pour notre application.

#### Sur chaîne de traction LEC

Le comportement dynamique du modèle énergétique du pack 42V est étudié grâce au banc de charge de la figure 2.5. Nous appliquons aux états de charge 60%, 80%, et 95% de l'accumulateur 42V un profil de vitesse et de couple donné à l'arbre de la machine électrique. Au niveau du pack ces consignes se traduisent par la circulation d'un courant i(t) dont le profil



FIG. 4.10 – Réponses en tension du pack 42V et du modèle utilisant N=20 circuits RC à SoC 60%.

Pack 42V	SoC 60%	SoC 80%	SoC 95%
$\epsilon_{Max}$	0.6%	0.6%	0.8%

TAB. 4.6 – Erreurs entre les réponses en tension du pack 42V et celles du modèle énergétique (20 circuits RC).

est celui de la figure 4.4. Nous comparons ensuite la tension correspondante aux bornes du pack  $v_{batterie}(t)$  et celle calculée via le modèle en circuits RC  $v_{pack}(t)$  cf figure 4.11. Les erreurs maximales entre les réponses en tension du pack et du modèle énergétique sont ensuite exprimées en pourcents grâce au critère 4.10 et regroupées dans le tableau 4.6. Comme nous pouvons le constater en comparant les tableaux 4.6 et 4.3, le modèle énergétique est quasiment aussi précis en régime dynamique que le modèle en dérivées non entières.



FIG. 4.11 – Comparaisons des tensions du pack et du modèle énergétique (20 circuits RC) à SoC 95%.

# 4.3 Résumé des validations expérimentales des modèles dynamiques et énergétiques

Ce chapitre nous a permis de valider le modèle en dérivées non entières ainsi que le modèle énergétique en circuits RC du point de vu dynamique et énergétique.

Grâce aux différents moyens matériels mis à notre disposition (banc digatron du LRCS d'Amiens, banc de cyclage du LEC, banc de traction du LEC) nous avons :

- évalué la précision dynamique du modèle en dérivées non entières d'une cellule et ensuite du pack 42V.
- estimé la précision du modèle énergétique.
- mis en évidence l'apport d'une structure récursive en réseaux RC par rapport à un modèle classique de type  $E_{eqpack}, R_i = 32 \times R_{\Omega}$  lors de calculs énergétiques.
- estimé la précision dynamique du modèle énergétique.

Au terme de ces différentes validations, il apparaît qu'en régime dynamique le modèle en dérivées non entières est légerement plus précis que le modèle en circuits RC. En basses fréquences (ie : temps de simulation inférieurs à 500s) les résultats sont plus nuancés. La période des courants appliqués au pack 42V n'est pas suffisamment importante pour vérifier la divergence constatée en basses fréquences entre le modèle en circuits RC et le comportement de la cellule en régime sinusoïdal petits signaux ( cf figure 3.26).

Du point de vue énergétique, le modèle d'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah en réseaux RC est totalement explicite et autorise le calcul des pertes, ce que ne permettait pas le modèle en dérivées non entières. Il suffit de prendre environ 20 cellules pour atteindre une précision de l'ordre de 3%. A partir de 30 cellules la précision du modèle n'augmente plus. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de l'expression des résistances  $R_k$  des différentes cellules RC. Plus le nombre de cellules k augmente plus la valeur de la résistance  $R_k$  diminue. En conséquence, la contribution d'une k-ième cellule à l'ensemble des pertes devient négligeable à partir de k=20. Dans les calculs énergétiques, le modèle d'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah en réseaux RC est 10 fois plus précis qu'un modèle classique de type  $E_{eqpack}, R_i = 32 \times R_{\Omega}$ .

# Chapitre 5

# Application du modèle de batterie à la conception optimale d'un véhicule hybride parallèle

Dans un contexte de compétition internationale exacerbée, l'optimisation est une "planche de salut" pour maintenir la compétitivité des pays à coût de main d'oeuvre élevé. Un réel processus d'optimisation ne peut-être efficace que dans la mesure où les modèles d'analyse des différents éléments d'un système sont suffisamment fins et fidèles. Notre contribution s'inscrit largement dans cet esprit afin de fiabiliser l'élément le plus délicat à modéliser dans une chaîne de traction hybride parallèle. Ce chapitre abordera les points suivants :

- Proposition d'une loi de contrôle optimale.
- Validation expérimentale de la loi de commande proposée.

# 5.1 Proposition d'une loi de contrôle optimale

Comme précisé dans l'introduction, la proposition de lois de contrôle optimales impose d'une part une modélisation fine des éléments constitutifs du système à optimiser, et d'autre part une définition claire de la fonction "coût" et des "contraintes" rattachées. Un véhicule hybride parallèle est un système complexe imposant le choix d'hypothèses simplificatrices par définition discutables.



FIG. 5.1 – Architecture de type "pretransmission parallel mild-hybrid" réseau powernet 42V.

Nous avons décidé de porter nos efforts sur la modélisation du système d'accumulateurs et le choix de la stratégie de contrôle optimale proposée a essentiellement pour but de valider l'apport de ce modèle. En d'autres termes le modèle développé pourrait convenir à l'élaboration de tout autre loi de contrôle.

# 5.1.1 Choix de la structure de l'étude

Le choix de la structure globale est du type "pretransmission parallel configuration" de type "mild hybrid" [MILLER 04]. Ce type d'architecture est représentée en figure 5.1. Comme nous pouvons l'observer le calculateur du véhicule hybride élabore à partir des mesures de vitesse et d'accélération des consignes de couple optimales pour le moteur à combustion interne (Internal Combustion Engine)  $T_e^*$  et pour l'alterno-démarreur (Integrated Starter Generator)  $T_{isg}^*$ . Le couple résultant  $T_{prop} = T_e^* + T_{isg}^*$  est ensuite transmis aux roues du véhicule via la boîte de vitesse. Le choix de cette architecture est dicté par :

- un programme de recherche liant le Laboratoire d'Electromécanique de Compiègne à la société VALEO portant sur un alterno-démarreur qui pourrait convenir à l'application.
- un choix industriel vers un réseau 42V pour ce type d'application.
- un coût relativement réduit de la solution pouvant laisser espérer un démarrage industriel rapide.
### 5.1.2 Choix de la fonction objectif

La plupart des stratégies d'optimisation de véhicules hybrides se focalisent uniquement sur la réduction de consommation et de pollution du véhicule considéré [JOHNSON 00]. La méthode employée pour réaliser ces objectifs est classique. A partir de la cartographie de consommation d'un moteur thermique donné, nous obtenons le couple et le régime moteur optimal [SCHOUTEN 03]. Le moteur électrique embarqué à bord du véhicule hybride est ensuite sollicité de manière à maintenir le moteur thermique dans sa zone de fonctionnement idéale. Dans ce type d'approche l'optimisation ne concerne que le moteur thermique. De fait les éléments environnants (batterie, variateur de vitesse, moteur électrique) ne sont pas pris en compte. Afin de réduire de façon significative la consommation du véhicule, la loi de commande va autoriser une sollicitation maximum du moteur électrique, ce qui a pour effet de décharger profondémment l'accumulateur. Or il est prouvé que ce type de fonctionnement écourte le cycle de vie des batteries [MONTANIE 03].

Une autre méthode consiste à raisonner à partir d'un cycle représentatif d'un ensemble de conduites [PAGANELLI 98]. Une loi de commande optimale est ensuite calculée sur la base du profil considéré. Cependant, compte tenu de la diversité des cycles existants (cycle Européen NEDC, Japonais M 10-15, Américain EPA) une optimisation réalisée sur un cycle n'est pas valable sur un autre.

Parallèlement à ces problèmes d'optimisation, la diffusion des véhicules hybrides parallèles est encore limitée par le coût et la durée de vie des batteries. Comme le montre la figure 5.2 issue des travaux de [MONTANIE 03] sur la viabilité des systèmes à énergie embarquée pour des applications de type transports en commun, la profondeur de décharge affecte de manière significative la durée de vie des accumulateurs et par conséquent les performances du véhicule hybride. Cette problématique nous a conduit à choisir un critère d'optimisation dont le but est de minimiser la profondeur de décharge de l'accumulateur. La loi de commande proposée ne sollicite la batterie que d'une quantité d'énergie que nous sommes sûrs de restituer lors des phases de freinage récupératif.

### 5.1.3 Hypothèses formulées

La loi de commande proposée repose sur les hypothèses préalables suivantes :

109



FIG. 5.2 – Influence de la profondeur de décharge sur le cycle de vie d'une batterie NiMH [MONTANIE 03].

- Le comportement du conducteur est homogène (à une vitesse donnée, accélération et déccélération sont égales en valeur absolue)
- Le véhicule évolue sur un terrain plat.
- L'énergie stockée par la batterie provient uniquement du freinage récupératif, nous ne faisons pas appel à un élément de type alternateur pour recharger la batterie lorsque cette dernière se trouve dans un état de charge faible.
- La machine électrique embarquée à bord du véhicule électrique assure toute la force de freinage. Cette hypothèse est lourde, dans la réalité l'adjonction d'un système de freinage hydraulique est nécessaire pour assurer une répartition optimale des forces de freinage sur les roues avant et arrière du véhicule [SOGA 02].

### 5.1.4 Modèles utilisés

Pour faciliter la lecture du document, la description des modèles utilisés a été rejetée en annexe G, néanmoins les différents éléments constituant la partie électrique de la chaîne de traction mild-hybrid, ainsi que le bilan de puissance associé en phase moteur ou générateur sont représentés sur la figure 5.3.



FIG. 5.3 – Bilan de puissance de la chaîne de traction hybride.



FIG. 5.4 – Principe de calcul de la loi de commande.

### 5.1.5 Principe de calcul de la loi de commande

Le principe de calcul de la loi de commande est illustré par la figure 5.4 et commenté ci-après. Notre loi de commande fonctionne par anticipation. Nous raisonnons d'abord sur la partie freinage récupératif. Autour du point de fonctionnement  $A_1(\omega, -\dot{\omega})$  le moteur électrique fonctionne en générateur et convertit l'énergie cinétique du véhicule en énergie électrique. Déduction faite de l'ensemble des pertes (moteur électrique et batterie) nous déterminons l'énergie stockée par la batterie à ce point, puis nous calculons le couple électromécanique disponible aux roues du véhicule au point image  $A_2(\omega, \dot{\omega})$ . Afin de garantir en fin de cycle un bilan énergétique nul à l'accumulateur,



FIG. 5.5 – Couple électromécanique disponible à l'arbre moteur pour une vitesse et une accélération angulaire donnée. So C = 80% rapp=12.24.

nous imposons la contrainte 5.1 sur le courant i(t) traversant l'accumulateur.

$$\int_{t=0}^{t=T} i(t)dt \tag{5.1}$$

En réitérant cette procédure de calcul sur d'autres profils de conduite nous constituons une table d'apprentissage qui sera ensuite utilisée pour déterminer le couple électromécanique à l'arbre de la machine électrique. La représentation graphique de cette table est celle de la figure 5.5.

**Remarque** : les vitesse  $\omega$  et accélération  $\dot{\omega}$  sont prises à l'arbre moteur, et non pas aux roues du véhicule.

Dans le cas d'un cycle élémentaire tel que celui de la figure 5.6 de durée T=16s, de vitesse angulaire maximale  $\omega_{max} = 130 rad. s^{-1}$ , et d'accélération angulaire  $\dot{\omega} = 16.46 rad. s^{-2}$  (ie : une vitesse véhicule maximale  $v_{max} = 2.84 m. s^{-1}$ , une accélération véhicule maximale  $a_{max} = 0.37 m. s^{-2}$ , et un rapport de boîte rapp = 12.24) nous obtenons les profils de courant, de tension batterie et de couple de la figure 5.7. Le couple électromécanique a été calculé à partir du mesh 5.5.

Au regard de la figure 5.7, nous constatons que le critère de dépense



FIG. 5.6 – Profil de vitesse à l'arbre de la machine électrique.

optimale d'énergie 5.1 a été correctement appliqué. Le courant batterie étant symétrique, la variation de l'état de charge du pack en fin de cycle est nul. De ce fait nous déchargeons autant la batterie en phase moteur que nous la rechargeons en phase de freinage récupératif. Nous terminons ainsi le cycle sur un bilan énergétique nul.

Nous remarquons également que le courant batterie ne dépasse pas 13A, ce qui correspond à une variation maximale de l'état de charge de 0.1%, nous limitons la profondeur de décharge de l'accumulateur, ce qui ne peut que lui être bénéfique. Grâce à l'application du critère 5.1 nous obtenons la consigne de couple électromécanique à l'arbre de transmission du véhicule hybride. Compte tenu des pertes des différents éléments du VHE (batterie, variateur, moteur électrique), à vitesse et accélérations égales en valeur absolue, le couple disponible en accélération est différent du couple récupéré en déccélération.

### 5.1.6 Application de la stratégie proposée à la norme NFR 11-502

Jusqu'à présent nous avons appliqué notre loi de commande sur des profils de vitesse symétriques, ce qui nous permettait de rester dans le cadre strict de nos hypothèses de travail, mais nous éloignait des profils de conduite



FIG. 5.7 – Représentation de l'évolution du courant, de la tension aux bornes du pack NiMH 42V SoC 60% et du couple électromécanique pour le profil de conduite 5.6.



FIG. 5.8 – Profil de conduite européen NFR 11-502.

réels. Afin de nous rapprocher de la réalité, nous appliquons notre stratégie de commande au profil de conduite européen NFR 11-502 de la figure 5.8. Le véhicule utilisé pour cette simulation est un véhicule essence de faible cylindrée dont les caractéristiques mécaniques sont parfaitement définies et détaillées en annexe G. L'accumulateur considéré est le pack NiMH 42V 13.5Ah. L'évolution du courant et de la tension au cours de ce cycle est représentée en figure 5.9. Le courant reste compris entre -95A (-7C) et +95A(7C), et la tension varie de 15V à 62.5V. Dans des conditions réelles d'utilisation l'accumulateur NiMH 13.5Ah 42V dont nous disposons dans le cadre de nos expérimentations ne pourrait supporter de telles variations de courant et de tension. En effet nous avons constaté qu'au delà de 5C, les éléments actifs se dégradaient de façon irréversible. Les résultats présentés (simulations) n'ont donc pas pu être vérifiés expérimentalement mais valident l'approche proposée.

La variation de l'état de charge de l'accumulateur au cours du cycle NFR 11-502 est représentée en figure 5.10. Il est remarquable de constater que l'application de notre stratégie de commande à un cycle de conduite non symétrique conduit quasiment à un bilan énergétique nul. L'hypothèse de travail d'une conduite homogène reste donc raisonnable dans ce cas de figure.



FIG. 5.9 – Evolution du courant et de la tension aux bornes du pack NiMH 42V 13.5Ah à SoC 60% au cours du cycle NFR 11-502.



FIG. 5.10 – Evolution de l'état de charge de l'accumulateur NiMH 42V 13.5Ah à SoC 60% au cours du cycle NFR 11-502.

## 5.1.7 Influence du modèle de batterie sur l'élaboration de lois de contrôle optimales

Au cours du chapitre 4 nous avons établi qu'un modèle du pack 42V en réseaux RC était dix fois plus précis dans les calculs énergétiques, qu'un modèle classique de type  $E_{eqpack}, R_i = 32 \times R_{\Omega}$ . Nous allons à nouveau comparer les deux modèles en étudiant leur influence respective sur le calcul des couples électromécaniques et des pertes de la batterie au cours du cycle de conduite de la figure 5.6. Les résultats obtenus sont ceux des figures 5.11 et 5.12.

Comme nous pouvons le constater, le choix d'un modèle d'accumulateur 42V ou d'un autre est sans influence sur le calcul des couples électromécaniques. En revanche les calculs énergétiques sont fortement influencés. Le choix d'une structure en réseaux RC (20 cellules) améliore la précision de calcul de 15% par rapport à un modèle classique  $E_{eqpack}, R_i = 32 \times R_{\Omega}$ . Les résultats obtenus seraient vraisemblablement plus flagrants sur un profil de vitesse de plus longue durée et de plus forte accélération.



FIG. 5.11 - Calcul des couples électromécaniques sur le profil de vitesse 5.6 par deux modèles de batteries <math>42V, état de charge 60%.



FIG. 5.12 – Calcul des énergies perdues par effet Joule sur le profil de vitesse 5.6 par deux modèles de batterie 42V, état de charge 60%.

### 5.2 Validations expérimentales

Du fait de l'indisponibilité commerciale de pack NiMH dimensionné pour des applications mild-hybrid, nous avons validé notre stratégie de commande sur une chaîne de traction à puissance réduite. La batterie considérée est un accumulateur NiMH 42V 13.5Ah, et la machine électrique une machine à aimants permanents de 7kW. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

A partir de la carte de contrôle et d'acquisition Dspace 1102, nous avons appliqué à l'arbre moteur de la machine électrique le profil de vitesse de la figure 5.6 ainsi que le couple correspondant obtenu à partir du mesh de la figure 5.5. Nous avons ensuite enregistré le courant circulant à travers la batterie.

L'application du critère 5.1 sur un profil de vitesse homogène doit nécessairement conduire à un courant symétrique. Comme nous pouvons le constater en regardant la figure 5.13 le courant calculé sous Matlab est rigoureusement symétrique conformément à nos attentes, alors que le courant batterie enregistré ne l'est pas totalement. Cette légère différence entre la théorie et la pratique est due au contrôle en boucle ouverte du processus. En effet, sans boucle de retour pour corriger l'asservissement , la consigne de couple réellement envoyée à l'arbre moteur de la machine électrique diffère de celle calculée sous Matlab cf figure 5.14. De fait le courant batterie enregistré n'est pas exactement symétrique.



FIG. 5.13 – Superposition du courant batterie calculé sous Matlab et du courant mesuré à SoC 80%.



FIG. 5.14 – Comparaison des consignes de couple moteur à SoC 80%.

### 5.3 Résumé de l'application du modèle à la conception optimale d'un VHP

L'intégration du modèle de batterie en circuits RC au sein d'un modèle simplifié de chaîne de traction mild-hybrid nous a permis de développer une loi de commande dont l'objectif est d'éviter les décharges profondes de l'accumulateur. Un autre critère aurait pu être choisi, tel l'optimisation de la consommation par exemple.

L'utilité du modèle énergétique développé est générale. Nous pouvons en effet l'intégrer facilement au sein d'un système complexe pour développer une loi de commande donnée ou en appliquer une déjà existante. 122

## Conclusion

La conception optimale d'une motorisation hybride parallèle est une tâche délicate. Comme dans toute démarche d'optimisation, le choix des modèles est fondamental : on ne peut optimiser que ce que l'on connaît bien. Ce parti pris des travaux présentés a consisté à contribuer au développement de modèles adaptés au domaine du génie électrique de l'élément dont la modélisation reste la plus délicate, à savoir, l'accumulateur. L'opportunité de pouvoir travailler dans le cadre d'un pôle régional de recherche avec des spécialistes du stockage électrochimique a également contribué à l'orientation de l'étude.

Différents aspects ont été traités lors de ces travaux :

### Choix d'un modèle adapté au génie électrique

A partir d'un inventaire des phénomènes statiques et dynamiques présents au sein de l'accumulateur NimH, nous avons défini un modèle électrique équivalent global d'une cellule élémentaire puis de l'accumulateur complet. Afin de lever la difficulté de la représentation du phénomène de diffusion, nous avons intégré l'utilisation d'opérateurs fractionnaires qui apporte une solution élégante à la modélisation dynamique du phénomène de diffusion. Bien que la précision du modèle ait été validée expérimentalement avec moins de 3 pour cent d'erreur, les opérateurs fractionnaires ont introduit deux inconvénients majeurs pour notre application : la récursivité et la non représentation physique du stockage et des pertes.

La récursivité implique une récurrence croissante au fur et à mesure de la progression temporelle. Dans le cas d'une implantation temps réel, cette structure mathématique n'est pas viable car elle conduit à une 'explosion numérique'. Dans une volonté de permettre une utilisation future du modèle en dérivées non entières dans le cadre d'une implantation embarquée, nous avons associé l'outil des représentations diffusives aux opérateurs fractionnaires. Ceux ci ont l'intérêt de permettre une représentation du phénomène de diffusion à partir d'un nombre fini d'ordres entiers.

Nous avons donc proposé un second modèle dit 'énergétique' basé sur l'utilisation de circuits RC. Bien qu'un peu moins précis pour la simulation dynamique en basses fréquences, ce modèle a montré une grande précision quant à l'estimation des pertes par effet Joule.

### Validation expérimentale

L'effort de modélisation effectué a été complété par une validation expérimentale importante sur 3 bancs d'essais différents et complémentaires (en collaboration avec le LRCS d'Amiens). Différents essais ont été effectués et ont validé les modèles proposés.

On regrettera néanmoins que les validations n'aient pu se faire sur des accumulateurs adaptés à l'application envisagée par manque de disponibilité commerciale.

### Proposition d'une loi de contrôle optimale

Une loi de contrôle optimale originale visant à minimiser les variations de SOC a été proposée et validée sur un profil normalisé. Bien que les hypothèses ayant servi à son élaboration peuvent sembler lourdes, les résultats sont très satisfaisants pour le cycle considéré. Cette approche, contrairement à celles couramment utilisées, permet de s'affranchir d'une connaissance a priori du cycle pour effectuer l'optimisation.

### Perspectives

Les modèles de batterie développés au cours de ce projet sont génériques et pourraient être utilisés pour les représentations dynamiques et énergétiques d'autres technologies d'accumulateur. En revanche, bien que les tests effectués ont permis de valider la pertinence des modèles retenus, des études complémentaires devront être menées afin de compléter les validations sur les points suivants :

### Compléments à l'étude

Prise en compte de la température : En ce qui concerne la modélisation par schéma électrique équivalent, le paramètre température a été volontairement négligé pour ne pas compliquer la modélisation de la batterie et son couplage avec la loi de commande. La température extérieure a toujours été prise constante à la température ambiante. Afin de préfigurer des conditions réalistes d'utilisation des batteries, il sera indispensable d'évaluer la robustesse des lois de commande établies à 25°C pour des températures de fonctionnement supérieures. Pour cela, il sera nécessaire d'équiper les éléments (ou certains éléments) de la batterie de thermocouple et d'étudier la dérive des paramètres en température. Il est à noter qu'on devra également étudier la corrélation entre les pertes évaluées par le modèle énergétique et l'élévation de température du pack. Ceci permettra de finaliser la validation du modèle énergétique et permettra d'envisager un couplage entre modèle énergétique et modèle thermique du pack considéré.

Validation expérimentale en trés grands signaux : En raison de l'utilisation de cellule NimH commercialisée mais non adaptée à une application de traction hybride, nous n'avons pu tester nos modèles et notre loi de commande pour de grandes amplitudes de courant (grands signaux). En effet nous nous sommes limité à des amplitudes n'excédant pas 2C, soit 27 A afin de prévenir d'éventuelles défaillances constatées à 5C (67A) sur une cellule. Seule la disponibilité commerciale de nouveaux produits adaptés à notre application permettra de relever la contrainte d'amplitude.

### Modélisation dynamique des systèmes à énergie embarquée

Ces modèles proposés peuvent être intégrés dans la simulation d'un système complet et permettre ainsi une modélisation fine des régimes dynamiques. Une première application a d'ors et déjà été effectuée au travers de la simulation du démarrage d'un moteur thermique par un alterno démarreur intégré. On pourrait également envisager son application à la modélisation et au contrôle du réseau de bord d'un véhicule.

### Analyse des performances des accumulateurs

Avec la croissance constante des éléments de sécurité (ABS, ESP,...) embarqués à bord des véhicules de tourisme, la batterie apparaît alors elle aussi comme un organe de sécurité. En effet, si une défaillance de la batterie se produit, cela peut engendrer indirectement un dysfonctionnement au niveau des systèmes de freinage ou de tenue de route.

Différents types d'observateurs (Kalman, Luenberger), devenus maintenant classiques dans le domaine du génie électrique peuvent trouver de nouvelles applications au niveau de la 'surveillance' des batteries. Leur application pour la fonction 'Battery Management System', élément fondamental pour la diffusion des batteries de traction de nouvelles générations (Lithium), constitue une action de recherche, riche de retombées industrielles sur laquelle spécialistes du génie électrique et spécialistes du stockage électrochimique pourront efficacement collaborer.

## Annexe A

# Compléments d'Electrochimie

### A.1 Définitions de base

L'object if de cette section est de rappeler quelques définitions fondamentales d'électrochimie.

Anions	:	Ions négatifs.
Cations	:	Ions positifs.
Oxydation	:	Réaction correspondant à une perte d'électrons.

$$Zn \to Zn^{2^+} + 2e^- \tag{A.1}$$

Réduction : Réaction correspondant à un gain d'électron.

$$2H_3O^+ + 2e^- \to H_2 + 2H_2O$$
 (A.2)

Oxydant	:	Toute espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.
Réducteur	:	Toute espèce chimique qui peut céder un ou plusieurs électrons.
Cathode	:	Electrode d'un dispositif électrochimique, siège d'une réduction.
Anode	:	Electrode d'un dispositif électrochimique, siège d'une oxydation.

## Annexe B

# Transfert de charge à une électrode mixte

L'objectif de cette section est de prouver que lorsqu'une cellule électrochimique s'éloigne peu de son potentiel d'équilibre, alors les réactions de transfert de charge peuvent être assimilées à des résistances appelées "résistances de polarisation".

### B.1 Batterie en décharge

Considérons l'électro de mixte suivante soumise à un courant de décharge constant  ${\cal I}_d$  :



FIG. B.1 – Cellule électrochimique en décharge.

La cellule électrochimique considérée est constituée d'une électrode  $el_1$  caractérisée par le couple  $Ox_1/Red_1$ , d'un potentiel d'électrode  $E_1$ , d'un potentiel d'équilibre  $E_{1eq}$ , d'un surpotentiel de transfert de charge  $\eta_1^{tc}$  tel que

 $\eta_1^{tc} = E_1 - E_{1eq}$ , d'une deuxième électrode  $el_2$  caractérisée par le couple  $Ox_2/Red_2$ , d'un deuxième potentiel d'électrode  $E_2$ , d'un deuxième potentiel d'équilibre  $E_{2eq}$ , et d'un deuxième surpotentiel de transfert de charge  $\eta_2^{tc}$  tel que  $\eta_2^{tc} = E_2 - E_{2eq}$ .

Les réactions à considérer au cours de la décharge sont :

-à l'électrode  $el_1$  (Anode)

$$Red_1 \rightleftharpoons_{\nu_{c_1}}^{\nu_{a_1}} Ox_1 + ne^- \tag{B.1}$$

-à l'électrode  $el_2$  (Cathode)

$$Ox_2 + ne^- \rightleftharpoons_{\nu_{a_2}}^{\nu_{c_2}} Red_2 \tag{B.2}$$

D'après l'équation de Butler-Volmer 3.11, le courant circulant à travers l'électrode  $el_1$  est donné par :

$$I_1^{tc} = I_1^o \left( \exp \frac{\alpha_{a_1} n F \eta_1^{tc}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha_{a_1}) n F \eta_1^{tc}}{RT} \right)$$
(B.3)

et le courant circulant à travers l'électrode  $el_2$  par :

$$I_{2}^{tc} = I_{2}^{o} \left( \exp \frac{\alpha_{a_{2}} n F \eta_{2}^{tc}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha_{a_{2}}) n F \eta_{2}^{tc}}{RT} \right)$$
(B.4)

### B.1.1 Faible décharge

Dans le cas d'une faible décharge, lorsque les électrodes d'indice j = 1, j = 2 s'éloignent peu de leurs potentiels d'équilibre respectifs ( $\eta_j^{tc} = E_j - E_{jeq} \ll 10 mV$ ), nous pouvons linéariser les expressions B.3 et B.4, ce qui nous conduit aux résultats suivants :

$$I_1^{tc} = I_1^o \frac{nF\eta_1^{tc}}{RT} \tag{B.5}$$

$$I_2^{tc} = I_2^o \frac{nF\eta_2^{tc}}{RT} \tag{B.6}$$

Cette linéarisation permet de faire apparaître pour chaque électrode j une résistance de polarisation  $R_j^{tc}$  telle que :

$$\eta_j^{tc} = R_j^{tc} I_j^{tc}$$

avec  $R_1^{tc} = \frac{RT}{nFI_1^o}$  et  $R_2^{tc} = \frac{RT}{nFI_2^o}$ .

La courbe fig B.2 illustre les calculs précédents :



FIG. B.2 – Courbe I=f(E) pour une faible décharge.

### B.2 batterie en charge

Dans le cas d'une électrolyse les réactions à considérer sont les suivantes :



FIG. B.3 – Cellule électrochimique en charge.

– à l'électro<br/>de  $el_1$  (Cathode)

$$Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons_{\nu_{a_1}}^{\nu_{c_1}} Red_1 \tag{B.7}$$

-à l'électrode  $el_2$  (Anode)

$$Red_2 \rightleftharpoons_{\nu_{c_2}}^{\nu_{a_2}} Ox_2 + ne^- \tag{B.8}$$

### B.2.1 Faible charge

Comme précédemment lorsque les électrodes s'éloignent peu de leurs potentiels d'équilibre la relation de Butler-Volmer se linéarise et mène aux résistances de polarisation  $R_1^{tc}$  et  $R_2^{tc}$  telles que  $R_1^{tc} = \frac{RT}{nFI_1^0}$  et  $R_2^{tc} = \frac{RT}{nFI_2^0}$ . Ainsi, lorsque les électrodes de la cellule s'éloignent peu de leurs potentiels

Ainsi, lorsque les électrodes de la cellule s'éloignent peu de leurs potentiels d'équilibre les réactions de transfert de charge se linéarisent et peuvent être représentées par des résistances électriques équivalentes.

### B.3 Réactions secondaires d'une batterie NiMH

Nous rappelons dans cette section les réactions chimiques secondaires se produisant aux électrodes positives et négatives de l'accumulateur NiMH. Ces réactions interviennent lors d'un fonctionnement limite, c'est à dire en surcharge au delà de la tension de plateau (ie : au delà de 100% d'état de charge) ou en surdécharge en dessous de la tension de cut-off (ie : 0.8V pour la cellule NiMH étudiée). Nous considérons dans notre étude que l'accumulateur sera toujours utilisé dans sa plage de fonctionnement nominal. De ce fait les réactions décrites ci-après n'ont pas été prises en compte dans les différentes modélisations de l'accumulateur NiMH 1.2V 13.5Ah.

### B.3.1 La surcharge

Lorsque l'on impose à la batterie une surcharge, des réactions secondaires vont apparaître. La présence de ces réactions correspond à un contrôle du système par diffusion. Dans le cas d'une surcharge la réaction se produisant à l'électrode positive de Nickel est cf [GU 99] :

$$2OH^- \to \frac{1}{2}O_2 + H_20 + 2e^-$$
 (B.9)

Dans le cas d'une surcharge la réaction se produisant à l'électrode négative de Métal est cf [GU 99]:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_20 + 2e^- \to 2OH^- \tag{B.10}$$

Comme nous pouvons le constater, un dégagement d'oxygène associé à la formation de molécules d'eau se produit à l'électrode de Nickel. Ces mêmes

produits se recombinent ensuite à l'électro de de Métal pour former des ions hydroxyles  $OH^-$ .

### B.3.2 La surdécharge

Dans le cas d'une sur décharge la réaction se produisant à l'électro de positive de Nickel est cf  $[{\rm Gu}~99]$  :

$$\frac{1}{2}O_2 + H_20 + 2e^- \to 2OH^-$$
 (B.11)

Dans le cas d'une sur décharge la réaction se produisant à l'électro de négative de Métal est cf  $[{\rm Gu}~99]$  :

$$2OH^- \to \frac{1}{2}O_2 + H_20 + 2e^-$$
 (B.12)

Comme nous pouvons le constater, un dégagement d'oxygène se produit à l'électrode de métal. Cette variation de pression contribue au même titre que les gradients de concentration à la modification du potentiel de la cellule.

### 134ANNEXE B. TRANSFERT DE CHARGE À UNE ÉLECTRODE MIXTE

## Annexe C

# Variation d'enthalpie libre à l'électrode de Métal

La réaction d'oxydo-réduction complète à l'électrode négative de Métal est :

$$M + H_2O + e^- \rightleftharpoons MH + OH^- \tag{C.1}$$

La variation d'enthalpie libre de la réaction C.1 est donnée par :

$$\Delta G_M = \mu_{MH} + \bar{\mu}_{OH^-} - \mu_M - \bar{\mu}_{e^-} \tag{C.2}$$

Compte tenu des définitions concernant les potentiels chimiques et électrochimiques, cf formules 3.1, 3.2, il vient avec la définition de la variation d'enthalpie libre standard C.3 l'expression C.4 :

$$\Delta G_M^o = \mu_{e^-}^o - \mu_{MH}^o - \mu_{OH^-}^o \tag{C.3}$$

$$\Delta G_M = -\left[\Delta G_M^o + RT \ln(\frac{\frac{a_{MH}^s}{a_{MH}^{ref}} \frac{a_{OH^-}^s}{a_{ef}}}{\frac{a_{MH}^s}{a_{MH}^{ref}} \frac{a_{OH^-}^s}{a_{H_20}^{ref}}})\right] + z_M F(\phi_M^s - \phi^l)$$
(C.4)

En prenant les activités de référence  $a_i^{ref}$  égales à 1, et en introduisant les activités au coeur de la solution  $\bar{a}_i$  des différentes espèces i en solution nous pouvons simplifier l'expression (C.4), il vient :

$$\Delta G_M = -\left[\Delta G_M^o + RT \ln\left(\frac{\frac{a_{MH}^s}{\bar{a}_{MH}} \frac{a_{OH^-}^s}{\bar{a}_{OH^-}}}{\frac{a_{M}^s}{\bar{a}_{M}} \frac{a_{H_2O}^s}{\bar{a}_{H_2O}}}\right) + RT \ln\left(\frac{\bar{a}_{MH}}{\bar{a}_{M}} \frac{\bar{a}_{OH^-}}{\bar{a}_{H_2O}}\right)\right] + z_M F(\phi_M^s - \phi^l)$$
(C.5)

Nous multiplions C.5 par  $\frac{1}{z_M F}$  afin de revenir dans le domaine électrique. Ainsi nous faisons apparaître le surpotentiel de l'électrode  $\eta_M$  tel que :

$$\eta_M = E_M - E_{Meq} \tag{C.6}$$

$$\underbrace{\frac{\Delta G_M}{\underline{z_M F}}}_{\eta_M^{tc}} + \underbrace{\frac{RT}{\underline{z_M F}} \ln(\frac{\frac{a_{MH}^s}{\bar{a}_{MH}} \frac{a_{OH^-}}{\bar{a}_{OH^-}}}{\frac{a_{M}^s}{\bar{a}_{M}} \frac{a_{H_2O}^s}{\bar{a}_{H_2O}}}_{\eta_M^{diff}}) = \underbrace{-\left(\frac{\Delta G_M^o}{\underline{z_M F}} + \frac{RT}{\underline{z_M F}} \ln(\frac{\bar{a}_{MH}}{\bar{a}_M} \frac{\bar{a}_{OH^-}}{\bar{a}_{H_2O}})\right)}_{-E_{Meq}} + \underbrace{\phi_M^s - \phi^l}_{E_M}$$
(C.7)

avec:

$$E_M = \phi_M^s - \phi^l$$
$$E_{Meq} = E_M^o + \frac{RT}{z_M F} \ln(\frac{\bar{a}_{MH}}{\bar{a}_M} \frac{\bar{a}_{OH^-}}{\bar{a}_{H_2O}})$$

 $E^o_M$  le potentiel standard de l'électro de de Métal

$$\eta_M^{tc} = \frac{\Delta G_M}{z_M F}$$
$$\eta_M^{diff} = \frac{RT}{z_M F} \ln(\frac{\frac{a_{MH}^s}{\bar{a}_{MH}} \frac{a_{OH^-}^s}{\bar{a}_{OH^-}}}{\frac{a_{M}^s}{\bar{a}_M} \frac{a_{H_2O}^s}{\bar{a}_{H_2O}}})$$

Le surpotentiel  $\eta_M$  se décompose en deux termes qui sont : d'une part le surpotentiel de transfert de charge  $\eta_M^{tc}$ , ce surpotentiel est défini par l'équation de Butler-Volmer cf (3.11), et d'autre part le surpotentiel de concentration  $\eta_M^{diff}$  appelé aussi surpotentiel de diffusion.

L'équation (C.7) peut se réécrire plus simplement :

$$\eta_M = \eta_M^{tc} + \eta_M^{diff} = E_M - E_{Meq} \tag{C.8}$$

ou encore

$$E_M = \eta_M^{tc} + \eta_M^{diff} + E_{Meq} \tag{C.9}$$

Le potentiel à l'électrode de Métal résulte de trois termes distincts ayant chacun un équivalent électrique : le potentiel d'équilibre de l'électrode de Nickel  $E_{Meq}$  qui est une valeur tabulée, le surpotentiel dû à la réaction de transfert de charge  $\eta_M^{tc}$  et le surpotentiel  $\eta_M^{diff}$  dû aux variations de concentration des différentes espèces mises en jeu dans la réaction C.1

### Equivalent électrique du potentiel d'équilibre de l'électrode de Métal

Le potentiel d'équilibre de l'électrode de Métal est représenté par une source de tension.

### Equivalent électrique du transfert de charge à l'électrode de Métal

Le surpotentiel de transfert de charge à l'électrode de Nickel  $\eta_M^{tc}$  est donné par l'équation de Butler-Volmer 3.11. Dans le cas de l'électrode de Métal ce surpotentiel est lié au courant la traversant par l'équation C.10.

$$I_M^{tc} = I_M^o \left( \exp \frac{\alpha_{a_M} n_M F \eta_M^{tc}}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha_{a_M}) n_M F \eta_M^{tc}}{RT} \right)$$
(C.10)

Le courant d'échange  $I_M^o$  est donné par :

$$I_M^o = n_M F A_M k_M^o \bar{a}_{H_2O}^{\alpha_{a_M}} \bar{a}_M^{\alpha_{a_M}} \bar{a}_{MH}^{(1-\alpha_{a_M})} \bar{a}_{OH^-}^{(1-\alpha_{a_M})}$$
(C.11)

Cette expression résulte d'une combinaison d'exponentielles, de fait nous utilisons une structure de type diode tête-bêche pour représenter le phénomène de transfert de charge.

### Equivalent électrique de la diffusion à l'électrode de Métal

Nous conservons l'approche d'une unique cellule RC pour modéliser les phénomènes de diffusion à l'électrode de Métal. En tenant compte de la résistance de connectique et de la capacité de double couche de l'électrode de métal, nous obtenons la représentation électrique équivalente de la figure C.1.

### 138ANNEXE C. VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE À L'ÉLECTRODE DE MÉTAL



FIG. C.1 – Représentation électrique équivalente de l'électrode de Métal.

## Annexe D

# Calcul de l'impédance de Warburg

Considérons une électrode, régie par la réaction :

$$Ox + ne^- \rightleftharpoons_{\nu_a}^{\nu_c} Red$$
 (D.1)

Dans le cadre des régimes continus l'équation générale de Butler-Volmer D.2 relie le courant I circulant entre une électrode et un électrolyte aux phénomènes électrochimiques de diffusion et de transfert de charge.

$$I = \underbrace{I^{o} \frac{C_{R,s}}{\bar{C}_{R}} \exp \frac{\alpha_{a} n F(E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Ox}} \underbrace{-I^{o} \frac{C_{Ox,s}}{\bar{C}_{Ox}} \exp \frac{-(1 - \alpha_{a}) n F(E - E_{eq})}{RT}}_{I_{Red}}}_{I_{Red}}$$
(D.2)

I est fonction de trois variables à savoir :  $C_{R,s}, C_{Ox,s}, etE$ .

$$I = f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E)$$

De manière générale en mathématique une fonction de trois variables f(x, y, z)admet un développement de Taylor à l'ordre j autour du point  $M_0(x_0, y_0, z_0)$ de la forme :

$$f(x, y, z) = f(x_0, y_0, z_0) + \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{1}{j!} \left[ \left( \delta x \frac{\partial}{\partial x} + \delta y \frac{\partial}{\partial y} + \delta z \frac{\partial}{\partial z} \right)^j f(x, y, z) \right]_{\substack{x_0, y_0, z_0 \\ (D.3)}}$$

En reliant les variables électrochimiques aux variables mathématiques,

$$\begin{array}{ll} \delta x = x - x_{0} & \delta y = y - y_{0} & \delta z = z - z_{0} \\ x_{0} = \bar{C}_{R} & x = C_{R,s} \\ y_{0} = \bar{C}_{Ox} & y = C_{Ox,s} \\ z_{0} = E_{eq} & z = E \\ f(x, y, z) = I & \delta f = f(x, y, z) - f(x_{0}, y_{0}, z_{0}) \end{array}$$

nous obtenons l'expression suivante :

$$\delta I = \delta C_{R,s} \left[ \frac{\partial}{\partial C_{R,s}} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \right]_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}} + \delta C_{Ox,s} \left[ \frac{\partial}{\partial C_{Ox,s}} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \right]_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}} + \delta E \left[ \frac{\partial}{\partial E} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \right]_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}}$$
(D.4)

Le calcul des trois termes précédents est donné par D.5.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial C_{R,s}} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \end{bmatrix}_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}} = \frac{I^o}{\bar{C}_R}$$
$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial C_{Ox,s}} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \end{bmatrix}_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}} = -\frac{I^o}{\bar{C}_{Ox}}$$
$$\begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial E} f(C_{R,s}, C_{Ox,s}, E) \end{bmatrix}_{\bar{C}_R, \bar{C}_{Ox}, E_{eq}} = \frac{I^o nF}{RT} = \frac{1}{R_{tc}} \qquad (D.5)$$

Dans le cadre des régimes sinusoïdaux petits signaux l'électrode peut se représenter à l'aide d'un circuit électrique équivalent dit de "Randles" (figure D.1) [MACDONALD 87]. L'équation générale de Butler-Volmer relie les variations sinusoïdales de courant aux variations sinusoïdales de potentiel et de concentrations. En imposant une perturbation sinusoïdale de tension à l'électrode à une fréquence telle que la capacité de double couche  $C_{dl}$  soit négligeable, le dipôle A-B de la figure D.1 se simplifie et devient celui de la figure D.2. Dans ce contexte l'équation D.4 s'applique au circuit de la figure D.2 et devient :

$$\delta I(t) = \delta C_{R,s}(0,t) \frac{\partial f}{\partial C_{R,s}} + \delta C_{Ox,s}(0,t) \frac{\partial f}{\partial C_{Ox,s}} + \delta E(t) \frac{\partial f}{\partial E}$$



FIG. D.1 - Circuit équivalent de Randles.



FIG. D.2 – Circuit soumis à une perturbation sinusoïdale.

Par extension la transformée de Laplace de l'équation précédente nous donne :

$$\mathcal{L}\left(\delta I(t) = \delta C_{R,s}(0,t)\frac{\partial f}{\partial C_{R,s}} + \delta C_{Ox,s}(0,t)\frac{\partial f}{\partial C_{Ox,s}} + \delta E(t)\frac{\partial f}{\partial E}\right)$$
$$\delta I(s) = \delta C_{R,s}(0,s)\frac{\partial f}{\partial C_{R,s}} + \delta C_{Ox,s}(0,s)\frac{\partial f}{\partial C_{Ox,s}} + \delta E(s)\frac{\partial f}{\partial E}$$

En remplaçant  $\frac{\partial f}{\partial C_{R,s}}$ ,  $\frac{\partial f}{C_{Ox,s}}$ , et  $\frac{\partial f}{\partial E}$  par leurs expressions D.5 nous obtenons :

$$\delta I(s) = \delta C_{R,s}(0,s) \frac{I^o}{\bar{C}_R} - \delta C_{Ox,s}(0,s) \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox}} + \delta E(s) \frac{1}{R_{tc}}$$
$$\frac{\delta E(s)}{\delta I(s)} = R_{tc} - \frac{\delta C_{R,s}(0,s)}{\delta I(s)} \frac{I^o}{\bar{C}_R} R_{tc} + \frac{\delta C_{Ox,s}(0,s)}{\delta I(s)} \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox}} R_{tc}$$

Par définition :

$$Z_f = \frac{\delta E(s)}{\delta I(s)}$$

Donc :

$$Z_f = R_{tc} - \frac{\delta C_{R,s}(0,s)}{\delta I(s)} \frac{I^o}{\bar{C}_R} R_{tc} + \frac{\delta C_{Ox,s}(0,s)}{\delta I(s)} \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox}} R_{tc}$$
(D.6)

Pour obtenir  $\frac{\delta C_{R,s}(0,s)}{\delta I(s)}$  et  $\frac{\delta C_{Ox,s}(0,s)}{\delta I(s)}$  il faut résoudre les équations de Fick pour chacune des espèces Oxydantes et réductrices, ce qui dans le cas général correspond aux équations suivantes :

$$\frac{\partial \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D^{Ox} \frac{\partial^2 \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial \delta C_R(x,t)}{\partial t} = D^R \frac{\partial^2 \delta C_R(x,t)}{\partial x^2}$$
$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D^{Ox} \frac{\partial^2 \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2}\right) \qquad \mathcal{L}\left(\frac{\partial \delta C_R(x,t)}{\partial t} = D^R \frac{\partial^2 \delta C_R(x,t)}{\partial x^2}\right)$$
$$s \delta C_{Ox}(x,s) = D^{Ox} \frac{\partial^2 \delta C_{Ox}(x,s)}{\partial x^2} \qquad s \delta C_R(x,s) = D^R \frac{\partial^2 \delta C_R(x,s)}{\partial x^2}$$
$$\delta C_{Ox}(x,s) = A \exp(x \sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}}) + B \exp(-x \sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}})$$
$$\delta C_R(x,s) = A' \exp(x \sqrt{\frac{s}{D^R}}) + B' \exp(-x \sqrt{\frac{s}{D^R}}) \qquad (D.7)$$

En prenant des Conditions Aux Limites particulières sur  $\delta C_{Ox}(x,t)$  et  $\delta C_R(x,t)$ , nous pouvons annuler les constantes B et B', le système D.7 devient alors :

$$\delta C_{Ox}(x,s) = A \exp(x \sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}})$$
$$\delta C_R(x,s) = A' \exp(x \sqrt{\frac{s}{D^R}})$$
(D.8)

Les conditions sur la circulation du courant à la surface et le bilan de matière à l'électrode nous donnent (cf [BARD 00]) :

$$\frac{\delta I(t)}{nFA} = D^{Ox} \left[ \frac{\partial \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$
(D.9)

 $\operatorname{et}$ 

$$D^{Ox} \left[ \frac{\partial \delta C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D^R \left[ \frac{\partial \delta C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$
 (D.10)

En prenant la transformée de Laplace de la condition D.9 et compte tenu de D.10 nous obtenons D.11 :

142

$$\frac{\delta I(s)}{nFA} = D^{Ox} \left[ \frac{\partial \delta C_{Ox}(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D^R \left[ \frac{\partial \delta C_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}$$
(D.11)

En dérivant D.8 par rapport à x nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x}\delta C_{Ox}(x,s) = A\sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}}\exp(x\sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}}) \tag{D.12}$$

L'expression D.12 peut également se mettre sous la forme D.13.

$$\frac{\partial \delta C_{Ox}(x,s)}{\partial x} = \sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}} \delta C_{Ox}(x,s) \tag{D.13}$$

En multipliant D.13 par  $D^{Ox}$  nous obtenons D.14

$$D^{Ox}\frac{\partial\delta C_{Ox}(x,s)}{\partial x} = D^{Ox}\sqrt{\frac{s}{D^{Ox}}}\delta C_{Ox}(x,s) = \sqrt{sD^{Ox}}\delta C_{Ox}(x,s) \quad (D.14)$$

En remplaçant D.14 dans D.11 nous obtenons :

$$\left[\frac{\delta C_{Ox}(x,s)}{\delta I(s)}\right]_{x=0} = \frac{1}{nFA\sqrt{sD^{Ox}}}$$

 $et\ finalement\ :$ 

$$\frac{\delta C_{Ox}(0,s)}{\delta I(s)} = \frac{1}{nFA\sqrt{sD^{Ox}}} \tag{D.15}$$

En ne reprenant que la deuxième partie de l'expression D.11 nous avons :

$$\frac{\delta I(s)}{nFA} = -D^R \left[ \frac{\partial \delta C_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

et puisque  $\left[\frac{\partial \delta C_R(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0} = \sqrt{\frac{s}{D^R}} \left[\delta C_R(x,s)\right]_{x=0}$  alors :  $\frac{\delta I(s)}{nFA} = -D^R \sqrt{\frac{s}{D^R}} \left[\delta C_R(x,s)\right]_{x=0}$ 

En retravaillant légerement cette expression nous avons :

$$\left[\frac{\delta C_R(x,s)}{\delta I(s)}\right]_{x=0} = -\frac{1}{nFA\sqrt{sD^R}}$$

et finalement :

$$\frac{\delta C_{R,s}(0,s)}{\delta I(s)} = \frac{\delta C_R(0,s)}{\delta I(s)} = -\frac{1}{nFA\sqrt{sD^R}}$$
(D.16)

En remplaçant D.15 et D.16 dans D.6 nous obtenons :

$$Z_f = R_{tc} \left[ 1 + \frac{I^o}{\bar{C}_R n F A \sqrt{s D^R}} + \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox} n F A \sqrt{s D^{Ox}}} \right]$$

Puisque :

$$\frac{1}{\sqrt{j}} = \exp^{-j\frac{\pi}{4}} = \frac{\sqrt{2}}{2}(1-j)$$

Nous avons au final

$$Z_f = R_{tc} \left[ 1 + \left( \frac{I^o}{\bar{C}_R n F A \sqrt{\omega D^R}} + \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox} n F A \sqrt{\omega D^{Ox}}} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} (1-j) \right]$$

$$Z_f = R_{tc} + \left(\frac{I^o}{\bar{C}_R n F A \sqrt{2\omega D^R}} R_{tc} + \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox} n F A \sqrt{2\omega D^{Ox}}} R_{tc}\right) (1-j)$$

En posant :

$$\sigma = \frac{I^o}{\bar{C}_R n F A \sqrt{2D^R}} R_{tc} + \frac{I^o}{\bar{C}_{Ox} n F A \sqrt{2D^{Ox}}} R_{tc}$$

Nous obtenons la forme générale de l'impédance Faradique :

$$Z_f = R_{tc} + Z_w = R_{tc} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$$

L'impédance de Warburg admet pour expression :

$$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \tag{D.17}$$

144
# Annexe E

# La dérivation non entière

#### E.1 Définitions

– Définition 1 La dérivée généralisée d'une fonction causale f(t) est pour tout  $n \in \mathbb{R}^{-\star}$ :

$$D^{n}f(t) = \int_{0}^{t} \frac{\theta^{-n-1}}{\Gamma(-n)} f(t-\theta) d\theta$$
  

$$\Gamma(n) = \lim_{k \to +\infty} \frac{k! k^{n-1}}{n(n+1)(n+2)\dots(n+k-1)}$$
(E.1)

- Définition 2 La dérivée généralisée sous sa forme discrète est :

$$D^{n}f(Kh) = \frac{1}{h^{n}} \sum_{k=0}^{K} a_{k}f(Kh - kh)$$

$$a_{k} = \frac{(-1)^{k}n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!}$$

$$a_{k} = (-1)^{k} {n \choose k} \text{ avec } a_{0} = 1$$
(E.2)

- Définition 3 Les coefficients  $a_k$  de la définition E.2 peuvent s'exprimer à partir de la fonction factorielle de Gauss  $\Gamma(n)$ .

$$a_k = \frac{k^{-n-1}}{\Gamma(-n)} = \frac{(-1)^k n(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{k!}$$
(E.3)

- Définition 4 La traduction opérationnelle de  $\tau^n D^n f(t) = s(t)$  sous l'hypothèse de conditions initiales nulles est :

$$S(s) = \mathcal{L}\left(\tau^n D^n f(t)\right) = \tau^n s^n F(s) \tag{E.4}$$

- Définition 5 Soit S(s) une fonction de transfert fractionnaire telle que  $S(s) = (1 + \tau_2 s)^{n_2}$  la réponse impulsionnelle de ce système est donnée par l'équation E.5.

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2}\right) = \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) u(t)$$
(E.5)

avec u(t) la fonction unité.

 Définition 6 Le produit de convolution de deux fonctions est donné par :

$$g(t) \star f(t) = f(t) \star g(t) = \int_0^t f(t-u)g(u)du = \int_0^t f(u)g(t-u)du$$
 (E.6)

#### E.2 Résultats utiles

- **Résultat 1**  $\mathcal{L}^{-1}((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)) = \tau^{n_2} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) D^{n_2}\left(\exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) f(t)\right)$ Preuve :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2}\right) \star \mathcal{L}^{-1}\left(F(s)\right)$$

Avec E.5 et E.6 nous avons :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \int_0^t \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{\theta}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} \exp\left(\frac{-\theta}{\tau_2}\right) f(t-\theta) d\theta$$

En factorisant par  $\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$  nous obtenons :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \int_0^t \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{\theta}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} \exp\left(\frac{t-\theta}{\tau_2}\right) f(t-\theta) d\theta$$

En posant  $g(t) = \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) f(t)$  nous avons :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \int_0^t \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{\theta}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} g(t-\theta) d\theta$$

#### E.2. RÉSULTATS UTILES

Compte tenu de E.1, nous avons :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \tau^{n_2} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) D^{n_2} g(t)$$

D'ou le résultat :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \tau^{n_2} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) D^{n_2}\left(\exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) f(t)\right)$$
(E.7)

– Résultat 2 Discrétisation de  $D^{n_1}f(t) = \mathcal{L}^{-1}\left(s^{n_1}F(s)\right)$ 

Soit A(t) telle que  $A(t) = D^{n_1} f(t)$ . La définition de cette expression a été donnée par E.1.

$$A(t) = D^{n_1} f(t) = \int_0^t \frac{\theta^{(-n_1-1)}}{\Gamma(-n_1)} f(t-\theta) d\theta$$

La discrétisation de A(t) conduit aux expressions suivantes :

$$A(Kh) = D^{n_1}f(Kh) = \sum_{k=0}^{K} \frac{(kh)^{(-n_1-1)}}{\Gamma(-n_1)} f(Kh - kh)h$$
$$A(Kh) = D^{n_1}f(Kh) = \sum_{k=0}^{K} \frac{(k)^{(-n_1-1)}}{\Gamma(-n_1)} h^{-n_1}f(Kh - kh)$$

Compte tenu de E.3

$$A(Kh) = D^{n_1} f(Kh) = \frac{1}{h^{n_1}} \sum_{k=0}^{K} a_k f(Kh - kh)$$
(E.8)

avec

$$a_k = (-1)^k \binom{n_1}{k}$$

- Résultat 3 Discrétisation de  $\tau^{n_2} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) D^{n_2} \left(\exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) f(t)\right) = \mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right)$ 

Soit B(t) telle que :  $B(t) = \mathcal{L}^{-1} \left( (1 + \tau_2 s)^{n_2} F(s) \right)$ , d'après E.7 :

$$\mathcal{L}^{-1}\left((1+\tau_2 s)^{n_2} F(s)\right) = \int_0^t \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{\theta}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} \exp\left(\frac{-\theta}{\tau_2}\right) f(t-\theta) d\theta$$

La discrétisation de B(t) conduit aux résultats suivants :

$$B(Kh) = \sum_{k=0}^{K} \frac{1}{\tau_2 \Gamma(-n_2)} \left(\frac{kh}{\tau_2}\right)^{(-n_2-1)} \exp\left(\frac{-kh}{\tau_2}\right) f(Kh - kh)h$$
$$B(Kh) = \left(\frac{\tau_2}{h}\right)^{n_2} \sum_{k=0}^{K} \frac{k^{-n_2-1}}{\Gamma(-n_2)} \exp\left(\frac{-kh}{\tau_2}\right) f(Kh - kh)$$

Compte tenu de E.3

$$B(Kh) = \left(\frac{\tau_2}{h}\right)^{n_2} \sum_{k=0}^{K} b_k \exp\left(\frac{-kh}{\tau_2}\right) f(Kh - kh)$$
(E.9)

avec

$$b_k = (-1)^k \binom{n_2}{k}$$

## Annexe F

# Réalisations diffusives

### F.1 Preuve concernant les réalisations diffusives simples

Soit la sortie Y(s) définie telle que Y(s) = H(s)U(s), en repassant dans le domaine temporel nous obtenons la sortie du système y(t) en fonction de sa réponse impulsionnelle h(t)

$$y(t) = h(t) \star u(t)$$

Avec  $\star$  le produit de convolution. En remplaçant h(t) par sa définition 3.42 nous obtenons :

$$y(t) = \int_0^{+\infty} \exp^{-t\xi} \mu(\xi) d\xi \star u(t)$$

Le théorème de Fubini, nous permettant de permuter les opérateurs d'intégration nous obtenons :

$$y(t) = \int_0^{+\infty} (\exp^{-t\xi} \star u(t)) \mu(\xi) d\xi$$

Compte tenu de la définition 3.43 de  $\psi(\xi, t)$  et de la commutativité du produit de convolution  $\star$  nous obtenons :

$$y(t) = \int_0^{+\infty} \psi(\xi, t) \mu(\xi) d\xi$$

La transformée de Laplace de  $\psi(\xi, t)$  est telle que :

$$\mathcal{L}(\psi(\xi, t)) = \mathcal{L}(\exp^{-t\xi} \star u(t))$$
  
 
$$\psi(\xi, s) = \mathcal{L}(\exp^{-t\xi})U(s)$$

$$\begin{split} \psi(\xi,s) &= \frac{U(s)}{(s+\xi)}\\ (s+\xi)\psi(\xi,s) &= U(s) \end{split}$$

En repassant dans le domaine temporel nous obtenons :

$$\frac{d}{dt}\psi(\xi,t) = -\xi\psi(\xi,t) + u(t) \tag{F.1}$$

## F.2 Preuve concernant les réalisations diffusives étendues

Soit la sortie Y(s) définit par Y(s) = sH(s)U(s), en repassant dans le domaine temporel nous avons :

$$y(t) = \frac{d}{dt}(h(t) \star u(t))$$

Compte tenu de la définition de h(t) cf 3.42 :

$$y(t) = \frac{d}{dt} \left( \int_0^{+\infty} \exp^{-t\xi} \mu(\xi) d\xi \star u(t) \right)$$

Le théorème de Fubini nous permettant de permuter les opérateurs d'intégration il vient :

$$y(t) = \frac{d}{dt} \left( \int_0^{+\infty} (\exp^{-t\xi} \star u(t)) \mu(\xi) d\xi \right)$$

Compte tenu de la définition 3.43 de  $\psi(\xi, t)$  nous obtenons :

$$y(t) = \frac{d}{dt} \left( \int_0^{+\infty} \psi(\xi, t) \mu(\xi) d\xi \right)$$

Puisque seule  $\psi(\xi,t)$  dépend du temps , l'opérateur de dérivation s'applique naturellement :

$$y(t) = \int_0^{+\infty} \frac{d}{dt} (\psi(\xi, t)) \mu(\xi) d\xi$$
 (F.2)

En remplaçant  $\frac{d}{dt}\psi(\xi,t)$  cf F.1 dans F.2 il vient :

$$y(t) = \int_0^{+\infty} (-\xi \mu(\xi) \psi(\xi, t) + \mu(\xi) u(t)) d\xi$$
 (F.3)

### F.3 Définition du produit diffusif

Le produit diffusif de deux réalisations diffusives  $\mu(\xi)$  et  $\nu(\xi)$  avec  $\star$  le produit de convolution est défini par l'équation F.4.

$$\mu(\xi) \sharp \nu(\xi) = -\mu(\xi) . (\nu(\xi) \star \operatorname{vp} \frac{1}{\xi}) - \nu(\xi) . (\mu(\xi) \star \operatorname{vp} \frac{1}{\xi})$$
(F.4)

la valeur principale v<br/>p $\frac{1}{\xi}$  est une distribution définie par :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \operatorname{vp} \frac{1}{\xi} d\xi = \lim_{\xi \to 0^+} \left( \int_{-\infty}^{-\xi} \frac{f(\xi)}{\xi} d\xi + \int_{+\xi}^{+\infty} \frac{f(\xi)}{\xi} d\xi \right)$$

# Annexe G

# Modèles utilisés dans la loi de commande

Nous considérons dans notre étude un véhicule essence de petite cylindrée dont les caractéristiques mécaniques ainsi que la cartographie de consommation sont entièrement connues. Les principaux paramètres du véhicule sont regroupés dans le tableau G.1:

VHP 205 essence	Variables
Masse Totale (M en Kg)	1200
Masse des parties tournantes (m en Kg)	20
Surface frontale (S en $m^2$ )	1.75
Coefficient de trainée (Cx)	0.34
Coefficient de roulement $(C_{roul})$	0.012
Rayon des roues $(ray \text{ en m})$	0.275
Rapport de boîte de vitesse	rapp
$\mathbf{Première}$	12.24
Seconde	5.76
Troisième	5.04
Quatrième	3.96

TAB. G.1 – Caractéristiques mécaniques du véhicule hybride parallèle considéré.

Pour une vitesse et une accélération angulaire aux roues du véhicule  $\omega_{roue}, \dot{\omega}_{roue}$  le couple aux roues  $C_{roues}(\omega_{roue}, \dot{\omega_{roue}})$  est donné par l'équation G.1.

$$C_{roues}(\omega_{roue}, \dot{\omega_{roue}}) = J_{eq}\omega_{roue} + C_o + F_{eq}\omega_{roue}^2 \tag{G.1}$$

Avec  $J_{eq} = M \times ray^2$  le moment d'inertie du véhicule,  $C_o = M \times g \times C_{roul} \times ray$  le couple de frottement et  $F_{eq} = 0.5 \times \rho \times S \times Cx \times ray^3$  la force aérodynamique.

La vitesse angulaire à l'arbre du moteur thermique  $\omega$  s'obtient en multipliant la vitesse de rotation des roues  $\omega_{roue}$  par le rapport de vitesse enclenché *rapp*. Le couple de l'arbre moteur C s'obtient par division du couple fourni à la roue  $C_{roues}$  par ce même rapport. Les relations correspondantes sont données par les équations G.2 et G.3.

$$\omega = \frac{\omega_{roue}}{rapp} \tag{G.2}$$

$$C = \frac{C_{roues}}{rapp} \tag{G.3}$$

#### G.1 Modèle de Batterie

Le modèle de batterie considéré dans le calcul de la loi de commande est le modèle énergétique du pack NiMH 42V présenté au chapitre 3. Ce modèle nous permet de déduire les pertes énergétiques de l'accumulateur pour un courant de charge ou de décharge donné.

#### G.2 Modèle de variateur

Afin de contrôler le fonctionnement de la machine électrique dans les zones de couple et de vitesse désirées, nous plaçons entre la machine électrique et la batterie un variateur de vitesse type hacheur 4 quadrants. Le rendement du hacheur dépend de la vitesse et est noté  $\eta(\omega)$ .

#### G.3 Modèle de la machine électrique

La machine électrique considérée dans notre étude est une machine à aimants permanents d'une puissance nominale de 7kW. Cette machine est caractérisée par une résistance telle que  $R_m = 3.10^{-3}\Omega$ , une inductance  $L_m = 25.10^{-6}$ H et une constante de flux  $K_{\phi} = \frac{25}{130}$ . Le choix d'une machine à courant continu pour l'étude est arbitraire, il a été fait dans un souci de

### G.3. MODÈLE DE LA MACHINE ÉLECTRIQUE

simplification des éléments de la chaîne de traction. Les équations de fonctionnement de cette machine sont classiques, nous les rappelons brièvement ci-après.

$$v_m(t) = K_{\phi}\omega(t) + R_m i_m(t) + L_m \frac{di_m(t)}{dt}$$
(G.4)

$$C_{em}(t) = K_{\phi} i_m(t) \tag{G.5}$$

### 156ANNEXE G. MODÈLES UTILISÉS DANS LA LOI DE COMMANDE

# Bibliographie

- [BARD 00] A. BARD. Electrochemical methods, fundamental and applications. J.Wiley and Sons, 2nd edition, 2000.
- [BARSALI 02] S. BARSALI & M. CERAOLO. Dynamical Models of Lead-Acid Batteries : implementation issues. IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 17, pages 16–23, 2002.
- [BATTAGLIA 01] JL. BATTAGLIA, O. COIS, L. PUIGSEGUR & A. OUSTA-LOUP. Solving an inverse heat conduction problem using a non-integer identified model. International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 44, pages 2671–2680, 2001.
- [BEJAN 96] A. BEJAN & N. DAN. Maximum work from an electric battery model. Energy, vol. 22, pages 93–102, 1996.
- [BERETTA 98] J. BERETTA. New classification on electric thermal hybrid vehicles. EVS, September 1998.
- [BERNDT 93] D. BERNDT. Maintenance-free batteries. J.Wiley and Sons, 1993.
- [BIDAN 01] P. BIDAN, T. LEBEY, G. MONTSENY, C. NEACSU & J. SAINT-MICHEL. Transient Voltage Distribution in Inverter Fed Motor Windings : Experimental Study and Modeling. IEEE Transactions on Power Electronics, vol. 16, pages 92–100, 2001.
- [BUNDY 98] K. BUNDY, M. KARLSSON, G. LINDBERGH & A. LUNDQVIST. An electrochemical impedance spectroscopy method for prediction of the state of charge of a nickel-metal hydride battery at open circuit and during discharge. Journal of power sources, vol. 72, pages 118-125, 1998.
- [CERAOLO 00] M. CERAOLO. New dynamical Models of Lead-Acid Batteries. IEEE Transactions on Power Systems, vol. 15, pages 1184– 1190, 2000.

- [CHEN 01] J. CHEN & Y. ZHOU. Minimum Joule heating dissipated in the charging process of a rechargeable battery. Energy, vol. 26, pages 607-617, 2001.
- [CHEN 02] J. CHEN, Z. SHI & X. CHEN. The maximum work output of an electric battery in a given time. Renewable energy, vol. 27, pages 189–196, 2002.
- [CHENG 99] S. CHENG, J. ZHANG, M. ZHAO & C. CAO. Electrochemical impedance spectroscopy study of NIMH batteries. Journal of alloys and compounds, vol. 293, pages 814–820, 1999.
- [DOLLINGER 03] N. DOLLINGER, F. SOULIER & P. LAGONOTTE. La modélisation d'éléments électrochimiques par réseau équivalent. EF, Décembre 2003.
- [FORGEZ 00] C. FORGEZ. Method to find the hybridization rate for a parallel hybrid electrical vehicle. EVS, Oct. 2000.
- [GU 99] WB. GU. Modeling discharge and charge characteristics of nickel-metal hydride batteries. Electrochimica Acta, vol. 44, pages 4525-4541, 1999.
- [GUTMANN 99] G. GUTMANN. Hybrid electric vehicles and electrochemical storage systems, a technology push-pull couple. Journal of power sources, vol. 84, pages 275–279, 1999.
- [HELESCHEWITZ 98] D. HELESCHEWITZ & D. MATIGNON. Diffusive realisations of fractional integrodifferential operators : Structural analysis under approximation. IFAC, Nantes, 1998.
- [HORNO 93] J. HORNO & M.T. HERNANDEZ. Digital simulation of electrochemical processes by the network approach. Journal of Electroanalytical chemistry, vol. 352, pages 83–97, 1993.
- [HUET 00] F. HUET. A review of impedance measurements for determination of the state of charge or state of health of secondary batteries. Journal of power sources, vol. 87, pages 12–20, 2000.
- [JOHNSON 00] V. JOHNSON. HEV Control strategy for real time optimization of fuel economy and emissions. Rapport technique, National Renewable Energy Laboratory, 2000.
- [JUNG 02] D. JUNG, B. LEE & S. KIM. Development of battery management system for nickel-metal hydride batteries in electric vehicle applications. Journal of power sources, vol. 109, pages 1-10, 2002.

- [KARDEN 00] E. KARDEN, S. BULLER & R. DEDONCKER. A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries. Journal of Power Sources, vol. 85, pages 72-78, 2000.
- [KARDEN 02] E. KARDEN, S. BULLER & R. DEDONCKER. A frequencydomain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. Electrochimica Acta, vol. 47, pages 2347–2356, 2002.
- [LANDOLT 93] D. LANDOLT. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Traité des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [LAUDEBAT 03] L. LAUDEBAT. Approche des phénomènes de relaxation diélectrique par réalisations diffusives. Jeunes Chercheurs en Génie Electrique, Juin 2003.
- [LE PIOUFLE 98] B. LE PIOUFLE, J.F. FAUVARQUE & P. DELALANDE. Comportement non linéaire des générateurs électrochimiques associés aux convertisseurs statiques, détection de l'état de charge. The European Physical Journal of Applied Physics, vol. 2, pages 257-265, 1998.
- [LINDEN 94] D. LINDEN. Handbook of batteries. Mac Graw-Hill, 2nd edition, 1994.
- [MACDONALD 87] J. MACDONALD. Impedance spectroscopy. Wiley-Interscience, 1987.
- [MAHON 98] P. MAHON & K. OLDHAM. Voltammetric modelling via extended semiintegrals. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 445, pages 179–195, 1998.
- [MAURACHER 97] P. MAURACHER & E. KARDEN. Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. Journal of power sources, vol. 67, pages 69–84, 1997.
- [MEISSNER 01] E. MEISSNER & G. RICHTER. Vehicle electric power are under change, implications for design, monitoring and management of automotive batteries. Journal of power sources, vol. 95, pages 13-23, 2001.
- [MILLER 93] K. MILLER. An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations. John Wiley and Sons, 1993.
- [MILLER 04] J. MILLER. Propulsion systems for hybrid vehicles. The Institution of Electrical Engineers, 1st edition, 2004.

- [MONTANIE 03] T. MONTANIE. Electric energy storage evaluation for urban rail vehicles. EPE, Septembre 2003.
- [MONTSENY 98] G. MONTSENY. Diffusive representation of pseudodifferential time-operators. volume 5 of Proceedings of the ESAIM, 1998.
- [MOYA 95a] AA. MOYA & J. HORNO. Ionic Transport in Electrochemical Cells including Electrical Double-layer Effects, a network thermodynamics approach. Journal of physical Chemistry, vol. 99, pages 1292–1298, 1995.
- [MOYA 95b] AA. MOYA & J. HORNO. Simulation of non stationnary diffusion-migration processes in electrochemical cells using the network method. Electrochimica Acta, vol. 41, pages 285–290, 1995.
- [MOYA 96] AA. MOYA, J. HORNO & A. HAYAS. A Network approach to simulation of electrical properties of symetric electrochemical cells. Journal of Electroanalytical chemistry, vol. 413, pages 1-7, 1996.
- [MOYA 00] AA. MOYA, A. HAYAS & J. HORNO. Steady-state transient and small amplitude AC responses of an electrochemical cell with immobile background charge, a network approach. Solid State Ionics, vol. 130, pages 9–17, 2000.
- [NOTTEN 00] PHL. NOTTEN. Electronic-Network modelling of rechargeable Ni-Cd cells and its application to the design of battery management systems. Journal of power sources, vol. 77, pages 143–158, 2000.
- [OUSTALOUP 83] A. OUSTALOUP. Systèmes asservis linéaires d'ordre fractionnaire. Masson, 1983.
- [OUSTALOUP 95] A. OUSTALOUP. La dérivation non entière. Hermès, 1995.
- [OUSTALOUP 96] A. OUSTALOUP, X. MOREAU & M. NOUILLANT. The crone suspension. Control Engineering Practice, vol. 4, pages 1101– 1108, 1996.
- [PAGANELLI 98] G. PAGANELLI & J.J SANTIN. Conception and control of parallel hybrid car powertrain. EVS, September 1998.
- [PLASSE 01] C. PLASSE. Du stop and Go au groupe motopropulseur Hybride. Rapport technique, Valeo, 2001.
- [POSSENTI 02] A. POSSENTI, M. CERAOLO & S. BARSALI. Techniques to control the Electricity Generation in a Series Hybrid Electrical

*Vehicle.* IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 17, pages 260–266, 2002.

- [RODRIGUES 00] S. RODRIGUES, N. MUNICHANDRAIAH & A. SHUKLA. A review of state of charge indication of batteries by means of a.c impedance measurements. Journal of power sources, vol. 87, pages 12-20, 2000.
- [SCHOUTEN 03] N. SCHOUTEN, M. SALMAN & N. KHEIR. Energy management strategies for parallel hybrid vehicles using fuzzy logic. Control Engineering practice, vol. 11, pages 171–177, 2003.
- [SHI 02] Z. SHI & J. CHEN. Maximum work output of an electric battery and its load matching. Energy Conversion and Management, vol. 43, pages 241–247, 2002.
- [SOGA 02] M. SOGA, M. SHIMADA, J. SAKAMOTO & A. OTOMO. Development of vehicle dynamics management system for hybrid vehicles : ECB system for improved environmental and vehicle dynamic performance. JSAE, vol. 23, pages 459–464, 2002.
- [TANIGUSHI 01] A. TANIGUSHI, N. FUJIOKA, M. IKOMA & A. OHTA. Development of Nickel Metal Hydride batteries for EVs and HEVs. Journal of power sources, vol. 100, pages 117–124, 2001.
- [VIITANEN 93] M. VIITANEN. A mathematical model for metal hydride electrodes. Journal of Electrochemical Society, vol. 140, pages 936– 942, 1993.
- [WANG 99] X. WANG, B. LIU, J. YAN & H. YUAN. Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed Ni-MH cells. Journal of alloys and compounds, vol. 293, pages 788–794, 1999.
- [ZHANG 98] L. ZHANG. AC impedance studies on sealed nickel metal hydride batteries over cycle life in analog and digital operations. Electrochimica Acta, vol. 43, pages 3333–3342, 1998.