



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

UNIVERSITE DE LORRAINE

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

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE LORRAINE

En vue d'obtention du titre de

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie Electrique

par

Ali Zenati

Ingénieur ENSEIRB



**GESTION HAUT NIVEAU ET SUIVI EN LIGNE DE L'ETAT DE SANTE
DES BATTERIES LITHIUM-ION**



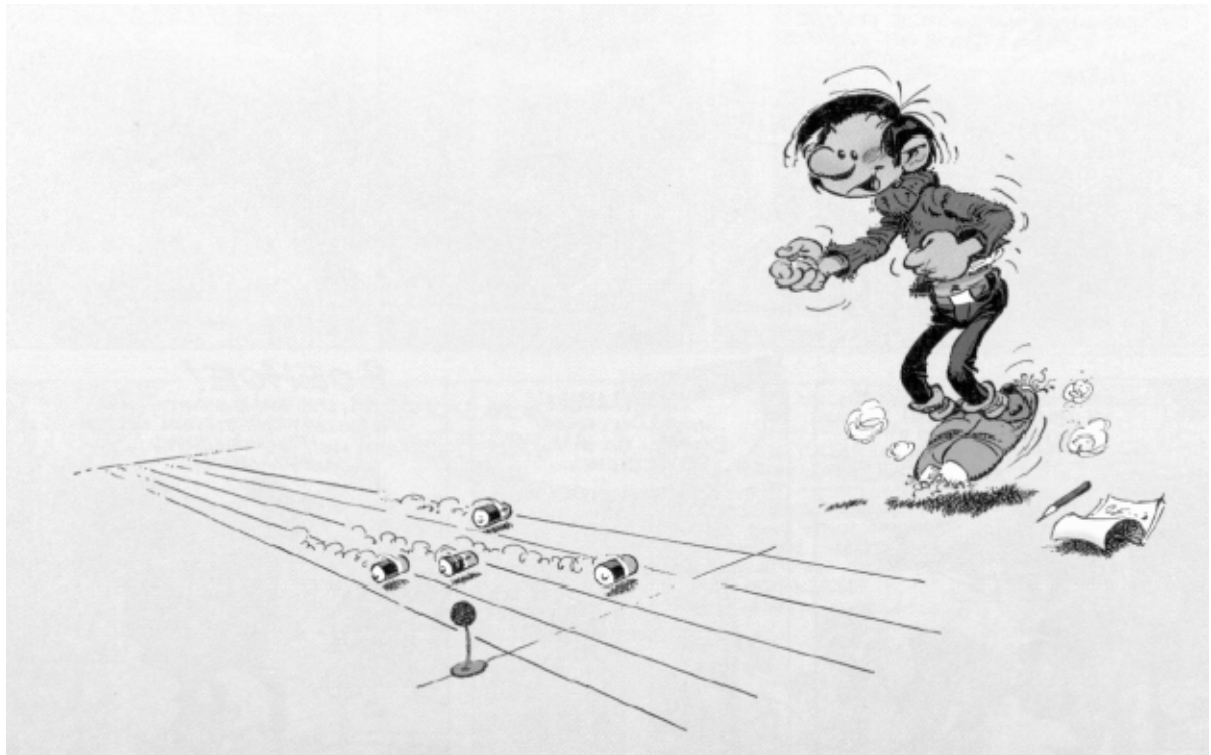
Date de soutenance : 23 avril 2012

Membres du Jury

Rapporteurs : Daniel HISSEL, Professeur, Université de Franche-Comté
Bernard MULTON, Professeur, ENS de Cachan

Examineurs : Patrice SIMON, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III
(Directeur du jury de thèse)
Hubert RAZIK, Professeur, Université Claude Bernard Lyon I
(Directeur de thèse)
Stéphane RAËL, Professeur, Université de Lorraine
(Directeur de thèse)
Philippe DESPREZ, Responsable du groupe « Algorithmes & Systèmes »,
Saft Batteries, Bordeaux

Thèse CIFRE préparée au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy
(GREEN) et du Service Recherche de Saft Batteries



Un autre exemple de gestion de batteries...

Résumé

Les batteries lithium-ion sont considérées de nos jours comme la solution optimale pour les systèmes de stockage d'énergie, et cela est dû principalement à leurs hautes densités d'énergie et de puissance. Leurs performances, durées de vie, et fiabilités sont liées et dépendent des conditions d'utilisations telles que la température et les courants demandés par l'application. Et afin d'avoir un suivi de l'évolution du vieillissement de la batterie, la détermination de son état de santé (*State-Of-Health* -SOH-) est une fonction majeure à considérer.

Ce mémoire expose les méthodologies ou techniques développées pour la gestion de la durée de vie de la batterie lithium-ion, et plus particulièrement pour la détermination de son état de santé, en se basant sur ses propres paramètres principaux qui sont la capacité et la résistance ohmique. Cette démarche permet de basculer d'un SOH statique (basé sur un modèle prédéfini de vieillissement tenant compte du calendrier et du cyclage en fonction des caractéristiques telles que la température et le courant de la batterie suivies en temps réel) vers un SOH dynamique ou auto-adaptatif, puisqu'il est basé sur un modèle du composant électrochimique dont les paramètres précédents sont évaluées en temps réel en fonction des conditions d'utilisation.

Le premier chapitre revient sur les généralités concernant la technologie lithium-ion : caractéristiques, performances, constitution de l'élément de stockage, choix et nature des électrodes, ... Le principe de fonctionnement avec les équations générales des phénomènes électrochimiques sont aussi développés. Le second chapitre est un état de l'art des méthodologies de prédiction de la durée de vie avec les différentes classifications des modèles et des techniques de prédiction. Puis lors du troisième chapitre, nous aborderons nos méthodologies développées et les techniques utilisées, telles que le calcul statistique, la logique floue et les lois de vieillissement pour la détermination d'un état de santé dynamique de la batterie, qui en plus de la

prise en compte de l'état de santé statique, c'est-à-dire basé seulement sur le vieillissement calendaire et en cyclage, considérera aussi l'évolution de la capacité et de la résistance ohmique de la batterie, en fonction du temps et des conditions d'utilisation, permettant ainsi de considérer les phénomènes improbables. Enfin dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors des tests de validations sur banc de puissance et de prototypage rapide sur des éléments réels.

Mots clés

Batteries, éléments lithium-ion, détermination de l'état de santé, logique floue, résistance ohmique, capacité batterie, modélisation, prototypage rapide...

Title of the thesis

High level management and online tracking of the State-Of-Health of lithium-ion batteries

Abstract

Lithium-ion batteries are considered nowadays as the optimal issue for the energy storage systems, it is mainly due to their high energy and power density. Their performances, lifetime, and reliability are related and depend on the operating conditions such as the temperature and requested current by the application. And in order to track the evolution of the ageing of the battery, the determination of its State-Of-Health –SOH- is a major function to consider.

This thesis presents both methodologies and techniques developed for the management of the lifetime of lithium-ion battery, and more particularly the assessment of its state-of-health, based on its own main parameters which are the capacity and the ohmic resistance. This approach allows to switch from a static SOH (based on a predefined ageing model, which take into account the calendar and cycling ageing of the battery, according to some characteristics such as the temperature and the courant of the battery tracked in real time) to a dynamic SOH (self-adaptive) using an online assessment of the previous parameters according to the operating conditions.

The first chapter is an overview about the lithium-ion technology: characteristics, performances, cell design, choice and nature of the electrodes, ... the operating principle with the general equations are also developed. The second chapter is a state of the art of the lifetime prediction methodologies with the different kinds of classification of models and prediction techniques. Then in the third chapter, we will discuss our methodologies and the developed techniques, such as the use of statistics, fuzzy logic and rules of ageing to assess a dynamic state of health of the battery, which not only does take into account the static SOH (calendar and

cycling ageing), but also considers the evolution of the ohmic resistance and the capacity of the battery, depending on the time and the operating conditions. This allows taking into consideration unlikely phenomena. Finally, in the last chapter, we will expose obtained results from validation tests. These tests were done under a power electrical testbench and a rapid prototyping testbench with real cells.

Keywords

Batteries, lithium-ion cells, State Of Health assessment, fuzzy logic, ohmic resistance, capacity of the battery, modeling, rapid prototyping...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Service Recherche de Saft à Bordeaux, ainsi qu'au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN). Cette thèse s'est effectuée sous la direction de Messieurs les professeurs Hubert Razik et Stéphane Raël, et aussi sous la responsabilité de Monsieur Philippe Desprez, responsable du groupe « Algorithmes et Systèmes » à Saft Bordeaux.

Je voudrais remercier dans un premier temps, Monsieur Shahrokh Saadate, Directeur du laboratoire GREEN, qui m'a bien accueilli dans son laboratoire. Ainsi que Madame Anne de-Guibert, Directeur du Service Recherche au sein de Saft qui m'a permis d'intégrer l'équipe « Algorithmes et Systèmes » et de réaliser ce travail de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Patrice Simon, pour avoir accepté de juger ce travail et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

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

Je souhaiterais aussi remercier, Monsieur le professeur Dominique Dallet, qui m'a encouragé à candidater pour cette thèse quand j'étais en stage de fin d'étude en école d'ingénieur.

Mes remerciements vont également à mes deux directeurs de thèse, Messieurs les professeurs Hubert Razik et Stéphane Raël, pour leurs soutiens scientifiques riches et pleins d'intelligences, pour leurs disponibilités et leurs grandes gentillesse. Qu'ils trouvent en ces quelques lignes l'expression de ma reconnaissance.

Remerciements

Je voudrais remercier tout particulièrement, Monsieur Philippe Desprez, responsable du groupe « Algorithmes et Systèmes » à Saft pour la confiance qu'il m'a manifestée en me confiant ce travail, pour l'encadrement technique dont il m'a pourvu pendant ces trois années de thèse, pour l'écoute et la compréhension dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour sa grande simplicité. Qu'il trouve à travers ce mémoire l'expression de ma gratitude et de mon amitié qui j'espère se poursuivra au-delà de ces années passées.

Je tiens aussi à remercier, Monsieur Gérard Barrailh, Technicien dans le groupe « Algorithmes et Systèmes » chez Saft pour sa disponibilité et ses aides pour réaliser les différentes manipulations expérimentales.

J'exprime mes vifs remerciements à mes collègues du groupe « Algorithmes et Systèmes » Messieurs Sébastien Benjamin et Bernard Knosp, ainsi qu'à Mademoiselle Nathalie Legrand.

Je remercie mon collègue de bureau, Monsieur Bernard Simon, surtout pour les différentes explications scientifiques qu'il m'a fournies dans le domaine de l'électrochimie.

Je voudrais remercier également mes autres collègues à la Saft pour les différents moments passés ensemble et l'ambiance vécue tout au long de cette thèse.

Aussi Je voudrais remercier Madame Melika Hinaje, pour sa sympathie et son aide lors de mes déplacements au GREEN, ainsi que les doctorants de ce laboratoire que j'ai côtoyés, je leur souhaite une bonne continuation.

Un grand merci aux secrétaires du GREEN d'un côté, Madame Latifa Zoua et Madame Sylvie Colinet, et de l'autre celles chez Saft, Madame Chantal Bouchet et Christelle Tard, puisqu'elles nous simplifient considérablement les tâches administratives.

Je n'oublie pas bien sûr de remercier mes amis pour leurs soutiens, et pour leur intérêt porté à ma thèse et à son avancée.

Remerciements

Même si je ne peux pas tous vous remercier individuellement, que ceux qui se sentent oubliés trouvent dans cette phrase l'expression de mes remerciements pour leur soutien durant ces trois années de thèse.

Je remercie chaleureusement ma chérie Elona, pour son soutien, ses encouragements constants et la patience dont elle a su s'armer lors de la dernière année de thèse.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier plus que quiconque ma famille et mes parents en particulier, pour le soutien moral et financier et le cadre familial dont ils m'ont pourvu depuis mon enfance, leurs disponibilités, leurs patiences, ainsi que leurs compréhensions vis-à-vis de mes différents choix.

Table des matières

1.	Introduction.....	12
2.	CHAPITRE I: Etat de l’art des batteries lithium-ion.....	16
2.1	Introduction	17
2.2	Histoire des batteries lithium-ion : une technologie encore jeune	18
2.2.1	Les batteries primaires avec une anode lithium métal	19
2.2.2	Les batteries secondaires avec une électrode négative lithium métal.....	20
2.2.3	La batterie lithium-ion	23
2.3	Performances des batteries lithium-ion	25
2.3.1	Avantages.....	25
2.3.2	Mise en batterie.....	28
2.4	Les matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion	29
2.5	Constitution de l’élément et réaction électrochimique.....	32
2.6	Développement de nouveaux matériaux pour de nouvelles batteries lithium-ion :	33
2.6.1	Matériaux actifs positifs.....	33
2.6.2	Matériaux actifs négatifs.....	37
2.6.3	Les électrolytes	39
2.6.4	L’interface électrode-électrolyte.....	41
2.7	Le vieillissement des éléments lithium-ion.....	42
2.8	Gestion des éléments lithium-ion.....	45
2.8.1	La méthode de charge des batteries lithium-ion	45
2.8.2	Le système de gestion de batterie	46
2.8.3	L’équilibrage des éléments (balancing).....	48
2.8.4	Suivi de l’état de charge et l’état de santé.....	51
2.9	Conclusion du chapitre.....	58
2.9.1	Les challenges restants et à venir pour les batteries lithium-ion	59
3.	CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion ..	61
3.1	Introduction	62
3.2	Choix des modèles	65
3.2.1	Critères de sélection d’un modèle.....	65

3.2.2	Observabilité d'un modèle.....	67
3.3	Les outils pour l'estimation de la durée de vie.....	70
3.3.1	Classification des méthodes.....	70
3.3.2	L'ajustement empirique.....	73
3.3.3	Les modèles « physics-based ».....	79
3.3.4	Les modèles semi-empiriques.....	80
3.4	Estimation des paramètres et prédiction de la durée de vie	82
3.4.1	L'estimation linéaire	82
3.4.2	L'estimation non-linéaire.....	84
3.4.3	Suivi en ligne d'une batterie lithium-ion	88
3.4.4	Les méthodes probabilistes.....	92
3.5	Conclusion du chapitre.....	97
4.	CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH.....	99
4.1	Introduction	100
4.2	Les différents blocs du Modèle : vue générale.....	100
4.3	Détails de chaque bloc.....	102
4.3.1	Le SOH basé sur un modèle de vieillissement.....	102
4.3.2	Les blocs de SOH basé sur les paramètres (résistance ohmique et de capacité) de la batterie mesurés en temps réel	118
4.3.3	Intégration des blocs SOH basés sur un modèle de vieillissement et sur les paramètres de résistance ohmique et capacité mesurés	139
4.3.4	Les blocs de systèmes à logique floue	144
4.4	Conclusion du chapitre.....	161
5.	CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH.....	163
5.1	Introduction	163
5.2	Vue globale du banc de tests et de prototypage rapide	163
5.3	La procédure depuis le développement des modèles jusqu'aux tests de validation.....	167
5.4	Présentation des modèles « Saft_battery ».....	168
5.5	Résultats de validation	173
5.5.1	Les profils de tests	173
5.5.2	Exemple de réadaptation de bloc après validation en test unitaire :	174

5.5.3	Exemple de validation de bloc : la validation du bloc de résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique	176
5.5.4	Validations du modèle complet de détermination de la durée de vie de la batterie....	181
5.6	Conclusion du chapitre.....	188
6.	Conclusion & Perspectives	190
6.1	Conclusion.....	190
6.2	Perspectives	190
7.	Bibliographie.....	192

1. Introduction

Si le stockage de pétrole, de gaz ou de charbon, reste facile, l'électricité, elle, ne se stocke pas directement [1]. Il faut donc la convertir en d'autres formes d'énergies intermédiaires et stockables : mécanique, chimique ou thermique, essentiellement. Puis faire la transformation inverse afin d'utiliser cette énergie. De ce fait le panel de technologies étudiées est vaste [2]. Certaines sont déjà déployées, mais d'autres sont encore au stade de recherche, et la multitude des domaines d'application que ce soit pour ceux à forte capacité (tels que les stations thermiques à turbine ayant une capacité d'environ 1000-10000MWh) ou pour ceux à moyenne et faible capacité (tels que les batteries électrochimiques dont la capacité est de quelques Wh à quelques MWh) [3] fait que de nos jours aucune ne s'impose dans toutes les situations, en raison de la diversité des besoins en puissance, en capacité, en coût...

Dans la catégorie des puissances intermédiaires, nous retrouvons les batteries, ou accumulateurs électriques, capables de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [4]. Plusieurs technologies se côtoient (plomb-acide, nickel-cadmium, lithium-ion...). Les principaux avantages des batteries sont leur flexibilité de dimensionnement et leur réactivité, ce qui en font des candidats de choix pour de multiples applications. D'un côté nous les retrouvons dans les applications décentralisées nécessitant une alimentation électrique sans coupure, comme les relais de télécommunications, les hôpitaux ou les phares maritimes, par exemple. Et de l'autre, elles sont de plus en plus aux premiers rangs des applications à usage embarqué ou mobile qui nécessitent de nombreux cycles de charge/décharge, ainsi qu'une forte densité d'énergie. Parmi toutes les technologies de batteries, la batterie de technologie lithium-ion (ou batterie Li-ion) est celle qui présente le meilleur compromis entre durée de vie, puissance, densité d'énergie versus masse, avec une estimation de baisse importante de leur coût dans les prochaines années, ainsi

que de plus en plus d'investissement pour leur essor, puisque par exemple IDC Energy Insight [5] -spécialiste dans le conseil et l'expertise des technologies dans le domaine des énergies- prévoit un investissement dans cette technologie de plus de 11 milliards de dollars sur trois ans. Les courbes de données représentées sur la Figure 1 suivante peuvent nous donner un ordre d'idée des chiffres qui sont liés à l'opportunité des revenus générés par les technologies de stockage batterie au niveau du marché mondial selon une étude réalisée en 2011 par Hideo Takeshita [6]. Cette analyse prévoit un triplement du marché des systèmes batterie lithium-ion en 8 ans qui, s'explique principalement par l'émergence des véhicules hybrides et électriques (HEV, PHEV et BEV). L'émergence du marché du stockage de l'énergie en lien avec les énergies renouvelables et la gestion des réseaux électriques est attendue en 2015. Et justement, l'essor du marché du véhicule électrique [7] et la problématique de réduction de la consommation d'énergie pétrolière [8] prévoient qu'un pourcentage significatif du parc automobile de plus d'un milliard de véhicules sera électrifié durant la prochaine décennie [9]. Au final, selon l'organisation internationale des fabricants de moteurs de véhicules (IOMVM), toute la production, c'est-à-dire actuellement 52 millions de véhicules pour particulier, et plus de 17 millions de véhicules utilitaires par an, sera remplacée par des véhicules électriques : PHEVs et BEVs [10].

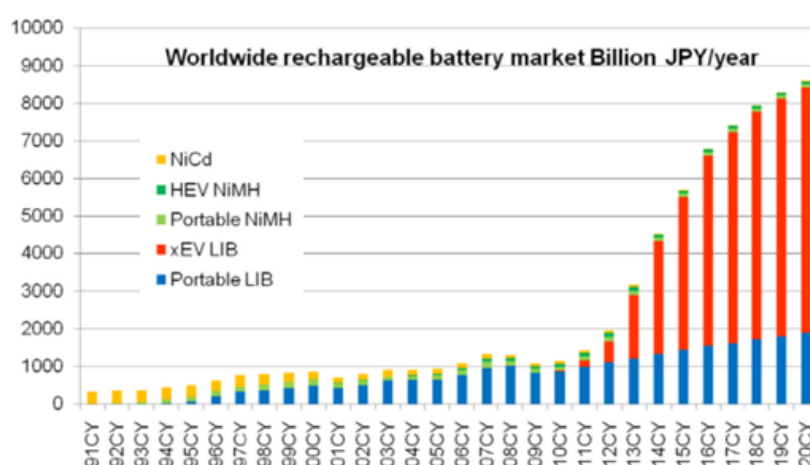


Figure 1: Evolution du marché des accumulateurs électrochimiques [6]

Il faut noter aussi que la technologie des batteries lithium-ion n'a pas encore atteint sa pleine maturité, et que de nombreux aspects sont encore en cours d'étude ou d'amélioration. Et dans le cadre d'une démarche globale visant à évaluer la durée de vie de ces dernières, en se basant sur un des paramètres le plus communément répandu dans les systèmes de gestion de batterie tant au niveau logiciel, qu'au niveau circuit intégré, qui est l'état de santé de la batterie (« State Of Health » ou *SOH*) il nous paraissait essentiel d'orienter les travaux vers une amélioration de sa détermination, en focalisant sur d'autres méthodologies que le simple calcul du vieillissement calendaire et en cyclage. Et cela constitue l'objet de la thèse présentée dans ce mémoire.

Ainsi, le premier chapitre revient sur les généralités concernant la technologie lithium-ion : caractéristiques, performances, constitution de l'élément de stockage, choix et nature des électrodes, ... Le principe de fonctionnement avec les équations générales des phénomènes électrochimiques sont aussi développés.

Le second chapitre est consacré à un état de l'art des méthodologies de prédiction de la durée de vie avec les différentes classifications des modèles et des techniques de prédiction.

Puis lors du troisième chapitre, nous aborderons nos méthodologies développées et les techniques utilisées, telles que le calcul statistique, la logique floue et les lois de vieillissement pour la détermination d'un état de santé dynamique de la batterie, qui en plus de la prise en compte de l'état de santé statique, c'est-à-dire basé seulement sur le vieillissement calendaire et en cyclage, considérera aussi l'évolution de la capacité et de la résistance ohmique de la batterie, en fonction du temps et des conditions d'utilisation, permettant ainsi de considérer les phénomènes improbables.

Enfin dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors des tests de validations sur banc de puissance et de prototypage rapide sur des éléments réels. Cela se

déroulera en plusieurs étapes : nous présenterons d'abord la méthode utilisée pour la définition des tests à réaliser, ainsi que le banc de test monté et les conditions qui sont liées à ces derniers. Puis nous exposerons le modèle développé pour simuler le fonctionnement de la batterie. Et finalement, nous détaillerons quelques résultats de tests obtenus.

La conclusion générale synthétisera les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, et présentera les perspectives envisageables à l'issue de ces travaux.

2. CHAPITRE I: Etat de l'art des batteries lithium-ion

2.1 Introduction

Le besoin d'augmenter l'énergie spécifique et la densité d'énergie des batteries rechargeables est devenu encore plus urgent avec le développement fonctionnel rapide et -récent- de nombreux équipements portables, tels que les téléphones cellulaires, les ordinateurs personnels, les tablettes digitales, les APNs ou encore de nouvelles applications comme la production de masse des véhicules électriques. Pour cela, entre tous les différents types de batteries rechargeables [11], les batteries secondaires lithium-ion [12] [13] [14], principalement par leurs hautes densités en énergie, ont été largement utilisées dans les équipements portables. Les batteries lithium-ion ont été considérées comme la source de puissance la plus prometteuse pour les véhicules électriques [15] [16] (incluant les véhicules hybrides et les véhicules hybrides plug-in de la génération suivante).

Les batteries lithium-ion ont été commercialisées pour la première fois pour des équipements portables en 1990 [17] par l'entreprise Japonaise « Sony Energytec ». Les batteries Nickel-Cadmium étaient largement utilisées auparavant dans les équipements électroniques portables jusqu'aux années 90s. Bien que les batteries nickel-métal hydrures fussent commercialisées les années précédentes, leur part de marché était très limitée. Et donc depuis la commercialisation des batteries lithium-ion, leur production augmenta et leur part de marché connu une croissance fulgurante et une expansion à d'autres types de batteries et d'applications. Par exemple, 50% du marché des batteries pour les circuits électroniques portables, au Japon, était occupé par les batteries lithium-ion en 1999. Sachant que les parts de marché des batteries nickel-cadmium et des batteries nickel-métal hydrures en 1990, au Japon, étaient de 30% et 20%, respectivement. La part de marché des batteries lithium-ion continuait d'augmenter année après

année, et celle-ci avait atteint les 70%, en 2005. Il faut savoir qu'en même temps, la taille totale du marché de toutes les batteries rechargeables s'amplifia par 5 fois entre 1990 et 2005.

L'énergie spécifique (Wh/kg) de la batterie lithium-ion était de 98Wh/kg (par exemple l'élément US-61 de chez Sony Energytec ayant un diamètre de 20mm et une hauteur de 42mm) en 1990, et elle a atteint la valeur de 195Wh/kg (par exemple l'élément CGR18650 de Panasonic ayant un diamètre de 18.6mm et une hauteur de 65.2mm) en 2008. L'amélioration de l'énergie spécifique a été très rapide. La recherche et le développement des batteries lithium-ion se poursuivaient dans de nombreux pays, et de façon plus intense dans l'industrie Japonaise, du moins pendant la première décade de leur histoire.

Avant de discuter de la gestion des batteries lithium-ion et de la prédiction de la durée de vie de ses dernières, nous souhaitons présenter une vue globale de la technologie des batteries lithium-ion rechargeable par rapport à différents aspects qui peuvent être traités dans un état de l'art. Ainsi ce chapitre sera réparti en plusieurs sections : la première consistera en un historique du développement de la technologie lithium-ion, et les principales dates et événements liés. Quant à la seconde, elle traitera des performances générales des batteries lithium-ion, avant que les matériaux et la chimie ne soient abordés par la suite. Il sera question de vieillissement dans l'avant dernière section. Enfin la dernière abordera le thème de la gestion des éléments lithium-ion.

2.2 Histoire des batteries lithium-ion : une technologie encore jeune

Les applications « grand public » telles que les téléphones mobiles, ordinateur portables, caméras numériques, rasoirs électriques, et appareils de communications et médicaux, ont créés une demande croissante en batteries rechargeables depuis le début des années 90. Avec des batteries lithium remplaçant rapidement des éléments nickel-métal hydrures [18]. Depuis le

début de ce siècle (21^{ème} siècle), de nombreuses batteries lithium sont devenues la nouvelle source de puissance dans les marchés du transport et du stationnaire : véhicule électrique, UPS, robot mobile pour l'observation des océans...

2.2.1 Les batteries primaires avec une anode lithium métal

Année	Type d'élément	Batteries
1973-1976	Lithium primaire	Uniquement pour les applications médicales et militaires Cylindrique (CF) _m Pin-type (CF) _m MnO ₂ , SOCl ₂ , FeS ₂ , CuO
1980s	Lithium secondaire Batteries avec une électrode négative lithium métal	Cylindrique MoS ₂
1990s	Batteries Lithium-ion	LiCoO ₂ /carbone LiMn ₂ O ₄ /carbone Li(Ni _x Co _y Al _z)O ₂ /carbone Li(Ni _x Co _y Mn _z)O ₂ /carbone
2000s	Batteries Lithium avec phosphate	LiFeP LiMnP

Tableau 1: Historique du développement des batteries lithium

La pile (ou batterie primaire) lithium [19] utilisant du fluorure de carbone (CF)_n comme électrode positive (appelée aussi dans ce cas « cathode ») et le lithium métal comme électrode négative (appelée aussi dans ce cas « anode ») a été commercialisée en 1973 (élément cylindrique). Avant cela, quelques batteries lithium primaires étaient utilisées dans des applications spéciales telles que pour le domaine médical ou le militaire [17]. Après la commercialisation de la batterie Li/(CF)_n, différents types de batteries lithium primaires utilisant divers matériaux de cathode tels que MnO₂, SOCl₂, FeS₂, ou encore du CuO, sont apparus sur le marché. Les batteries lithium primaires se sont diversifiées dans leurs formes, tailles et taux de

production, en raison de leurs hautes densités d'énergie. Le Tableau 1 donne quelques dates du développement des batteries lithium.

2.2.2 Les batteries secondaires avec une électrode négative lithium métal

Le développement des batteries lithium primaires a influencé et accéléré les recherches permettant de passer des batteries non-rechargeables à des batteries rechargeables [20]. Tant d'efforts ont été fournis afin de développer les matériaux de l'électrode positive et de l'électrolyte pour les batteries lithium rechargeables encore à un stade pré-initial (dans les années 70's et 80's). De nombreux types de matériaux d'électrodes positives rechargeables ont été développés au début des années 80's, tels que les sulfures (CuS , NiS , SiS_2 , MnS , FeS , TeS , TiS_2 , TiS_3 , Li_2VS_2), les sélénures (NbSe_2 , NbSe_3 , NbSe_4 , et Li_2VSe_2), les sulfospinelles, les oxydes de métaux de transition, les composés organiques, et autres [19]. Parmi eux, les matériaux d'électrode positive les plus prometteurs étaient les matériaux d'électrode positive à état solide, qui pouvait subir l'intercalation du lithium (réaction topo chimique ou topotactique). Par exemple, le sulfide titanium (TiS_2) est un matériau d'intercalation qui a été largement étudié depuis 1972, par Manley Stanley Whittingham et qui a permis de définir le concept d'insertion électrochimique, quand Exxon Research & Engineering a combiné des électrodes positives de TiS_2 avec des électrodes négatives lithium métal dans de l'électrolyte organique liquide de lithium perchlorate.

Le cyclage pauvre de l'électrode de lithium métal était un problème sérieux rencontré dans cette dernière. Dans les années 50s, le lithium métal était connu pour montrer des propriétés de charge-décharge dans certains électrolytes constitués de solvants non-aqueux supprimant la décomposition réductrice des électrolytes. Cette stabilisation a été attribuée à la formation d'une couche de passivation sur la surface du lithium métal, qui empêche le lithium d'avoir par la suite

des réactions avec les électrolytes. Peled étudia largement la couche de passivation et lui donna le nom de « interphase ou interface solide électrolyte » (SEI). Puisque la SEI est formée par une réaction de l'électrode de lithium métal avec les électrolytes, l'électrode de lithium métal se consommait par cette réaction, quand le nouveau lithium est déposé pendant la charge. Le cyclage de l'électrode de lithium métal est abaissé par cette réaction. L'autre raison pour laquelle le cyclage est dégradé est la perte de lithium métal déposé lors de la charge à cause d'une déconnexion qu'il peut y avoir avec le substrat. Ce lithium isolé est électrochimiquement inactif et est appelé « lithium mort ». La formation du lithium mort affaiblit l'efficacité de cyclage de l'électrode lithium métal, puisque celui-ci a une surface spécifique très étendue et est inactif. Le lithium mort n'engendre pas seulement un mauvais (pauvre) cyclage, mais aussi de sérieux problèmes quant à la sûreté de fonctionnement des batteries lithium. Puisque lorsque la température d'une batterie lithium augmente, ce lithium mort commence à réagir avec l'électrolyte, et cette réaction produit de la chaleur qui par la suite fait chauffer encore plus la batterie. Ainsi, la stabilité thermique de la batterie décroît après une longue période de cyclage, à cause de tout le lithium mort qui s'est accumulé au fur et à mesure. De ce fait, l'accumulation du lithium mort dans les batteries peut conduire à de sérieux incidents, à cause de l'emballement thermique des batteries.

Des efforts, depuis, ont été réalisés afin d'améliorer le cyclage et la sécurité des batteries lithium rechargeables utilisant l'électrode lithium métal principalement dans deux directions : le développement d'un bon électrolyte et l'utilisation d'un alliage lithium métal au lieu d'un lithium métal pur.

Afin d'améliorer la durée de vie en cyclage et la sécurité, d'importantes recherches ont été menées sur les électrolytes. Par exemple plusieurs solvants ont été analysés : tétrahydrofurane,

dioxolane, 2-Méthyltétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, et le carbonate de propylène (PC). Les solutés (substances dissoutes dans le solvant, pour former une solution) étaient principalement LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , et LiBF_4 . De ce fait, l'électrolyte constitué de 2-Méthyltétrahydrofurane et de LiAsF_6 démontrait de bonnes performances en cyclage. Cependant, elles étaient encore au-dessous des attentes des utilisateurs, sans oublier la propriété toxique de l'arsenic.

L'alliage du lithium métal avec le plomb, l'aluminium, le mischmétal, et autres, se développa par la suite et présenta des résultats satisfaisants dans une certaine mesure. L'alliage provoquait différents problèmes tels que la diminution de la capacité et la sécurité de l'élément.

De 1988 au début de 1989 (soit pendant à peine une année), de nombreuses compagnies ont commercialisé de nouvelles batteries lithium métal rechargeables. De bonnes performances ont été obtenues des batteries Li/NbSe_3 , Li/LiMnO_2 , et de $\text{Li/V}_2\text{O}_5$, considérées comme prototype. Un accident grave qui est survenu sur une batterie Li/MoS_2 , elle aussi disponible dans le commerce dès 1988, a eu une influence importante sur le développement et le devenir des batteries lithium métal rechargeables et a même conduit à presque l'arrêt des études et recherches sur les batteries lithium rechargeables utilisant une électrode lithium métal à cause de leurs problèmes de sécurité. L'accident s'est passé pendant l'été 1989, et la batterie Li/MoS_2 utilisée dans un téléphone cellulaire a malheureusement pris feu lors de son utilisation pendant une conversation téléphonique. La raison directe de cet accident, après investigation, était un court-circuit interne, comme représenté sur la Figure 2. En février 1990, à peine un an et demi après l'accident, une batterie rechargeable et sûre, développé par Sony Energytec, a vu le jour. Celle-ci est nommée la batterie « Lithium-ion ».

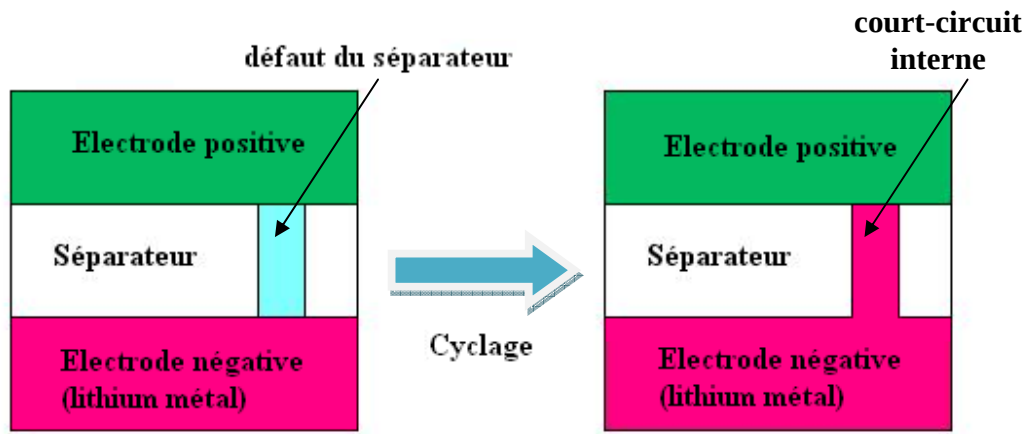


Figure 2: Court-circuit interne d'une batterie lithium rechargeable utilisant du lithium métal

2.2.3 La batterie lithium-ion

Le remplacement par D. W. Murphy, B. Scrosati et leur équipe, du lithium métallique par un matériau d'insertion comme électrode négative, vers la fin des années 80s, mena à la découverte de l'effet « rocking-chair » et ainsi à la technologie lithium-ion. Avec la découverte de la haute réversibilité du lithium dans les matériaux à base de carbone parmi d'autres, l'élément C/LiCoO₂ de Sony Energytech à effet « *rocking-chair* » était né : 3,6V et 120-150 Wh/kg. Celui-ci mettait l'accent sur la sécurité puisqu'il n'y avait pas de lithium métal utilisé. Cette nouvelle batterie est constituée d'une électrode positive LiCoO₂, d'une électrode négative carbone, et d'un électrolyte solvant organique, comme illustré sur la Figure 3 et la Figure 4. Dans cette batterie, le lithium est inséré dans le carbone pendant la charge [21]. Ceci empêche la formation du lithium mort. Sony Energytech a commercialisée cette technologie à grande échelle dès 1991, pour des applications destinées aux consommateurs. Et cette technologie constitue de nos jours la chimie principale utilisée dans les téléphones mobiles et les ordinateurs portables. Sa performance a continuellement été améliorée, et elle est actuellement produite à un taux de plusieurs milliards d'éléments par an. Depuis la dénomination « batterie lithium-ion » est devenue largement utilisée même dans le milieu scientifique pour désigner les batteries ayant une électrode négative à base

CHAPITRE I : Etat de l'art des batteries lithium-ion

de carbone qui insère du lithium pendant la charge, et une électrode positive à base lithium métal oxyde. Sony Energytec annonçait, dans le manuel technique pour les utilisateurs, que la durée de vie en cyclage était supérieure à 1200 cycles à 100% de charge/décharge, que la densité d'énergie était à peu près 3 fois celle d'une batterie nickel-cadmium pour un même poids, et que la batterie était très sûre comparativement à une batterie lithium métal. En effet, des tests aux clous (*Nails penetration tests*) qui sont un type de tests abusifs et qui consistent à introduire un clou dans un élément ou une batterie afin d'étudier sa réaction, ont démontré que la batterie était plus sûre puisque la batterie n'a pas pris feu, après pénétration du clou. La batterie utilise les réactions d'insertion pour l'électrode positive et négative. Les ions de lithium se déplacent dans l'élément entre les électrodes pendant le cyclage. C'est pour cette raison que la batterie est parfois appelée « batterie rocking-chair » ou « batterie volant ».

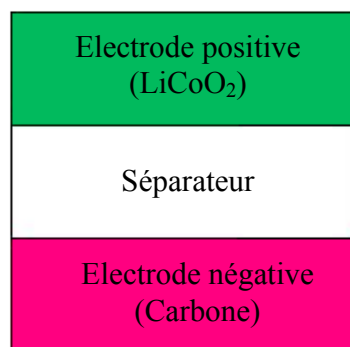


Figure 3: Batterie Lithium-ion

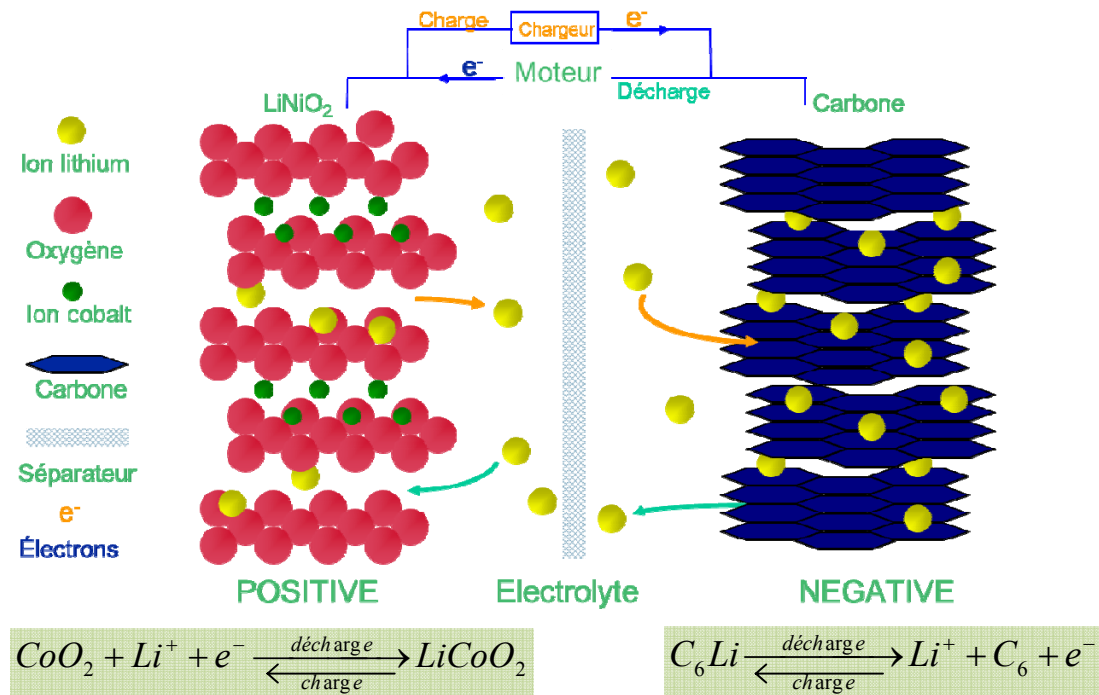


Figure 4: mécanisme de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion

2.3 Performances des batteries lithium-ion

2.3.1 Avantages

Les performances supérieures des batteries rechargeables lithium-ion ont fait d'elles la source de puissance principale pour les applications portables. Elles offrent aussi des performances attractives dans le domaine de l'automobile et des applications de puissance UPS. Le Tableau 2 et la Figure 5 présentent une vue d'ensemble comparative avec d'autres technologies.

Avantages	Défauts
Les performances : • Tension de l'élément élevée (3-4.2V), énergie spécifique 90-240 Wh/kg, 200-500 Wh/L au niveau de l'élément, et une puissance spécifique jusqu'à plusieurs kW/kg • Régime de décharge élevé (40C pour des éléments de puissance), charge rapide possible (<3h), puissance utile >80% DOD • Cyclage profond possible (plus de 1000cycles) • Autodécharge très faible (5% par mois à 20°C) • Pas d'effet mémoire, ni de mort subite	La stabilité des produits chimiques Une plus forte impédance interne que le nickel-cadmium La dégradation de la chimie à de fortes températures et lorsque les éléments sont sur-déchargés, pertes de capacité ou emballement thermique en cas de surcharge Plage de température de -20 à +60°C Dégazage (<i>Venting</i>) et emballement thermique quand les éléments sont écrasés
Le Design : • Poids faible, élément de taille réduite par rapport à leur haute capacité • Peut être optimisé pour des valeurs de capacité ou de puissance • Forme et matériaux peuvent être adaptés en fonction de l'application (exemple : électrolyte polymère, élément plat,...)	Nécessité de circuits de protection et de sécurité : présence obligatoire d'électronique Règle stricte de transport Coût des éléments plus élevé que pour les batteries plombs
La diversification des domaines d'utilisation : de l'électronique grand public aux véhicules électriques...	

Tableau 2: caractéristiques spécifiques des batteries lithium-ion secondaires

Typiquement les éléments lithium-ion ont une tension nominale de 3,6V, ce qui fait qu'un seul élément lithium est capable de remplacer trois éléments nickel-métal hydrures. Leur énergie dépasse de quatre fois celle des batteries plomb. Et la forte puissance spécifique permet aux batteries lithium de rivaliser avec les capacités double-couche. De plus, les différents matériaux d'électrode qui peuvent être utilisés, et les différentes formes que peuvent avoir les éléments permettent que les performances des batteries soient adaptées pour des applications spécifiques. Par exemple les batteries lithium-ion commerciales pour les applications portables peuvent offrir une énergie spécifique et une densité d'énergie qui atteignent respectivement jusqu'à 230Wh/kg

et 530Wh/L, et une puissance spécifique de 1500W/kg (pour 20 secondes). Aussi quelques éléments sont dimensionnés de façon à ce qu'il soit possible de les charger au moins de 5 min d'un état complètement déchargé (0% de *SOC*) jusqu'à 80% de *SOC* (avec un courant de 10-15C). Plus encore, la décharge à très fort courant (>40C) est capable de fournir de la puissance de démarrage ou de l'accélération pour les véhicules hybrides. Les éléments lithium secondaires peuvent subir du cyclage, jusqu'à 100% de leur capacité, et la pleine puissance peut être délivrée jusqu'à 80% de profondeur de décharge (*DOD*) (alors qu'une batterie plomb c'est de l'ordre de 50% de *DOD*). Ce qui fait que l'énergie stockée peut être utilisée de façon plus efficace.

Le niveau d'autodécharge étant très faible, ceci permet aux batteries lithium de conserver la charge pendant plusieurs années. De plus, la faible résistance ohmique interne et l'absence de réaction secondaire font que l'efficacité coulombique (capacité déchargée par rapport à la capacité chargée) est quasi de 100%, et que l'énergie fournie en décharge par rapport à l'énergie utilisée en charge est plus de 90%. Cependant, les batteries lithium-ion nécessitent des circuits électroniques de protection et de sécurité, ce qui limitent les *DOD* et empêchent les surcharges, afin d'avoir une durée de vie importante en cyclage et de garantir leur sûreté.

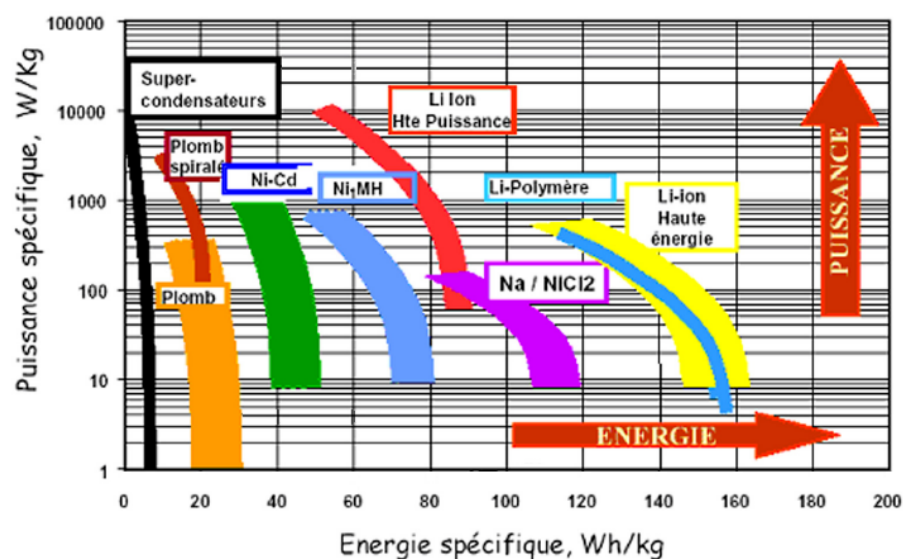


Figure 5: diagramme de Ragone des différents dispositifs de stockage d'énergie

2.3.2 Mise en batterie

Les éléments sont connectés entre eux selon des configurations qui dépendent des performances en puissance et en énergie désirées : configuration en série et en parallèle, et selon le type d'éléments des constructeurs (cylindriques, prismatiques,...). Ces éléments sont associés à un circuit de contrôle et de sécurité. L'ensemble conditionné constitue le module. Enfin, plusieurs modules sont assemblés avec des circuits de contrôle supplémentaire, un système de gestion thermique et de l'électronique de puissance pour former un pack de batteries qui sera intégré à l'application pour laquelle il était destiné. Le processus de production total comporte de multiples étapes. La Figure 6 montre un exemple de batterie pour véhicule électrique –utilisé dans le « Trophée Andros Electrique ». Chaque véhicule est propulsé par une batterie lithium-ion de 280kg qui est constituée d'éléments Saft VL41M [22] (27 modules au total) pour une tension de 320V et 24kWh d'énergie. Le moteur asynchrone est mis au point par Siemens et fournit une puissance totale de 122 chevaux (90kW). L'électronique de gestion globale a été mise au point par Segula Technologies Matra et les bolides ont été développés et fabriqués par Exagon Engineering [23].

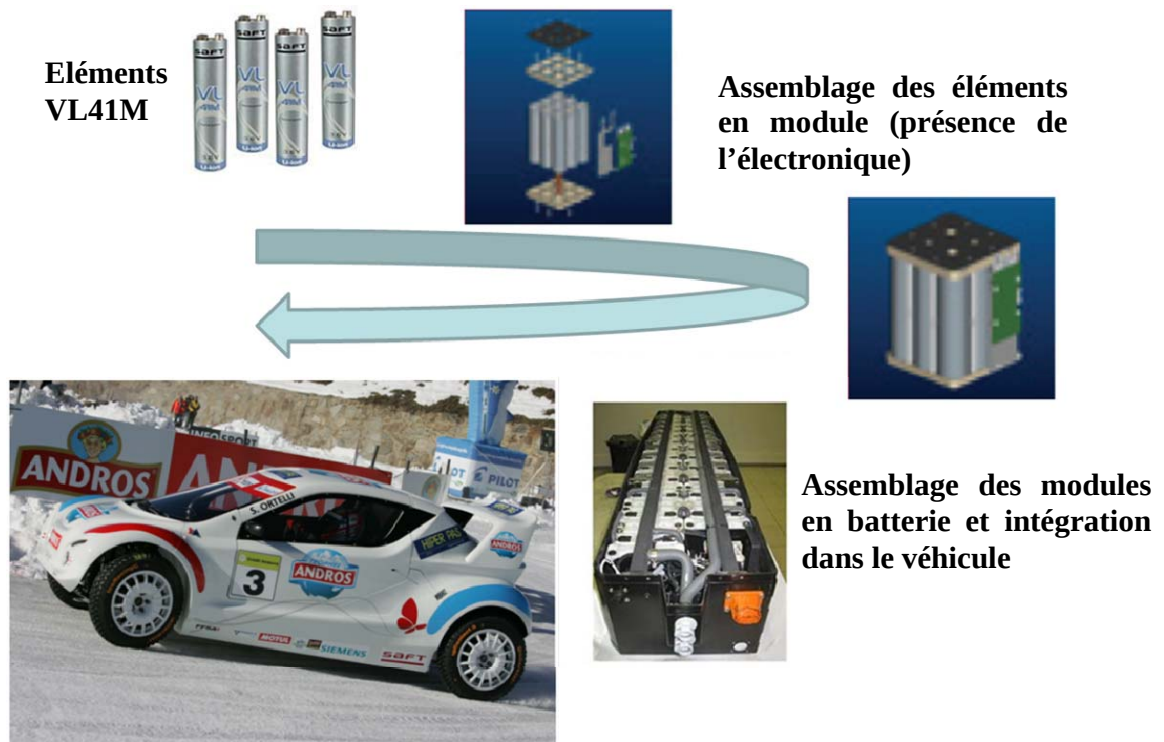


Figure 6: batterie lithium-ion pour un véhicule électrique de course : de l'élément utilisé jusqu'à l'intégration dans le véhicule

2.4 Les matériaux utilisés dans les batteries lithium-ion

En 1980, bien avant l'invention de la batterie lithium-ion, J.B. Goodenough et son équipe de recherche ont découvert que le dioxyde de cobalt et de lithium, également appelé oxyde mixte de cobalt et de lithium (LiCoO_2) pouvait servir comme matériau d'électrode positive pour les batteries lithium. Ce dernier a une tension élevée autour de 4V. Ils ont ainsi introduit la famille lithium métal oxyde, LiMO_2 (avec $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), comme matériaux pour l'électrode positive.

Dans les premières batteries lithium-ion [24], un carbone de faible cristallinité a été utilisé comme matériau actif pour électrode négative. La capacité du lithium à s'insérer entre les feuillets du graphite (appelés graphène) par réaction chimique, propriété découverte en 1955, a fait que ce dernier soit très apprécié comme matériau de négative dans les batteries lithium-ion. Cependant, l'insertion (/et l'extraction) électrochimique du lithium dans le (/du) carbone étaient mal connues en ce temps. Certains chercheurs ont essayé d'utiliser du carbonate polypropylène

(PC) pour intercaler le lithium dans le graphite mais n'ont pas réussi. Les recherches entreprises par la suite ont mené à l'utilisation d'un électrolyte composé de carbonate d'éthylène (EC) au lieu de PC et d'additifs tels que du carbonate de diéthyle (DEC) pour pouvoir utiliser du graphite ou le carbone noir, et ainsi, faire progresser les batteries lithium-ion en l'appliquant comme électrode négative. Un électrolyte avec du EC forme une SEI stable sur le graphite, qui supprime efficacement la décomposition de l'électrolyte et l'exfoliation des couches de graphène. La stabilité plus élevée des solvants en carbonate contre l'oxydation a permis l'utilisation de matériaux d'électrode positive à fort potentiel tel que le LiCoO_2 . Comme sel d'électrolyte, le LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium) est largement utilisé parce qu'il se dissocie fortement dans le solvant et permet une haute conductivité ionique de l'électrolyte, bien que la forte sensibilité à l'eau et le prix élevé soient des inconvénients de ce sel d'électrolyte.

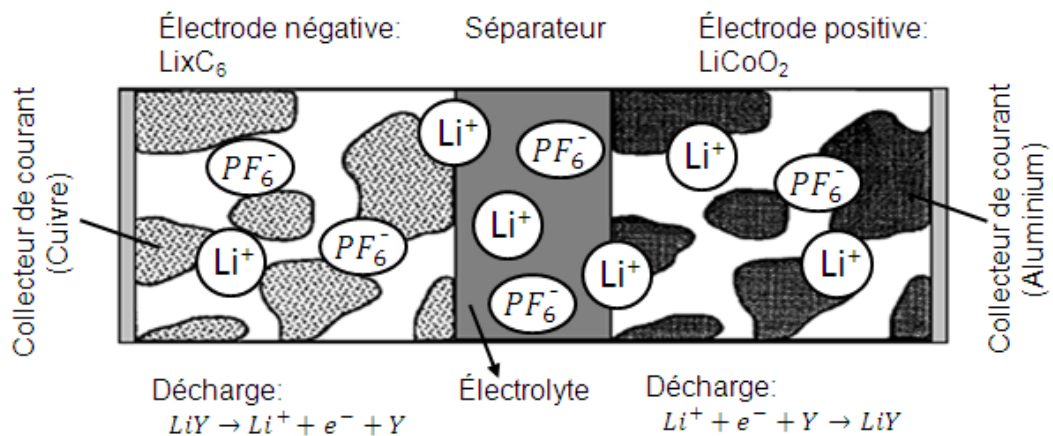
Les performances sont améliorées par des petites tailles de grain de matière active, une grande surface, et des distances courtes parcourues par les ions de lithium à l'intérieur des particules et entre les électrodes.

Les cations de lithium s'insèrent dans l'électrode positive (pendant la décharge) ou dans l'électrode négative (pendant la charge), et migrent à travers l'électrolyte, qui contient le sel de lithium. Les ions de lithium se déplacent de l'électrode négative à l'électrode positive pendant la décharge et inversement pendant la charge. Ce transfert spécifique des ions de lithium entre les deux électrodes, dans un mouvement de va-et-vient est communément appelé l'effet « *rocking-chair* » ou l'effet « *swing* » qu'on développera par la suite. La tension de l'élément est générée par la différence dans l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) entre les ions Li^+ dans les matières des deux électrodes, et décroît pendant la décharge. Typiquement, les éléments commercialisés ont une tension comprise entre 3 et 4V. La fin de décharge, c'est-à-dire l'insertion du lithium

dans l'électrode positive, est atteinte quand l'électrode négative est épuisée (*depleted*) en lithium. Pendant la décharge alors, la matière de l'électrode positive réagit comme un accepteur d'électrons (cathode : réduction électrochimique) et la matière de l'électrode négative opère comme un donneur d'électrons (anode : oxydation électrochimique).

Ainsi, la paire constituée de LiCoO_2 et de graphite est devenue la composition standard des batteries lithium-ion, et elle a montré les performances les plus élevées, toutes batteries rechargeables confondues jusqu'à présent.

La Figure 7 est une représentation schématique typique d'un élément lithium-ion [25] [26].



Pendant la décharge, les ions de lithium se désinsèrent de l'électrode négative, tandis que l'électrode positive les accepte. Y indique un fragment de molécule arbitraire du matériau de l'électrode (carbone, oxyde métal).

Figure 7: conception basique d'un élément lithium-ion

2.5 Constitution de l'élément et réaction électrochimique

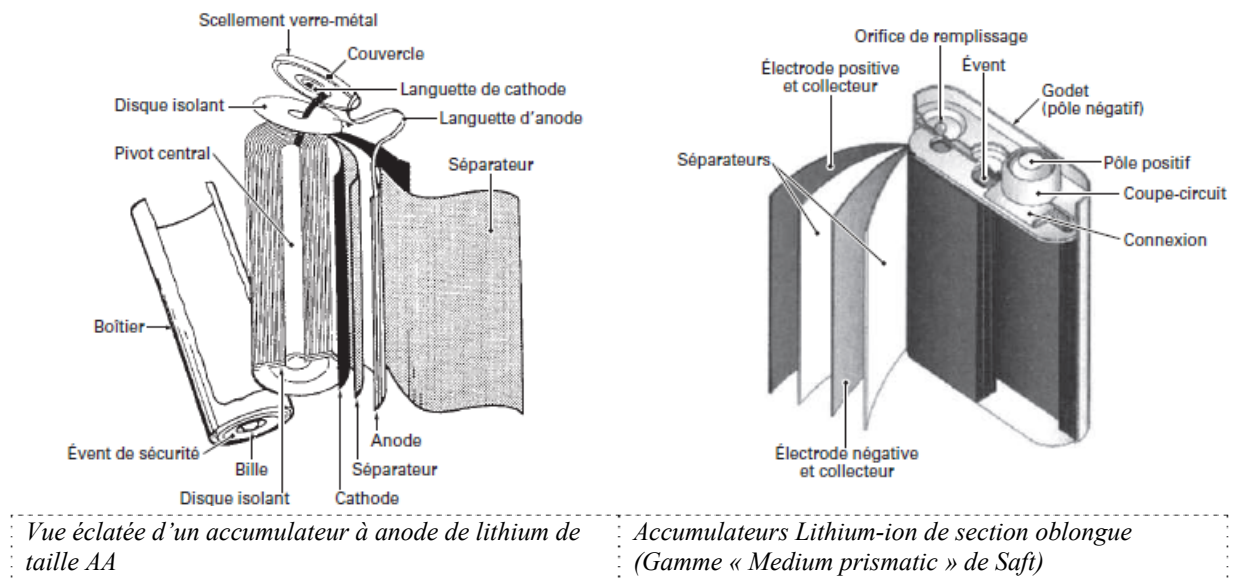


Figure 8: Structures d'élément lithium-ion

Il existe différents designs et géométries d'éléments lithium-ion [17], la Figure 8 récapitule les plus répandus. Dans les éléments de forme prismatique, de forme plate ou encore de forme cylindrique, les électrodes positives et négatives en couche mince, collées sur de minces feuilles de collecteur de courant, sont prises en sandwich avec les séparateurs et puis enroulées comme représenté sur la Figure 8. L'épaisseur des couches d'électrode est généralement plus petite que $200\mu\text{m}$, ce qui est beaucoup plus fin que pour celle d'un élément Ni-Cd, de façon à diminuer les pertes ohmiques à l'intérieur des couches d'électrode, parce que la conductivité ionique de l'électrolyte est beaucoup plus faible que celle d'un électrolyte aqueux. L'électrode positive est fabriquée par un revêtement d'un mélange d'une poudre de LiCoO_2 , poudre de carbone (additifs conducteurs), polyfluorure de vinylidène –connu sous son nom anglais qui est « *PolyVinylidene Fluoride* », ce qui explique son code ISO : PVDF (liant), N-méthyl pyrrolidone (solvant organique) sur une feuille d'aluminium. Après le revêtement, la feuille est chauffée de façon à évaporer le solvant. L'électrode négative est aussi fabriquée selon un processus similaire à celui

utilisé pour l'électrode positive. Des films microporeux polyoléfine sont utilisés comme un séparateur, et placés entre les électrodes positives et négatives, puis le tout enroulé en spirale afin de former un élément cylindrique. L'épaisseur du séparateur est inférieure à $20\mu\text{m}$, afin de diminuer les pertes ohmiques à travers le séparateur. Avant de sceller l'élément, ce dernier est rempli avec de l'électrolyte. Puisque même une faible quantité d'eau dans un élément peut entraîner la détérioration des performances de celui-ci, sa fabrication est réalisée dans une atmosphère sèche (en salle sèche).

Dans un élément typique, le poids de la matière de l'électrode positive constitue une part majeure (entre 40-50%) de la masse totale de l'élément, suivi de l'électrode négative ($\sim 20\%$), de l'électrolyte (15%), des collecteurs ($\sim 10\%$), des additifs ($\sim 8\%$), et enfin du séparateur (2%). Le volume de la batterie quant à lui dépend de l'électrolyte à presque 30%, suivi de la matière active de chacune des électrodes (25% chacune), les additifs (10%), les collecteurs ($\sim 5\%$) et le séparateur (5%). Ce qui fait que, la réduction du volume de l'électrolyte et la porosité de l'électrode semble être bénéfique pour la valeur énergétique de l'élément.

2.6 Développement de nouveaux matériaux pour de nouvelles batteries lithium-ion :

2.6.1 Matériaux actifs positifs

Depuis que le LiCoO_2 a été utilisé comme matériau actif de la positive de la nouvelle batterie lithium-ion en 1990, il est resté jusqu'à nos jours présent et utilisé dans la plupart des batteries Li-ion commercialisées. Et ceci, bien que des travaux aient été menés pour définir de nouvelles électrodes positives avec une densité d'énergie plus élevée et un coût plus faible que pour le LiCoO_2 [27].

Parmi elles, la positive en oxyde de lithium nickel (LiNiO_2) qui a été un composé ciblé depuis les toutes premières recherches, puisque celui-ci appartient au groupe de même structure

cristalline que le LiCoO_2 , et qui présente une capacité spécifique supérieure jusqu'à 30% par rapport à ce dernier. Et en dépit de son étude, il n'est toujours pas commercialisé, car il présente encore quelques problèmes notamment en cyclage puisque l'électrode montre une dégradation rapide de la capacité et cela à cause du transfert du nickel à la couche d'intercalation de lithium pendant le cyclage. Tout comme des problèmes de sécurité quant à son utilisation. Puisque la stabilité thermique du LiNiO_2 dans un état chargé est si faible, les éléments utilisant une électrode positive en LiNiO_2 présentent lors de tests abusifs un emballement thermique immédiat.

Un autre type de matériaux positifs est le composé de manganèse, LiMnO_2 et LiMn_2O_4 de structure spinelle. La structure du spinelle LiMn_2O_4 est tridimensionnelle, ce qui permet d'avoir une puissance plus élevée en raison de l'insertion beaucoup plus rapide du lithium-ion que dans les structures bidimensionnelles, et celui-ci découvert en 1983 comme possibilité de matériau d'électrode positive, est plus stable que le LiCoO_2 dans des états chargés. Les raisons précédentes, ainsi que le coût plus bas de ce spinelle ont fait que les batteries lithium-ion avec un spinelle LiMn_2O_4 ont été commercialisées dès 1996 par des groupes industriels tels que NEC, Samsung, LG, et bien d'autres. Cependant, ces batteries-là présentent quelques problèmes, tels que : une plus faible capacité que le LiCoO_2 , une densité d'énergie de 10 à 20% au-dessous de celle du LiCoO_2 , et une forte solubilité du LiMn_2O_4 dans l'électrolyte, conduisant alors à une dégradation rapide de la capacité de la batterie, et un cyclage pauvre aux températures élevées.

Certains travaux se sont portés sur l'étude du LiFeO_2 avec une structure de couche ondulée (par l'équipe de R. Kanno en 1996), puisque celui-ci présentait une bonne réversibilité en charge/décharge dans l'intervalle 1.5V- 3V avec une électrode négative lithium métal, tout en étant considérée comme une électrode positive « *low-cost* ». Et même si cette tension est plus

basse que pour le LiCoO_2 , de nombreuses recherches se poursuivent pour le développement de ce matériau en raison de son faible coût.

Une autre catégorie de matériaux actifs est ceux avec une structure polyanion (tout anion ayant plus d'une charge négative). Les structures polyanions sont différentes des oxydes de métal, puisqu'elles sont formées par substitution d'ions oxyde (O^{2-}) par des polyanions (SO_4^{2-} , PO_4^{2-}).

L'équipe de recherche de A.K. Padhi du groupe de Goodenough ont découvert que le lithium phosphate de fer (ou phosphate de fer lithié : LiFePO_4), de structure olivine [28], est électrochimiquement actif et montre un potentiel plat de décharge à 3.5V/Li en 1997. La capacité du matériau positif actif était haute et acceptable pour une utilisation pratique (celle-ci délivre plus de 90% de sa capacité théorique de 165Ah/kg), bien qu'elle ne soit pas assez élevée pour compenser le faible potentiel du matériau. De plus son coût assez faible et surtout sa très haute stabilité thermique puisque le matériau ne relâche pas d'oxygène en pleine charge même à des températures élevées, lui rajoutent une certaine valeur. Cependant, la faible conductivité électrique et la faible constante de diffusion du lithium sont les problèmes de ce matériau. Le revêtement (*coating*) de particules LiFePO_4 de taille nanométrique avec une couche de carbone ultrafine, par un groupe de recherche de chez Hydro-Québec a permis de surmonter ces problèmes. Il y a aussi quelques recherches qui visent à remplacer le fer par d'autres éléments, afin d'augmenter la conductivité électrique. Finalement, la technologie de revêtement carbone a transformé le LiFePO_4 en une électrode positive très prometteuse pour les batteries lithium-ion qui sont exigées pour de hautes performances et une sécurité élevée. En 2004, Chiang [29], en utilisant des particules de phosphate de fer inférieures à 100nm avec un revêtement de matériaux conducteurs tels le cuivre, a augmenté la surface spécifique de l'électrode et donc sa densité de

puissance. Et afin d'augmenter la tension d'utilisation, des recherches sont menées sur le LiMnPO_4 et LiCoPO_4 qui ont une tension de 4,1V et 4,8V, respectivement.

Enfin, le fluorure de lithium phosphate de fer ($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$) fournit une tension de 3,6V et une capacité de 115Ah/kg. Les chercheurs canadiens ont introduit pour la première fois le fluorure dans le phosphate de fer en 2007. Il présente moins de changement de volume dans l'électrode positive pendant le cyclage. Et aussi comme le lithium peut être remplacé par le sodium dans ce cas, un nouveau type de batterie alcaline est possible.

Le Tableau 3 [30] présente un comparatif élémentaire des principales électrodes positives en tenant compte du potentiel des matériaux, de leurs capacités, ainsi que de leurs énergies.

		LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiMnO_2	LiNiO_2	LiFePO_4	V_2O_5	Li_2S_8
Tension	V	3,7	3,6	~3,0	<3,6	~3,5	~3,0	2,1
Potentiel Li/Li^+	V	3.0-4.4	3.0-4.5	2.0-4.25	—	—	1.9-3.4	—
Nombre de cycles		>1000	Limité	Limité	Limité	>1000	>100	—
Capacité massique spécifique théorique	Ah/kg	137	148	190	192	170	442	—
Capacité volumique spécifique théorique	Ah/L	706	634	—	919	—	495	—
Energie massique spécifique	Wh/kg	90-140	160	—	—	—	>450	300
Energie volumique spécifique	Wh/L	220-350	270	—	—	—	—	40
Puissance spécifique	W/kg	760	1800	—	—	—	—	—

Tableau 3: Aperçu des matériaux positifs pour les batteries rechargeables lithium-ion

2.6.2 Matériaux actifs négatifs

En dépit des travaux de recherches poussés qui ont été réalisés afin d'améliorer la capacité des matériaux de l'électrode positive, celle-ci n'a pas augmenté tant que ça depuis la commercialisation de la batterie lithium-ion en 1990. Cependant la capacité de l'électrode négative a augmenté et atteint presque deux fois celle possible au début.

Différents types de carbone sont obtenus en modifiant les matériaux de départ et la température de traitement thermique [31]. Les matériaux carbonés sont normalement classés dans plusieurs catégories, mais pour la simplicité on les regroupera ici, comme fait par M. Winter et son équipe de recherche, dans deux catégories seulement : les graphitiques (carbone organisé) et les non graphitiques (carbone désordonné). Initialement, le coke (un type de carbone non graphitique) était utilisé comme matériau d'électrode négative (180mAh/g), et par la suite le graphite (ou le carbone graphitique) a été utilisé puisqu'il présentait une plus grande capacité et un profil de décharge plat. La capacité théorique du graphite est de 372mAh/g. Actuellement, la capacité des carbones graphitiques utilisés dans les batteries lithium-ion est proche de la valeur théorique. Les carbones graphitiques disponibles dans le commerce pour les batteries lithium-ion sont le graphite naturel, le graphite synthétique, et le mésocarbène microbille (MCMB) [32].

Certains carbones non-graphitiques montrent une capacité spécifique très élevée, qui est bien supérieure à 372mAh/g. les carbones non-graphitiques sont généralement synthétisés à basse température, et leurs capacités spécifiques sont de 400 jusqu'à 2000mAh/g. Cette haute capacité du carbone non graphitique peut s'expliquer par la présence de sites additionnels où vient s'intercaler le lithium, et qui sont basés sur les défauts ou les irrégularités structurales du carbone non-graphitique.

Depuis les années 70s, quelques recherches ont été menées sur les alliages de lithium comme candidats potentiels pour les matériaux d'électrode négative. Al, Si, Ge, Sn, Pb, et Bi ont tous été testés comme métaux d'alliage. Certains alliages métal-Li démontraient une durée de vie en cyclage très courte à cause de la pulvérisation d'alliage causée par le grand changement de volume pendant le cyclage. En 2005, Sony adopte une électrode négative d'alliage de lithium composé de Sn, Co, et C pour les batteries lithium-ion, qui fournit une capacité volumique à peu près de 30% supérieure à celle des batteries lithium-ion utilisant le graphite comme matériau d'électrode négative. Cette électrode négative possède une capacité en volume 50% plus élevée en comparaison avec une électrode en graphite.

Des études sur les composés intermétalliques tels que Cu-Sn, Cu-Sb, et In-Sb, visant à supprimer les changements de volume spécifiques aux alliages de lithium ont été menées : l'électrode obtenue avait une capacité élevée de 1000mAh/g supprimant le changement de volume à 0.4%. Les composites à base de silicium eux aussi ont été longuement étudiés. Du Si recouvert de carbone a été présenté en 2002 par l'équipe de recherche de M. Yoshio, qui démontrait une capacité spécifique élevée entre 800 et 1000mAh/g. Ces matériaux, malgré les avancées réalisées, sont peu usités du fait de leurs changements entre l'état chargé et déchargé qui conduit à une reconstruction partielle de la SEI à chaque cycle et donc à une perte de capacité encore trop importante.

Les nitrures de lithium-métal de transition, tels que $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ (600Ah/kg), quant à eux, promettent une grande capacité, stable, et réversible. Cependant, leurs développements sont limités par les exigences de fabrication restrictives liées à la manipulation des électrodes négatives sensibles à l'humidité.

Le spinelle de lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) est très étudié de nos jours puisqu'il combine une grande puissance avec une stabilité thermique, mais l'énergie est de moitié celle des éléments lithium-ion à base de graphite à cause de la réduction de la tension de l'élément par 1,3V. La batterie lithium-ion de Altairnano avec une électrode de titanate nano peut fonctionner entre -50 et 75°C, elle est pleinement chargée en 6 minutes, et peut faire jusqu'à 2000 cycles pleine décharge. La société Enerdel utilise des électrodes négatives de titanate et des électrodes positives à spinelle de manganèse, réalisant ainsi des éléments avec des propriétés thermiques excellentes et un bon cyclage, mais ayant des tensions faibles.

Les batteries lithium titanate ont l'avantage d'être plus rapide à charger que les autres batteries lithium-ion. Et certains analystes spéculent que celles-ci seront les plus utilisées dans les véhicules électriques du futur [15] [33].

En même temps, de nombreux candidats comme matériaux pour l'électrode négative sont étudiés dans les laboratoires de recherche, tels que LiCrTiO_4 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , LiMVO_4 , MV_2O_5 , CaFe_2O_4 , MnP_4 , Li_7VP_4 , FeP_2 , CoP_3 et bien d'autres...

2.6.3 Les électrolytes

L'électrolyte est un composant essentiel pour les batteries lithium-ion. Basé sur les premières recherches, le LiPF_6 /(EC + des carbonates organiques tels que DEC, DMC, MEC) sont encore utilisées pour les batteries lithium-ion utilisant le graphite comme matériau d'électrode négative. Il y a eu plusieurs essais pour trouver de nouveaux électrolytes pouvant remplacer le EC mais aucun jusqu'à maintenant n'était concluant.

Par ailleurs, il y a plusieurs candidats de solutés hormis le LiPF_6 pour l'électrolyte de la batterie lithium-ion, tels que LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , Cependant, le LiClO_4 a un problème de sécurité, puisqu'il présente une chaleur exothermique lors de la réaction avec le

lithium métal 5 fois supérieure à celle observé pour l'électrolyte LiPF_6 . La conductivité ionique de l'électrolyte utilisant du LiBF_4 ou du LiSO_3CF_3 est faible et le LiAsF_6 présente des problèmes de toxicité.

Plusieurs additifs pour les électrolytes, qui permettent d'améliorer les performances de la batterie lithium-ion, ont été rigoureusement étudiés afin de [34] :

- 1- Réduire la capacité irréversible du graphite au premier cycle.
- 2- Augmenter la stabilité aux températures élevées.
- 3- Augmenter la durée de vie calendaire.

De plus, les additifs sont prévus pour supprimer les influences non-désirées des impuretés dans les électrolytes. Généralement, la quantité d'additif n'est pas supérieure à 5% du poids ou du volume, alors que sa présence améliore considérablement le cyclage et la durée de vie qui lui est liée. Dans les brevets, un certain nombre de composés sont revendiqués comme additifs effectifs, par exemple les composés organiques avec du soufre, du phosphore, un composé halogène (17^{ième} colonne du tableau périodique), de l'oxygène, des polymères, et des matériaux inorganiques. Et parmi eux, un des additifs le plus connu et le plus utile est le carbonate de vinylène (VC), breveté par B. Simon (Saft) [35].

Les chercheurs ont exploré la voie des électrolytes polymères pour les batteries lithium-ion dans le but d'améliorer la sécurité de ces batteries. Dans ce cas, on parle plus communément de batteries lithium polymère appelées aussi en abréviation Li-poly, Li-Pol, LiPo, LIP, PLI ou LiP. Il y a deux types d'électrolytes polymères. Le premier est l'électrolyte polymère pur, qui est constitué de polymère et de sel lithium. Et le second est l'électrolyte polymère gel, qui est un gel de polymère contenant une solution d'électrolyte.

D'un côté, l'électrolyte polymère pur (ou électrolyte polymère sec) présente une conductivité ionique relativement faible à température ambiante et il est difficile de l'améliorer. Les batteries lithium-ion utilisant de l'électrolyte polymère sec nécessitent une température de fonctionnement supérieure à 60°C. Et de l'autre, les électrolytes polymères gels ont une conductivité ionique un petit peu plus faible que les électrolytes organiques. Différents types de batteries lithium utilisant de l'électrolyte polymère sont commercialisés, car les fabricants peuvent adapter la forme de la batterie comme ils le souhaitent. Ce qui s'avère utile et important surtout pour les fabricants de téléphones portables puisque ces derniers sont de plus en plus petits, fins et légers.

Les liquides ioniques sont un nouveau type d'électrolyte pour les batteries lithium-ion et de nombreuses recherches ont été menées à leur sujet, puisqu'ils présentent de bonnes caractéristiques au niveau sécurité. Les premiers liquides ioniques étaient constitués d'un mélange de chlorure organique et de AlCl_3 . Cependant, le problème des liquides ioniques avec du AlCl_3 c'est qu'ils sont corrosifs et sensibles à l'humidité.

L'utilisation des électrolytes solides inorganiques est aussi une solution qui permet d'améliorer le problème de sécurité des batteries lithium-ion, bien que, les problèmes principaux de ce type d'électrolytes sont leurs faibles conductivités ioniques et la préservation d'un bon contact d'interface entre l'électrolyte et les électrodes.

2.6.4 *L'interface électrode-électrolyte*

Les faibles durées de vie et la croissance dendritique du lithium sur l'électrode négative sont enracinées principalement dans les réactions secondaires de l'interface électrode-électrolyte. La composition chimique et le mécanisme par lesquels la SEI se forme sur le lithium ou les matériaux carbonés sont sujets à controverse. Pendant la première charge d'une batterie lithium-

ion, la perte de lithium pour créer la SEI sur l'électrode négative en graphite est grossièrement de 10% de la capacité. Aussi pendant le cyclage, une capacité additionnelle par cycle est perdue à cause de la réparation de la SEI.

La SEI provient principalement d'une décomposition de produits de solvants d'électrolytes et de sels, c'est-à-dire, le carbonate de lithium (Li_2CO_3), carbonate de lithium alkyle... L'EC est réduit par le lithium et forme un anion intermédiaire radical, qui soit se décompose en carbonate de lithium et de l'éthylène gazeux, ou soit par élimination d'éthylène forme un dimère (un cas particulier du polymère) insoluble.

2.7 Le vieillissement des éléments lithium-ion

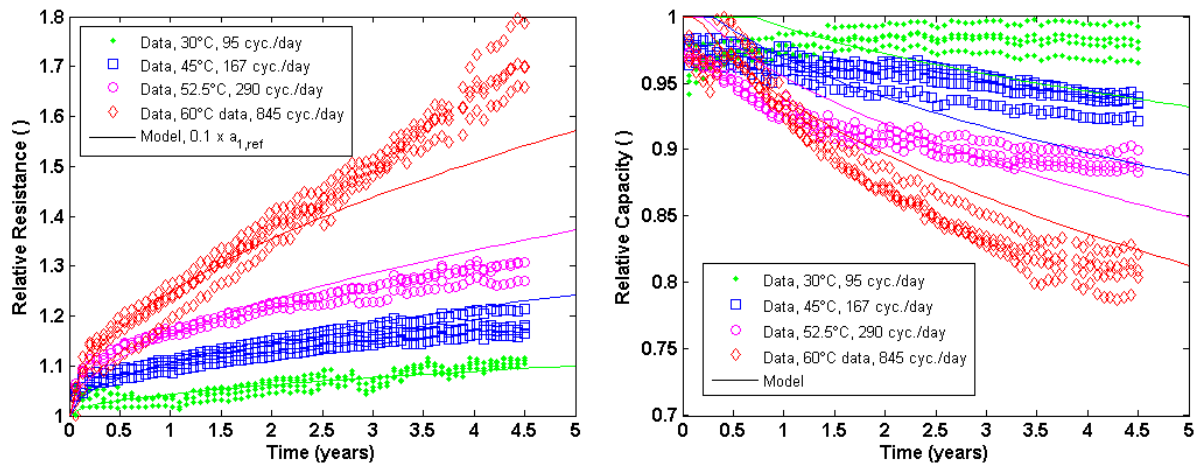


Figure 9: Le vieillissement en fonction du temps, de la température et du cyclage : la résistance ohmique à droite, et la capacité à gauche [45]

Le vieillissement de la batterie commence immédiatement après sa fabrication, et opère même si cette dernière n'est pas utilisée, puisque des dégradations mécaniques et chimiques apparaissent [36]. Il existe deux modes de vieillissement qui affectent directement la batterie lithium-ion : le vieillissement calendaire et le cyclage [37]. La durée de vie calendaire des batteries lithium-ion dépend particulièrement du processus de vieillissement [38]. Sans tenir compte de comment la batterie a été chargée/déchargée (son cyclage), une vieille batterie

délivrera toujours moins d'énergie qu'une batterie neuve. Les batteries lithium se dégradent plus rapidement à des températures élevées, et lorsqu'elles sont surchargées [39] [40]. C'est pour cela qu'elles doivent être stockées idéalement à des températures au-dessous de la température ambiante (mais ne doivent pas être gelées par exemple -40°C) et ne doivent pas être entreposées à un état pleinement chargé : le stockage à une valeur de SOC entre 40 et 60% est conseillé, si la batterie n'est pas utilisée pour une longue durée.

Le vieillissement fait que la résistance ohmique interne augmente [41], c'est-à-dire que des courants moins forts peuvent être tirés de la batterie (impliquant ainsi une perte de puissance).

Différentes études ont été réalisées pour décrire les performances des batteries lithium-ion vis-à-vis du vieillissement calendaire : Wright et al. [42] ont étudié la dépendance de la résistance des éléments par rapport à la racine carrée du temps lorsqu'ils étaient stockés pour une très longue durée. Bloom et al. [43] ont observé l'augmentation de l'impédance et la perte de puissance sur des tests de vieillissement accéléré d'éléments lithium-ion. Jungst et al. [44] ont utilisé un réseau de neurones pour modéliser le vieillissement des batteries lithium-ion et ont observé une augmentation de l'impédance...

En plus du vieillissement calendaire, un processus de dégradation supplémentaire s'opère avec la charge/décharge des batteries lithium-ion. C'est-à-dire que là aussi la résistance de la batterie augmente et la capacité se dégrade en fonction du nombre de cycles : c'est le vieillissement dû au cyclage. La Figure 9 représente ces vieillissements en fonction de la température et du nombre de cycles par jour que la batterie a effectués.

La dégradation ou vieillissement de la batterie (calendaire+cyclage) dépend beaucoup de la chimie de celle-ci, de la stabilité de la solution électrolyte, et de la structure des électrodes, d'un côté. Et de l'autre, des conditions extérieures dans lesquelles elle a évolué et la manière dont elle

a été utilisée. On peut ainsi résumer selon des études réalisées par le NREL [45] et d'autres laboratoires de recherche [46], les principaux processus qui influencent sur le vieillissement des batteries et leurs pertes de performance comme suit :

- 1- D'après les comparaisons, les électrodes positives résistent le mieux au vieillissement dans cet ordre : NCA, NMC, LFP, LMO. Pour les deux derniers types, la dissolution d'ion ferreux dans l'électrolyte (si le LFP n'est pas assez pur, ce qui dépend de la qualité de production) dans un cas et celle du manganèse dans l'autre sont mises en cause. Au niveau de l'électrode négative, le LTO résiste largement mieux que le graphite, puisqu'il n'a pas besoin de la couche de passivation issue de la dégradation maîtrisée de l'électrolyte lors du formatage en usine de la batterie.
- 2- La température de fonctionnement a de l'importance. Alors qu'une basse température pendant la charge favorise l'apparition de dendrites et de lithium métallique, les températures trop élevées sont encore plus dommageables car, même si dans l'immédiat elles accélèrent les réactions et peuvent conduire à une augmentation de la puissance fournie, elles provoquent aussi la formation de couches d'interface électrolyte/électrode. D'après le NREL, la dégradation de capacité au bout de 10 ans d'utilisation peut varier de 20% selon les différences de climat (Figure 10 où Phoenix est l'exemple typique du pire scénario, sur lequel les constructeurs peuvent se baser pour la conception. Les conditions de vieillissement y sont les mêmes que si la température ambiante était constamment à 30°C). Aussi, l'électrolyte peut se décomposer en fonction de la température et de la tension.
- 3- Un usage intensif conduira évidemment à une dégradation plus rapide de la batterie, puisque sa vie est limitée à un certain nombre de cycles. Par ailleurs, il faut éviter les

états de charge extrêmes (trop élevés ou trop bas) ; la vitesse et l'amplitude des cycles de charges/décharges influent également sur le vieillissement.

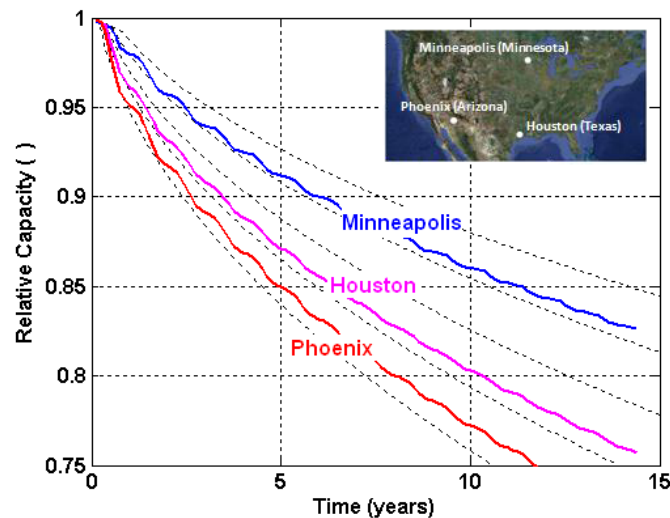


Figure 10: Impact de la région sur la dégradation de la capacité [45]

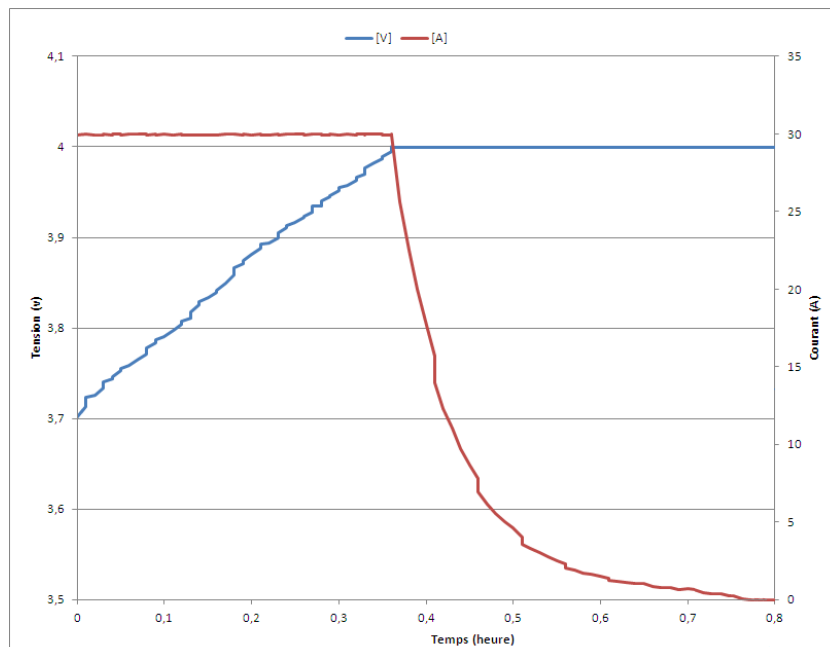
2.8 Gestion des éléments lithium-ion

2.8.1 La méthode de charge des batteries lithium-ion

Comme elles sont intolérantes envers les surcharges, et afin de leur assurer un état pleinement chargé, la méthode de charge des batteries lithium consiste à se mettre en mode de tension constante avant que la tension des éléments n'atteigne sa limite supérieure. La tension augmente sous un courant constant jusqu'à atteindre la limite supérieure de tension. Une fois cette limite atteinte, le courant commence à diminuer progressivement, de façon à maintenir la valeur de la tension. Et dès lors que le courant atteint une valeur prédéterminée minimum, la batterie est considérée dans un état pleinement chargé et le courant est coupé. C'est la méthode CCCV (*constant current constant voltage*) [47], comme représenté sur la Figure 11.

Aussi longtemps que la limite supérieure de tension n'est pas atteinte, les éléments lithium-ion peuvent être chargés à des courants relativement élevés, ainsi des courants jusqu'à 1C sont

communément utilisés. Aussi le courant de charge maximal autorisé est toujours plus faible que le courant de décharge maximal autorisé (en valeur absolue).



Charge à 1C d'un élément (initialement à 55% de SOC) VL30P de Saft par la méthode CCCV

Figure 11: Caractéristiques qualitatives de charge d'une batterie Lithium-ion

2.8.2 Le système de gestion de batterie

Le circuit électronique ou les algorithmes embarqués de protection doivent pouvoir mesurer les températures des éléments, les tensions et le courant, ainsi que déconnecter le pack batterie d'une charge ou d'une source de puissance au cas où les limites sont atteintes. Certains fabricants spécifient différentes tensions de charge ou de coupure en fonction de la température et/ou du courant.

Un système de gestion de batterie (*battery management system -BMS-*) doit :

- 1- Distinguer les courants limites de charge et de décharge.
- 2- Contrôler dynamiquement la tension et la température d'un élément pendant la charge ou la décharge, et alerter avant la déconnexion d'un pack.
- 3- Autoriser des niveaux de coupure interdépendants ou dépendants du temps.

4- Autoriser l'équilibrage des éléments (*balancing*).

L'architecture générale d'un système de gestion de batterie comprend généralement :

- 1- Un module de puissance (pour charger/décharger) qui peut être un circuit intégré ou isolé.
- 2- Un circuit ou composant de protection connectée en série avec la batterie.
- 3- Si nécessaire, un circuit convertisseur dc/dc afin de réguler la tension.
- 4- La charge, qui convertit la puissance de la batterie en d'autres formes d'énergie.
- 5- Et les indicateurs, tels que l'indicateur de *SOC*, qui pour visualiser peut être des leds ou un afficheur à cristaux liquides.

Afin d'éviter la surcharge ou la surdécharge des éléments, toutes les tensions de ces derniers doivent être surveillées, dans l'idéal.

Aussi de nombreuses batteries lithium-ion nécessitent une gestion thermique, et intègrent de plus en plus la détermination et la visualisation de l'état de santé.

La Figure 12 représente, en général, les différents blocs dont peut être constitué un système de gestion de batterie [48].

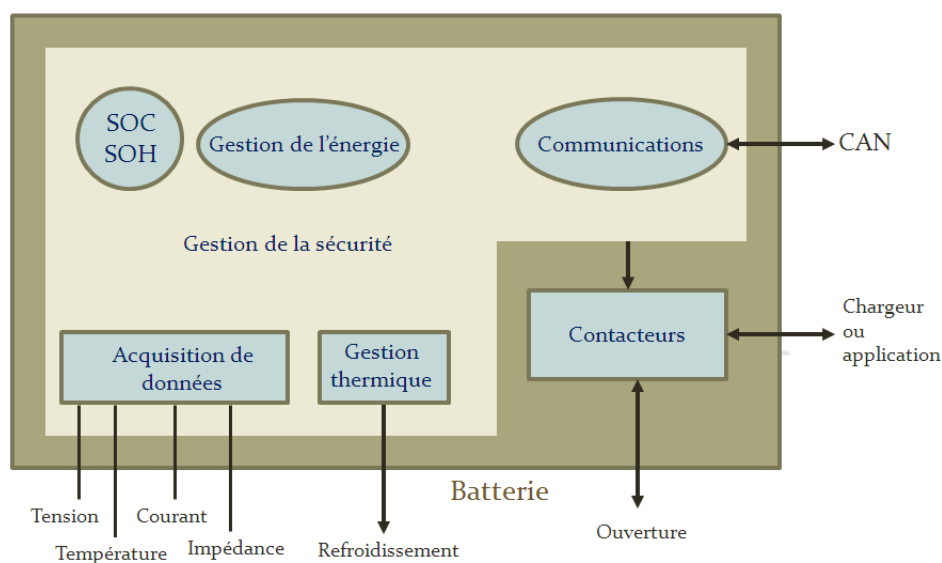


Figure 12: diagramme d'un BMS avec SOC et SOH [48]

2.8.3 L'équilibrage des éléments (*balancing*)

Afin de garder les éléments d'une batterie à un même état de charge, un circuit d'équilibrage est nécessaire dans une batterie lithium-ion, puisque les tolérances de la production, la distribution de la température inégale dans toute la batterie, et aussi les différences dans les caractéristiques de vieillissement de chaque élément, peuvent faire que certains éléments de la batterie soient plus stressés que d'autres. Ce qui fait que durant la charge, il se peut que l'un de ces éléments atteigne la fin de charge plus rapidement et qu'il devienne sujet à la surcharge en attendant que les autres éléments se chargent complètement [49]. Ainsi, avec chaque cycle de charge/décharge l'élément le plus faible se dégrade encore plus, jusqu'à ce que la batterie soit en défaut. Pour remédier à ce problème, de nombreuses méthodes d'équilibrage dans les systèmes de gestion de batterie ont été développées en éliminant les disparités entre les éléments en série ou parallèle par équilibrage du stress de ces derniers. Les éléments connectés en série recevront un même courant de charge. En conséquence, l'équilibrage des éléments dans une batterie permet d'augmenter son efficacité et de prolonger sa durée de vie, tout en évitant des déséquilibres importants entre ses éléments. Toutefois l'équilibrage ne s'opère que s'il y a au moins deux éléments dans une batterie.

On peut distinguer plusieurs types d'équilibrage, en fonction du système de gestion batterie qui les commande, par exemple si le système calcule l'état de charge de chaque élément ou simplement la tension à travers chacun des éléments, mais aussi en prenant en compte tous les compromis tels que les temps de charge, les pertes d'efficacité et le coût des composants. Généralement on distingue entre :

Equilibrage actif : cette méthode permet de répartir les charges d'un ou plusieurs éléments élevés vers des éléments plus faibles. Puisqu'il est impossible de fournir un chargement

indépendant pour tous les éléments simultanément, l'équilibrage doit être appliqué consécutivement. En prenant en compte le temps de charge pour chaque élément, l'opération d'équilibrage peut nécessiter des très longue durées qui peuvent atteindre les quelques heures. Certains systèmes d'équilibrage actif des éléments sont conçus pour arrêter le chargement des éléments complètement chargés et de continuer le chargement des éléments les plus faibles jusqu'à ce qu'ils atteignent l'état pleinement chargé eux aussi, maximisant ainsi la capacité de la batterie.

Distribution de charge par transfert capacitif (*flying capacitor*) : avec cette méthode une capacité est commutée consécutivement sur toute une chaîne d'éléments en série. La capacité moyenne le niveau de charge dans les éléments en transférant la charge des éléments avec une tension supérieure à la moyenne vers ceux avec une tension inférieure à la moyenne. Le processus peut être accéléré par la programmation du condensateur à répéter le transfert de charge de l'élément dont la tension est la plus élevée vers l'élément dont la tension est la plus basse. Cependant, d'une part, l'efficacité de cette méthode est réduite car les différences de tension des éléments ne sont pas importantes. Et d'une autre part, c'est une méthode assez complexe qui implique un coût élevé des composants électroniques utilisés pour ce système.

Distribution de charge par transfert inductif : cette méthode utilise un transformateur ayant son enroulement primaire connecté à travers la batterie et un enroulement secondaire qui peut être commuté sur chaque élément. Elle moyenne le niveau de charge comme pour les *flying capacitor* mais permet d'éviter le problème lié aux petites différences de tension entre les éléments et elle est donc beaucoup plus rapide. Par contre, ce système a besoin de bien équilibrer les enroulements secondaires du transformateur, autrement il ne fera que contribuer au problème de déséquilibre.

Equilibrage passif : les techniques dissipatives repèrent les éléments avec les potentiels les plus élevés, et retirent l'excès d'énergie à travers une résistance bypass jusqu'à ce que la tension ou la charge devienne égale à la tension des éléments les plus faibles. Certains systèmes d'équilibrage passif arrêtent complètement de charger lorsque le premier élément est entièrement chargé, puis déchargent les éléments complètement chargés dans une charge (résistance) jusqu'à ce qu'ils atteignent le même niveau de charge que les éléments les plus faibles. Cette méthode tire les tensions vers les valeurs les plus faibles, et parce qu'elle utilise des courants faibles de bypass, les temps d'équilibrage sont très longs, avec du gaspillage d'énergie à cause des décharges dans les résistances de bypass. Elle est cependant la méthode la moins onéreuse à mettre en œuvre au niveau de l'électronique.

La dérivation de charge : la tension des éléments est portée à la valeur de tension la plus élevée de l'élément le plus déchargé. C'est-à-dire qu'une fois que la tension nominale est atteinte par un élément de la batterie, le courant est récupéré des éléments chargés et est transféré vers le plus faible des éléments jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur de tension pleine charge. C'est une technique rapide et qui permet un stockage d'énergie maximal, cependant cette méthode a besoin de commutateurs de fort courant rapides et de résistances de dissipation de puissances élevées qui sont très onéreux.

La limitation de charge : une façon grossière de protéger la batterie contre les effets de déséquilibre des éléments est de tout simplement arrêter la charge (à partir du chargeur) lorsqu'un premier élément atteint la tension de pleine charge définie -et de déconnecter la batterie lorsque l'un des éléments atteint la tension de coupure basse définie, lors d'une décharge-. Cela entraîne l'arrêt de la charge avant même que tous les éléments n'atteignent leur état complètement chargé, ce qui a pour effet de réduire la capacité de la batterie.

2.8.4 Suivi de l'état de charge et l'état de santé

- Le suivi du *SOC* permet à l'utilisateur d'avoir une information fiable, généralement en « jauge à carburant », sur l'autonomie restante du circuit ou appareil utilisant la batterie. Pour les batteries constituées de plusieurs éléments connectés, il est préférable d'avoir un suivi de *SOC* pour chaque élément.

La détermination du *SOC* dépend de la chimie de l'élément [50]. Dans la plupart des cas, la tension réversible de l'élément E dépend du *SOC* [51]. La différence de tension entre un élément pleinement chargé et complètement déchargé peut être supérieure à plusieurs centaines de mV ($>0.5V$) avec une tension continue qui varie, permettant de l'utiliser pour déterminer le *SOC*, lorsqu'on est en circuit ouvert ou à faible courant de charge ou de décharge. Pour d'autres chimies avec une faible dépendance entre E et *SOC*, des techniques telles que le comptage de coulomb (*coulomb counting*) sont utilisées. La figure suivante représente la tension à vide E_0 en fonction du *SOC* pour différentes chimies : NiMH [52], Li-ion [53] et LFP (Saft).

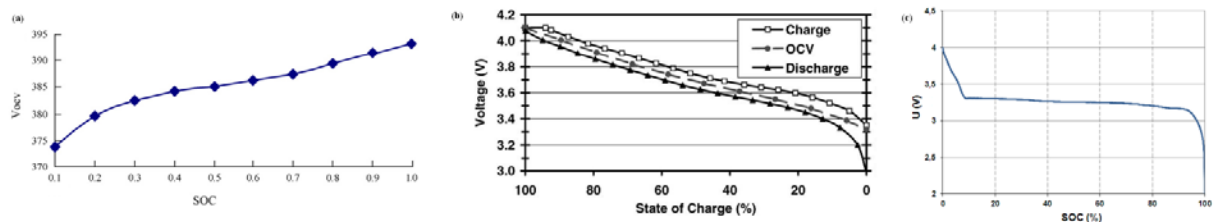


Figure 13: SOC de différentes technologies de batterie: (a) NiMH, (b) Li-ion, (c) LFP

Dans la littérature, on trouve de nombreuses méthodes et techniques pour la détermination du *SOC*, puisque les mesures d'un *SOC* précises et fiables doivent prendre en considération le comportement qui peut être imprévisible, non seulement de la batterie mais aussi de l'utilisateur (voir quelques exemples [54], [55], [56], [57], [58], [59]). Piller et al. [54] présentent les plus communément utilisées, et établissent une relation entre ces méthodes et les applications pour lesquelles elles doivent être utilisées.

- Le suivi du *SOH* (comme première définition, puisque nous y reviendrons par la suite) permet de prédire initialement la vie calendaire ou le nombre de cycles restants que peut avoir ou pouvoir effectuer la batterie. Il peut être relié au suivi du *SOC* puisqu'en vieillissant la batterie perd de la capacité, réduisant ainsi l'autonomie restante pour un même *SOC*.

2.8.4.1 Les méthodes directes

Les méthodes de mesure directes prennent en compte la tension de la batterie, l'impédance, ou encore le temps de relaxation de la tension après l'application d'un pulse de courant. La température doit aussi être prise en considération.

2.8.4.1.1 La tension des éléments

Dans les batteries commerciales destinées à un grand public, on trouve souvent des indicateurs de niveaux (jauge à carburant) utilisant la tension de la batterie comme un indicateur de *SOC*. Cependant, comme la tension de la batterie peut évoluer en fonction de la température, le ratio du courant de décharge et le vieillissement [60], cette mesure n'est pas précise pendant la charge ou la décharge. Ainsi, le niveau de tension chute continuellement pendant la décharge, mais la relation entre le niveau de tension et la charge restante varie avec la température et le ratio de décharge (comme représenté sur la Figure 14).

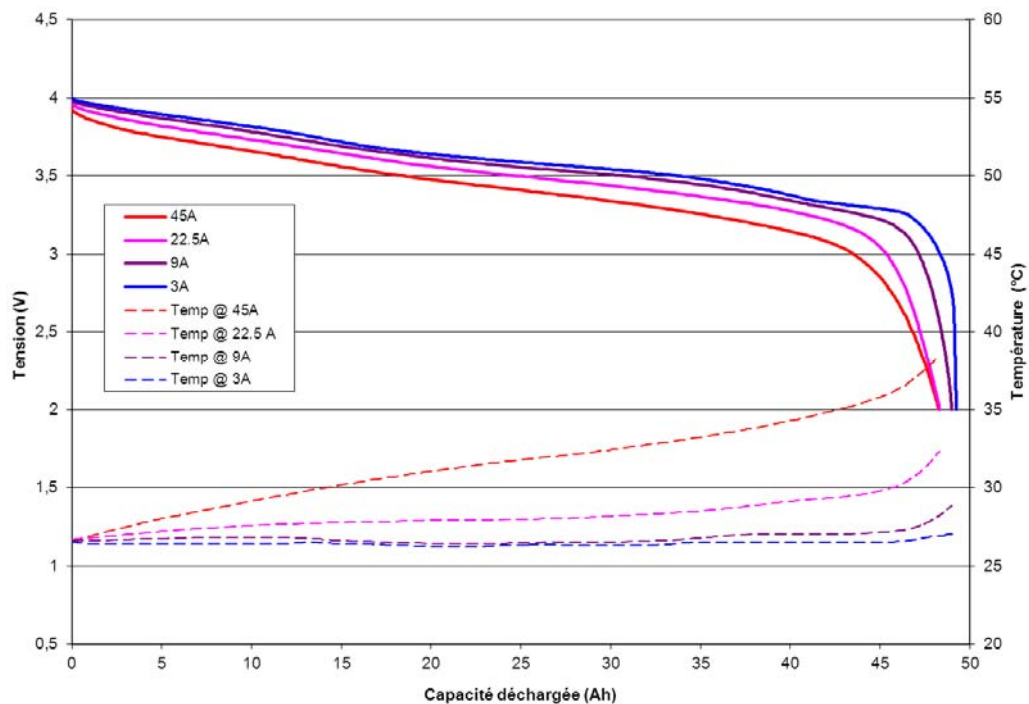


Figure 14: Tension d'un élément Lithium-ion VL45E Saft à différents ratios de décharge

2.8.4.1.2 La tension à vide de l'élément

La tension réversible de l'élément E_0 , qui est la force électromotrice (contrairement à ce qu'indique son nom, est homogène à une tension et s'exprime en volts) calculée à partir de données thermodynamiques [51], qui elle-même est la tension à vide (OCV), est la force motrice qui correspond au travail que doit fournir le générateur, afin de mettre les charges en mouvement, pour produire de l'électricité par la batterie. Celle-ci est fonction du SOC et peut être utilisée comme un indicateur précis de son niveau [61] :

- A- Une estimation pour E_0 peut être interpolée comme la tension moyenne (à un courant nul) pour des valeurs de SOC données pendant deux cycles consécutifs de charge et décharge avec les mêmes courants (voir la Figure 15).
- B- Après l'interruption du courant, la tension de la batterie se relaxe et tend vers E_0 après un certain temps. La réponse en tension au fil du temps dépend de la

température de l'élément et du courant appliqué. Des algorithmes sont développés pour le calcul de E_0 basé sur cette réponse. De même, la tension batterie à un certain SOC , obtenue par différents courants de décharge est linéairement extrapolée à une valeur de courant nul.

L'avantage avec la tension à vide est que $E_0(C)$ ne dépend pas du vieillissement et de la température de la batterie. Cependant, une indication continue du SOC n'est pas possible [62].

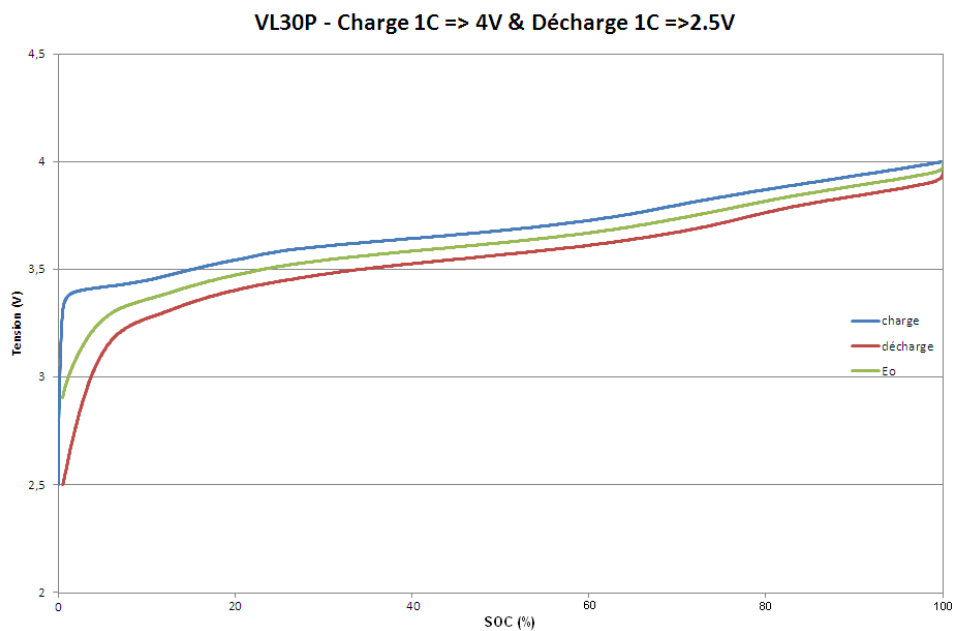


Figure 15: La tension à vide E_0 interpolée comme la tension moyenne d'une charge et décharge

2.8.4.1.3 La spectroscopie d'impédance

Le comportement dynamique de l'impédance complexe de la batterie -dépendant de la fréquence- est comparé avec des courbes standard générées précédemment.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (*EIS*, pour *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est une technique qui permet par la mesure d'une impédance électrique de distinguer les différents processus de phénomènes dynamiques dans les matériaux et de caractériser également l'impédance d'accumulateurs électriques. Le principe de la technique est

représenté sur la Figure 16, et se base sur une excitation sinusoïdale qui est faite par un signal ac de tension ou de courant, autour d'une valeur continue [63], ce qui permet de calculer selon l'équation suivante la valeur l'impédance :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} e^{i\varphi} \quad (1.1)$$

où ΔV et ΔI sont les amplitudes des composantes sinusoïdales de tension et de courant, ω la pulsation desdites composantes, et φ le déphasage entre le courant et la tension. Pour que l'hypothèse de linéarité du système autour du point de fonctionnement soit valide, il convient de « modérer » l'amplitude de la perturbation, de sorte que la réponse reste sinusoïdale.

Appliquée au batterie lithium-ion [64], le diagramme de Nyquist qui permet une représentation des résultats dans le plan complexe, de la partie imaginaire versus la partie réelle, peut être divisé en trois zones, puisqu'il montre le comportement inductif ($-Im(Z) < 0$) de la batterie dans les fréquences hautes, une résistance haute fréquence R_{HF} de l'ordre du milliohm qui est la partie réelle de l'impédance pour les fréquences supérieures à 100Hz et le comportement capacitif ($-Im(Z) > 0$) de celle-ci aux fréquences basses, en raison de la réaction électrochimique avec les cinétiques les plus rapides, c'est-à-dire la réaction de transfert de charge et le phénomène de double couche [65]. Une seconde boucle aux très basses fréquences correspond à la réaction électrochimique avec les cinétiques les plus lentes (le phénomène de diffusion qui se manifeste théoriquement par une droite à 45°). La Figure 17 représente un exemple de mesure d'impédance d'une batterie plomb, sur un diagramme de Nyquist.

Les mesures d'impédance peuvent indiquer aussi bien l'état de charge (*SOC*) [66], que les conditions d'utilisation de la batterie pour le *SOH* [57] et son vieillissement [67]. Et ces mesures doivent toutes être réalisées dans les mêmes conditions de *SOC*, de température et de courant

continu, car même si par exemple, avec l'utilisation, la résistance ohmique de la batterie augmente, il s'avère que d'une part si le *SOC* de la batterie baisse lors de la mesure, l'impédance augmente, et de l'autre si le courant continu d'une mesure *EIS* augmente, l'impédance cette fois-ci diminue [68].

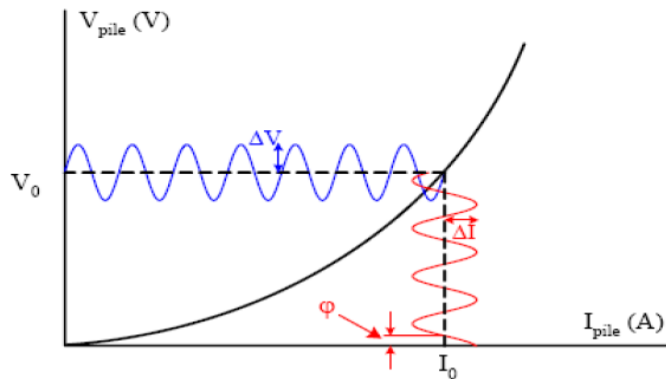


Figure 16: Principe de mesure d'impédance par spectroscopie

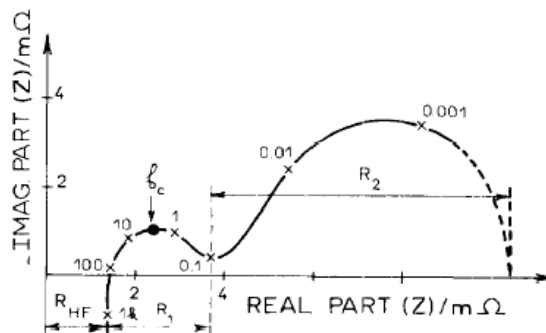


Figure 17: Diagramme (qualitatif) de la mesure d'impédance dans le plan de Nyquist d'une batterie plomb [57]

2.8.4.1.4 La réponse dynamique de l'élément

Une alternative à la mesure d'impédance qui nécessite de déterminer la réponse au signal *ac* à différentes fréquences, est de déterminer la réponse de la batterie à un pulse de courant ou de tension. Ainsi la détermination de la résistance par l'application d'un pulse de courant peut servir à déterminer le SOH d'un élément ou une batterie.

2.8.4.2 La coulométrie (*coulomb counting*)

La coulométrie est une méthode utilisée pour le calcul de la capacité ou du *SOC*, qui est basée sur la mesure du courant circulant dans et hors de la batterie [49] [69]. Ce dernier est par la suite intégré dans le temps, et corrélé avec le *SOC*. La température, l'autodécharge, la perte de capacité, le cyclage, le vieillissement, et bien d'autres facteurs affectent la précision sur cette méthode. Des états de calibration fiables sont difficiles à trouver pendant l'utilisation de la batterie.

Trois méthodes -précises- de mesures du courant peuvent être utilisées :

- En utilisant un shunt de courant : la méthode la plus simple pour déterminer le courant est de mesurer la chute de tension à travers une résistance de valeur faible. Comme son nom l'indique cette méthode nécessite pour la mesure du courant d'insérer le composant dans le système de batterie (intrusif). Ainsi, cette méthode de mesure de courant peut induire une légère perte de puissance et faire chauffer plus la batterie, elle peut aussi être imprécise pour les faibles courants.
- En utilisant les capteurs de courant à effet Hall : ils exploitent l'effet Hall pour produire une tension qui est l'image (avec un facteur de proportionnalité connu et souvent un offset qui dérive avec la température) du courant à mesurer. Ils sont externes aux systèmes de batterie mais leurs coûts restent élevés et sont très susceptibles au bruit. Et contrairement au shunt, ils sont actifs et ils nécessitent une alimentation.
- En utilisant les capteurs à effet de magnétorésistance géante (GMR) [70] : ils sont encore plus chers, mais ils ont une meilleure sensibilité et peuvent fournir des valeurs très précises du courant mesuré que ce soit pour les faibles ou forts courants.

Ils ont aussi une meilleure stabilité que les composants à effet Hall pour les températures élevées.

2.8.4.2.1 La capacité déchargée

La capacité déchargée désigne la part de charge électrique qu'on peut vraiment récupérer de la batterie. Cette limitation résulte de la cinétique des réactions et des processus de diffusion, dépendant de la température, du courant, de la *SOC*, et du vieillissement. Ce qui fait qu'une batterie vide en apparence peut encore être déchargée après une période de repos ou à un courant plus faible.

2.8.4.2.2 L'autodécharge

La perte graduelle de charge, quand la batterie n'est pas utilisée pendant un temps assez long, dépend fortement de la température et de la *SOC*, et ne peut pas être mesurée par coulométrie, puisque aucun courant net ne peut circuler entre les bornes de la batterie. L'avantage avec les batteries lithium-ion c'est que l'ordre de grandeur de leur autodécharge est de moins de 3% par mois.

2.9 Conclusion du chapitre

Il y a encore de nombreuses voies d'amélioration pour les batteries lithium-ion tels que la sécurité, la vie calendaire, le cyclage, la perte de capacité et la décroissance de densité de puissance, l'augmentation de la densité d'énergie, et le prix. La batterie lithium-ion malgré tous ces points est la plus proche de la batterie idéale, et les performances de celle-ci devraient continuer à s'améliorer encore dans le futur.

2.9.1 Les challenges restants et à venir pour les batteries lithium-ion

Différents matériaux doivent répondre aux exigences des multiples applications des batteries rechargeables [71] : une plus grande énergie, une puissance plus forte, une durée de vie plus longue et bien sûr un coût bas. Ainsi les domaines de développement des performances sont nombreux tels que :

- 1- OCV : des combinaisons nouvelles des matériaux de l'électrode négative et de l'électrode positive.
- 2- Le courant (la puissance) maximal(e) : des électrodes à grande surface, amélioration de la conductivité électronique et ionique des interfaces électrode-électrolyte, des électrolytes avec une conductivité améliorée.
- 3- La capacité : augmenter la capacité d'insertion/désinsertion du lithium.
- 4- La durée de vie : des additifs afin de stabiliser les couches SEI, réduction de la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, diminution du changement de volume pendant la charge et la décharge.

Les batteries lithium modernes doivent répondre et satisfaire les conditions suivantes :

- 1- Etre compactes et légères, sans boîtier en métal lourd.
- 2- Etre dépourvues de métaux toxiques.
- 3- Etre fiables et intrinsèquement sûres.
- 4- Avoir une large variété de designs et de tailles.
- 5- Avoir de meilleures performances en fort cyclage >90000 et des valeurs de forte énergie autour de 200 Wh/kg et 500Wh/l.
- 6- Avoir un coût réduit et fonctionner dans une large plage de températures.
- 7- Avoir moins de 1% de perte d'énergie par an lorsque la batterie n'est pas utilisée.

8- Et, avoir une forte densité de puissance et une tension de décharge élevée.

Concernant les applications à forte puissance comme par exemple les véhicules électriques, les électrodes négatives en carbone et titanate, et les électrodes positives en oxyde de nickel cobalt aluminium, en oxyde de nickel manganèse cobalt, en spinelle de manganèse, et en phosphate de fer, sont actuellement favorisées [15] [72]. En termes de recherche sur les matériaux actifs, la focalisation se fait sur les électrodes positives à forte tension (5V) et les électrolytes avec une stabilité suffisante vis-à-vis de l'oxydation.

3. CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

3.1 Introduction

La conception et le dimensionnement (*sizing*) de batteries lithium-ion sont souvent compliqués par quelques facteurs tels que l'inhérente intolérance aux conditions abusives telle la surcharge, les problèmes de sécurité liés à une exposition excessive à la chaleur, les températures extrêmes d'utilisation ou de stockage, ainsi que d'autres contraintes auxquelles la batterie peut être compromise. Ceci rend la présence d'un système de gestion de batterie indispensable et obligatoire dans ce type de batteries et cela dès sa conception afin d'assurer non seulement un système sûr, mais aussi et surtout pouvoir prédire les performances de la batterie ou des éléments. La première fonction d'un tel circuit est de s'assurer que la batterie peut supporter l'application voulue pendant le laps de temps requis. Avec la demande croissante en volume de production et de la sensibilité des applications qui utilisent des systèmes avec des batteries lithium, il y a en parallèle une augmentation de la demande des utilisateurs pour une estimation précise de la durée de vie de la batterie. Le nombre de techniques utilisées pour prédire les performances d'une batterie se sont développées de façon exponentielle, de l'utilisation de l'équation de Peukert [73], aux techniques modernes basées sur les algorithmes de génétique et de logique floue. Chaque technique revendique ses avantages et son adéquation par rapport à l'analyse ou le suivi d'un paramètre ou d'une caractéristique donnée dans une application. La disponibilité d'un outil pour prédire la durée de vie ou les performances d'une batterie est très avantageuse et souhaitable, d'un côté pour le design de la batterie pour une application donnée et de l'autre pour pouvoir avoir un suivi ou faire de la maintenance de la batterie pendant son utilisation et au cours de sa vie.

La première étape pour réaliser un « estimateur de vie » pour une batterie lithium-ion est de définir le terme « vie ». Quelques définitions existent dans la littérature à partir de diverses

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

réglementations sur l'espérance de vie des batteries. Par exemple, le programme « *Freedom Cooperative Automotive Research* » (FreedomCAR) décrit l'espérance de vie d'une batterie comme suit : « les objectifs de la durée de vie en cyclage dépendent des taux de puissance – 240000 cycles à 60% de puissance nominale, 45000 cycles à 80% de puissance nominale, 15000 à 90% de puissance nominale. Un cycle consiste en un profil de puissance qui comprend les fonctions suivantes d'un véhicule : moteur à l'arrêt, démarrage, navigation, et le freinage régénératif. ». Ces trois conditions d'utilisation correspondent à 90% des exigences/besoins des utilisateurs de voitures. Aussi cité comme objectif principal est le besoin de vérifier ou de prédire les performances de la batterie avec une confiance de 90%. Le « *Partnership for a New Generation of Vehicles* » (PNGV) postule que la fin de vie d'une batterie est atteinte lorsque celle-ci dans une application donnée perd 23% de la puissance, alors que l'un des objectifs du USABC (« le *United States Advanced Battery Consortium* ») est d'avoir des batteries qui font 1000 cycles à 80% de différence de profondeur de décharge (*deltaDOD*) avec une perte de capacité qui ne dépassent pas 30Wh/kg sur 10 ans. Le magazine « *Medical Design* » déclare que l'exigence fin de vie pour les batteries implantables est de simplement 300 cycles quand la tension de fin de charge est de 4,2V et de 400 cycles quand celle-ci est de 4,1V. Nous pouvons donc constater qu'il y a une diversification des descriptions et des définitions de la fin de vie d'une batterie. Ces dernières sont souvent liées aux applications qui peuvent être spécifiques, ou encore plus tolérantes dans leurs besoins comparées à d'autres. Selon la littérature et les données scientifiques, voici dans un premier temps les définitions de fins de vie observables, sur les caractéristiques des batteries lithium-ion, les plus utilisées :

- (a) Fin de vie basée sur le nombre de cycles (charge/décharge)

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

- (b) (c) Fin de vie basée sur une durée temporelle après laquelle la batterie ne peut plus fournir une capacité ou une tension requise.
- (d) Fin de vie basée sur la valeur de la capacité après cyclage (ou le ratio capacité après cyclage et capacité initiale).

La Figure 18 illustre les définitions décrites ci-dessus.

Bien qu'il n'existe pas de définition universelle de la durée de vie d'une batterie, il existe quelques méthodes de mesures qui sont communément utilisées pour caractériser les performances de la batterie. Cela inclut l'état de charge (*SOC*), l'état de santé (*SOH*), et l'état de fonction (*SOF*). Le *SOC* correspond à la charge stockée disponible pour effectuer le travail par rapport à celle qui est disponible après que la batterie soit complètement chargée. Ce paramètre est souvent visualisé comme une quantité thermodynamique, permettant de déterminer l'énergie potentielle du système. Le *SOH* quant à lui, est devenu et continue de gagner en popularité dans les « communautés de batterie » comme une mesure de la durée de vie de la batterie, et comme décrit précédemment, la définition de la vie d'un élément ou d'une batterie est plutôt spécifique au contexte, ce qui en découle, qu'il n'y pas de consensus ni dans le monde industriel, ni dans les laboratoires scientifiques de recherche, sur la définition exacte du *SOH*. En général, le *SOH* est une mesure qui concerne le fonctionnement de la batterie en prenant en compte son état initial, actuel et final (et où le terme « état final » est défini comme le ou les critères, qui une fois atteints les performances de la batterie sont bien dégradés). Le *SOF* est quant à lui peu connu et très différent des deux autres termes précédents, puisqu'il est généralement utilisé pour déterminer les performances de la batterie, avec des contraintes spécifiques sur ses performances [74]. Le *SOF* est habituellement défini comme une fonction du *SOC* et du *SOH*.

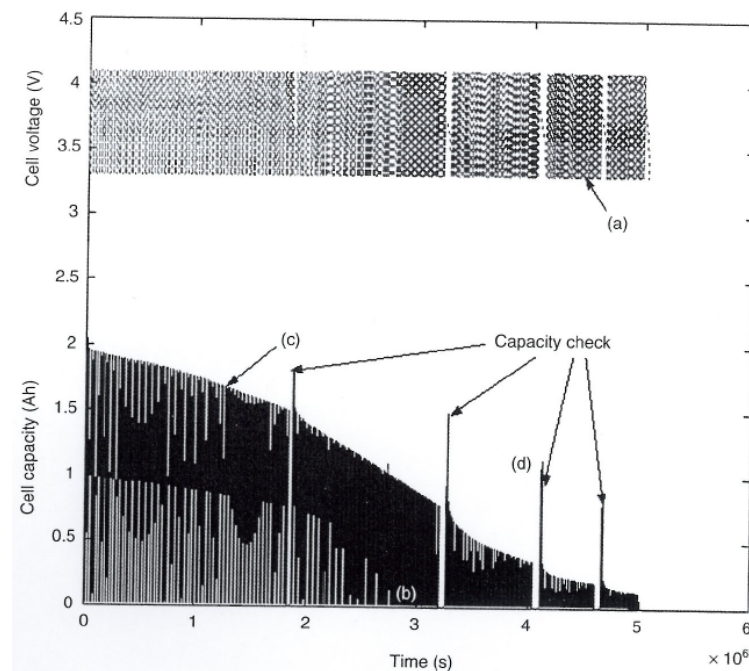


Figure 18: Différentes définitions de la fin de vie des éléments lithium-ion

3.2 Choix des modèles

3.2.1 Critères de sélection d'un modèle

Pendant les 20 dernières années, les chercheurs ont proposé une multitude de modèles qui permettent de simuler les performances des batteries lithium-ion. Certains de ces modèles sont assez complets et traitent un large nombre d'observations expérimentales – les effets thermiques, le changement de volume, la dégradation de la capacité et bien d'autres. Et avec l'augmentation de la complexité, le temps et les moyens requis pour obtenir des résultats significatifs sont devenus excessifs pour les applications in-situ. Pour cela quelques modèles plus simples ont été élaborés. Cependant, leurs champs d'applications sont généralement limités à des données spécifiques ou à des conditions d'utilisation. Par conséquent, ces modèles ne peuvent pas être utilisés pour développer des protocoles généralisés en vue de faire de la prédiction de la durée de vie.

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

En général, il y a quelques critères qui régissent la pertinence d'un modèle pour une application particulière :

- 1- Le modèle doit être une représentation correcte du processus physique. En d'autres termes, les phénomènes observés expérimentalement doivent être expliqués en se basant sur des hypothèses.
- 2- Le temps requis pour la résolution du modèle doit être pratique. Par exemple, si un algorithme d'estimation fait la mise à jour des prédictions toutes les quelques secondes, le temps de résolution du modèle doit être de l'ordre des millisecondes.
- 3- Certains modèles/techniques nécessitent des types de données spécifiques de la batterie. Cependant, il n'est pas toujours possible d'effectuer certains tests sur des batteries déjà utilisées en application. Par exemple, si la technique d'estimation repose sur des mesures d'impédance, les données de réponse en fréquence doivent être mesurables pour la batterie (ou le système batterie) avec une influence raisonnable de l'électronique des systèmes (perturbations ou parasites). Par conséquent, il est fortement préconisé que les techniques utilisées pour faire des prédictions soient restreintes, autant que possible, aux données facilement disponibles à partir du système, comme par exemple la tension de la batterie ou sa température en fonction du temps.
- 4- Les exigences en taille mémoire et en calcul informatique doivent être aussi réduites que possible. Ce critère permet d'avoir un dispositif électronique embarqué pour faire les prédictions. Le coût des circuits électroniques impliqués dans la mise en œuvre d'un tel dispositif augmente exponentiellement avec la complexité du modèle.

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

- 5- Le modèle doit fournir une corrélation tangible entre un paramètre qui peut être mesuré et la durée de vie estimée de la batterie. En d'autres termes, un changement dans les performances de la batterie, comme par exemple, une diminution de la capacité, doit être facilement interprétée par le modèle par un changement dans un paramètre observable tel que la tension ou la température de la batterie.

3.2.2 Observabilité d'un modèle

Le terme « observabilité » est fréquemment utilisé dans la littérature comme une préoccupation primordiale lorsqu'il s'agit de choisir un modèle pour déterminer le *SOC* ou le *SOH*. Dans un sens plus large, l'observabilité fait référence aux critères qui déterminent si les paramètres peuvent être obtenus, des mesures expérimentales disponibles du système. Par exemple, si la tension de la batterie et son évolution sont les seules données disponibles qui peuvent servir à déterminer le *SOC*, alors le modèle à réaliser doit fournir une relation entre la tension du système et son *SOC*. Cependant, si la tension expérimentale reste pratiquement constante pendant une partie de la courbe de décharge, les prédictions de *SOC* basés seulement sur la tension ne seront plus fiables. Par conséquent, d'autres mesures de paramètres seront nécessaires.

La non-observabilité d'un système peut découler de l'un des trois facteurs suivants :

- 1- Les perturbations causées par un changement de la charge peuvent être tellement faibles que le bruit du système interfère avec la réponse de la batterie. Normalement, ce problème est résolu par l'utilisation d'un filtrage adapté et/ou par l'ajustement de la fréquence d'acquisition des données.
- 2- Le modèle utilisé pour caractériser la réponse de la batterie à une perturbation dans la charge peut ne pas être sensible à la nature de la charge imposée par le système. Par

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

exemple, si la tension de la batterie est maintenue constante pour une grande partie du processus de la charge ou la décharge pendant l'application, et que le modèle repose sur les mesures de tension pour évaluer le *SOC* du système, alors le modèle ne peut pas estimer le *SOC* de la batterie de façon efficace. Pour surmonter ces difficultés, l'évaluation du *SOC* doit utiliser d'autres paramètres ou être déterminée par un modèle différent.

- 3- Les perturbations que la charge produit dans les paramètres mesurés tels que la tension de la batterie peuvent ne pas être assez grandes pour être suivies par le modèle. Dans ce cas, le modèle utilisé pour décrire le système peut être assez précis et repose sur une base physique solide, cependant les estimations de *SOC* et de *SOH* peuvent ne pas être précises. Une raison habituelle pour ce type de non-observabilité est que la batterie n'a pas été perturbée suffisamment pour susciter une réponse détectable. Ce problème est généralement traité par la vérification périodique de la capacité, et cela par une décharge (et/ou charge) forcée de la batterie jusqu'à sa tension minimale (ou maximale). La réponse est utilisée par la suite pour ajuster les prédictions faites à partir de données collectées pendant les cycles normaux de la batterie.

La non-observabilité d'un système peut être détectée mathématiquement en reformulant la représentation d'état du modèle et en calculant le rang de la matrice d'observabilité. Différents types de non-observabilités reportés dans la littérature sont représentés sur la Figure 19. Dans la Figure 19-a, d'après le modèle utilisé pour la prédiction de la durée de vie, la tension de l'élément dépend de deux paramètres : $p1$ et $p2$. Un changement mesurable de la tension de l'élément est provoqué par une évolution considérable dans chacune des valeurs des deux

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

paramètres p_1 et p_2 . De ce fait, le modèle peut être utilisé pour estimer soit p_1 , soit p_2 ou les deux à partir de la mesure de la tension de l'élément. La Figure 19-b montre le cas où p_1 change sensiblement pendant un changement mesurable de la tension de l'élément, mais le changement de p_2 est très faible, ce qui fait que p_2 ne peut alors être estimé. La Figure 19-c représente le scénario d'un modèle qui suppose qu'un changement de niveau de la tension de l'élément est causé par un changement de valeurs des paramètres. Notons que la tension « expérimentale » de l'élément est insensible aux valeurs des paramètres : ceci est un exemple d'un mauvais choix de modèle. La Figure 19-d représente le cas où non seulement les valeurs des paramètres ne varient pas beaucoup dans l'intervalle des données collectées, mais aussi le changement de la tension de l'élément ne couvre pas un large domaine : ce cas illustre une mauvaise approche des intervalles expérimentaux.

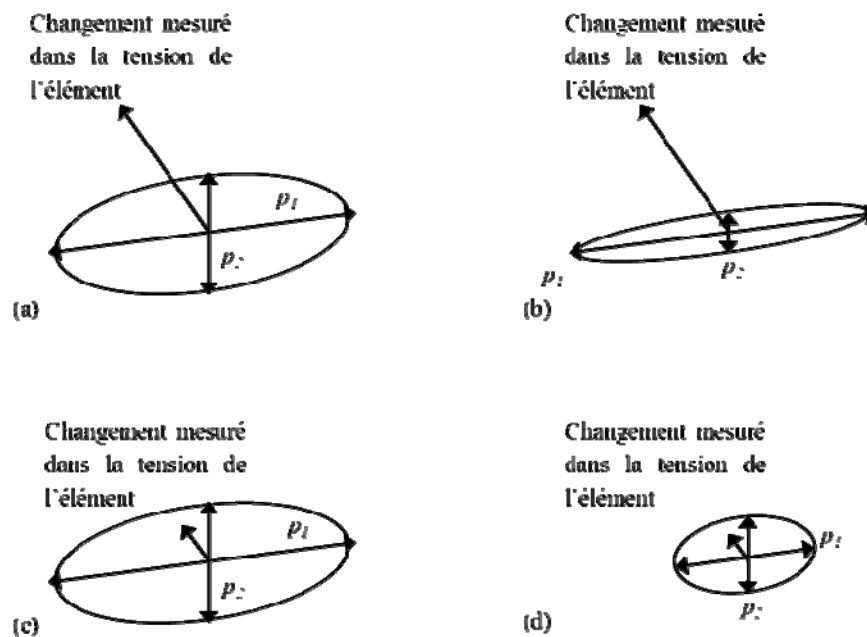


Figure 19: Illustration des observabilités : (a) modèle adéquat ; (b) modèle présentant un manque d'observabilité pour le paramètre p_2 ; (c) modèle de mauvais choix ; (d) mauvaise conception des tests expérimentaux

3.3 Les outils pour l'estimation de la durée de vie

Quelques techniques pour la prédiction de la durée de vie d'une batterie lithium-ion seront décrites dans ce qui suit et illustrées avec des exemples. Cette liste de techniques est plus représentative qu'exhaustive. L'ensemble des outils décrit dans cette section peut être considéré comme une base suffisante pour comprendre et pointer les différentes méthodes qui peuvent être trouvées dans la littérature scientifique sur le sujet.

3.3.1 Classification des méthodes

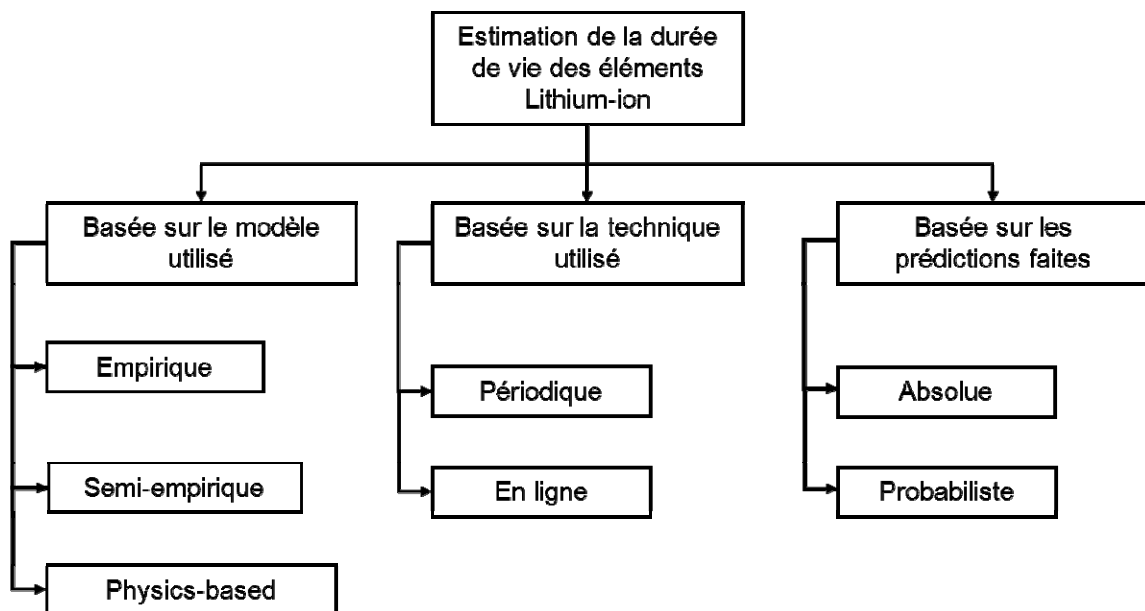


Figure 20: Classification des différents types de modèles et les outils utilisés pour prédire la durée de vie des éléments lithium-ion

La prédiction de la durée de vie est devenue un point essentiel pour le développement de la batterie. Au cours de la dernière décennie, le nombre de méthodes utilisées pour cette tâche critique a augmenté significativement. En fonction des besoins (comme par exemple la fréquence à laquelle le modèle doit prédire la durée de vie), les hypothèses derrière le développement des modèles, les résultats attendus et leurs interprétations par rapport aux prédictions, et la

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

complexité des algorithmes, ces méthodes peuvent être classées selon différents critères et regroupements.

Chaque technique utilisée dans la prédiction de la durée de vie d'une batterie contient quelques représentations mathématiques de la batterie [26] [75] [76] [77]. Ce modèle de batterie est un facteur clé qui détermine la précision des prédictions. D'ailleurs, une première classification des techniques utilisées pour la prédiction de la durée de vie est basée sur le type de modèle que la technique utilise. Les modèles utilisés peuvent être des expressions mathématiques qui représentent aux mieux des données expérimentales [78], dans ce cas la technique est considérée comme empirique. Un autre moyen de développer un modèle batterie est d'identifier clairement les processus individuels que l'on rencontre pendant le fonctionnement de la batterie, tels que les réactions électrochimiques, la thermodynamique, le transport des charges électriques. Chacun de ces phénomènes est par la suite décrit en termes d'équations mathématiques. Et finalement, toutes ces composantes individuelles sont combinées pour prédire les performances globales de la batterie, telles que la dégradation de sa capacité [79]. Et parce que le développement de telles équations suit généralement des descriptions bien définies de chaque processus physique prenant place dans la batterie, ce second type de modèles est nommé modèle « *physics-based* » ou encore, modèle « *first principles-based* ». Un groupe de modèles intermédiaires, connu sous le nom de modèles semi-empiriques, et qui sont des hybrides des deux types de modèles présentés précédemment, sera décrit plus loin.

Une seconde classification des modèles est basée sur l'algorithme utilisé pour faire les prédictions. Certains appareils utilisent des batteries pour une routine ou une charge préprogrammée. Pour exemple, des batteries sont utilisées à bord d'un satellite pour compenser le manque d'énergie solaire ou d'éléments utilisés dans les montres (piles). Pour chacune de ces

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

applications, ayant un profil de charge *a priori* connu, il est possible de développer un modèle connaissant les conditions de fonctionnement et les paramètres de la batterie qui peut être utilisé facilement pour la détermination des performances de la batterie (comme par exemple : le nombre maximal de cycles disponibles avant d'atteindre le critère de fin de vie). Puisque les conditions de fonctionnement sont déjà connues, le modèle peut contenir un mécanisme intégré pour estimer le niveau de dégradation. Un tel modèle ne nécessite pas une mise-à-jour fréquente des paramètres, à moins d'avoir un changement significatif des conditions d'utilisation. Dans d'autres applications, la batterie est soumise à des charges dynamiques qui peuvent varier à une fréquence de l'ordre de quelques millisecondes. Il y a quelques différences entre les algorithmes utilisés pour faire de l'estimation des durées de vie dans le cas de paramètres de fonctionnement connus et ceux utilisés dans le cas de charge dynamique. Par exemple, le second cas demande plus de temps de calcul que le premier. L'ensemble des algorithmes qui actualisent les paramètres du modèle périodiquement en se basant sur les données expérimentales sont considérés comme des techniques d'estimation « online ».

Une troisième classification des méthodes utilisées pour déterminer la durée de vie est basée sur les résultats des algorithmes. La plupart des techniques fournissent seulement une valeur numérique des estimations sans tenir compte de facteurs tels que la dispersion des données expérimentales utilisées pour le modèle, ou de l'erreur introduite par les approximations faites pendant le processus de développement du modèle. A l'opposé de ces techniques « absolues », certains modèles fournissent des intervalles de confiance pour les paramètres estimés ou une fenêtre d'utilisation. De telles techniques peuvent inclure le calcul des incertitudes dans les valeurs des paramètres ou fournir une estimation de la « robustesse » du modèle, par exemple. Ces techniques sont considérées comme probabilistes.

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

Comme cité auparavant, assez souvent, une technique particulière peut être classée dans plus d'une catégorie. Par exemple, un modèle « *first principles-based* » peut être utilisé soit avec une technique d'estimation online, soit avec une qui est « offline ». Et il peut être utilisé pour fournir une estimation absolue ou probabiliste du *SOC* ou du *SOH*.

La Figure 20 représente un résumé des classifications traitées sous forme de graphe.

3.3.2 L'ajustement empirique

L'ajustement empirique des données pour avoir de bonnes prédictions du modèle est particulièrement utile dans le cas où de nombreux essais ont été réalisés et sont disponibles pour un traitement avant d'être considérés comme valables pour une application ou à l'utilisation. La disponibilité de logiciels et d'outils d'ajustage de courbes, simples et prêts à l'emploi, tels que Microsoft Excel® a augmenté la popularité de cette méthode. Des exemples typiques de cette méthode incluent l'ajustement des courbes, les modèles de circuits analogues, les modèles pôle-zéro. Les deux derniers sont compris dans cette catégorie parce que les éléments du circuit ou les constantes de temps distinctes n'existent pas dans le système physique. Autrement, ces modèles ne décrivent pas en détail les phénomènes physiques tels que l'adsorption, la diffusion et la migration qui peuvent avoir lieu dans un système. Quelques techniques empiriques connues pour la détermination de la durée de vie sont décrites par la suite.

3.3.2.1 L'ajustage de courbe

L'ajustage expérimental de données pour l'obtention d'une équation afin d'en extraire des coefficients est l'intérêt de cette technique. Le cas le plus simple, c'est-à-dire l'extrapolation linéaire, implique typiquement le traçage (*plotting*) de la capacité versus le nombre de cycles, de la pente de régression linéaire et les paramètres de l'équation de la droite (le coefficient directeur de la droite et l'ordonnée à l'origine). Quand l'élément est sujet à un cyclage répété sous des

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

conditions d'utilisation qui ne le dégradent pas jusqu'à atteindre le critère de fin de vie, l'extrapolation linéaire a démontré un niveau satisfaisant de confiance pour la détermination de la fin de vie de l'élément. L'avantage principal de l'utilisation de cette technique est la facilité d'extraction des coefficients. Les modèles ne nécessitent pas une utilisation approfondie des outils mathématiques. En fonction des intervalles des conditions de fonctionnement, il est parfois nécessaire d'avoir plus qu'un ensemble de coefficients pour une détermination idéale des performances de l'élément. Par exemple, si deux éléments sont soumis à différentes profondeurs de décharge, on pourrait s'attendre à ce que le vieillissement d'un élément soit plus rapide que l'autre, et par conséquent, les coefficients par rapport aux ajustements empiriques dans chaque cas seraient différents. La précision de la méthode repose sur les termes fonctionnels dans l'expression utilisée. Une expression polynomiale compliquée peut fournir une meilleure prédiction en comparaison avec une équation linéaire. Cependant l'estimation des coefficients pour le premier cas nécessite un calcul plus important comparé avec l'ajustement linéaire. Alors que le nombre minimum des coefficients nécessaires pour un bon ajustement n'est pas normalement connu à l'avance, la signification statistique de chaque coefficient peut être obtenue en effectuant une analyse de l'intervalle de confiance. Si l'intervalle de confiance pour un paramètre est plus grand que la valeur du paramètre en lui-même, cela implique que le paramètre ne contribue pas de façon significative à l'ajustement et peut donc être supprimé. Le succès de cette technique dans la prédiction de durée de vie dépend entièrement dans la connaissance préalable du système. En d'autres termes, la technique d'ajustage des courbes est utilisée plus souvent afin d'interpoler à un scénario de fonctionnement inconnu plutôt que de faire des prédictions au-delà des cas limites pour lesquels les données expérimentales sont disponibles. Ce défaut est typique de n'importe quelle technique empirique de prédiction et

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

n'empêche pas l'ajustement de courbes d'être le choix le plus populaire dans l'industrie. Quelques prédictions faites à partir de l'utilisation de modèles empiriques sont représentées sur la Figure 21 : ajustement linéaire et polynômes d'ordre 3 et 5. Nous reviendrons en détail dans une section ultérieure sur l'analyse des courbes de cette figure.

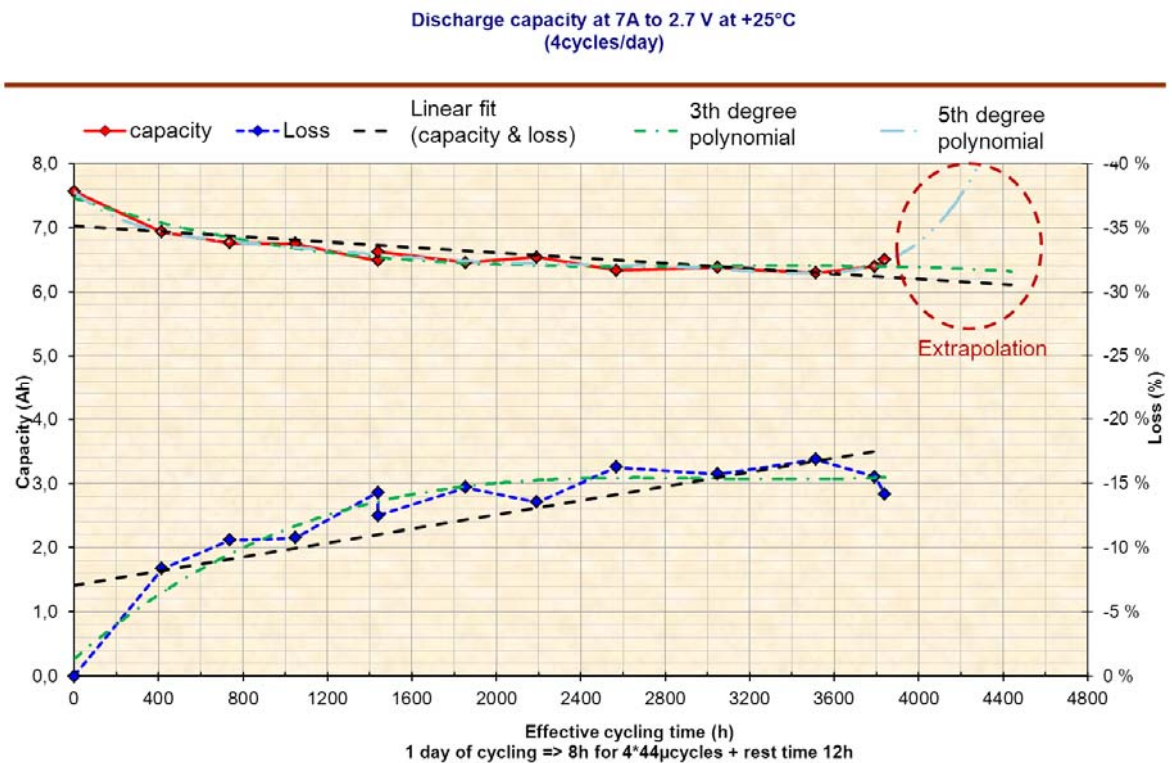


Figure 21: Capacité d'un élément VL6P (Saft) en fonction du nombre de cycle, et ajustement par méthode empirique

3.3.2.2 Les modèles basés sur les circuits électriques

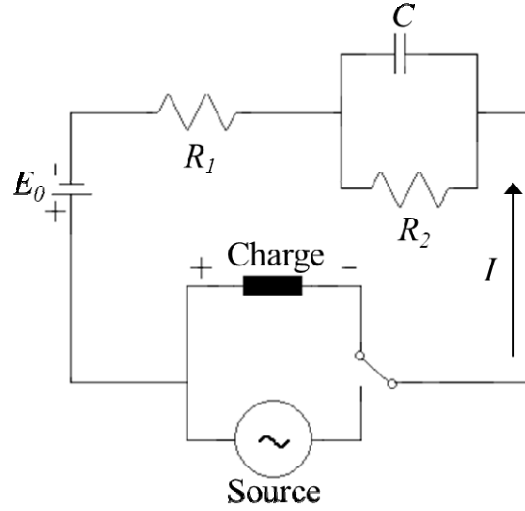


Figure 22: Un circuit équivalent très utilisé pour modéliser la durée de vie de la batterie

Les modèles suivants utilisent classiquement des éléments de circuits électriques ou électroniques tels que les résistances ou les capacités pour représenter les phénomènes physiques qui ont lieu pendant le vieillissement de la batterie. Un circuit équivalentment utilisé largement dans la littérature est représenté dans la Figure 22 [80]. La résistance R_1 représente la chute ohmique à travers l'élément et R_2 la résistance faradique (résistance de l'électrode en régime permanent). La capacité C représente la capacité double couche électrique. Les valeurs des résistances et de la capacité sont obtenues par la mesure d'impédance. La tension à vide E_0 est mesurée expérimentalement en appliquant différents courants de décharge (comme pour estimer la *SOC*). La relation entre le courant I et la tension de l'élément V pour le circuit de la Figure 22, en fonction du temps est :

$$V(t) = \frac{Q(0)}{C} e^{-\frac{t}{R_2 C}} + E_0 - IR_1 - IR_2(1 - e^{-\frac{t}{R_2 C}}) \quad (2.1)$$

où $Q(0)$ est la capacité nominale de l'élément.

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

L'équation ci-dessus peut facilement être utilisée en conjonction avec les données de tension en fonction du temps et les données de l'impédance de l'élément, pour ajuster les valeurs des résistances R_1 et R_2 comme fonctions du *SOC* de l'élément. Il faut noter que chaque élément du circuit ne représente pas forcément un phénomène physique au sein de la batterie.

3.3.2.3 Les modèles pôles-zéros

Un modèle dynamique pour un élément est souvent représenté par un ensemble d'équations algébriques et différentielles. Une représentation alternative du système est dans le domaine de Laplace utilisant la convention des pôles et des zéros. La position et la valeur des pôles (qui sont les racines du polynôme dans le dénominateur de la fonction de transfert qui représente la réponse du système) sont utilisées pour déterminer la stabilité de la batterie. Cette approche a été popularisée principalement par les spécialistes en automatique et en contrôle de processus, où la réponse en fréquence d'un système est typiquement analysée en traçant l'avance ou le retard dans la réponse du système par rapport à la réponse du système à cet instant. Une fois que le modèle de la batterie est représenté sous la forme de pôles-zéros, le problème de prédiction de durée de vie est réduit à la détermination de la position des pôles-zéros de la fonction de transfert. La stabilité de la batterie dépend après des valeurs propres de la fonction de transfert utilisée pour décrire les performances de la batterie. Ainsi la tâche de prédiction de durée de vie de la batterie pour une batterie est réduite à une résolution classique d'un problème d'automatique. L'identification des pôles d'un système est similaire à l'estimation des coefficients d'une expression empirique. La précision du modèle est améliorée en augmentant le nombre de pôles, cependant de gros systèmes sont difficiles à représenter en forme pôles-zéros, et les calculs deviennent rapidement lourds pour un modèle compliqué. D'autres limitations pour le type pôles-zéros des modèles surviennent du manque de bases pour établir les formules

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

théoriques de systèmes non-linéaires. Ce qui fait que la précision des prédictions ne peut pas être garantie à un intervalle prédéfini, pour des réponses fortement non-linéaires de la batterie.

3.3.2.4 *Avantages et inconvénients de l'utilisation des modèles empiriques*

Il y a quelques avantages à utiliser des modèles empiriques, comme :

- 1- Ces modèles sont relativement faciles à implémenter dans les circuits (puces et microprocesseurs), en comparaison avec les modèles « mécanistiques » qui nécessitent souvent des solutions d'équations différentielles. Les modèles empiriques sont donc un choix idéal pour les estimateurs embarqués.
- 2- Comme cité auparavant, le temps requis pour résoudre un modèle empirique est généralement bien moindre en comparaison avec les autres types de modèles.
- 3- Un autre avantage des modèles empiriques par rapport aux modèles « *physics-based* » est leur large popularité dans l'industrie. Ils sont plus faciles à utiliser et peuvent fournir des résultats 'préliminaire' rapide.
- 4- Le développement d'un modèle empirique ne nécessite pas des études ou une connaissance profonde de la chimie du système.

Tout comme il y a quelques limitations à l'utilisation de ces modèles :

- 1- Avant qu'un modèle empirique sur un large intervalle de fonctionnement ne soit développé, de nombreux tests approfondis couvrant tout le domaine d'utilisation sont essentiels pour obtenir les données nécessaires à l'ajustement.
- 2- Les conditions réelles de fonctionnement de la batterie sont souvent différentes des conditions de test utilisées pour développer les corrélations empiriques. Des précautions doivent être prises lors de l'analyse des résultats de test et leurs utilisations dans le modèle, parce que la réponse du système peut varier, spécialement

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

quand le fonctionnement réel implique des conditions d'utilisation extrêmes qui ne sont pas testées *a priori*.

- 3- Puisque le modèle empirique n'inclut pas de composants sur la chimie du système, il est difficile d'avoir un retour sur la conception de la batterie (par exemple, le choix des matériaux, la porosité des électrodes, ...). Cette limitation empêche l'extension des résultats prédits par le modèle empirique à d'autres cas, comme une conception de batterie alternative.

3.3.3 Les modèles « *physics-based* »

Les fonctions de la batterie lithium-ion basées sur un mécanisme d'insertion, où le lithium diffuse hors de la cathode pendant le processus de charge, est sujet à une réaction de transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte, suivi par une diffusion dans la phase solution à l'anode.

Le mécanisme d'intercalation qui opère au sein d'une batterie lithium-ion, implique quelques réactions de transfert de charges et des processus de diffusion. Chacune de ces phases offre une résistance au processus de charge/décharge [81]. Et comme la batterie vieillit, quelques réactions additionnelles (telles que la croissance d'une couche à l'interface électrode-électrolyte) compliquent davantage le mécanisme de charge/décharge de la batterie [82]. La plupart de ces phénomènes physiques ont été largement étudiés par le passé, en utilisant différents matériaux dans des circonstances de fonctionnement similaires. En conséquence, de tels processus bien connus ont été représentés par des lois physiques. Par exemple, la diffusion d'une particule dans un solide est représentée par les lois de Fick, et le transfert de charges dans une interface est « modélisé-représenté » par l'équation de Butler-Volmer. Les modèles « *physics-based* » utilisent de tels traitements mathématiques établis afin de simuler chaque phénomène physique qui se produit dans la batterie lithium-ion [77] [83].

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

La différence principale entre les modèles empiriques et les équations dans un modèle « *physics-based* » est que les paramètres qui sont présents dans ce dernier représentent des phénomènes réels et peuvent être mesurés indépendamment. Cependant, comme le nombre de paramètres dans ce type de modèles est considérablement plus élevé que dans l'ajustement empirique, la détermination des valeurs des paramètres représente un défi important dans cette méthode. Bien que la majorité de ces paramètres soit disponible à partir des conditions d'utilisation et de la conception des composants de la batterie, il est parfois fastidieux de mesurer certains de ces paramètres tels que les constantes des cinétiques et les coefficients de transport. Aussi, plusieurs paramètres varient avec les conditions d'utilisation. Développer un mécanisme pour modéliser les changements dans les valeurs des paramètres est difficile et peut augmenter considérablement le temps de calcul. Cependant, un modèle « *physics-based* » ne nécessite pas un tel mécanisme, et l'intégration de fonction empirique dedans peut être réalisée pour la recherche de certains paramètres.

3.3.4 Les modèles semi-empiriques

Les modèles mécanistiques intègrent la chimie du système, et donc, les mêmes équations fondamentales peuvent être utilisées pour modéliser un système différent une fois que l'ensemble des paramètres et le mécanisme de vieillissement du nouveau système sont déduits. La défaillance d'une batterie est due à la combinaison de plusieurs phénomènes. Il est très fastidieux de formuler les équations physiques de plusieurs mécanismes de vieillissement, d'identifier les valeurs pour les paramètres associés de chacun, et de résoudre l'ensemble des équations résultantes. Les modèles semi-empiriques présentent un compromis entre les équations empiriques et les approches « *first principles-based* ». Bien que le matériau actif et l'électrolyte se dégrade en raison de quelques facteurs, les phénomènes physiques qui se produisent pendant

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

l'insertion/désinsertion de l'ion de lithium ne changent pas même lorsque la batterie vieillit. Un modèle semi-empirique tire avantage de ce phénomène. Il n'inclut par exemple aucun mécanisme qui pourrait expliquer la perte de capacité dans un élément. Un modèle « *physics-based* » est utilisé pour modéliser chaque cycle charge/décharge. Cependant, les paramètres importants sont extraits des données de tests électriques en utilisant une équation empirique telle que l'évolution des performances de l'élément en fonction du temps (ou du nombre de cycles) correspond aux valeurs expérimentales. Par exemple, un modèle physique peut être utilisé pour décrire la performance charge/décharge d'un cycle, et un ou plusieurs paramètres dans le modèle « *physics-based* » peuvent être périodiquement actualisés en utilisant une tendance empirique obtenue des données des tests.

Les modèles semi-empiriques combinent certains aspects des modèles empiriques ainsi que des modèles « *first principles-based* ». L'avantage que présentent les modèles semi-empiriques par rapport aux modèles empiriques est que chaque changement dans les propriétés peut se mesurer physiquement et se vérifier par des tests expérimentaux indépendants.

La principale limitation dans l'utilisation d'un modèle « *first principles-based* » provient du coût énorme de calcul lié à la résolution de l'ensemble des équations. Une grande partie de la complication associée à la résolution d'un modèle « *first principles-based* » est conservée dans les modèles semi-empiriques. Afin de franchir cette difficulté, certaines simplifications sont effectuées dans les équations du modèle. Par exemple, le profil de concentration dans les particules solides est considéré comme parabolique et un ensemble d'équations simplifiées est utilisé à la place de résoudre les lois de Fick de diffusion dans les électrodes. Un autre modèle approximatif implique l'hypothèse que chaque électrode peut être représentée par une particule sphérique d'une surface équivalente. L'utilisation de modèles simplifiés s'avère être très efficace

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

particulièrement dans les modèles utilisés pour les estimations de la durée de vie, parce que le modèle doit être exécuté à de nombreuses reprises à la fois pour estimer les paramètres et pour faire des prédictions. De plus, afin de fournir des temps de résolution très court, les modèles simplifiés offrent souvent des solutions analytiques qui peuvent être facilement utilisées dans les calculs. Ces solutions de forme fermée sont très utiles dans les calculs répétitifs tels que la prédiction de la durée de vie en cyclage. Quand on utilise les modèles simplifiés, on doit considérer les limitations associées avec les approximations impliquées dans le développement des modèles. Par exemple, le modèle ne fournira pas de bonnes prédictions à des niveaux de charge ou de décharge très élevés, ou autre exemple, il peut ne pas prendre en considération les effets thermiques associés à la décharge de l'élément.

3.4 Estimation des paramètres et prédiction de la durée de vie

Les prédictions faites à partir d'un modèle « *first principles-based* » dépendent dans une large mesure de la liste des paramètres utilisés pour les propriétés physiques dans le modèle. C'est pour cela que ces paramètres doivent être estimés d'une façon précise à partir des données expérimentales afin de s'assurer d'une confiance suffisante dans les prédictions du modèle. L'utilisation des modèles empiriques et semi-empiriques dans la prédiction de la durée de vie dépend de l'obtention d'une tendance dans le changement d'un ou plusieurs paramètres estimés à partir des données expérimentales. Et ainsi, l'estimation de paramètres joue un rôle important dans la prédiction de la durée de vie [51].

3.4.1 L'estimation linéaire

La méthode des moindres carrés est la plus simple et la plus populaire des techniques utilisées pour l'estimation des paramètres. Comme décrit dans la section précédente, un exemple

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

simple est l'ajustage de la capacité de l'élément par rapport au nombre de cycles que l'élément subit. La Figure 21 représente des données expérimentales de cyclage d'un élément lithium-ion à 25°C. Ces données peuvent être représentées sous la forme d'une équation linéaire :

$$C_N = mN + C_0 \quad (2.2)$$

où C_N représente la capacité de l'élément après N cycles comme prédit par le modèle et C_0 représente la capacité initiale de l'élément juste avant le premier cycle. Le paramètre m représente le pourcentage de capacité perdue que le modèle considère comme constant pendant toute la durée de vie de l'élément.

Pour des raisons de simplicité, on considère que la capacité initiale de l'élément C_0 est connue avec une grande précision. L'objectif du modèle est de trouver la valeur de m de façon à ce que la capacité estimée C_N corresponde à la capacité expérimentale de l'élément C_N^e . L'erreur totale entre la capacité estimée et la capacité réelle après N cycles s'écrit sous la forme :

$$e = \sum_{k=1}^N (C_k - C_k^e)^2 \quad (2.3)$$

En remplaçant l'équation de C_N dans l'équation précédente, nous obtenons :

$$e = \sum_{k=1}^N (mk + C_0 - C_k^e)^2 \quad (2.4)$$

Pour minimiser l'erreur e afin que les prédictions du modèle correspondent précisément les données réelles, la dérivée première de l'erreur est calculée en considérant le paramètre inconnu m et en étant égale à zéro :

$$2 \sum_{k=1}^N (mk + C_0 - C_k^*) = 0 \quad (2.5)$$

L'équation précédente peut être résolue pour le paramètre inconnu m :

$$m = \frac{2}{N(N+1)} \left(\sum_{k=1}^N C_k^* - NC_0 \right) \quad (2.6)$$

La Figure 21, vue précédemment, illustre la facilité d'utiliser les ajustements linéaires tout comme les limitations d'utilisation d'un modèle linéaire simple. Aussi, le choix de l'ordre du polynôme doit être réfléchi, car comme nous pouvons le remarquer, même si le polynôme d'ordre 5 permet un meilleur ajustage des courbes, il se peut que son extrapolation donne des valeurs erronées, en comparaison avec le polynôme d'ordre 3.

3.4.2 L'estimation non-linéaire

Les équations du modèle telles que celles présentées juste précédemment exposent une dépendance linéaire des paramètres. Dans des cas plus compliqués, la relation entre la variable mesurée et le paramètre d'intérêt est non linéaire (par exemple, le coefficient de transfert qui apparaît dans le terme en exponentielle de l'équation de Butler-Volmer). Ainsi, l'évaluation des paramètres sous ces circonstances implique une estimation non-linéaire de ces derniers. Certains logiciels et leurs boîtes à outils tels que Matlab® ou Octave® comprennent des algorithmes et des modules qui peuvent être utilisés facilement pour les estimations non-linéaires. L'algorithme par séparation et évaluation (également appelé « *branch and bound* » ou *B&B*), ainsi que l'algorithme de Levenberg-Marquardt (ou algorithme *LM*) sont les approches les plus répandues.

3.4.2.1 L'algorithme par séparation et évaluation

C'est une méthode générique de résolution de problèmes d'optimisation, et plus particulièrement d'optimisation combinatoire ou discrète [84].

Les étapes impliquées dans l'estimation de paramètres utilisant cet algorithme sont :

- Etape 1 : Identifier la région réalisable pour l'ensemble des paramètres, c'est-à-dire, trouver les valeurs minimum et maximum du paramètre qui sont admissibles par des contraintes physiques.
- Etape 2 : Evaluer la fonction objectif (c'est-à-dire, la différence au carré entre l'équation du modèle et les données expérimentales) aux bornes supérieures et inférieures.
- Etape 3 : Si les valeurs, de la fonction objectif, évaluées aux bornes supérieures et inférieures s'accordent, la valeur de l'ensemble de paramètres est déjà optimale. En d'autres termes, l'ensemble de paramètres recherché n'influence pas la variable mesurée.
- Etape 4 : Si les valeurs, de la fonction objectif, évaluées aux bornes, ne correspondent pas, la région réalisable est divisée en deux ou plusieurs sous-régions et les étapes de 1 à 3 sont répétées pour chaque sous-région jusqu'à ce que les valeurs optimales des paramètres soient atteintes.

Les étapes sont illustrées sur la Figure 23. L'algorithme par séparation et évaluation a un inconvénient potentiel : le taux de convergence vers la solution optimale est relativement lent, parce que la méthode consiste à chercher intensivement la solution optimale à travers l'espace des paramètres. Ceci est fastidieux parce que les dimensions de l'espace des paramètres augmentent considérablement avec le surcroît de paramètres.

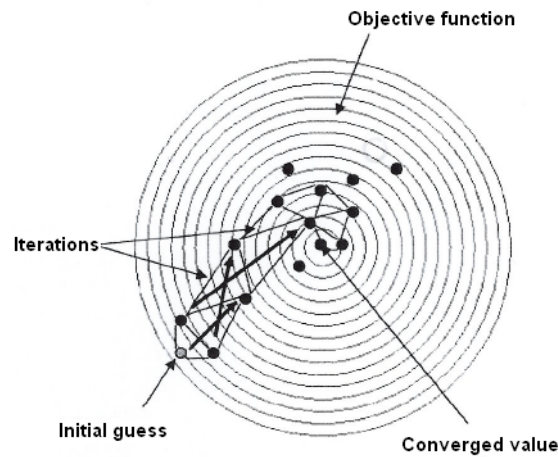


Figure 23: Illustration de l'algorithme par séparation et évaluation

3.4.2.2 L'algorithme de Levenberg-Marquardt

Il permet d'obtenir une solution numérique au problème de minimisation d'une fonction, souvent non linéaire et dépendant de plusieurs variables [67]. Puisque l'algorithme calcule la plus forte pente à partir de n'importe quel point de départ donné et déplace le vecteur de paramètres vers cette direction dans l'espace paramétrique. Il y a un facteur d'échelle (λ) utilisé pour ajuster le taux de convergence en fonction du changement dans le vecteur des paramètres. Les étapes qui le décrivent sont les suivantes :

Etape 1 : Obtenir la valeur de la variable mesurée (généralement la tension ou la capacité de l'élément) avec un ensemble de valeurs initiales (θ^0) pour les paramètres inconnus.

Etape 2 : Si la différence entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales est inférieure à la tolérance requise, alors les valeurs initiales présentent une solution optimale pour l'ensemble des inconnus, si c'est le contraire, la matrice Jacobéenne ($\mathbf{J}$) est évaluée aux valeurs initiales pour les paramètres. Les éléments de la matrice Jacobéenne sont calculés comme suit :

$$J_i(\theta) = \frac{\partial Y}{\partial \theta_i} \quad (2.7)$$

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

La Jacobéenne est une mesure de l'influence que peut avoir chaque paramètre inconnu θ_i sur la mesure de la tension ou de la capacité de l'élément (Y). Par exemple, si la tension de l'élément est mesurée expérimentalement, et que ces valeurs sont utilisées par la suite pour calculer les coefficients de diffusion du lithium dans les électrodes : positif et négatif, la Jacobéenne de la tension de l'élément en respectant les coefficients de diffusion du lithium :

$$J_{D_{1,p}}(D_{1,p}, D_{1,n}) = \frac{\partial V_{Cell}}{\partial D_{1,p}} \text{ et } J_{D_{1,n}}(D_{1,p}, D_{1,n}) = \frac{\partial V_{Cell}}{\partial D_{1,n}} \quad (2.8)$$

représente l'importance relative de chaque paramètre $D_{1,p}$ et $D_{1,n}$.

Étape 3 : le vecteur de correction pour la liste des (θ) inconnus est calculé :

$$\Delta\theta = (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (Y^* - Y) \quad (2.9)$$

où λ est la taille du pas du facteur de correction, I la matrice identité, et T et -1 représentent respectivement la transposée et l'inverse d'une matrice. Il faut noter aussi que le vecteur de correction est le produit de deux termes : un terme donnant l'erreur entre la prédiction du modèle (Y) et la valeur expérimentale observée (Y^*), et il y a un autre terme impliquant la matrice jacobéenne (J), qui pondère l'erreur ($Y - Y^*$) en fonction de la signification relative à chaque paramètre.

Etape 4 : le vecteur de paramètre est actualisé en utilisant la fonction suivante :

$$\theta^{m+1} = \theta^m + \Delta\theta, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.10)$$

où m est l'itération. Les étapes de 1 à 4 sont répétées jusqu'à ce que le critère de tolérance requis soit atteint.

L'inconvénient majeur associé à l'utilisation de la méthode Levenberg-Marquardt est la monotonie associée avec le calcul des matrices Jacobéennes. Cependant, les taux de

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

convergences sont plus élevés que pour l'algorithme par séparation et évaluation. Un défaut commun à l'utilisation de n'importe quelle technique d'estimation non-linéaire est que l'ensemble des paramètres obtenus peut ne pas être l'optimum global. Il se peut qu'un ensemble de paramètres fournisse une faible valeur pour l'erreur en comparaison avec les valeurs au voisinage, cependant, ce même ensemble peut ne pas donner la plus faible valeur d'erreur. D'où les recherches qui se poursuivent dans ce domaine afin d'assurer la localisation de l'optimum global, et certains algorithmes récents revendiquent cette spécificité, comme par exemple, la méthode de recuit simulé (*simulated annealing*) ou les algorithmes génétiques.

3.4.3 Suivi en ligne d'une batterie lithium-ion

Certaines applications nécessitent un suivi périodique du *SOC* et du *SOH* de la batterie. Ces exigences surviennent généralement en raison de changements dans les conditions de fonctionnement de la batterie, les conditions de charge arbitraires, ou tout simplement en raison d'un besoin de prédictions plus précises. De telles techniques sont connues dans la littérature sous le nom d'algorithme de suivi ou d'estimation en ligne.

Des mises à jour fréquentes des valeurs peuvent nécessiter davantage de circuits électroniques avec une fréquence élevée et des contraintes en taille de mémoire imposées par les circuits, ainsi que par la complexité des algorithmes. Ce qui peut engendrer une augmentation des coûts. Il n'existe que quelques applications où la mise à jour du *SOC* de la batterie, par exemple, toutes les quelques millisecondes est critique pour la sécurité et les performances du système. Dans ce qui suit, on décrit quelques algorithmes utilisés pour mettre à jour les paramètres périodiquement en se basant sur les données expérimentales au fur et à mesure qu'elles deviennent disponibles.

3.4.3.1 L'estimation à horizon glissant

L'algorithme de l'horizon glissant estime les paramètres utilisés dans le modèle qui utilise un ensemble de données initiales (par exemple du début du test jusqu'à un instant t). Ces valeurs pour les paramètres θ_t sont ensuite utilisées pour la prédiction des performances de l'élément pour les quelques points de données suivants (c'est-à-dire entre t et $t+\Delta t$). L'erreur entre les prédictions du modèle et les points de données réels réunis entre t et $t+\Delta t$ est ensuite utilisée pour calculer la mise à jour de l'ensemble des paramètres $\theta_{t+\Delta t}$. Ce processus est répété sur des intervalles périodiques de temps ou de charge. Des estimations à horizon glissant plus fines comprennent l'influence des ensembles de paramètres du passé sur les estimations actuelles, comme par exemple la décroissance exponentielle où l'effet des valeurs des paramètres θ_t , $\theta_{t+\Delta t}$, $\theta_{t+2\Delta t}$, etc. sur l'estimation actuelle $\theta_{t+k\Delta t}$, décroît exponentiellement.

Les étapes de cet algorithme, pour le calcul du *SOC* comme exemple, sont les suivantes :

- Etape 1 : choisir un sous-ensemble de points de données N_0 pour lequel à la fin les paramètres doivent être actualisés. Calculer la valeur initiale de *SOC*.
- Etape 2 : calculer la valeur de la fonction de décroissance exponentielle à la fin de N_0 .
- Etape 3 : utiliser l'ensemble des points de données suivant N_0+1 à N_I pour calculer les valeurs mises à jour pour les paramètres dans les équations du modèle.
- Etape 4 : actualiser le *SOC* pour l'ensemble des points de données suivant utilisant les valeurs des paramètres du pas précédent.
- Etape 5 : actualiser la fonction de décroissance exponentielle basée sur les points de données N_0+1 à N_I , les nouvelles valeurs des paramètres, et la valeur actuelle du *SOC*.

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

- Etape 6 : répéter les étapes 1 à 5 jusqu'à la fin de l'ensemble des données. Ceci permet d'obtenir une mise à jour du *SOC* chaque fois que l'erreur entre le modèle et les données expérimentales est significative.

L'algorithme de la fonction de décroissance exponentielle est très efficace pour fournir des estimations rapides des paramètres.

Parce que cette technique est souvent utilisée pour la mise à jour en ligne des paramètres en conjonction avec des données en temps réel, la convergence des paramètres sur un temps limité peut être un critère critique de son application.

3.4.3.2 Les techniques basées sur le filtrage

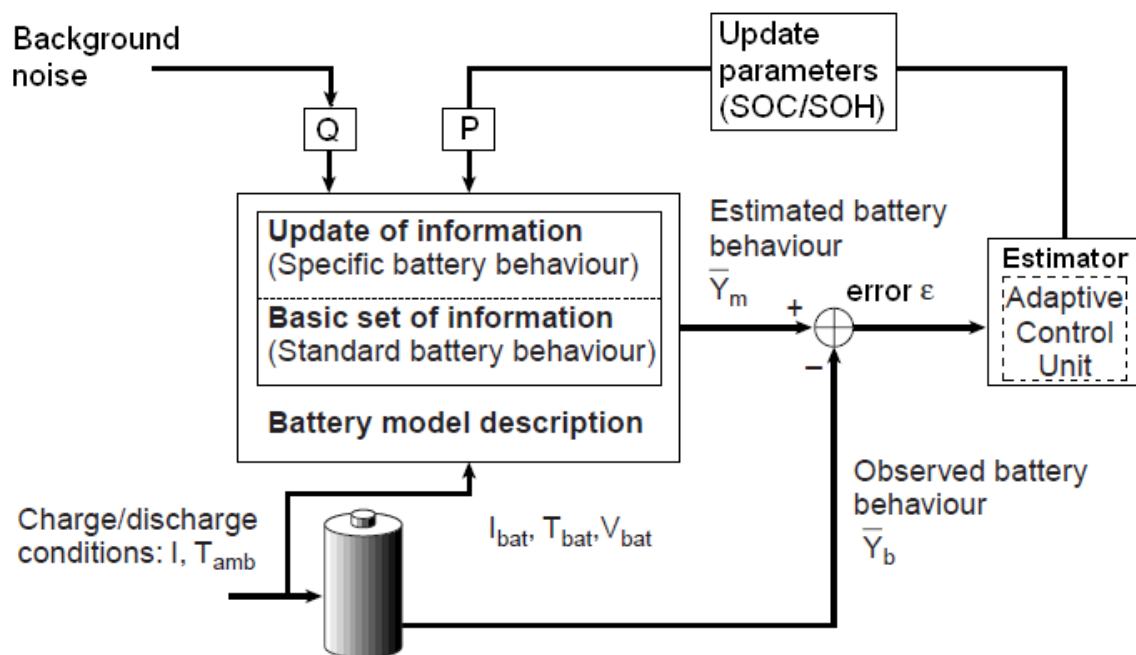


Figure 24: Illustration du principe de base d'un filtre adaptatif: le paramètre expérimental (comme la tension de la batterie) est comparé avec les prédictions et un estimateur est utilisé pour réactualiser les valeurs d'autres paramètres tels que le SOC ou le SOH

Quand une batterie est utilisée dans un système tel qu'une voiture ou un satellite, il y a des contraintes qui peuvent être appliquées sur les capteurs utilisés pour la mesure de tension, de courant, ou de températures, limitant leur complexité. Et souvent, différents composants

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

électroniques viennent interférer avec la qualité de la mesure de ces capteurs. Pour cela une étape de filtrage peut être appliquée pour minimiser l'effet du bruit sur la mesure. Les techniques basées sur le filtrage permettent l'isolation de la réponse de la batterie du bruit -de fond- qu'elle peut subir. Un exemple du principe de filtrage et de mesure peut être représenté par la Figure 24. Les conditions de charge/décharge (courant, température extérieure, ...) sont appliquées à l'installation expérimentale réelle (la batterie) et sont déterminées par l'application pour laquelle la batterie est utilisée. Les mêmes conditions sont fournies à un modèle mathématique qui peut calculer le *SOC* et/ou le *SOH* tout comme la tension de la batterie comme une fonction de *SOC*, par exemple. La tension prédite est comparée à la valeur de la tension mesurée expérimentalement. Le bruit expérimental et les prédictions du modèle sont pondérés, en se basant sur la connaissance du degré de complexité impliqué dans le processus de développement du modèle, comme sur l'étape d'acquisition des données, utilisant des fonctions de pondération - ou de poids- (représenté par P et Q sur la Figure 24). Finalement, les valeurs actualisées de *SOC* sont utilisées pour le calcul de la tension de la batterie à l'étape suivante dans le modèle. Ce cycle est répété à des intervalles de temps périodiques. Le filtre de Kalman [85] [86] est un exemple de ce type de filtrage qui est adaptatif. Plett développa l'utilisation de ce filtrage pour la détermination de paramètres de batteries lithium-ion [87] [88] [89]. Cependant, bien qu'il existe des algorithmes qui revendiquent l'estimation des facteurs de pondération à partir des données « *training data* », un des aspects très critiqué de ces modèles basés sur filtrage est le caractère arbitraire qui concerne l'estimation des facteurs de pondération (P et Q).

Une autre problématique associée aux techniques basées sur le filtrage est le temps requis pour la convergence de prédictions des données réelles. Par exemple, une des principales raisons largement attribuée à ce problème est une hypothèse inhérente dans les filtres de Kalman qui

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

consiste à linéariser les équations du modèle pour formuler la représentation d'état. Ainsi, pour surmonter ce problème, une approche plus récente implique une transformation améliorée des points de données de l'espace des variables d'état à l'espace des variables observées [90] [91]. Un aperçu de cet algorithme est représenté sur la Figure 25. La conception du filtre utilise la relation entre les concentrations et la tension batterie en plusieurs points choisis préalablement (connu comme les points Sigma) afin de développer une corrélation sans utiliser la linéarisation requise par l'utilisation du filtre de Kalman étendu. Les prédictions sont alors plus précises et convergent plus rapidement.

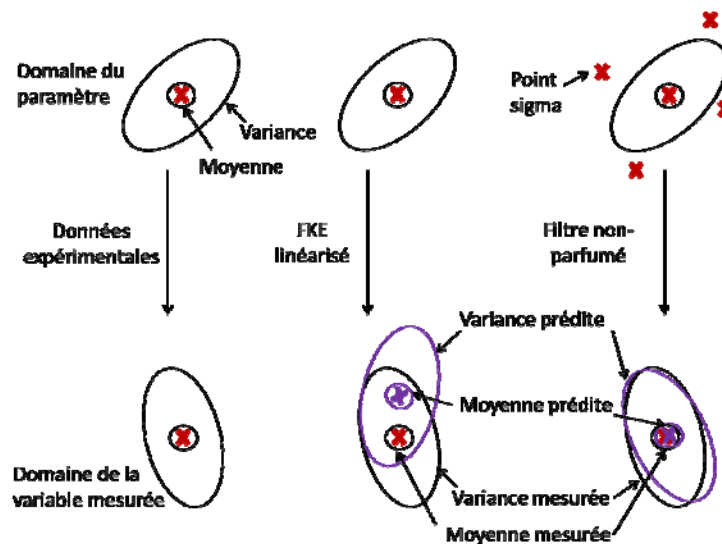


Figure 25: Le filtre de Kalman non-parfumé

3.4.4 Les méthodes probabilistes

La plupart des modèles mathématiques fournissent des estimations de la durée de vie par rapport à un certain nombre de cycles lors de l'utilisation et/ou par rapport à une période de temps spécifique. Cependant, ce qui est concrètement significatif pour les deux cas précédents c'est leurs intervalles d'utilisation pour les estimations, et le niveau de confiance associé avec les prédictions faites. En d'autres termes, un modèle doit fournir un intervalle qui englobe les meilleures performances possibles que l'élément peut réaliser ainsi que le pire scénario possible.

3.4.4.1 Estimation de l'intervalle de confiance

La section intitulée « L'estimation non-linéaire » présentait quelques techniques pour estimer les valeurs des paramètres à partir d'un modèle donné. Pour l'obtention de ces estimations, la dispersion expérimentale des points de données n'était pas considérée. Bien souvent, l'extraction des paramètres se fait sur des données qui proviennent de plusieurs éléments, et inévitablement il y a des erreurs de mesures qui résultent par exemple des divergences des tensions mesurées entre les différents éléments sous les mêmes conditions d'utilisations. De ce fait, une mesure du degré de confiance pour ces estimations est nécessaire. Les estimations des intervalles de confiance permettent d'avoir les limites sur les valeurs des paramètres, tout en prenant en considération les variances (ou écarts) statistiques des données expérimentales. L'intervalle de confiance pour un paramètre θ_i estimé à partir d'un ensemble de données est calculé comme suit :

$$\theta_i - t_{(1-\frac{\alpha}{2})} S_E \sqrt{a_{ii}} < \theta_i < \theta_i + t_{(1-\frac{\alpha}{2})} S_E \sqrt{a_{ii}} \quad (2.11)$$

où $(1-\alpha/2)$ est le degré de confiance pour lequel le paramètre est connu. Par exemple, si nous désirons estimer le paramètre avec une confiance de 95%, $\alpha=0.05$ (dans ce cas $(1-\alpha/2)=0,95$). Le terme $t_{(1-\alpha/2)}$ est la valeur statistique de la distribution t de Student avec $(N-n_\theta)$ degrés de liberté, N étant le nombre de points de données et n_θ le nombre de paramètres estimés, et a_{ii} est le i ème coefficient de la diagonale principale de $(J^T J)^{-1}$. Le terme S_E fait référence à l'erreur moyenne entre les valeurs prédites et expérimentales de la tension élément :

$$S_E = \sqrt{\frac{1}{N - n_\theta} \sum_{j=1}^N [(V_{cell})_f^{Model} - (V_{cell})_f^{Expt}]^2} \quad (2.12)$$

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

Le terme $t_{(1-\frac{\alpha}{2})S_2\sqrt{a_{11}}}$ fournit l'intervalle dans lequel la valeur du paramètre (par exemple le

SOC) peut être située, comme prédit par la dispersion dans les données. La Figure 26 représente un exemple de l'intervalle de confiance pour la tension d'un élément lors d'une décharge, ainsi que la perte de capacité après quelques cycles. On remarque alors que la confiance dans les prédictions du modèle décroît après 300 cycles, puisque les intervalles de confiance sont élargis.

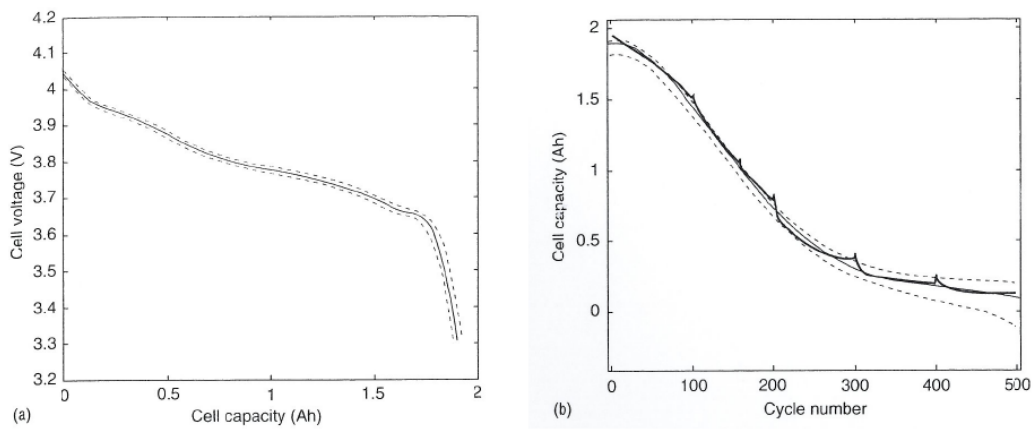


Figure 26: Illustration d'un intervalle de confiance

3.4.4.2 L'approche basée sur les polynômes de chaos

Les modèles décrits, jusqu'à présent, considéraient que l'ensemble de paramètres associé aux équations du modèle est connu. Souvent les valeurs de paramètres mesurées à partir de tests expérimentaux ne tiennent pas compte d'une seule valeur. Il y a toujours une certaine incertitude ou une distribution associée aux valeurs des paramètres [92]. Un exemple concret applicable dans notre cas (c'est-à-dire aux batteries) est l'écart au niveau de la taille des particules dans une électrode. Classiquement les incertitudes associées à un système sont traitées en analysant le cas extrême. Par exemple, considérons l'étude de l'effet de la distribution de la taille des particules dans les électrodes sur la tension de l'élément ou sur sa capacité. Ce problème est traité en considérant un mélange de particules de différentes tailles connues. Le modèle physique calcule

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

le vieillissement pour des cas différents, tels que : cas 1-toutes les particules sont d'une même taille, cas 2- le plus grand écart dans la taille des particules, ... Cependant, le scénario réaliste impliquant une distribution continue du paramètre, ne pouvait être traité. Cette limitation peut être surpassée en utilisant la théorie des polynômes du chaos (PCT pour « *Polynomial Chaos Theory* ») qui suppose que l'incertitude associée au paramètre est structurée [77] [93] [94]. Par exemple une distribution Gaussienne parfaite de la taille des particules peut être représentée par une fonction de la forme :

$$R_f = r_0 \psi_0(\xi) + r_1 \psi_1(\xi) \quad (2.13)$$

où $\psi_k(\xi)$ sont des fonctions de base polynomiales multivariées et r_0 et r_1 sont des coefficients que l'on peut déterminer en utilisant la valeur moyenne et la variance de la distribution Gaussienne.

3.4.4.3 L'approche basée sur la logique floue

Il y a quelques modèles qui utilisent la logique floue et ses algorithmes dans le but d'estimer le *SOC* et le *SOH* d'une batterie [95] [96] [97]. Cette méthodologie implique essentiellement trois étapes [98] : une première étape de formation initiale qui implique la collecte de données de façon à couvrir si possible de larges plages d'espace de fonctionnement. En d'autres termes, les conditions extrêmes auxquelles la batterie peut être soumise lors de son utilisation sont fournies à l'avance comme données d'apprentissage à l'algorithme. La seconde étape est la construction du modèle. Durant cette étape, les entrées tout comme la réponse du système sont groupées en plusieurs catégories. Par exemple, si les entrées du modèle à construire sont la tension de la batterie et son impédance mesurée à des niveaux de *SOC* différents, les entrées seront classées et regroupées dans différentes catégories telles que :

- faible impédance et tension élevée,

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

- faible impédance et tension faible,
- forte impédance et tension faible,
- et forte impédance et tension élevée.

Et finalement, la troisième étape est d'établir une fonction de mappage qui relie les changements dans les conditions de fonctionnement et le SOC de la batterie. En terminant cette étape, l'algorithme apprend la réponse du système sous une variété de conditions. Par la suite le fait de mesurer la tension et l'impédance de la batterie dans les conditions définies, le modèle peut prédire le niveau de *SOC* de la batterie. La toolbox « *fuzzy logic* » fonctionnant sous MATLAB® est souvent utilisée pour le développement des modèles à base de logique floue, et gagne de plus en plus en popularité.

Vu que la logique floue a été utilisée dans le développement de nos modèles, nous reviendrons en détail sur son fonctionnement et son utilisation dans le Chapitre III qui suit.

3.4.4.4 L'approche basée sur les réseaux de neurones

Un réseau de neurones artificiel est une modélisation algorithmique inspirée du système de neurones interconnectés du cerveau humain pour traiter les informations, la mémoire et les processus d'apprentissage. Il imite la capacité du cerveau à trier et à apprendre à partir des essais et des erreurs, à discerner et à extraire les relations qui peuvent lier les données avec lesquelles il fonctionne.

Chaque neurone dans le réseau a une ou plusieurs entrées et produit une sortie. Chaque entrée a un facteur de pondération qui modifie la valeur entrante dans le neurone. Le neurone manipule mathématiquement les entrées et renvoie le résultat. Le réseau de neurones consiste en plusieurs neurones réunis, avec la sortie d'un neurone qui devient l'entrée pour d'autres jusqu'à ce la sortie finale soit atteinte. Le réseau fait son apprentissage quand des exemples (avec des

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

résultats connus) lui sont présentés. Les facteurs de pondération sont ajustés sur la base de données -soit par l'intervention humaine, soit par un algorithme programmé- pour que la sortie finale soit la plus proche du résultat connu.

Le réseau de neurones ressemble donc au cerveau humain des deux façons suivantes :

- 1- Il acquiert des connaissances par apprentissage.
- 2- La connaissance du réseau de neurones est stockée dans les connexions inter-neurones, connues aussi comme les poids synaptiques, qui permettent la transmission des signaux d'un neurone à l'autre.

La vraie puissance et l'avantage des réseaux de neurones résident dans leur capacité à représenter à la fois des relations linéaires et non linéaires et dans leur aptitude d'apprendre de ces relations directement des données à modéliser. Ce qui fait que les réseaux de neurones peuvent être utiles pour estimer les performances de batteries [99] [100] [101] [44] [102], puisque cela dépend de la quantification des effets de plusieurs paramètres dont certains ne peuvent être définis par des relations mathématiques. Cependant, il faut que les algorithmes soient affinés à l'aide de l'expérience acquise par les performances de batteries similaires lors de leurs utilisations.

3.5 Conclusion du chapitre

L'estimation de la durée de vie des systèmes de batterie lithium-ion est essentielle avec l'augmentation de la demande et le développement d'éléments à capacité de plus en plus élevée. Un large éventail d'options existe aujourd'hui pour traiter le problème – de l'ajustement linéaire de la capacité en fonction du temps, aux algorithmes plus compliqués utilisant la régression. Aussi avec l'augmentation d'outils permettant de réaliser des calculs avancés assez facilement, la rigueur des modèles et des algorithmes s'est bien améliorée ces dernières années. Le choix pour

CHAPITRE II : Les outils de prédiction de la durée de vie pour les batteries lithium-ion

l'implémentation du modèle et de la technique utilisée doit être judicieux et peut s'avérer critique pour le développement de systèmes de gestion batterie. Les challenges sont liés à la robustesse des prédictions et leurs fiabilités ainsi que l'implémentation des algorithmes dans les circuits électroniques et microprocesseurs, par la réduction par exemple de la taille mémoire nécessaire, même si les avancées technologiques en électronique aussi, permettent de mieux traiter les problèmes d'intégration des composants dans les systèmes batterie. Aussi, la popularité croissante des termes tels que « systèmes de gestion batterie » ou « batteries intelligentes » dans la littérature démontre toute la volonté des recherches pour la conception de systèmes batterie avec de hautes performances et de remarquables conditions de sécurité.

4. CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

4.1 Introduction

Ce chapitre se voulant être la synthèse du savoir acquis durant ces trois années de thèse concernant la modélisation et la détermination du *SOH* des batteries lithium-ion, il reprend les étapes marquantes qui nous ont conduit au modèle final, objet de la dernière section de ce chapitre. Dans ce qui suit, nous commencerons par fournir une représentation des différents blocs qui ont été développés afin d'évaluer le *SOH*, en fonction des paramètres suivis, des techniques utilisées et des domaines de validité. Une section de ce chapitre sera en outre l'occasion de présenter quelques outils de caractérisation et de calcul généralistes mis en œuvre pour le domaine particulier des batteries tel que les calculs statistiques ou la logique floue.

4.2 Les différents blocs du Modèle : vue générale

Dans le but d'avoir un contrôle sur la gestion de la durée de vie de la batterie et ainsi sur ses performances et sa sécurité, il était nécessaire de développer différentes méthodes (représentées par la suite par des blocs) en fonction du paramètre à contrôler et de l'intérêt qu'il avait à l'être. Ceci nécessitait donc une bonne compréhension de la chimie de ou des éléments, de leurs performances caractéristiques et de leurs domaines d'utilisation (plus précisément les limites de fonctionnement). Ce qui confirme encore une fois que tout système de gestion batterie doit respecter trois points majeurs qui sont :

- Protéger les éléments ou la batterie contre la détérioration.
- Prolonger sa durée.
- Essayer de maintenir la batterie dans un état où elle pourra remplir les exigences de fonctionnement par rapport à l'application pour laquelle elle a été spécifiée.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Et pour réaliser ces objectifs la détermination du *SOH* est une fonction majeure dont l'étude va être détaillée en fonction des paramètres ou des caractéristiques liés au vieillissement analysé.

La conception du modèle d'évaluation du *SOH* est basée sur la sélection des différents paramètres qui varient nettement avec le vieillissement puisque c'est le critère principal de leurs évolutions.

Les paramètres qui évoluent en fonction du temps et des conditions d'utilisation et qui sont d'une certaine importance pour l'utilisateur sont la capacité et la résistance, puisqu'avec le vieillissement la capacité se dégrade et diminue, tandis que la résistance ohmique augmente.

Chaque paramètre inclus dans une méthode de détermination est représenté par un bloc, avec ses propres entrées/sorties et son domaine de validité, comme illustré sur la Figure 27. Par la suite, chaque bloc sera détaillé en fonction de la technique ou de la méthodologie qu'il représente.

Sur la Figure 27, il faut noter que pour chaque bloc de paramètre il se peut qu'il y ait des liens d'entrées/sorties avec d'autres blocs, que ce soit pour le même paramètre ou pas (comme par exemple le nombre de cycles subi, le calendrier,...).

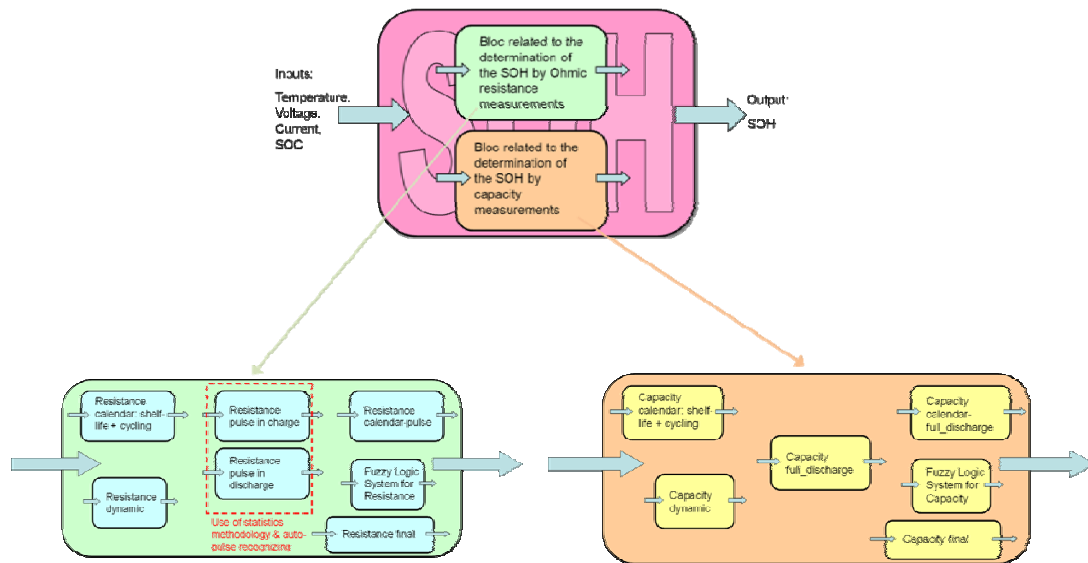


Figure 27: Vue d'ensemble des blocs

4.3 Détails de chaque bloc

4.3.1 Le SOH basé sur un modèle de vieillissement

Le *SOH* basé sur un modèle de vieillissement, comme il sera défini par la suite, est l'évolution de chacun des vieillissements en calendaire et en cyclage de la batterie. Il est aussi appelé *SOH* statique.

Le vieillissement calendaire est lié à l'influence des conditions de température et d'état de charge en fonction du temps de stockage de la batterie. Tandis que le vieillissement en cyclage reste lié au nombre de cycles (charge/décharge) qu'a subi la batterie. Ces deux vieillissements seront par la suite liés par une relation qui permet de ne fournir qu'une seule valeur considérée par abus de langage comme le *SOH* statique.

4.3.1.1 Le vieillissement calendaire

4.3.1.1.1 Les équations de vieillissement calendaire

En utilisant les données expérimentales connues car obtenues des tests électriques (valeurs des cellules en rouge sur fond jaune dans les tableaux), nous avons réalisé, comme cela va être décrit dans ce qui suit, les tableaux en fin de section qui représentent la durée de vie calendaire en fonction de la température et du *SOC* ; avec cette durée de vie qui est liée soit à l'évolution de la résistance ohmique de l'élément (Tableau 5), soit à l'évolution de sa capacité (Tableau 6).

Ces tableaux ont été remplis, en faisant des extrapolations linéaires sur les deux équations suivantes, ainsi que du calcul de moyennes sur les valeurs manquantes :

$$\ln(A_{\text{aging}_X}) = f(\text{Temperature}) \quad (3.1)$$

$$\ln(A_{\text{aging}_X}) = f(\text{SOC}) \quad (3.2)$$

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

avec X , qui peut être soit la résistance ohmique (R), soit la capacité (C) de la batterie.

Les équations précédentes prennent en compte l'effet de l'équation de Butler-Volmer :

$$I = A \cdot t_0 \left\{ \exp \left(\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{RT_k} \cdot (E - E_0) \right) \right\} \quad (3.3)$$

avec T_k la température en Kelvin.

I étant le courant de la réaction électrochimique générant le vieillissement, selon l'hypothèse où le vieillissement est directement lié à une réaction électrochimique, nous pouvons poser que :

$$Agslng \propto \frac{1}{I} \Rightarrow |lnAgslng| \propto |lnI| \quad (3.4)$$

Ainsi :

$$lnI = (k \cdot E) + cte \quad (3.5)$$

En faisant l'approximation que pour la chimie NCA :

$$E_0 = 3,3 + 0,7 \times \frac{SOC}{100} \quad (3.6)$$

Avec E_0 (ou SOC) constant, si :

$$E_0 = f(SOC) \Rightarrow E_0 = \alpha SOC + \beta \quad (3.7)$$

Nous obtenons, en remplaçant dans l'équation d'avant :

$$lnI = (k' \cdot SOC) + cte' \quad (3.8)$$

En généralisant à toute température, nous pouvons établir que :

$$lnI = A + \frac{B}{T_k} SOC + \frac{C}{T_k} \quad (3.9)$$

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

En vérifiant l'équation précédente sur quatre points de données expérimentales connues :

ageing (years)	Voltage-V- (SOC%)	
Temperature (°C)	3,622 (50%)	4 (100%)
40 (313K)	22,00	14,00
60 (333K)	Calculated 1,84	1,20
	Expected 4	

Tableau 4: valeur calculé du point recherché de données

Il s'avère que la valeur du point de donnée recherché (à 50% de SOC et 40°C/333K) n'est pas conforme à la valeur attendue de 4 ans. Nous avons donc introduit un terme additionnel qui prend en compte l'écart entre le modèle et les points expérimentaux. Ce degré de liberté supplémentaire est amené par :

$$\frac{1}{T_k} = \frac{1}{273 + T} = \frac{1}{273 \left(1 + \frac{T}{273}\right)} \quad (3.10)$$

En introduisant un développement limité sur l'équation précédente et en réinjectant le résultat dans l'équation (3.9), nous pouvons en déduire que :

$$(1+x)^a = 1 + ax + \frac{a(a-1)}{2!}x^2 + \dots + o(x^n)$$

D.L.

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x \quad (3.11)$$

$$\ln I = A^t + (C^t \times T) + (B^t \times SOC) + (B^{tt} \times SOC \times T) \quad (3.12)$$

Nous en déduisons que l'équation donnant le vieillissement lié à la résistance et à la capacité est sous la forme :

$$\ln A = kT + q(100 - SOC) + cte \text{ avec } q = aT + b \quad (3.13)$$

avec A représentant le vieillissement (en année), T la température en °C, SOC entre 0 et 100% et k , a , b et cte des coefficients à calculer.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

En faisant un calcul analytique par morceaux, et en séparant les températures supérieures et inférieures à 40°C, on définit les quatre équations suivantes :

- Pour la résistance ohmique :

$$\text{Si } T \leq 40^\circ\text{C} \quad \ln A = -0,07647T + (1,431.10^{-4}T + 2,903.10^{-3})(100 - SOC) + 4,93 \quad (3.14)$$

$$\text{Si } T > 40^\circ\text{C} \quad \ln A = -0,11142T + (8,421.10^{-4}T - 2,505.10^{-2})(100 - SOC) + 6,328 \quad (3.15)$$

- Pour la capacité :

$$\text{Si } T \leq 40^\circ\text{C} \quad \ln A = -0,07276T + (1,643.10^{-4}T + 2,46.10^{-3})(100 - SOC) + 5,55 \quad (3.16)$$

$$\text{Si } T > 40^\circ\text{C} \quad \ln A = -0,1228T + (7,51.10^{-4}T - 2,097.10^{-2})(100 - SOC) + 7,55 \quad (3.17)$$

avec A en année, T en °C, SOC entre 0 et 100%.

Cette interpolation est plus représentative des phénomènes de vieillissement. Il faut noter que ces équations correspondent à la chimie CA5 de Saft et que les performances sont sensiblement améliorées avec la définition actuelle des éléments.

Pour la détermination pratique de la durée de vie, les valeurs de température et de SOC représentées sur les tableaux définissent les bornes maximales d'un intervalle, par exemple $T_{\max}=45^\circ\text{C}$ et $SOC_{\max}=85\%$ seront utilisés pour l'intervalle $]40-45]^\circ\text{C}$ de la température, et l'intervalle $]75-85]\%$ du SOC.

Les courbes de la Figure 28 et de la Figure 29 sont une représentation de la durée de vie en année de la capacité, en fonction respectivement de la température et du SOC (à partir du Tableau 6). Jusqu'à la fin de cette section, nous utiliserons ces courbes ci pour les différentes comparaisons.

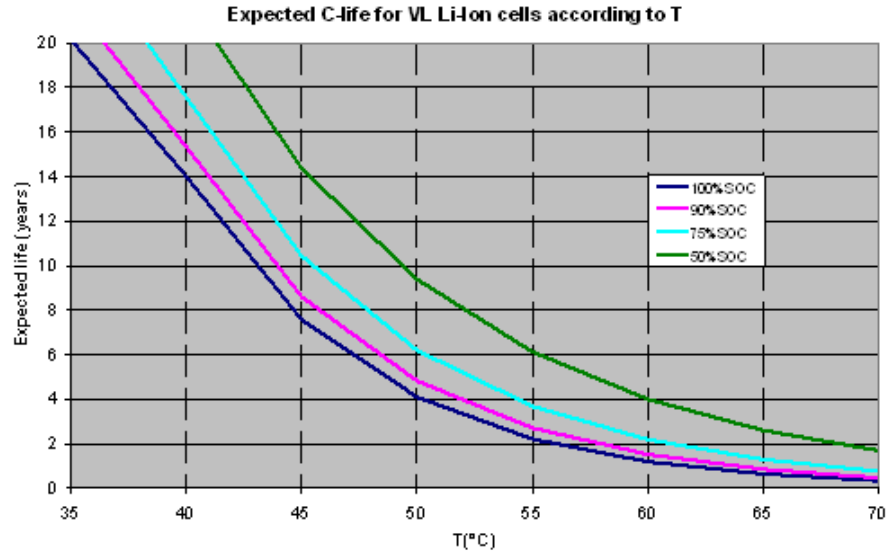


Figure 28: Détermination de la durée de vie (en années) en fonction de la température selon l'équation (3.13)

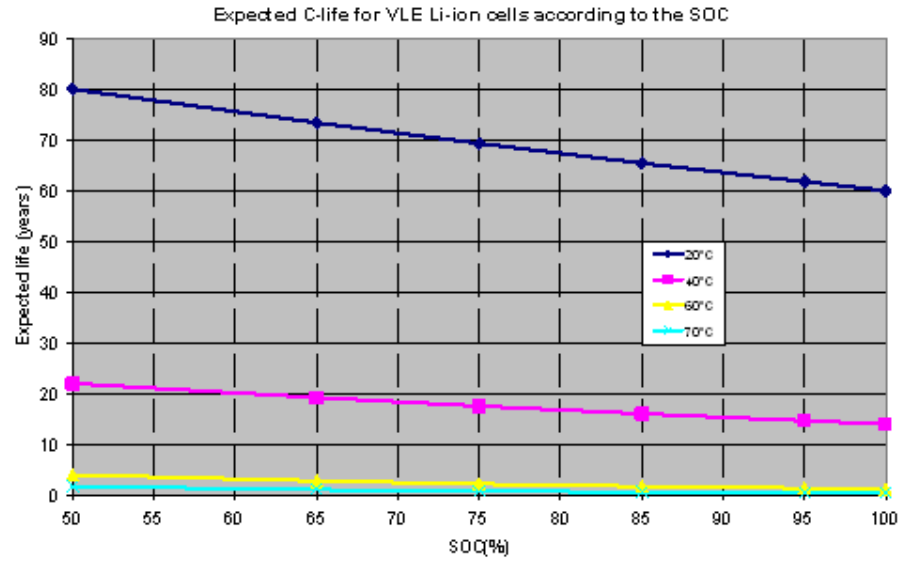


Figure 29: Détermination de la durée de vie (en années) en fonction du SOC selon l'équation (3.13)

Pour confirmer les résultats obtenus, nous avons introduit un terme additionnel proportionnel à E_0 , dans l'équation obtenue à partir de celle de Butler-Volmer, de façon à avoir :

Si $T \leq 40^\circ\text{C}$

$$\ln A = a + \frac{b}{T_k} + cE_0 + \frac{d \times E_0}{T_k} \quad (3.18)$$

Si $T > 40^{\circ}\text{C}$

$$\ln A = a' + \frac{b'}{T_k} + c' E_0 + \frac{d' \times E_0}{T_k} \quad (3.19)$$

avec A en année, T_k la température en Kelvin, E_0 la tension à vide, $\{a, b, c \text{ et } d\}$ et $\{a', b', c' \text{ et } d'\}$ des coefficients à calculer.

La figure suivante compare les résultats obtenus de l'équation (3.17) avec les deux équations précédentes. Nous pouvons remarquer que le résultat est quasi-identique.

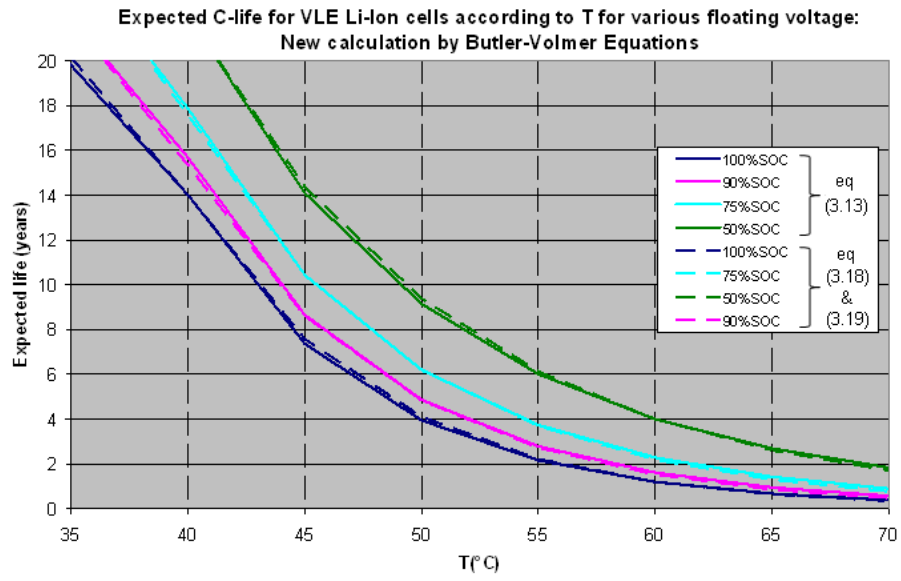


Figure 30: Comparaison de la durée de vie (en année) déterminée en fonction de la température selon l'équation (3.18) & (3.19) par rapport aux résultats de l'équation (3.13)

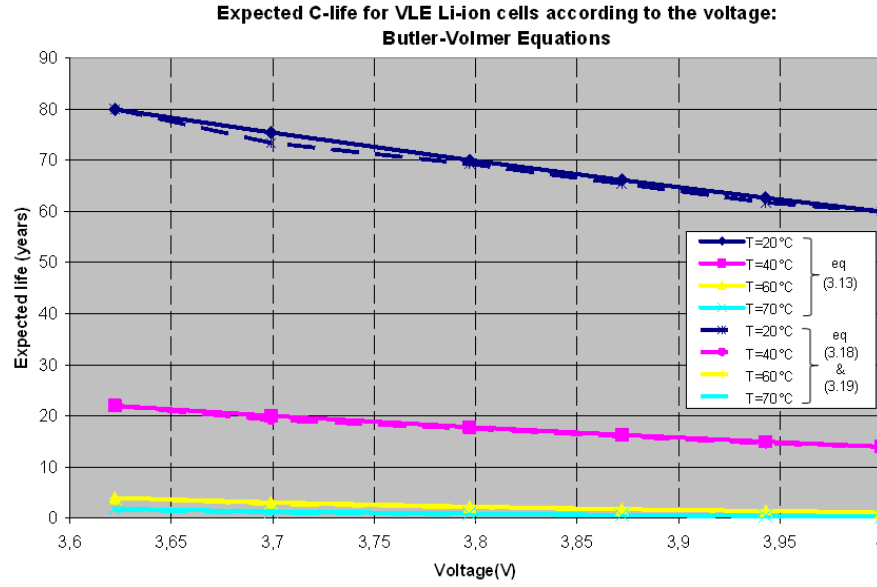


Figure 31: Comparaison de la durée de vie (en année) déterminée en fonction du SOC selon l'équation (3.18) & (3.19) par rapport aux résultats de l'équation (3.13)

Nous avons émis par la suite, et afin de confirmer totalement les résultats obtenus, l'hypothèse que le vieillissement calendaire pouvait non seulement être lié à une seule réaction électrochimique, mais aussi à d'autres réactions (électrochimique ou chimique telles que le gonflement du PVDF,...), ce qui nous a mené à écrire des équations sous la forme suivantes :

$$I = A_1 \exp\left(-\frac{A_2}{T_k}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{A_4}{T_k}\right) \cdot \exp\left(A_5 \frac{V}{T_k}\right) \quad (3.20)$$

avec A_1 , A_2 , A_3 , A_4 et A_5 des constantes, T_k la température en Kelvin, et V la tension de l'élément.

Afin de résoudre ce type d'équation non-linéaire, nous avons utilisé pour cela un logiciel d'ajustement empirique de surface : TableCurve3D® qui optimise la recherche de surface pour ce mode de détermination en utilisant des fonctions linéaires et non-linéaires, puisque pour une seule étape de calcul, il procède et classe jusqu'à 36000 équations (sur plus de 450 millions d'équations connues) qui s'ajuste au plus près des données d'entrées, dans notre cas la température et le *SOC*, puis renvoie une matrice décrivant tous ces résultats. Les résultats obtenus à partir de ce logiciel pour la première équation polynomiale non-linéaire, sont

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

représentés en fonction de la température et du *SOC* sur les courbes de la Figure 32 et de la Figure 33 respectivement. Une fois de plus notre modèle -équation (3.13)- s'ajuste parfaitement avec les résultats obtenus à la suite de l'équation (3.20).

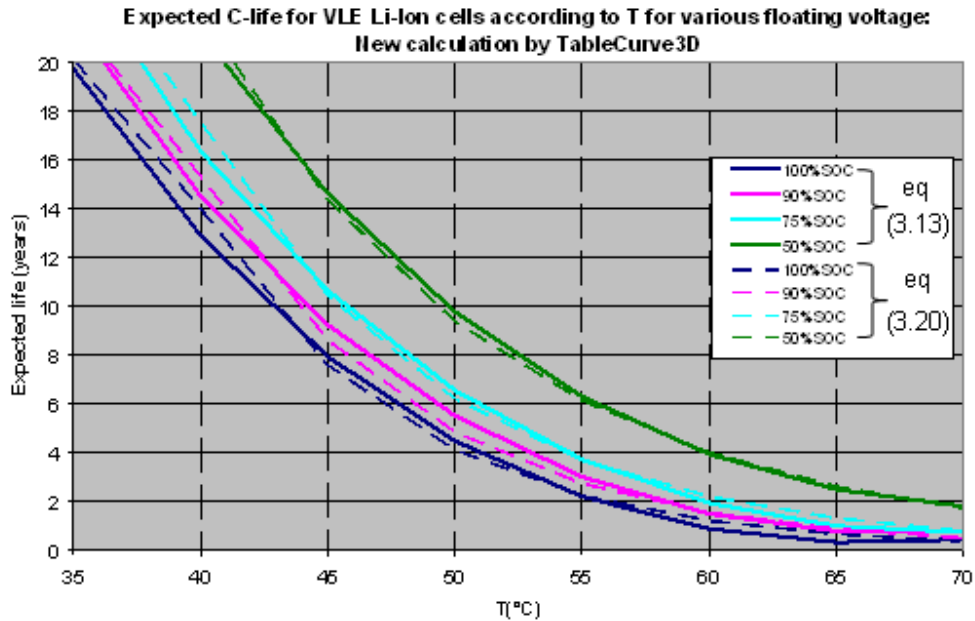


Figure 32: Comparaison de la durée de vie (en années) déterminée en fonction de la température selon l'équation (3.20) par rapport aux résultats de l'équation (3.13)

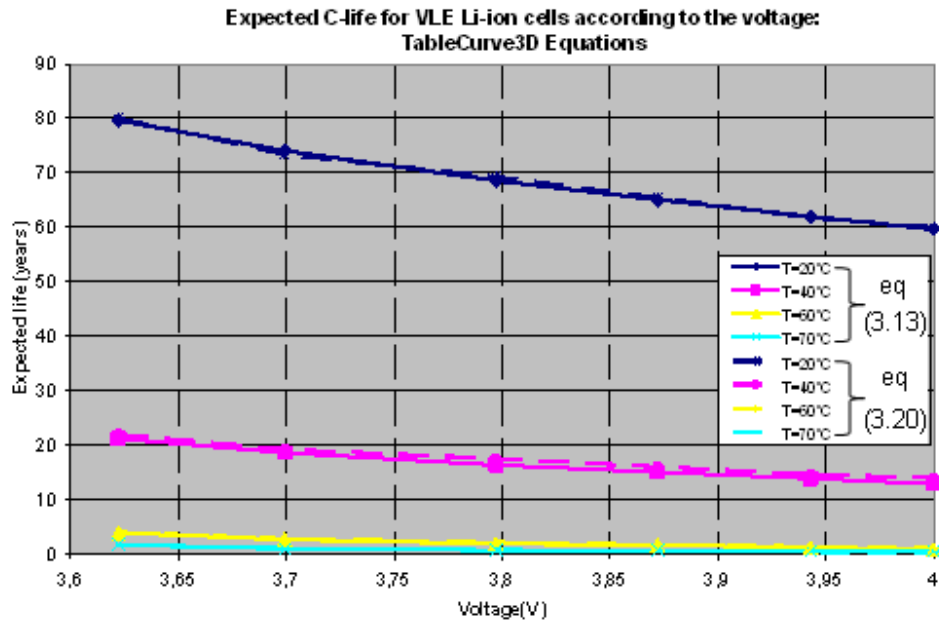


Figure 33: Comparaison de la durée de vie (en années) déterminée en fonction du SOC selon l'équation (3.20) par rapport aux résultats de l'équation (3.13)

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Les courbes obtenues par les équations précédentes sont superposées sur les courbes obtenues à partir des tableaux : Tableau 5 et Tableau 6, comme représenté sur la Figure 34, nous remarquons que les valeurs des graphes liés aux tableaux se confondent avec les valeurs des graphes obtenus par les équations, sur une seule et même surface que ce soit pour le vieillissement lié à la résistance ou à la capacité.

Ageing_R	SOC (%) max					
T(°C) max	50	65	75	85	95	100
20	40,000	36,693	34,641	32,704	30,876	30,000
25	28,284	25,669	24,061	22,553	21,141	20,468
30	20,000	17,957	16,712	15,553	14,475	13,964
35	14,142	12,562	11,608	10,726	9,911	9,527
40	10,000	8,788	8,062	7,397	6,786	6,500
45	7,071	5,833	5,131	4,514	3,970	3,724
50	5,000	3,872	3,266	2,754	2,323	2,133
55	3,536	2,571	2,079	1,681	1,359	1,222
60	2,500	1,706	1,323	1,026	0,795	0,700
65	1,768	1,133	0,842	0,626	0,465	0,401
70	1,250	0,752	0,536	0,382	0,272	0,230

Tableau 5: durée de vie calendaire en années liée à l'évolution de la résistance / $Reol=2 \cdot R_{ini}$

Ageing_C	SOC (%) max					
T(°C) max	50	65	75	85	95	100
20	80,000	73,385	69,282	65,408	61,751	60,000
25	57,933	52,492	49,151	46,023	43,095	41,701
30	41,952	37,547	34,870	32,384	30,075	28,983
35	30,380	26,857	24,738	22,786	20,988	20,143
40	22,000	19,210	17,550	16,033	14,647	14,000
45	14,366	11,856	10,432	9,179	8,076	7,575
50	9,381	7,318	6,201	5,254	4,453	4,099
55	6,126	4,516	3,686	3,008	2,455	2,218
60	4,000	2,787	2,191	1,722	1,354	1,200
65	2,612	1,720	1,302	0,986	0,746	0,649
70	1,706	1,062	0,774	0,564	0,411	0,351

Tableau 6: durée de vie calendaire en années liée à l'évolution de la capacité / $Ceol=0.8 \cdot C_{ini}$

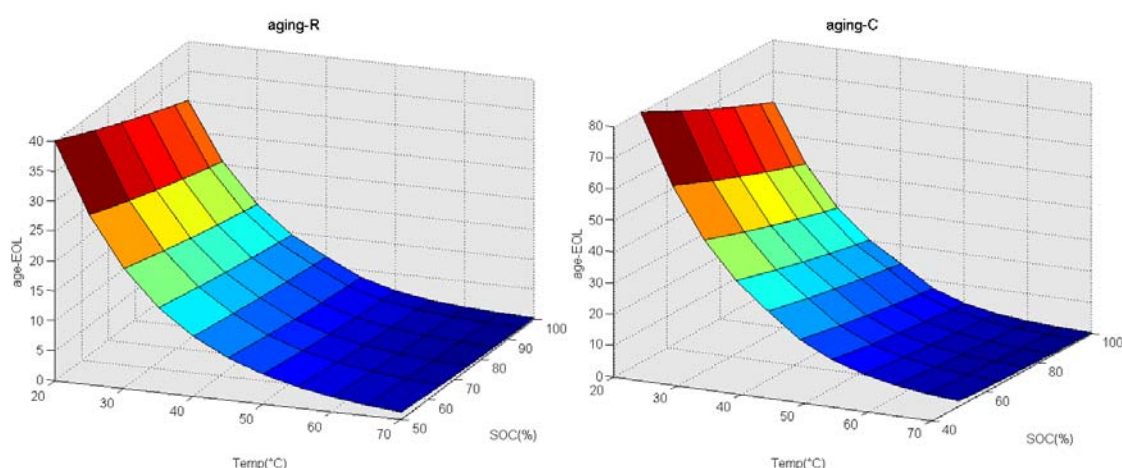


Figure 34: Surface de la durée de vie calendaire liée à la résistance (à gauche) et à la capacité (à droite)

4.3.1.1.2 Portage de la durée de vie calendaire en algorithme embarqué

Pour la détermination des temps équivalents, la valeur fin de vie (*EOL*) de référence est considérée à 100% du *SOC* et à $T_{max}=40^{\circ}\text{C}$, ce qui signifie que pour la résistance c'est 6.5ans et que pour la capacité c'est 14ans.

Deux lois de vieillissement sont déduites, une liée au vieillissement par rapport à la résistance et l'autre au vieillissement par rapport à la capacité. Précisons que la résistance fin de vie est égale à deux fois la résistance initiale ($R_{eol}=2.R_{ini}$), et que la capacité fin de vie est égale à 80% de la capacité initiale ($C_{eol}=0,8.C_{ini}$).

Lois de vieillissement	
Liée à la résistance	Liée à la capacité
$R = R_{ini} \times (1 + 2,927.10^{-7} \times \text{temps})$	$C = C_{ini} \times (1 - 2,718.10^{-8} \times \text{temps})$

Tableau 7: Lois de vieillissement calendaire des paramètres

Avec *temps*, en minutes, le temps ramené à 100% du *SOC* et une température de 40°C .

Les tableaux suivants représentent les coefficients pour les temps équivalents, d'un élément en fonction de la température et du *SOC*, par rapport au temps obtenu pour une température de 40°C et à 100% du *SOC*. Ce coefficient temporel équivalent est soit lié à l'évolution de la résistance ohmique de l'élément (Tableau 8), soit à l'évolution de sa capacité (Tableau 9).

Coef_R	SOC(%) max					
T(°C) max	50	65	75	85	95	100
20	0,163	0,177	0,188	0,199	0,211	0,217
25	0,230	0,253	0,270	0,288	0,307	0,318
30	0,325	0,362	0,389	0,418	0,449	0,465
35	0,460	0,517	0,560	0,606	0,656	0,682
40	0,650	0,740	0,806	0,879	0,958	1,000
45	0,919	1,114	1,267	1,440	1,637	1,746
50	1,300	1,679	1,990	2,360	2,798	3,047
55	1,838	2,529	3,127	3,868	4,783	5,319
60	2,600	3,809	4,914	6,338	8,176	9,286
65	3,677	5,738	7,720	10,387	13,975	16,209
70	5,200	8,644	12,130	17,022	23,886	28,296

Tableau 8: coefficients pour les temps calendaires équivalents liés à l'évolution de la résistance

Coef_C	SOC(%) max					
T(°C) max	50	65	75	85	95	100
20	0,175	0,191	0,202	0,214	0,227	0,233
25	0,242	0,267	0,285	0,304	0,325	0,336
30	0,334	0,373	0,401	0,432	0,466	0,483
35	0,461	0,521	0,566	0,614	0,667	0,695
40	0,636	0,729	0,798	0,873	0,956	1,000
45	0,975	1,181	1,342	1,525	1,734	1,848
50	1,492	1,913	2,258	2,664	3,144	3,416
55	2,285	3,100	3,798	4,654	5,703	6,313
60	3,500	5,023	6,390	8,130	10,343	11,667
65	5,360	8,138	10,750	14,201	18,760	21,562
70	8,208	13,186	18,086	24,807	34,025	39,849

Tableau 9: coefficients pour les temps calendaires équivalents liés à l'évolution de la capacité

4.3.1.2 Le vieillissement en cyclage

4.3.1.2.1 La définition du cycle

Le vieillissement en cyclage est lié au nombre de cycles que la batterie a réalisé ou peut effectuer, sachant qu'un cycle est défini par une charge/décharge de la batterie, et que la différence de profondeur de décharge (*delta_DOD*) a un effet direct sur le nombre maximal de cycles que la batterie peut fournir. A partir de données expérimentales, nous avons réalisé les courbes de la Figure 35 représentent le nombre de cycles qu'on peut avoir en fonction du *delta_DOD*.

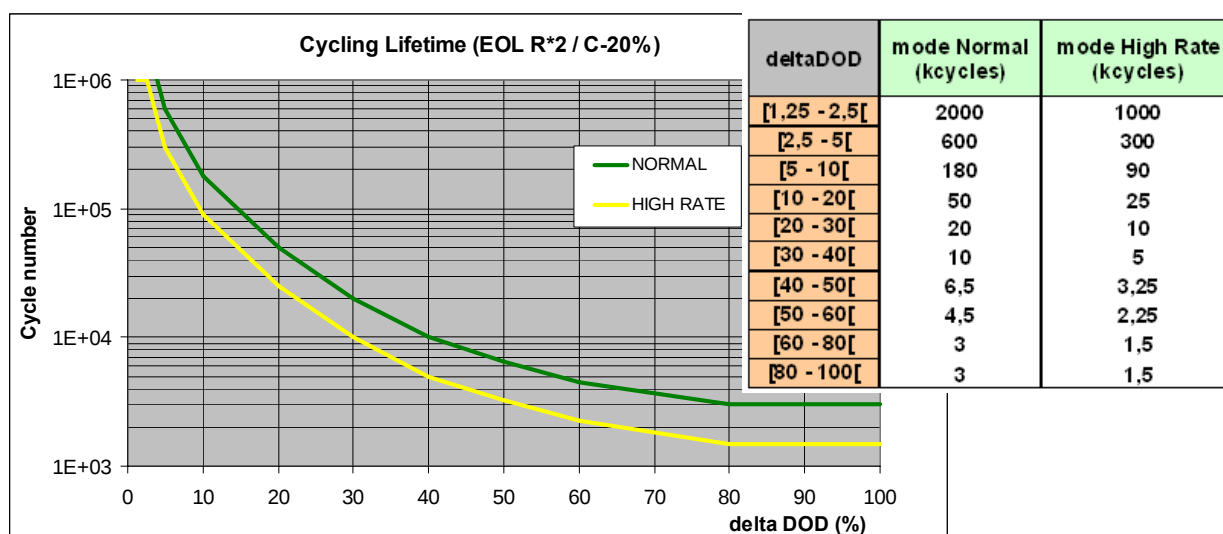


Figure 35: nombre de cycle évalué en fonction de la différence de profondeur de décharge

Les modes « *NORMAL* » et « *HIGH RATE* » dépendent du courant fourni par la batterie. Le second mode est un mode où le nombre de cycles est divisé par deux par rapport au mode « *NORMAL* », tout en permettant des courants plus forts.

Pour des raisons pratiques et aussi pour le portage en embarqué, comme on le verra par la suite, dix niveaux de *delta_DOD* ont été définis (voir tableau de la Figure 35), afin d'un côté d'avoir une meilleure précision lors du calcul du vieillissement par rapport aux faibles *delta_DODs*, et de l'autre connaître l'influence de chaque nombre de cycles calculé.

Le nombre de cycles pour chaque *delta_DOD* du tableau de la figure précédente est obtenu à partir de tests électriques réalisés sur des éléments en cyclage pour des fins de vie de paramètres tels que la résistance fin de vie soit au moins égale à deux fois la résistance initiale ($R_{eol}=2.R_{ini}$), ou que la capacité fin de vie soit au moins égale à 80% de la capacité initiale ($C_{eol}=0,8.C_{ini}$).

Ces valeurs sont par la suite extrapolées pour des vieillissements plus accentués, comme par exemple, une capacité fin de vie égale à 70% de la capacité initiale.

4.3.1.2.2 Le comptage de cycle

Afin de connaître le nombre de cycles que la batterie a réalisés, et déterminer par la suite le vieillissement en cyclage qui lui est lié, un compteur de cycles a été utilisé prenant en compte les différentes valeurs de ΔDOD s définies précédemment. Pour chacune de ces dernières, il calcule le nombre de cycles correspondant, tout en prenant en considération son influence sur les autres ΔDOD s.

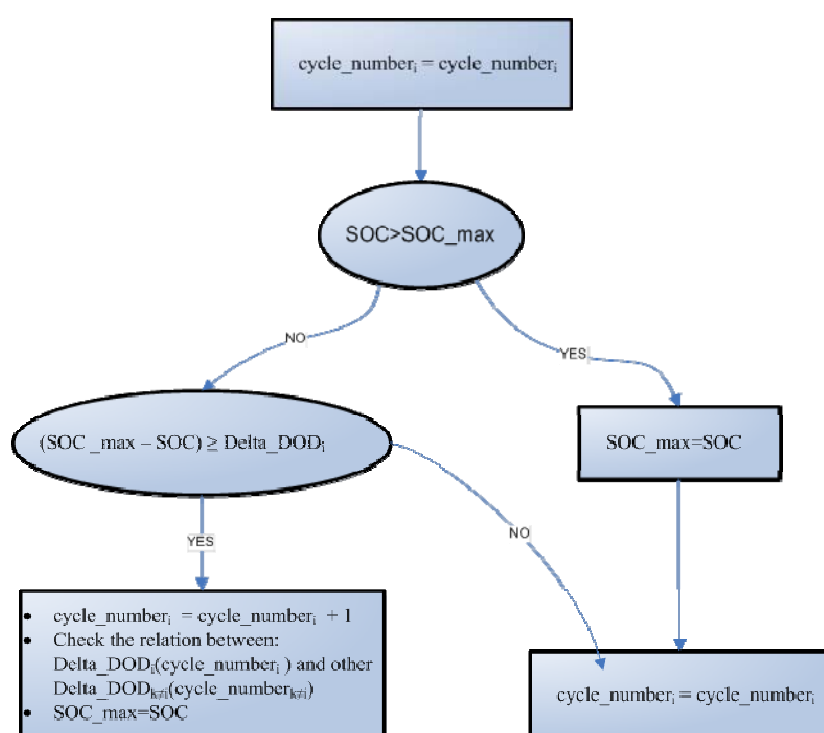


Figure 36: Procédé de comptage d'un cycle

La Figure 36 est un ordinogramme du procédé de comptage d'un cycle.

En d'autres termes, en considérant l'exemple suivant où nous avons un compteur de cycles constitué de seulement trois ΔDOD s différentes : 15%, 30% et 80%.il faudrait prendre en compte que :

- La $\Delta DOD=80\%$ est constituée de la façon suivante :

$$\Delta DOD=30\%+30\%+15\%+5\%$$

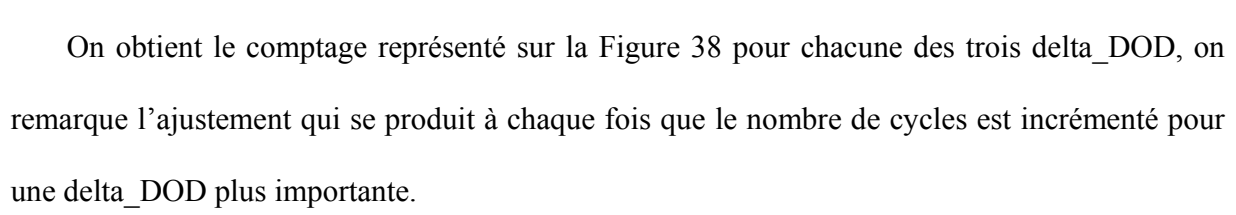
CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

- La $\text{delta_DOD}=30\%$ est constituée de la façon suivante :

$$\text{delta_DOD}=15\%+15\%$$

Ce qui signifie que pour incrémenter de un le compteur de cycles par rapport au nombre de cycles lié à :

- La $\text{delta_DOD}=30\%$, nous devons réduire de : deux le nombre de cycles lié à la delta_DOD de 15%.
- La $\text{delta_DOD}=80\%$, nous devons réduire de : un le nombre de cycles lié à la delta_DOD de 15% et de deux le nombre de cycles lié à la delta_DOD de 30%.

La figure suivante représente un exemple simple de SOC sur lequel nous appliquons le compteur de cycles précédent -à trois delta_DODs -.


On obtient le comptage représenté sur la Figure 38 pour chacune des trois delta_DOD , on remarque l'ajustement qui se produit à chaque fois que le nombre de cycles est incrémenté pour une delta_DOD plus importante.

On comptabilise :

- 4 cycles pour la delta_DOD à 15%
- 2 cycles pour la delta_DOD à 30%
- 2 cycles pour la delta_DOD à 80%

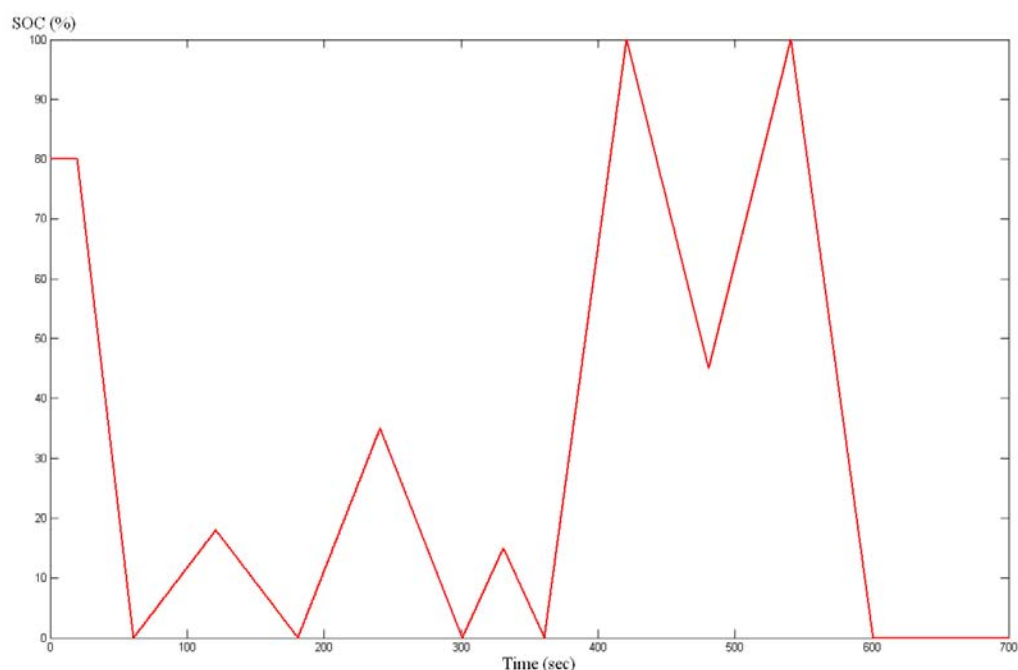


Figure 37: exemple de SOC pour l'application du compteur de cycles

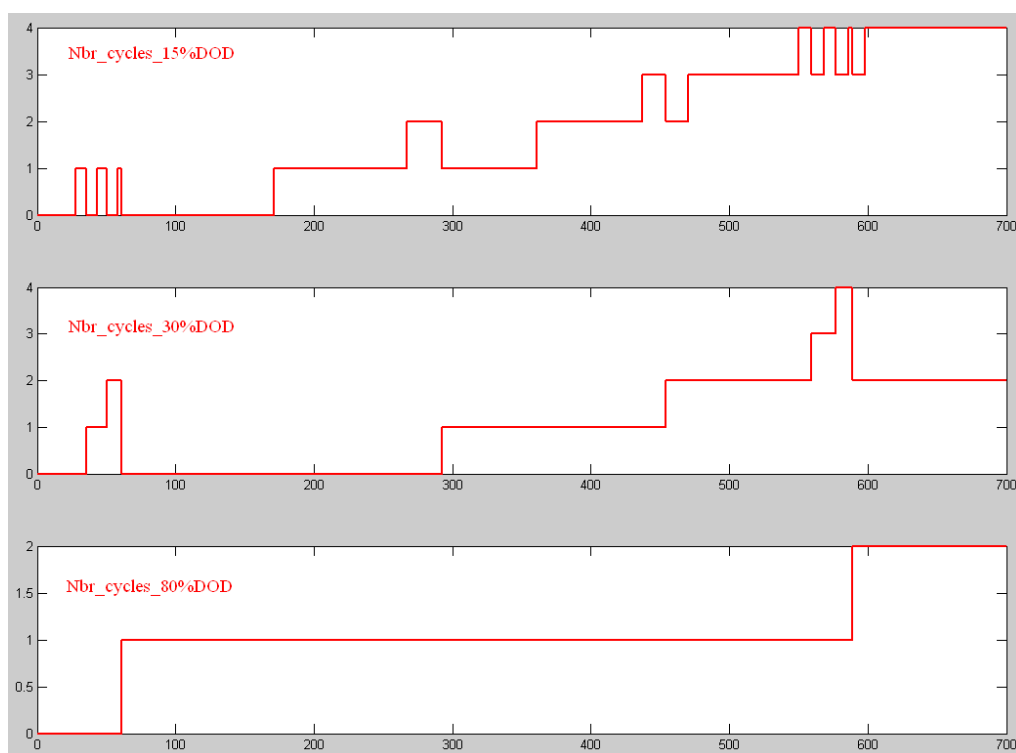


Figure 38: nombre de cycles lié à chaque delta_DOD

Le même principe que celui détaillé en exemple sera appliqué pour les dix niveaux de *delta_DOD* définis précédemment et qui serviront au calcul du vieillissement en cyclage.

4.3.1.3 Le SOH basé sur un modèle de vieillissement calendaire et cyclage

Comme décrit sur la Figure 27 précédente, le *SOH* statique est séparé en deux cas distincts, l'un étant lié à l'évolution de la résistance ohmique et l'autre à l'évolution de la capacité. Ce qui fait que le calcul des vieillissements liés au calendaire et au cyclage est lui aussi déterminé, pour chacun des deux cas de vieillissement, pour les paramètres précédents. Ainsi, le *SOH* statique s'avère être d'un côté un coefficient de la résistance ohmique et de l'autre un coefficient de la capacité tous les deux liés aux vieillissements obtenus du calendaire et du cyclage, comme cela peut être récapitulé sur la Figure 39.

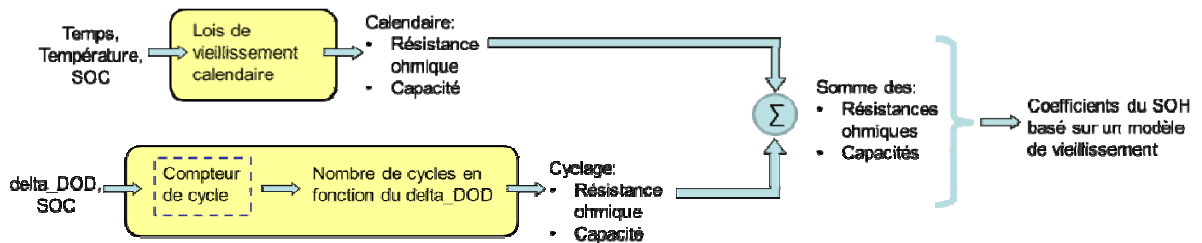


Figure 39: schéma descriptif de la détermination du SOH basé sur un modèle de vieillissement

Le *SOH* dû au vieillissement calendaire et au cyclage, ou *SOH* statique, ne peut pas à lui seul représenter le vrai *SOH* de la batterie, puisque les données considérées (tensions, courants et températures) sont obtenues à partir de tests électriques « dans des cycles d'utilisation idéaux ». Ces données ne prennent pas en compte différents phénomènes tels que les variations qu'il peut y avoir en sortie de production des éléments, ou encore les conditions de vibrations ou d'ondulation du courant comme c'est donné en exemple sur la Figure 40 pour des cyclages dans différents véhicules électriques [103] [104]. Pour cela les sections suivantes définiront plus des méthodes à caractères dynamiques qui permettront de compléter ou d'affiner les résultats obtenus par les méthodes précédentes.

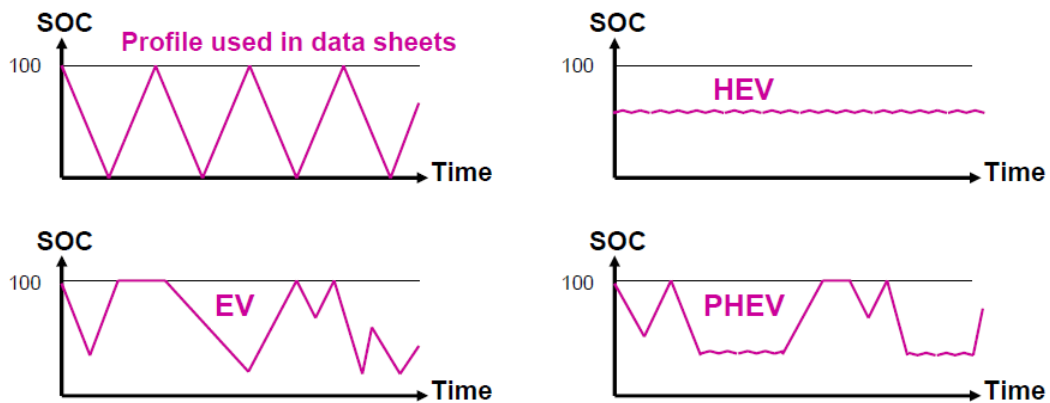


Figure 40: Le cyclage utilisé pour les tests électriques est souvent différent des vraies conditions d'utilisation de la batterie

4.3.2 Les blocs de SOH basé sur les paramètres (résistance ohmique et capacité) de la batterie mesurés en temps réel

Mis à part la résistance ohmique et la capacité du *SOH* statique, nous décrirons lors de cette section les différentes méthodes de calcul de résistances ohmiques d'un côté et de capacité de l'autre qui ont mené à la détermination d'une résistance ohmique finale et d'une capacité finale pour l'évaluation du *SOH*. Nous parlerons dans ce cas de *SOH* dynamique.

4.3.2.1 Les blocs en relation avec la résistance ohmique

4.3.2.1.1 La résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique

4.3.2.1.1.1 La méthode classique de calcul de résistance

Typiquement, la résistance d'une batterie se mesure suivant une chute de tension sur deux points seulement (en mesurant le changement de courant et de tension) [105], tout en considérant une incertitude relative [106] [107] liée à la mesure déterminée par une méthode classique de calcul d'incertitudes.

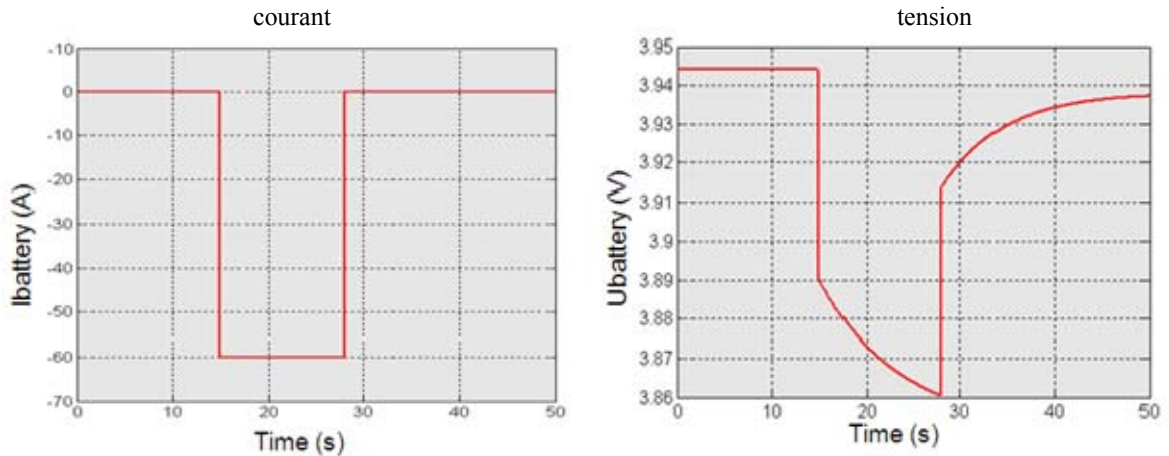


Figure 41: Signaux idéaux simulés du courant et de la tension d'une batterie lors d'une impulsion de courant

La Figure 41 représente des signaux simulés idéaux de courant et de tension d'une batterie lors d'une impulsion de courant. Une détermination de la résistance ohmique peut être réalisée lors d'une telle impulsion [108] : une première mesure de tension $U1$ est effectuée lorsque le courant est nul, la tension étant alors de 3,944V ; et une seconde mesure de tension $U2$ est effectuée pendant l'impulsion avec un courant de -60A, la tension étant de 3,864V. La valeur de la résistance ohmique peut être déterminée comme suit :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} = 1,33m\Omega \quad (3.21)$$

L'impulsion du courant est assez courte pour ne prendre en compte la variation de l'état de charge. Et ainsi $\Delta E_0=0$.

Toutefois, en réalité, que l'impulsion soit provoquée lors d'un cycle de maintenance ou en application embarquée, les signaux idéaux représentés sur la Figure 41 n'existent pas mais présentent des perturbations qui tiennent compte entre autres des incertitudes des capteurs de tension et de courant.

La Figure 42 représente des signaux simulés bruités de courant et de tension d'une batterie lors d'une impulsion de courant. Typiquement, le capteur de courant présente une ondulation

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

dans la partie basse de l'impulsion de 5% ; et le capteur de tension présente une ondulation liée à l'incertitude de 20mV. Ainsi, avec une incertitude relative de 5% sur le courant et une incertitude absolue de 20mV sur la tension, l'incertitude relative [106] sur la mesure de résistance ohmique se calcule comme suit, en utilisant une méthode classique de calcul des incertitudes :

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\Delta V}{\Delta V} + \frac{d\Delta I}{\Delta I} = \frac{dU1}{\Delta V} + \frac{dU2}{\Delta V} + \frac{dI1}{\Delta I} + \frac{dI2}{\Delta I} \quad (3.22)$$

soit une incertitude de 60%.

De même, si l'incertitude est calculée en utilisant la méthode des sommes quadratiques :

$$\frac{dR}{R} = \sqrt{\left(\frac{d\Delta V}{\Delta V}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta I}{\Delta I}\right)^2} \quad (3.23)$$

nous obtenons une valeur d'incertitude de 51%, ce qui reste loin d'une valeur fiable.

Par ailleurs, la mesure de résistance nécessite une impulsion de courant afin de provoquer une chute de tension permettant la mesure de deux couples de valeurs de tension et courant. A cet effet, la résistance de la batterie est généralement mesurée lors d'une opération de maintenance ; par exemple lors d'un contrôle de la connexion de la batterie.

Les méthodes connues pour déterminer la résistance ohmique d'une batterie utilisent des estimations et/ou des mesures directes assorties d'une importante incertitude. Par conséquent, la détermination ultérieure du *SOH* de la batterie s'en trouve fortement affectée. D'autres méthodologies, basées sur le filtrage, comme par exemple le filtrage de Kalman, permettent le suivi et l'évaluation en ligne de la résistance ohmique [109] [110], cependant si le processus est modélisé incorrectement, le filtre peut rapidement diverger en raison de sa linéarisation [111].

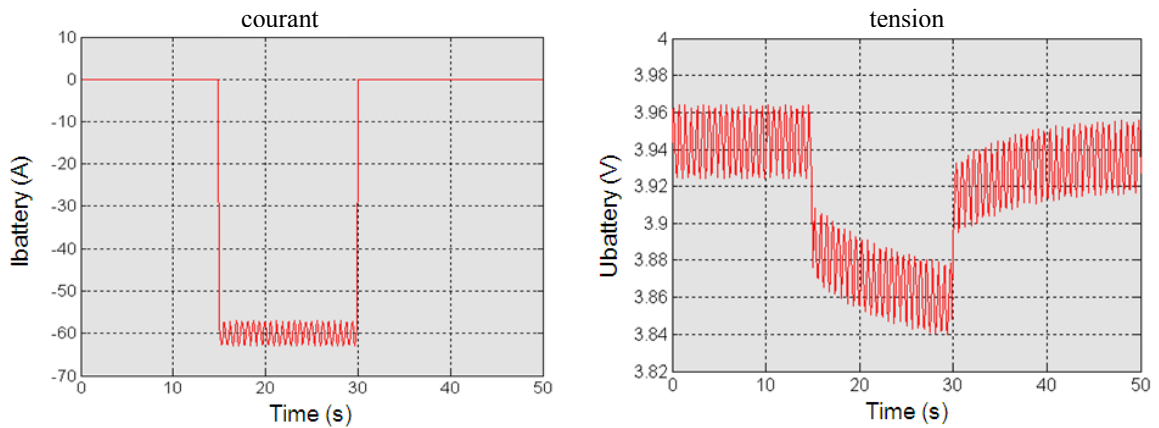


Figure 42: Signaux bruités simulés du courant et de la tension d'une batterie lors d'une impulsion de courant

4.3.2.1.1.2 L'utilisation des calculs statistiques pour le calcul de résistance

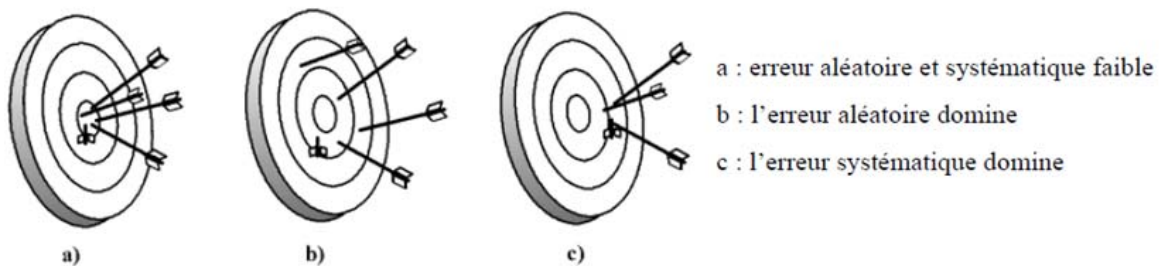


Figure 43: Représentation des différents types d'erreur [107]

Cette méthodologie est liée aux erreurs aléatoires rencontrées lors des mesures, puisque les erreurs de mesures peuvent être réparties en deux catégories : les erreurs aléatoires et les erreurs systématiques [107]. Les erreurs systématiques sont prévisibles, et typiquement constantes ou proportionnelles à la valeur réelle, donc leurs causes peuvent être identifiées et alors éliminées par la suite. Les erreurs systématiques sont souvent induites par une mauvaise calibration des instruments de mesure, par exemple, une erreur du zéro est un exemple d'erreur systématique en instrumentation. Les erreurs aléatoires quant à elles, sont toujours présentes lors des mesures. Elles sont dues aux variations imprévisibles et inhérentes dans les lectures des appareils de mesures ou encore dans l'interprétation des données des instruments que fait l'expérimentateur. Les erreurs aléatoires peuvent apparaître comme l'obtention de valeurs différentes pour une

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

même mesure ostensiblement répétée. La cible représentée sur la Figure 43 illustre la différence entre les erreurs aléatoires et les erreurs systématiques. Comme la détermination de la résistance est basée sur le rapport de la différence des grandeurs (tension, courant), les écarts (des erreurs d'offset et de gain) sont éliminés par la nature de la mesure. L'erreur systématique qui peut rester est l'erreur de gain sur le capteur de courant qui est évitée par une calibration de ce dernier.

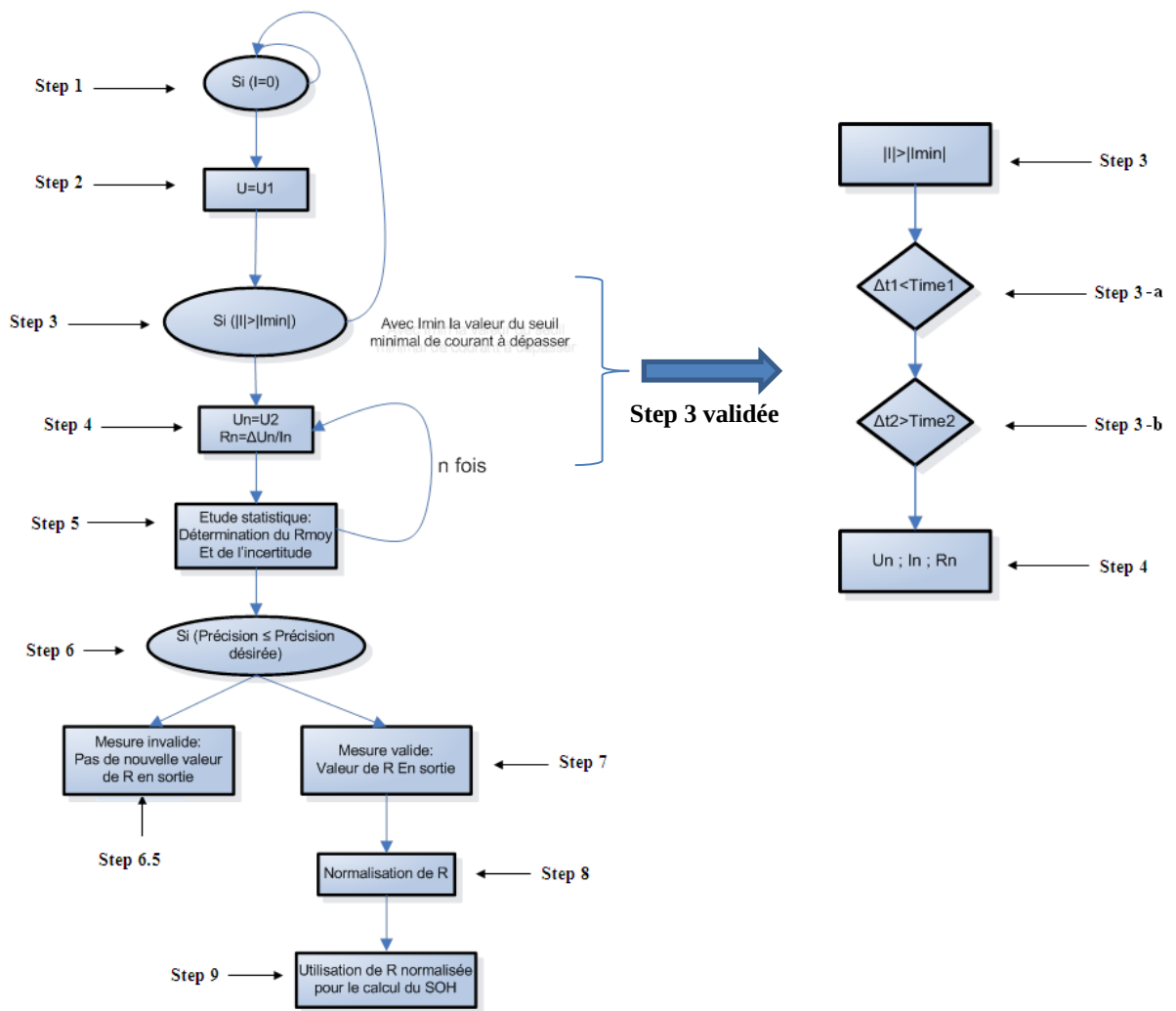


Figure 44: Procédé de détermination de la résistance ohmique par courant d'impulsion et étude statistique

La Figure 44 est un ordinogramme du procédé de détermination de la résistance ohmique basée sur une impulsion de courant et sur une méthode statistique.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Comme la puissance de la batterie mène à la mesure de la résistance ohmique, la forme du courant a un rôle majeur dans cette méthodologie, et l'autodétermination d'une impulsion de courant (qui consiste en un algorithme d'identification d'impulsion en temps réel) sera décrite dans une prochaine section en détails.

A l'étape 1, le courant I débité par la batterie est mesuré. Si le courant est nul ($I=0$), la tension UI aux bornes de la batterie est mesurée (à l'étape 2). La tension UI peut être soit une valeur unique, soit résulter d'une étude statistique des valeurs mesurées (utilisant par exemple une loi normale ou une moyenne de valeurs mesurées pendant un laps de temps). Sinon, la mesure du courant se poursuit jusqu'à ce que le courant débité par la batterie soit nul (boucle de l'étape 1).

A l'étape 1, pour des raisons de simplicité de présentation, le niveau du courant est choisi comme nul, cependant il peut être à une autre valeur de courant prédéfinie, et la mesure de tension se fera alors à ce niveau.

A l'étape 3, une impulsion de courant de décharge est détectée ($I < I_{min} < 0$ -qui correspond à une impulsion de décharge-) : le courant est à un niveau stable plus bas que le premier niveau de courant stable. De même, par simplification, on ne considérera que le mode impulsion de décharge. Cependant on pourrait également considérer une impulsion de charge (lorsque $I > I_{min} > 0$). L'auto-détermination d'une impulsion sera décrite plus en détails en référence à la partie droite de l'ordinogramme de la Figure 44.

Une pluralité de mesures de tension et de courant (U_n, I_n) aux bornes de la batterie est effectuée, à l'étape 4, sur le niveau d'impulsion de courant qui a commencé avec l'étape 3. Ainsi, une pluralité de valeurs de résistance sont calculées basées sur $R_n = \frac{U_1 - U_n}{I_n}$. Chaque mesure de

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

résistance ohmique est réalisée indépendamment des autres. On obtient ainsi un échantillon de valeurs de résistances avec une distribution gaussienne (normale) de cet échantillon.

Une étude statistique est conduite sur l'échantillon des valeurs de résistance calculées, à l'étape 5. Tout d'abord une valeur de résistance est déterminée, comme la moyenne des valeurs de résistance calculées. De manière connue en soi, une telle moyenne peut s'exprimer comme suit :

$$\bar{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i \quad (3.24)$$

A cette moyenne est associé un écart type (σ) caractérisant l'étalement de la distribution de l'échantillon des valeurs de résistance calculées. De manière connue en soi, l'écart type est la racine carrée de la variance qui peut s'exprimer comme suit :

$$s_m^2 = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2 \quad (3.25)$$

A l'étape 6, la précision de la mesure est évaluée. Une incertitude absolue de la valeur de la résistance ohmique (ΔR) est tout d'abord déterminée comme le produit de l'écart type et d'un coefficient de Student ($t_{(vp)}$). L'incertitude absolue est donc déterminée comme suit :

$$\Delta R = s_m \cdot t_{(vp)} \quad (3.26)$$

Le coefficient de Student (basé sur la distribution-t de Student) permet de définir l'intervalle de confiance pour une probabilité donnée en fonction de la taille de l'échantillon. Par exemple, si l'on choisit une probabilité de 6σ , c'est-à-dire que l'on tient compte de 99,7% des valeurs de l'échantillon, le coefficient de Student sera égal à 3,376 pour un échantillon de 20 valeurs. Le

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Tableau 10 [112] montre une table des coefficients de Student pour différentes probabilités et différentes tailles d'échantillon. Les valeurs reportées dans cette table sont connues.

L'incertitude absolue ΔR dépend donc du nombre de mesures de résistance effectuées pendant l'impulsion ainsi que de la probabilité avec laquelle on veut connaître la vraie valeur dans l'intervalle des mesures. Ce qui fait que l'incertitude absolue dépend directement de l'étude statistique sur l'échantillon des valeurs de résistance ohmique calculées.

Il est alors possible de déterminer une incertitude relative : $\Delta R/R$. Si l'incertitude relative est inférieure ou égale à un seuil de précision S prédéterminé ($\Delta R/R \leq S$), alors la valeur de résistance ohmique basée sur une impulsion de courant R_{pulse_DCH} peut être validée à l'étape 7. Le seuil de précision S peut être fixé bien en deçà de l'incertitude déterminée par la méthode classique de calcul d'incertitudes ou la méthode des écarts quadratiques. Par exemple, le seuil de précision peut être choisi inférieur à 10% (par la suite nous utiliserons 5%).

P p $v=n-1$	20% 0,8	50% 0,5	68% 0,32	90% 0,1	95% 0,05	95,50% 0,045	98% 0,02	99% 0,01	99,70% 0,003
1	0,325	1,000	1,819	6,314	12,706	14,124	31,821	63,657	212,205
2	0,289	0,816	1,312	2,920	4,303	4,553	6,965	9,925	18,216
3	0,277	0,765	1,189	2,353	3,182	3,322	4,541	5,841	8,891
4	0,271	0,741	1,134	2,132	2,776	2,880	3,747	4,604	6,435
5	0,267	0,727	1,104	2,015	2,571	2,658	3,365	4,032	5,376
6	0,265	0,718	1,084	1,943	2,447	2,525	3,143	3,707	4,800
7	0,263	0,711	1,070	1,895	2,365	2,436	2,998	3,499	4,442
8	0,262	0,706	1,060	1,860	2,306	2,373	2,896	3,355	4,199
9	0,261	0,703	1,053	1,833	2,262	2,327	2,821	3,250	4,024
10	0,260	0,700	1,046	1,812	2,228	2,290	2,764	3,169	3,892
11	0,260	0,697	1,041	1,796	2,201	2,261	2,718	3,106	3,789
12	0,259	0,695	1,037	1,782	2,179	2,237	2,681	3,055	3,706
13	0,259	0,694	1,034	1,771	2,160	2,218	2,650	3,012	3,639
14	0,258	0,692	1,031	1,761	2,145	2,201	2,624	2,977	3,583
15	0,258	0,691	1,029	1,753	2,131	2,187	2,602	2,947	3,535
16	0,258	0,690	1,026	1,746	2,120	2,175	2,583	2,921	3,494
17	0,257	0,689	1,024	1,740	2,110	2,164	2,567	2,898	3,459
18	0,257	0,688	1,023	1,734	2,101	2,154	2,552	2,878	3,428
19	0,257	0,688	1,021	1,729	2,093	2,146	2,539	2,861	3,401
20	0,257	0,687	1,020	1,725	2,086	2,139	2,528	2,845	3,376
30	0,256	0,683	1,011	1,697	2,042	2,092	2,457	2,750	3,230
40	0,255	0,681	1,007	1,684	2,021	2,070	2,423	2,704	3,160
60	0,254	0,679	1,003	1,671	2,000	2,047	2,390	2,660	3,094
100	0,254	0,677	0,999	1,660	1,984	2,030	2,364	2,626	3,042
150	0,254	0,676	0,998	1,655	1,976	2,022	2,351	2,609	3,017
∞	0,253	0,674	0,994	1,645	1,960	2,005	2,326	2,576	2,968

Tableau 10: Coefficients de Student pour différentes probabilités et différentes tailles d'échantillon [112]

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

La valeur de résistance ohmique basée sur une impulsion de courant peut être fournie dès que l'incertitude relative est inférieure au seuil, même si l'impulsion de courant se prolonge, ce qui permet un calcul rapide de sa valeur. (Elle peut aussi être fournie seulement après détection de la fin de l'impulsion, sous réserve que l'incertitude relative soit bien inférieure au seuil, dans d'autres cas d'application).

Si l'incertitude relative est supérieure au seuil fixé à la fin de l'impulsion de courant ou après que le nombre d'échantillons est dépassé, la mesure de résistance par cette méthode n'est pas validée (étape 6.5).

La valeur de résistance déterminée R_{pulse_DCH} est normalisée $R_{pulse_DCH_norm}$, à l'étape 8 : ceci signifie que la valeur de résistance R_{pulse_DCH} est ramenée à une température donnée, pour un courant donné. Par la suite, la résistance est normalisée à 25°C, à un courant correspondant à un régime de décharge de 150A. Une telle normalisation est effectuée en référence à des tests en laboratoire.

Finalement, à l'étape 9, la valeur de la résistance ohmique normalisée est fournie (ou sauvegardée) au système pour éventuellement être utilisée dans le calcul de la résistance finale, et par la suite du SOH de la batterie.

4.3.2.1.1.3 L'autodétermination d'une impulsion de courant

Nous avons appliqué une méthode générale qui est l'utilisation des calculs statistiques dans un champ ou domaine particulier qui est la détermination d'un paramètre de batterie lithium-ion, en considérant bien sûr les contraintes propres à l'utilisation de la batterie et son comportement hautement non linéaire. Dans cette optique, comme annoncé dans la section précédente, une autodétermination de l'impulsion du courant est possible, permettant d'avoir la mesure de la résistance ohmique en temps réel, c'est-à-dire « en ligne », lorsque la batterie est en

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

fonctionnement dans une application. Pour cette raison, l'impulsion doit présenter certains critères temporels permettant les mesures lors de l'étape 4 précédente, afin de constituer un échantillon utilisable.

La Figure 45 représente des données expérimentales rassemblées de tests électriques réalisés à différentes températures et ratios de courant de décharge, montrant l'évolution des valeurs de la résistance ohmique d'après une « méthodologie classique ». On peut remarquer que le *SOC* n'a pas d'influence importante sur ces valeurs. En comparaison avec la nouvelle méthodologie, pour plus de précision, certaines limites et intervalles des conditions d'utilisation ont été définis.

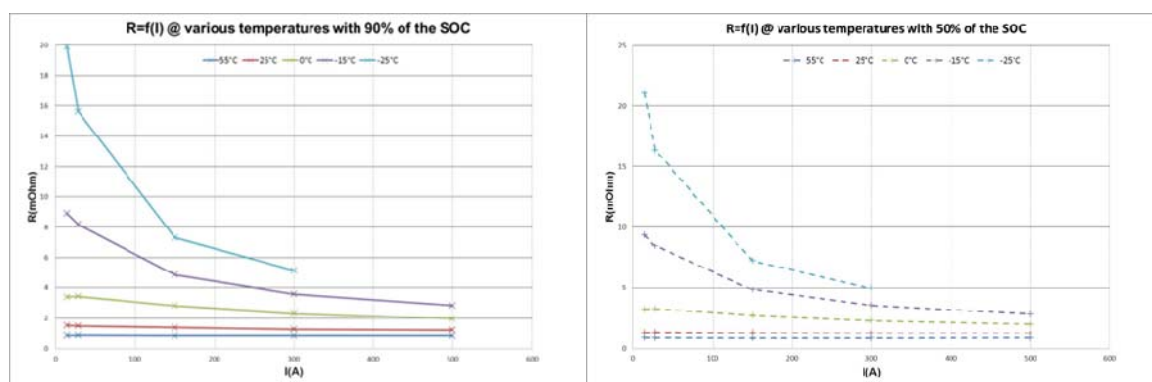


Figure 45: La résistance ohmique en fonction du courant à différentes températures pour un élément lithium-ion Saft, à gauche à 90% de SOC et à droite à 50% de SOC

Comme la résistance ohmique change avec la température, et comme la batterie peut chauffer avec de forts ratios de courant, quelques délais temporels ont été introduits pour éviter la sélection de données corrompues.

La partie droite de la Figure 44 décrit l'ordinogramme des différentes étapes liées à l'autodétermination de l'impulsion de courant, afin qu'elle soit validée pour la mesure de résistance ohmique.

A l'étape 3-a : un premier intervalle de temps (Δt_1) est déterminé entre une valeur de courant nul ($I=0$) et une valeur de courant inférieur au seuil prédéterminé ($I < I_{min}$). Si ce premier

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

intervalle de temps est inférieur à un premier seuil ($\Delta t1 < Time1$), alors la pente de variation est suffisamment importante pour présenter les caractéristiques d'une impulsion et notamment une chute de tension suffisante pour permettre un calcul de résistance ohmique.

A l'étape 3-b : un second intervalle de temps ($\Delta t2$) est déterminé pendant lequel le courant reste inférieur au seuil ($I < Imin$). Si ce second intervalle de temps est supérieur à un deuxième seuil ($\Delta t2 > Time2$), alors la largeur de l'impulsion est suffisante pour permettre la constitution d'un échantillon de taille exploitable, en étant à courant stable, par exemple une variation ΔI de $\pm 20\%$ autour de la valeur du courant. Notamment, si l'impulsion est trop courte, l'échantillon sera de petite taille et le coefficient de Student sera élevé, conduisant à une forte incertitude absolue, et probablement à l'invalidation de la résistance déterminée par cette méthodologie.

Une fois que ces deux critères temporels sont remplis, le courant de la batterie est reconnu comme une impulsion exploitable pour la détermination d'une valeur de résistance par la méthode des calculs statistiques, et cela que la batterie soit en utilisation ou en maintenance.



Figure 46: L'incertitude relative et la mesure de résistance ohmique lors de l'impulsion de courant représenté sur la Figure 42

La Figure 46 illustre l'incertitude relative et la mesure de résistance ohmique réalisée par la méthode des calculs statistiques, lors d'une impulsion de courant telle que celle représentée sur

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

la Figure 42 : la mesure a débuté environ 10 secondes après le début de l'impulsion ; le second seuil ayant alors été atteint. Nous remarquons également que les premières mesures de résistance présentent une forte incertitude, la taille de l'échantillon statistique étant encore faible ; puis l'incertitude descend sous le seuil de 10% autorisant la validation d'une valeur de résistance R_{pulse_DCH} de $1,34m\Omega$. Ainsi, la mesure avec signal bruité réalisée donne bien la même valeur de résistance que la mesure réalisée pour un signal idéal (sans bruit), donnée en équation (3.6), tout en garantissant une incertitude sur la mesure inférieure à 10%.

Dans le chapitre expérimental, nous verrons les résultats de validation de cette méthodologie, et son impact sur la détermination du *SOH*.

4.3.2.1.1.4 Notions sur l'application de la méthodologie statistique à d'autres paramètres de la batterie

Il faut savoir aussi que cette étude statistique peut être appliquée à d'autres paramètres de la batterie tels que le calcul de la capacité ou l'état de charge, puisque ces derniers dépendent aussi des caractéristiques (courant, tension, température) de la batterie. L'ordinogramme de la Figure 47 est un exemple d'application de l'étude statistique au calcul de capacité, en se basant sur la relation suivante :

$$C = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{Idt}{3600}}{\Delta SOC} \quad (3.27)$$

Avec ΔSOC la variation de *SOC* qui peut être déterminée par calcul statistique aussi.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

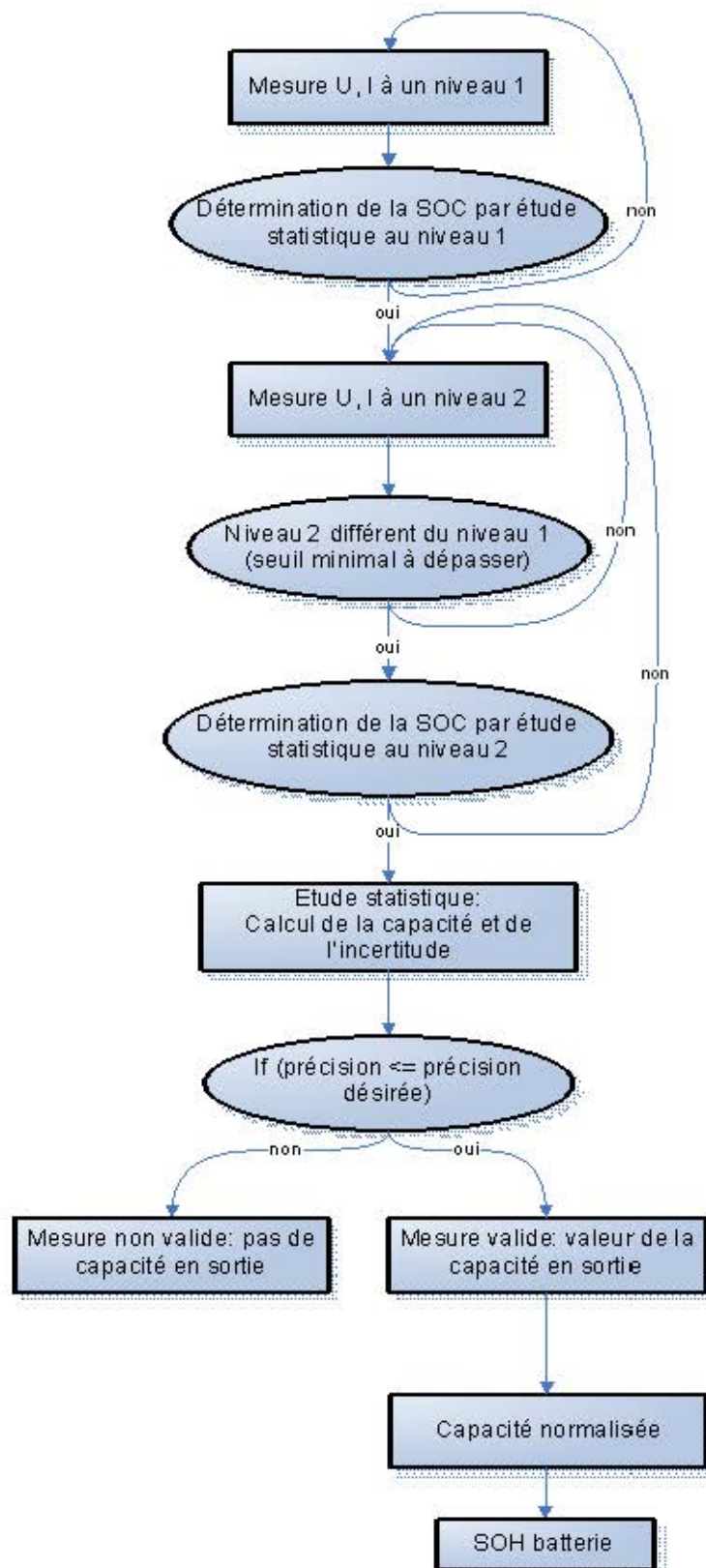


Figure 47: Procédé d'utilisation de l'étude statistique pour la détermination de la capacité

4.3.2.1.1.5 Résumé de la méthodologie statistique

La méthodologie statistique pour le calcul de la résistance ohmique se base sur les calculs généraux de statistique, ce qui permet de fournir une valeur de résistance avec une grande fiabilité sur celle-ci et avec une incertitude absolue améliorée.

Cette méthode peut être appliquée soit en ligne, soit lors de phase de maintenance, vu l'application de l'algorithme d'autodétermination d'une impulsion de courant.

Comme décrit lors des sections précédentes, la détection d'une impulsion de courant peut se faire pour un courant de décharge, de charge ou les deux.

4.3.2.1.2 La résistance ohmique déterminée en continu (R_{dyn})

La résistance ohmique R_{dyn} est définie par une méthodologie qui permet le calcul d'une résistance ohmique en continu, dans le but d'avoir un suivi de sa valeur quelles que soient les conditions d'utilisation de la batterie. Et contrairement à la résistance précédente, elle n'a pas besoin d'une forme de courant particulière.

L'utilisation d'un filtrage en temps réel pour suivre l'évolution de la valeur de la résistance s'avère être nécessaire, afin de considérer l'état actuel mais aussi les états passés. Dans un domaine temporel, le filtre à moyenne mobile -glissante- reste le plus efficace et le plus simple à utiliser comme filtre de lissage, puisque ses effets sont maîtrisés lorsqu'il y a des variations soudaines, en supprimant les fluctuations transitoires de façon à en souligner les tendances à plus long terme, et son implémentation récursive est particulièrement performante vu sa rapidité. Cependant, ses performances dans le domaine fréquentiel sont beaucoup moins intéressantes.

On peut distinguer différents types de moyenne mobile : simple (ou arithmétique), pondérée, ou encore exponentielle. Cela dépend du degré de prise en compte des valeurs précédentes par rapport à la valeur actuelle.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Comme annoncé précédemment, la considération de l'historique des valeurs par la pondération ou la suppression de l'effet des valeurs les plus anciennes, détermine le type de filtre à moyenne mobile à sélectionner. Dans une moyenne mobile simple, la moyenne est calculée sur n valeurs consécutives au lieu d'être calculée sur les n valeurs de tout l'échantillon final. En d'autres termes la moyenne « glisse » avec chaque sous-ensemble de valeurs consécutives dans une suite de données, et s'exprime de la façon suivante :

$$\bar{x}_n = \bar{x}_{n-1} + \frac{x_n - x_{n-N}}{N} \quad (3.28)$$

Avec N le nombre de valeurs considérées pour le calcul de la moyenne et n l'indice de la valeur actuelle, ce qui fait que $n-N$ représente la valeur qui n'est plus incluse dans la moyenne à calculer.

De cette équation récurrente, on peut remarquer que son implémentation ne requiert qu'une somme, une différence et un produit quelle que soit la taille du noyau du filtre, d'où son intérêt pour la réduction de la taille mémoire nécessaire au stockage des valeurs intermédiaires.

La pondération de ces valeurs permet le calcul d'une moyenne pondérée qui utilise des coefficients qui donnent un poids à chaque valeur. Avec généralement, les poids qui décroissent linéairement, en considérant la valeur la plus récente ayant le poids le plus fort et la plus ancienne ayant un poids unitaire. La moyenne mobile pondérée s'exprime comme suit :

$$\bar{x}_n = \frac{Nx_n + (N-1)x_{n-1} + \dots + 2x_{n-N+2} + x_{n-N+1}}{\frac{N(N-1)}{2}} \quad (3.29)$$

Avec N le nombre de valeurs considérées pour le calcul de la moyenne et n l'indice de la valeur actuelle.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

Comme pour la moyenne mobile simple, le calcul successif de moyennes mobiles pondérées pour une même suite exige de conserver toutes les valeurs utilisées par les moyennes précédentes. Aussi, ces deux méthodes ne tiennent plus en compte des valeurs les plus anciennes au fur et à mesure que de nouvelles données viennent s'ajouter, les éliminant complètement de la mémoire.

Pour garder un effet même minime de toutes les valeurs des données, le filtre à moyenne mobile exponentielle utilise une pondération des termes qui décroît exponentiellement. Le poids de chaque valeur participant à la moyenne est d'un facteur plus grand que la valeur qui le précède dans la série, ce qui donne plus d'importance aux valeurs les plus récentes, sans toutefois jamais supprimer complètement l'effet des valeurs les plus anciennes.

Une constante de lissage α contrôle le degré de décroissance des poids applicables à chaque valeur participant à la moyenne, puisque chaque nouveau calcul de la moyenne mobile exponentielle ajoute l'effet de la valeur la plus récente sans en abandonner une plus ancienne. On retrouve dans la littérature deux formulations qui sont à un terme près similaire :

Formule de
Roberts

$$\bar{x}_t = \alpha \cdot x_t + (1 - \alpha) \cdot \bar{x}_{t-1} \quad (3.30)$$

Formule de
Hunters

$$\bar{x}_t = \alpha \cdot x_{t-1} + (1 - \alpha) \cdot \bar{x}_{t-1} \quad (3.31)$$

La constante de lissage a une valeur comprise entre 0 et 1. Plus sa valeur est grande, plus l'impact des valeurs anciennes tend à s'atténuer rapidement tout en les conservant.

L'implémentation de ce filtre pour la détermination de la résistance dynamique R_{dyn} afin d'avoir une valeur continue de la résistance, consiste à calculer la valeur de la résistance en temps réel selon l'expression suivante :

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

$$R_t = \frac{V_{bat,t} - E_0}{I_{bat,t}} \quad (3.32)$$

avec $V_{bat,t}$ et $I_{bat,t}$ la valeur de la tension et du courant, respectivement, à l'instant t , et E_0 la valeur de la tension à vide acquise en connaissance de l'état de charge.

La valeur de l'équation ci-dessus est intégrée à un filtre à moyenne glissante exponentielle adapté pour un fonctionnement sur de larges intervalles de température et de courant de charge/décharge qui dépendent du type d'élément utilisé :

$$R_t = \frac{(\beta \cdot R_{t-1}) + R_t}{\beta + 1} \quad (3.33)$$

avec β la valeur correspondant à la constante de lissage.

Cette valeur après une normalisation à un courant et une température donnés correspond à la valeur de la résistance ohmique dynamique.

Le tableau suivant récapitule les entrées/sorties du bloc de résistance ohmique continue :

Entrées	Sorties	Bloc
<i>Current</i> : courant de la batterie (A) $I > 0$: en charge $I < 0$: en décharge <i>Voltage</i> : tension de la batterie (V) <i>Temperature</i> : température de la batterie (°C) SOC : Etat de charge (%) <i>Rinit</i> : valeur de la résistance initiale	<i>value_res_dyn</i> : valeur normalisée de la résistance continue. <i>flag_Rdyn</i> : indicateur du calcul de la résistance continue. <i>Eo</i> : tension à vide relative au SOC	

Tableau 11: Entrées/Sorties du bloc de résistance ohmique continue

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

La figure suivante montre l'adaptation de la réponse du filtre en fonction de son intervalle temporel et pour différents coefficients β (à 100s, 1000s par rapport à une période de 0,1s), ainsi que la valeur de la résistance sans filtrage pour un profil donné. Le filtrage à 1000s permet d'avoir un résultat sans fluctuation sur la valeur de la résistance qui est obtenue directement après la mesure.

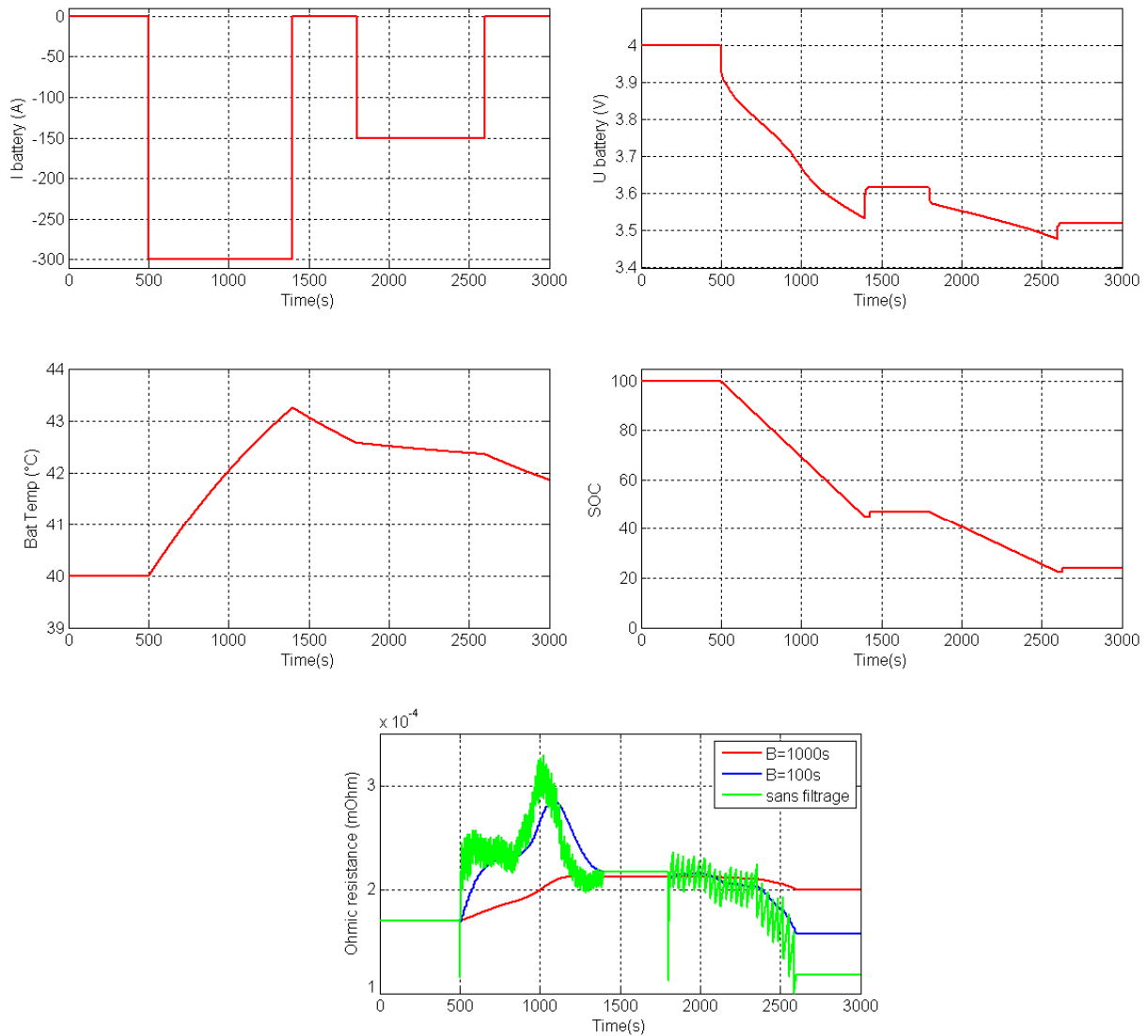


Figure 48: influence du filtrage sur la résistance ohmique mesurée en continu

4.3.2.2 Les blocs en relation avec la capacité

Comme pour la résistance ohmique, nous décrirons lors de cette section les différentes méthodes de calcul de capacités qui ont mené à la détermination d'une capacité finale pour l'évaluation du *SOH*.

4.3.2.2.1 La capacité de décharge complète

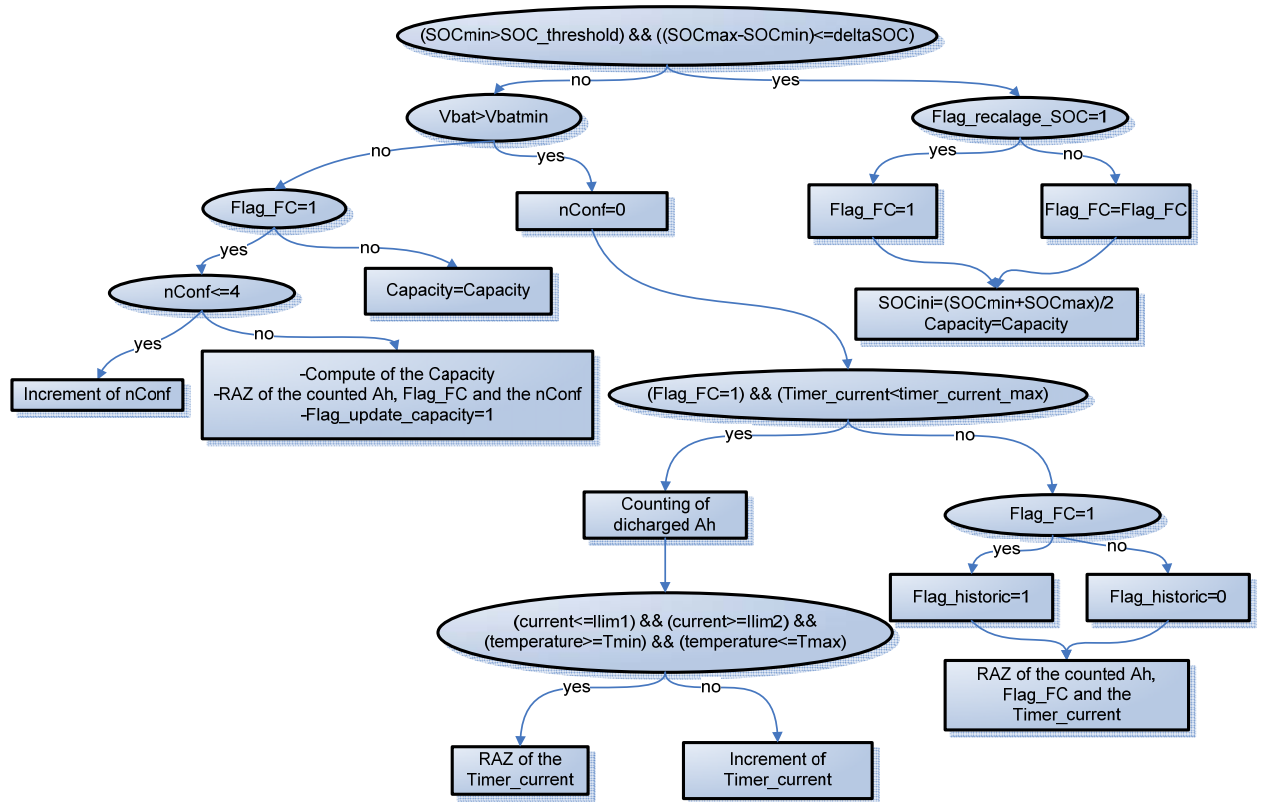


Figure 49: Procédé de détermination de la capacité de décharge complète

Comme son nom l'indique, cette capacité de la batterie n'est déterminée qu'après une décharge complète en courant sur les plages de validité du courant et de la température déterminées.

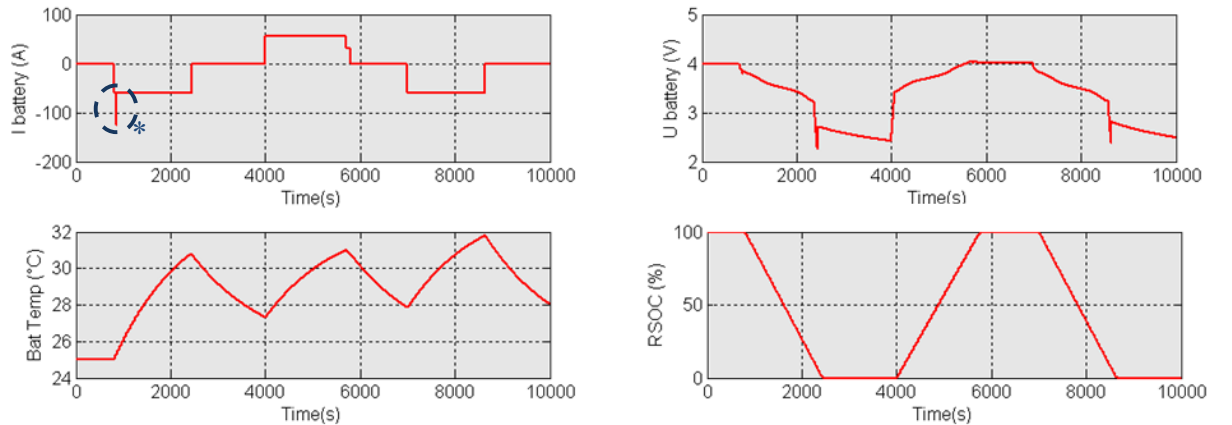
Cette capacité de décharge complète (C_{full_dch}) est la mesure du nombre d'Ah déchargés en coulométrie (Chapitre I §2.8.4.2) entre un état de charge plein et un autre complètement vide de la batterie [113] :

$$C = \int_{t_{initial}}^{t_{final}} I dt \Leftrightarrow C = \frac{timer_Ah \times 100 \times |I|}{delta_DOD \times 3600} \quad (3.34)$$

avec *timer_Ah* le compteur en coulométrie pour un *delta_DOD*, et *delta_DOD* est la différence de profondeur en charge/décharge. Pour une décharge complète *delta_DOD* = 100%.

La prise en compte de la tension et de l'état de charge de la batterie, ainsi que des intervalles de fonctionnement de température et de courant de celle-ci, avec des mesures de confirmation (*nConf*), permettent une valeur sûre de capacité. Par exemple, une des conditions de mesure nécessite que le SOC soit supérieur à 97% (*Flag_FC=1*) afin d'activer l'algorithme de calcul et qu'il faut atteindre la tension limite basse de l'élément (*Vbat_min=2.6V*) pour avoir une fin de décharge.

La Figure 49 décrit l'ordinogramme du procédé de détermination de la capacité obtenue par une décharge complète et un exemple de validation de ce dernier est représenté sur la Figure 51 par rapport au profil de courant donné sur la Figure 50.



*Introduction d'une perturbation de courant

Figure 50: Profil de simulation pour la capacité de décharge complète

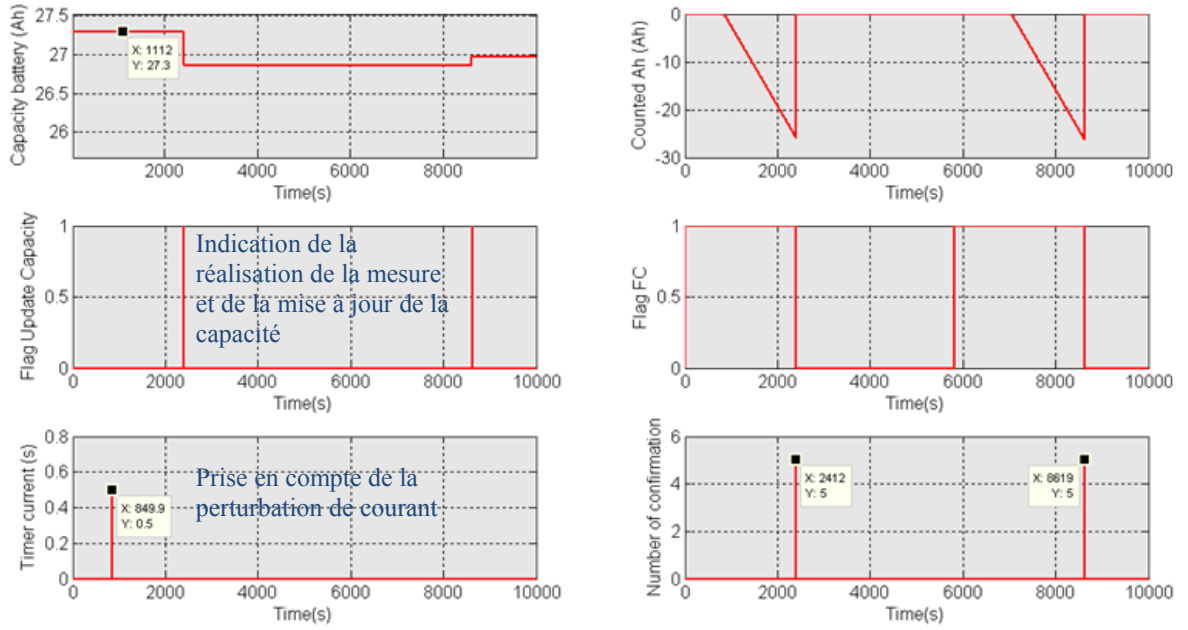


Figure 51: Validation des résultats pour le profil de simulation de la capacité de décharge complète

Cette opération peut être réalisée, soit en ligne c'est-à-dire lorsque la batterie est utilisée pour une application, soit lors de phases de maintenance de la batterie, et fournit une valeur précise de la capacité, dans les intervalles d'utilisation définis.

4.3.2.2.2 La capacité déterminée en continu (C_{dyn})

La capacité continue C_{dyn} quant à elle permet une mesure de capacité en quasi-continu, puisqu'elle peut s'effectuer pendant la charge ou la décharge et sur des différences de profondeur de charge ou de décharge du SOC définies à 30%, en utilisant une méthodologie de coulométrie sur des phases de courant constant, tout en respectant l'intervalle de fonctionnement en température et un délai maximal pour la coulométrie (lié au niveau du courant de charge/décharge le plus faible de l'élément, par exemple pour un élément de puissance Saft VL30P, $t_{counting_coulomb_max} = 30\% * 30 / 8 = 1.125$ h).

4.3.3 Intégration des blocs SOH basés sur un modèle de vieillissement et sur les paramètres de résistance ohmique et capacité mesurés

4.3.3.1 Architecture des blocs d'intégration

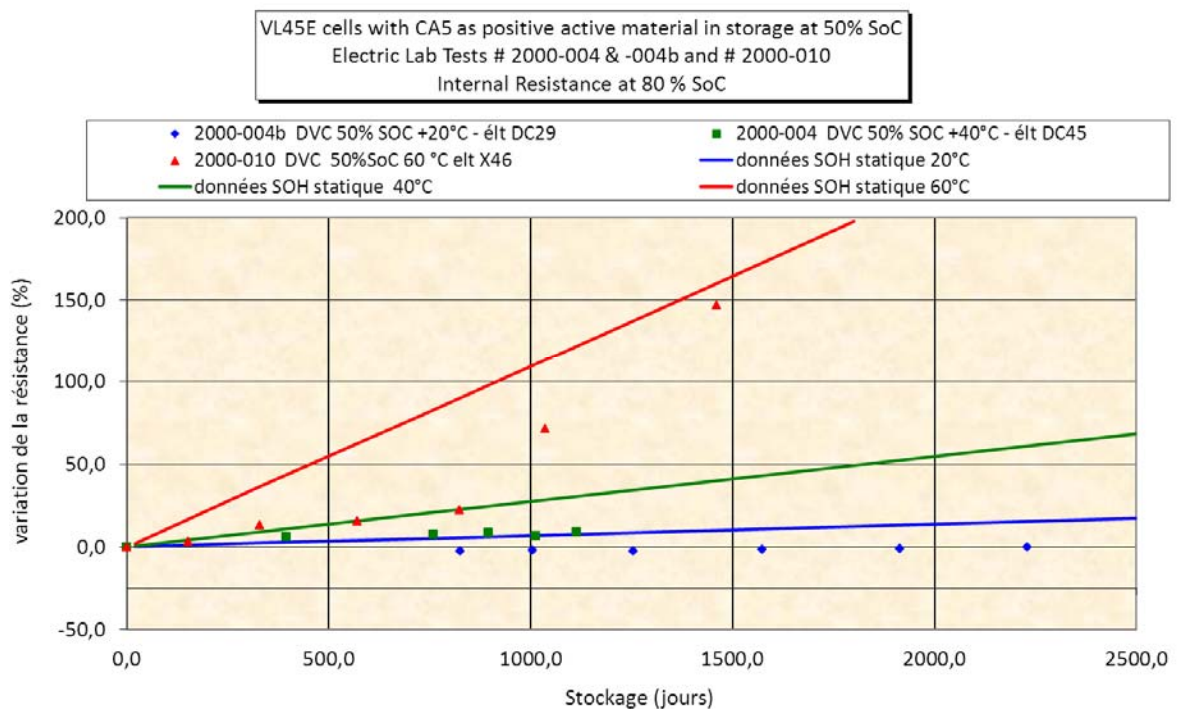


Figure 52: comparaison entre le vieillissement calendaire de lots différents et les résultats des données du SOH statique

Le *SOH* statique seul, comme constaté précédemment, doit être corrigé vu les dérives qu'il peut y avoir que ce soit au niveau de l'utilisation de la batterie ou plus globalement au niveau de la production des éléments de la batterie par le biais de la dispersion caractéristique des composants électrochimiques d'un lot à un autre.

De ce fait une imprécision liée au modèle de vieillissement -même minimisée- reste présente, comme rapporté sur l'essai du test électrique de la Figure 52, qui compare le vieillissement obtenu en calendaire et les prédictions de vieillissement faites à partir des données du modèle de *SOH* statique. A partir de cet exemple, il est clair de constater qu'il faut réajuster les valeurs du *SOH* statique par l'application et l'intégration des résultats obtenus à partir des

blocs de *SOH* qui sont basés sur les paramètres de la batterie, et plus particulièrement sur les techniques qui permettent des mesures précises telles que la résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique, et la capacité déterminée par une décharge complète.

4.3.3.2 Les blocs d'intégration en relation avec la résistance ohmique

4.3.3.2.1 La résistance ohmique statique-impulsion

Comme son nom l'indique cette résistance est déterminée comme une combinaison de la résistance statique obtenue lors du calcul du *SOH* statique et de la résistance ohmique déterminée par impulsion de courant (lors d'une charge ou d'une décharge). Cette combinaison est prédéfinie par une relation qui accepte qu'une correction sur la valeur (recalage) de la résistance statique peut être possible, si et seulement si, une nouvelle valeur de la résistance ohmique déterminée par impulsion est déterminée et validée. En d'autres termes, comme représenté sur la Figure 53, le *SOH* lié à la détermination de la résistance ohmique ne peut augmenter que si une mesure d'impulsion a été validée, autrement, il ne fait que baisser.

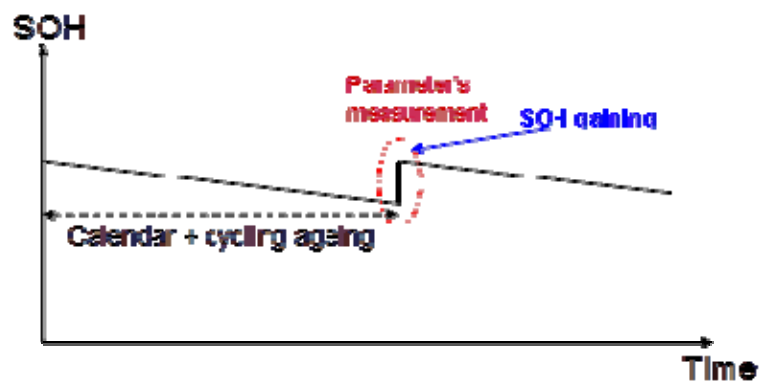


Figure 53: exemple de ré-évaluation du SOH à la hausse

L'ordinogramme sur la Figure 54 suivante décrit la procédure de détermination :

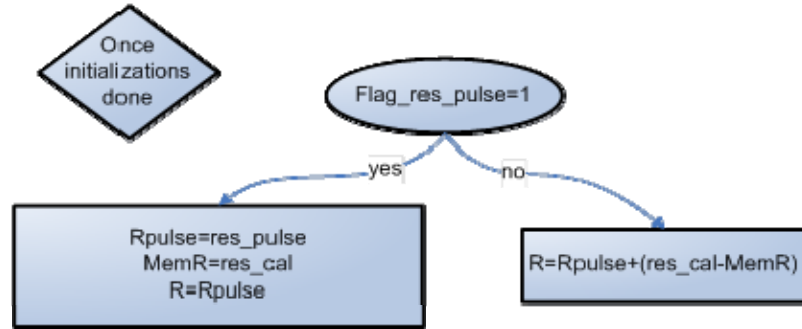


Figure 54: Détermination de la résistance ohmique statique-impulsion

avec *Flag_res_pulse* qui représente un signal indiquant qu'une valeur de résistance ohmique déterminée par impulsion ou *Rpulse* a été calculée ; *MemR* une mémorisation de la résistance ohmique statique ; et *R* la valeur de la résistance ohmique statique-impulsion.

4.3.3.2.2 La résistance ohmique finale

C'est cette valeur de résistance qui permet au final d'évaluer la valeur du *SOH* ou le coefficient de vieillissement lié à la résistance, puisqu'elle est constituée d'une association de la résistance ohmique statique-impulsion et de la résistance dynamique à travers d'un coefficient obtenu à partir d'un système à logique floue, comme on le verra par la suite.

L'équation de calcul de cette résistance finale s'exprime comme suit :

$$R = \frac{R_{calendar-pulse} + (coef_R_{fis} * R_{dyn})}{1 + coef_R_{fis}} \quad (3.35)$$

avec *R_{calendar-pulse}* la valeur de la résistance ohmique statique-impulsion, *R_{dyn}* la valeur de la résistance ohmique continue, et *coef_{R_{fis}}* le coefficient obtenu à partir du système à logique floue.

Aussi, une des règles appliquées au choix de la détermination de cette valeur de résistance consiste dans la possibilité d'avoir une valeur de résistance plus petite que la valeur actuelle,

seulement dans le cas où nous aurions eu une mesure de la résistance ohmique déterminée par impulsion de courant, autrement la valeur de la résistance ohmique ne fait que croître. Ceci vient donc confirmer la tendance d'observation décrite dans la Figure 53, en ajoutant à cela l'influence de la résistance ohmique mesurée en continue.

L'ordinogramme de la figure suivante récapitule les différentes possibilités liées à l'évaluation du *SOH* à partir de la valeur de la résistance ohmique et de sa détermination.

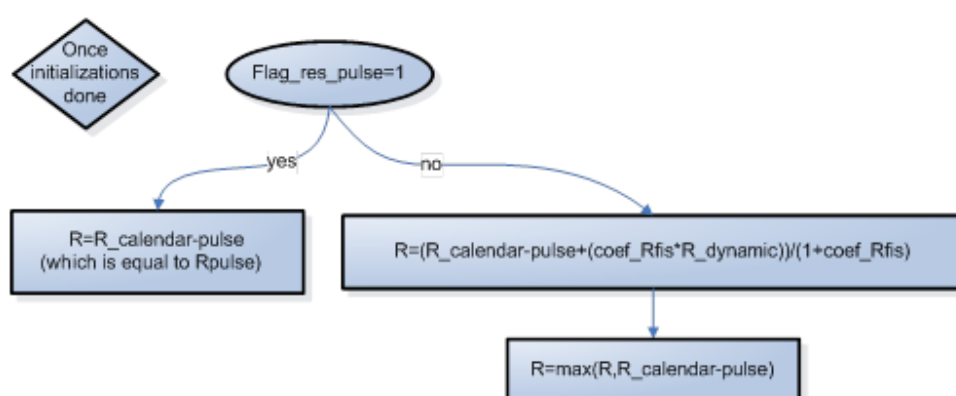


Figure 55: Détermination de la valeur de la résistance ohmique finale

avec R la valeur de la résistance ohmique finale servant à évaluer le *SOH*.

4.3.3.3 Les blocs d'intégration en relation avec la capacité

4.3.3.3.1 La capacité statique-décharge_complète

Comme déjà présenté pour la résistance ohmique statique-impulsion, cette capacité est déterminée comme une combinaison de la capacité statique obtenue lors du calcul du *SOH* statique et de la capacité déterminée par décharge complète. Cette combinaison est à son tour prédéfinie par une relation qui accepte qu'une correction sur la valeur (recalage) de la capacité statique peut être possible, si et seulement si, une nouvelle valeur de la capacité déterminée par décharge complète est déterminée et validée.

L'ordinogramme de la Figure 56 suivante décrit le synoptique utilisé :

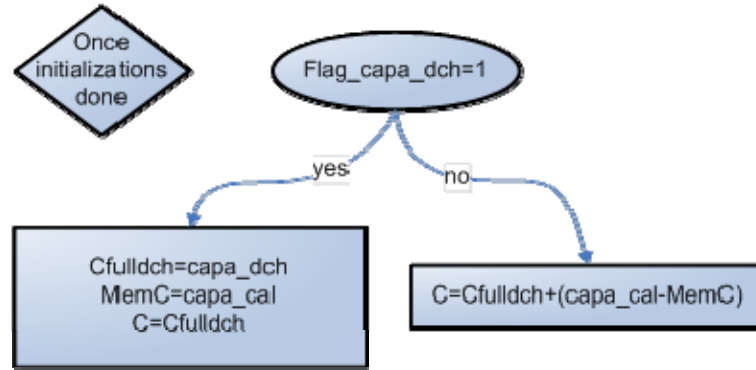


Figure 56: Détermination de la capacité calendrier-décharge_complète

avec $Flag_capa_dch$ qui représente un signal indiquant qu'une valeur de capacité C_{full_dch} a été calculée ; $MemC$ une mémorisation de la capacité statique ; et C la valeur de la capacité statique-décharge_complète.

La Figure 53 peut représenter aussi le SOH lié à la détermination de la capacité où il ne peut augmenter que si une mesure en mode décharge complète a été validée, autrement, il ne fait que baisser.

4.3.3.3.2 La capacité finale de la batterie

La capacité finale est la valeur de capacité qui permet d'évaluer la valeur du SOH ou le coefficient de vieillissement lié à la capacité, puisque, comme pour la résistance ohmique finale, sa valeur dépend de la capacité statique-décharge_complète et de la capacité dynamique, en tenant compte d'un coefficient obtenu à partir d'un second système à logique floue, qu'on décrira dans une section ultérieure.

L'équation de calcul de cette capacité de batterie finale s'exprime comme suit :

$$C = \frac{C_{calendar-full_DCH} + (coef_{C_{fts}} * C_{dyn})}{1 + coef_{C_{fts}}} \quad (3.36)$$

avec $C_{calendar-full_DCH}$ la valeur de la capacité statique-décharge_complète, C_{dyn} la valeur de la capacité dynamique, et $coef_C_{fis}$ le coefficient obtenu à partir du système à logique floue.

Aussi, une des règles appliquées au choix de la détermination de cette valeur de capacité consiste dans la possibilité d'avoir une valeur de capacité plus grande que la valeur actuelle, seulement dans le cas nous aurions eu une mesure de la capacité déterminée par une décharge complète, autrement la valeur de la capacité ne fait que baisser.

L'ordinogramme de la figure suivante récapitule les différentes possibilités liées à l'évaluation du SOH à partir de la détermination de la valeur de la capacité.

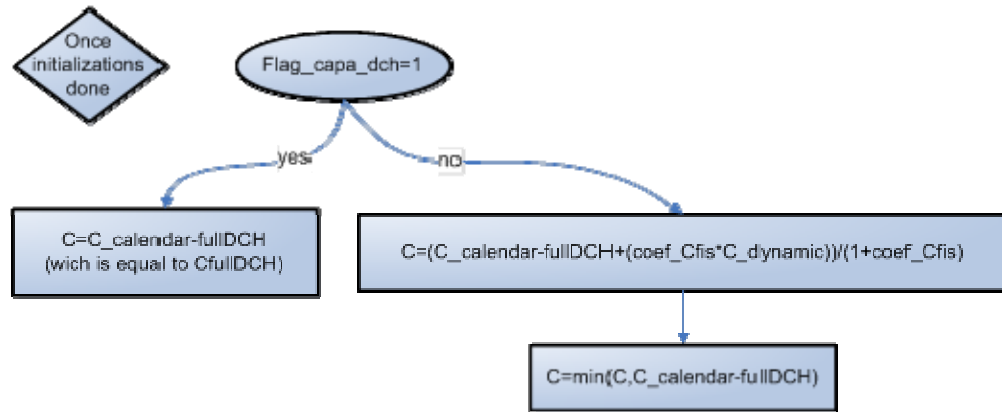


Figure 57: Détermination de la valeur de la capacité finale

avec C la valeur de la capacité finale servant à évaluer le SOH .

4.3.4 Les blocs de systèmes à logique floue

La logique floue est une technique d'intelligence artificielle qui a été choisie pour le calcul des coefficients permettant de lier les valeurs de la capacité et de la résistance ohmique mesurées par des méthodes précises, avec les valeurs de ces paramètres mesurées en continu. Après une présentation de la logique floue et de son fonctionnement, nous dévoilerons plus en détail son application spécifique à nos algorithmes et méthodologies de détermination du SOH de la batterie.

Aussi, cette technique a été choisie non seulement en raison de son côté intuitif et robuste pour les systèmes non-linéaires, mais également pour sa simplicité d'implémentation en électronique embarquée, puisque les méthodes floues ne nécessitent qu'un noyau d'inférence capable de traiter les équations logiques, en utilisant des calculs algébriques élémentaires (interpolation, produit) pour le classement des entrées et la création des sorties [114]. Elle laisse donc espérer une mise en œuvre peu gourmande en temps de calcul machine.

4.3.4.1 Présentation de la logique floue

La logique floue est une méthodologie de résolution de problèmes qui fournit une conclusion définie, basée sur des informations en entrée d'un système qui peuvent être vagues, ambiguës, imprécises, bruitées, ou encore manquantes [115]. C'est une branche des techniques employées en intelligence artificielle des machines qui incluent les logiques multivaluées (ou polyvalentes) et qui aident les calculateurs, dont la logique est binaire, à leur permettre de raisonner dans un monde où les choses sont partiellement vraies, de la même façon que peuvent raisonner les cerveaux humains.

Le terme « logique floue » est apparu comme une conséquence du développement de la théorie des ensembles flous, qui a été proposée en 1965, par Lotfi Zadeh, un professeur à l'Université de Californie à Berkeley [116]. Celui-ci établit que le degré de vérité d'une variable d'entrée (ici la valeur d'une fonction d'appartenance) peut varier entre 0 et 1 et n'est pas contraint spécifiquement à ces deux valeurs de vérité {vrai(1), faux(0)} comme dans la logique binaire [117]. Elle est en conséquence l'extension naturelle de la théorie des ensembles binaires.

La logique floue repose aussi sur l'utilisation de qualificatifs linguistiques pour décrire les variables d'entrée, puisque la description du système et des interactions des variables peut donc se faire de manière verbale à l'aide d'opérateurs logiques et de qualificatifs. Ce qui permet, à

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

partir d'une description simplifiée de créer un modèle de comportement constitué d'équations du type :

*« Si la température est élevée **et** que le courant de charge est trop fort
alors le coefficient appliqué à la capacité est très mauvais »*

Enfin la logique floue permet de bien prendre en compte le travail à apporter par l'expert, et qui consiste par exemple à bien définir les caractéristiques et la classification des entrées/sorties en utilisant des fonctions d'appartenance (comme nous les définirons par la suite) représentatives des points de fonctionnement qu'il désire décrire et la transcription sous forme de règles de sa connaissance.

De ce fait la logique floue est beaucoup utilisée pour des applications où l'on dispose d'une expertise humaine pour résoudre un problème. Elle est ainsi utilisée soit dans le cadre des systèmes de contrôle : dans des domaines aussi variés que l'automatisme (freins ABS), la robotique (reconnaissance de formes), ou encore la gestion de la circulation routière (feux rouges), soit dans une moindre mesure pour faire de la classification telle que dans les assurances [118] (sélection et prévention des risques). Enfin, c'est au Japon que l'utilisation de la logique floue a connu son apogée, en l'introduisant dès 1987 dans le métro de Sendai et dans le train rapide entre Osaka et Tokyo. Et à ce jour, plus de 80% des produits portant l'étiquette « produit flou » destinés pour le marché grand public (tels que les appareils électroménagers ou les systèmes audiovisuels intelligents) sont de conception japonaise.

Le principe de fonctionnement d'un système à logique floue (*FLS* pour « *Fuzzy Logic System* ») peut se résumer dans une structure aussi simple que celle illustrée dans la Figure 58, celle-ci est composée de trois étapes principales détaillées par la suite [119]. Le travail de transformation d'une variable continue (grandeur physique) en sa probabilité d'appartenance à

une classe est réalisé par l'opération de fuzzification. Les règles du système définissent les relations logiques entre les ensembles des variables d'entrées et les ensembles des variables de sortie à l'aide d'opérateurs et des étiquettes linguistiques. La transformation des sorties en valeurs numériques est obtenue par une fonction de défuzzification.

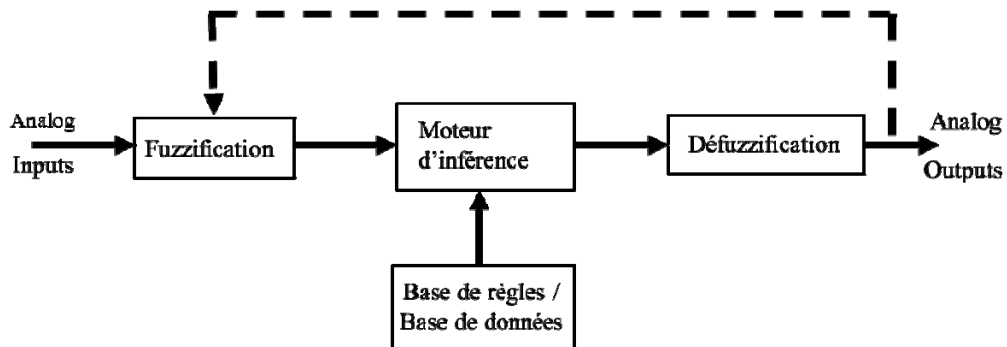


Figure 58: Les composantes d'un système à logique floue

4.3.4.1.1 Les variables linguistiques floues

Les variables linguistiques sont le « vocabulaire » du système à logique floue, ou comme défini, l'unité de représentation de la connaissance fondamentale dans le raisonnement approximatif [120], puisque Zadeh déclara : « Par une variable linguistique, nous exprimons une variable pour laquelle les mots ou les expressions dans un langage naturel ou artificiel sont des valeurs ». En général, les variables linguistiques sont non-numériques et souvent utilisées pour faciliter l'expression des règles et des faits.

4.3.4.1.2 Les fonctions d'appartenance

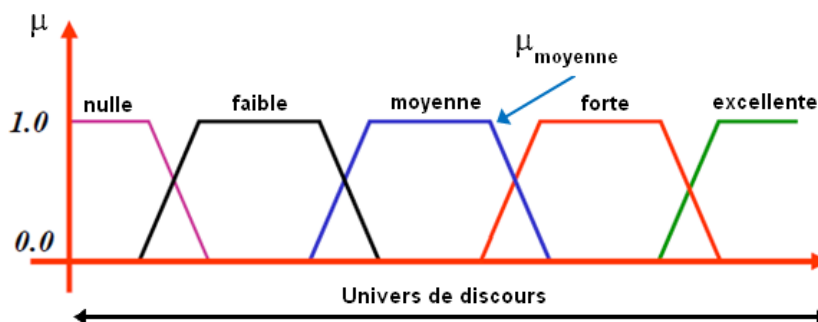


Figure 59: Exemple d'un univers de discours

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

La fonction d'appartenance est une généralisation de la fonction caractéristique dans la théorie des ensembles classiques définie par :

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{quand } x \in A \\ 0 & \text{quand } x \notin A \end{cases} \quad (3.37)$$

Dans le concept d'ensemble flou, la fonction d'appartenance μ_A précédente devient :

$$\mu_A(x) \in [0,1] \quad (3.38)$$

Ainsi, dans un système à logique floue, les fonctions d'appartenance (μ) permettent de représenter le degré de vérité d'une variable d'entrée qui peut appartenir totalement (si la valeur est 1), partiellement (si la valeur est entre 0 et 1), ou pas du tout (si la valeur est 0) à l'ensemble flou. C'est une fonction qui définit alors le degré d'appartenance de chaque variable d'entrée. Et l'ensemble des fonctions d'appartenance pour une variable d'entrée est appelée l'univers de discours. Chacun des univers de discours peut comporter autant de fonctions d'appartenance que souhaité (qui sont liées à des valeurs linguistiques). La valeur maximum du degré d'appartenance est fixée à 1. L'ensemble des fonctions doit également respecter $\sum \mu(x)=1$ en tout point de l'univers de discours. La Figure 59 représente un univers de discours pour une variable d'entrée donnée.

Les fonctions d'appartenance les plus usitées sont de forme : triangulaires, trapézoïdales, gaussienne ou encore sous la forme de cloche (voir Figure 60). L'utilisation de singleton est plus particulièrement adaptée au classement des sorties. Le recours à toutes ces formes peut s'expliquer par la simplicité des calculs qui leur sont liés, leurs manipulations pour déterminer les coefficients des courbes, et pour les ressources en mémoire limitées.

Nous retiendrons les formes triangulaires et trapézoïdales pour leur simplicité de codage et de manipulation. Le nombre des fonctions d'appartenance sera quant à lui limité pour décrire le domaine d'une variable.

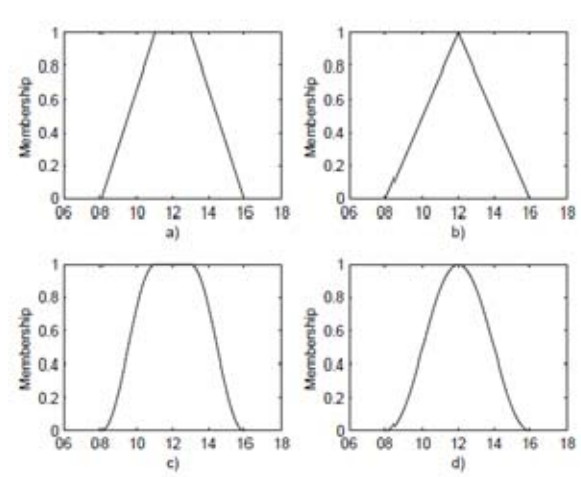


Figure 60: Quelques exemples de formes de fonction d'appartenance : (a) trapézoïdale, (b) triangulaire, (c) sous la forme de cloche, (d) gaussienne

4.3.4.1.3 Etape une : La fuzzification

La fuzzification des entrées est une transformation de l'entrée observée vers les ensembles flous définis dans l'univers de discours correspondant. En d'autres termes, il s'agit du processus de conversion des variables d'entrée, qui sont des grandeurs physiques, en variables floues, en utilisant bien sûr des qualificatifs linguistiques, par le moyen des fonctions d'appartenance, pour être utilisées, par la suite, par un mécanisme de raisonnement.

4.3.4.1.4 Etape deux : L'inférence ou base de règles

La base de données implique le choix de fonctions d'appartenance pour les variables d'entrée et de sortie utilisés dans la formulation des règles floues, et également si nécessaire le choix des facteurs d'échelle.

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

La base de règles décrit la relation entre les variables d'entrée et de sortie. Ces règles sont toutes exécutées en parallèle, et elles sont écrites sous le format linguistique « **si** (*prémisse i*), **alors** (*conséquence j*) ».

Les paramètres de conception de la base de règles comprennent :

- Le contrôle des variables de sortie.
- Le choix du contenu des prémisses et des conséquences.
- Le choix des termes de règle utilisés.

Pour l'affectation des conséquences deux types de règles sont communément utilisées dans le système d'inférence : la méthode Mamdani et la méthode Sugeno.

La méthode d'inférence Mamdani est la plus utilisée en termes d'inférence floue. Elle a été proposée en 1975 par Ebrahim Mamdani, en se basant sur les travaux de Zadeh sur les algorithmes flous pour les systèmes complexes et le choix de décisions. Elle fut utilisée dans le premier système de contrôle intégrant la théorie des ensembles flous. Sa définition est basée sur l'opération d'intersection et l'utilisation des termes linguistiques que ce soit pour les prémisses ou pour les conséquences.

La méthode d'inférence Sugeno (ou Takagi-Sugeno-Kang) introduite en 1985 est similaire sur plusieurs aspects à la méthode Mamdani. La principale différence entre les deux méthodes réside dans le fait d'utiliser pour la méthode Sugeno des fonctions mathématiques incluant les variables d'entrée pour les variables de sortie, ce qui fait que les fonctions d'appartenance des sorties peuvent être linéaire ou constante. Il n'y a alors de différence qu'au niveau des conséquences où on n'a plus d'ensemble flou. Et le format que peut avoir une règle floue de type Sugeno peut s'écrire comme suit : « **si** *x est A* **et** *y est B* **alors** *z est $f(x,y)$* », où *x*, *y* et *z* sont des

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

variables linguistiques, A et B sont des ensembles flous des univers de discours X et Y , respectivement, et $f(x,y)$ est une fonction mathématique (par exemple $f(x,y)=\alpha x+\beta y+k$).

Une utilisation typique de la méthode Sugeno consiste à considérer le modèle Sugeno le plus simple qui est le modèle flou d'ordre zéro, où les sorties sont des singletons, c'est-à-dire que la variable de sortie z est une constante ($\alpha=\beta=0$).

Par rapport au choix du type de règles dans le système d'inférence, la méthode Mamdani est très intuitive et convient au mode de raisonnement humain d'où sa large utilisation. Tandis que la méthode Sugeno est bien adaptée aux analyses mathématiques et aux techniques adaptatives et d'optimisation, d'où son intérêt dans les problèmes de contrôle particulièrement pour les systèmes dynamiques non-linéaires.

Une fois la méthode choisie, l'évaluation des règles se fait à partir de l'utilisation d'opérateurs flous, les plus utilisés sont le ET et le OU qui sont obtenus avec la méthode du minimum et du maximum.

$$\begin{array}{ll} \text{Opérateur ET} & \mu_{A \times B} = \min(\mu_A, \mu_B) = \mu_A \wedge \mu_B \\ \text{(Intersection)} & \end{array} \quad (3.39)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Opérateur OU} & \mu_{A+B} = \max(\mu_A, \mu_B) = \mu_A \vee \mu_B \\ \text{(Union)} & \end{array} \quad (3.40)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Opérateur NON} & \mu_{\bar{A}} = \text{non}(\mu_A) = 1 - \mu_A \\ \text{(Complément)} & \end{array} \quad (3.41)$$

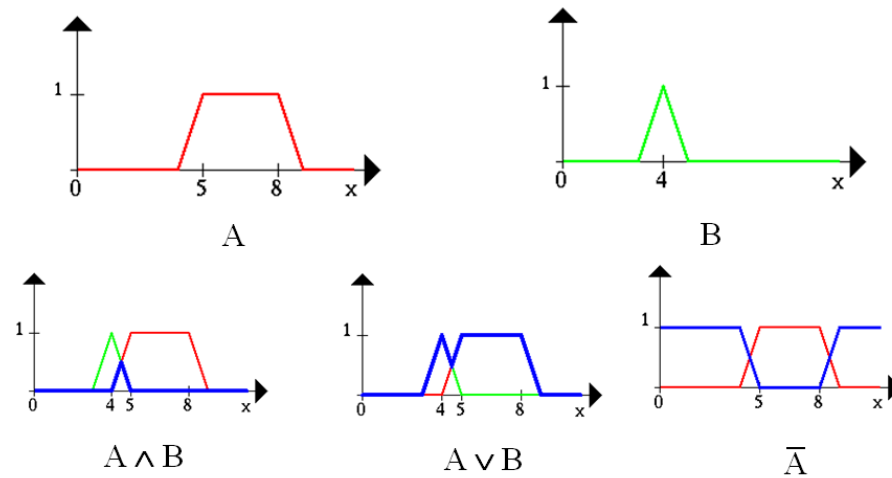


Figure 61: exemple d'utilisation des opérateurs flous

4.3.4.1.5 Etape trois : La défuzzification

La défuzzification est la dernière étape dans un système d'inférence floue, elle permet de convertir les valeurs floues des sorties que seul le système flou peut exploiter, en valeurs de sorties analogiques (de vraies valeurs physiques). Cette étape se réalise toujours avec les fonctions d'appartenance de sortie (qui peuvent être des singletons), et avec l'utilisation d'une des nombreuses méthodes citées ci-dessous qui permettent de déterminer la valeur nette de sortie :

- La méthode de défuzzification centre de gravité,
- La défuzzification centre de sommes,
- La défuzzification centre de la plus large surface,
- La défuzzification liée aux maximums (centre, premier,...),...

La méthode du centre de gravité (aussi connue comme méthode du centre de surface dans la littérature) est la plus répandue des méthodes et la plus utilisée pour la défuzzification. Elle détermine -comme son nom l'indique- le centre de gravité de la surface résultante puisqu'elle prend en compte l'influence de l'ensemble des valeurs proposées par la solution floue [121].

Mathématiquement le centre de gravité (CdG) peut s'exprimer comme suit :

$$CdG = \frac{\int \mu_A(u_i) \cdot u_i du_i}{\int \mu_A(u_i) du_i} \quad (3.42)$$

L'utilisation de cette méthode implique le calcul d'une intégrale qui peut avoir une forme irrégulière. Une simplification de cette méthode consiste à ne retenir que les valeurs u_i associées aux maxima des fonctions d'appartenance μ_i , de façon à avoir :

$$CdG = \frac{\sum u_i \cdot \mu_A(u_i)}{\sum \mu_A(u_i)} \quad (3.43)$$

Une autre méthode qui est moins répandue que la première mais tout aussi connue est la méthode des maxima où c'est la fonction d'appartenance en sortie qui présente la plus forte valeur qui est considérée. Une variante de cette méthode consiste à prendre en compte la moyenne de ces maxima.

4.3.4.2 Application de la logique floue au calcul des coefficients des paramètres

Après avoir vu en détail les différentes composantes d'un système à logique floue, nous appliquons le concept pour la détermination des coefficients de résistance ohmique et de capacité. Nous utiliserons pour cela la boîte à outils « *Fuzzy Logic Toolbox* » développée par Mathworks® et qui s'intègre à Matlab/Simulink®, pour réaliser les différentes étapes de conception du système de détermination des coefficients (voir Figure 62 [122]).

Il faut noter qu'une fois tout le système défini, et pour des raisons d'embarquabilité du code il a fallu réécrire toutes les fonctions d'appartenance et les règles de façon à se passer de l'utilisation de la boîte à outils floue.

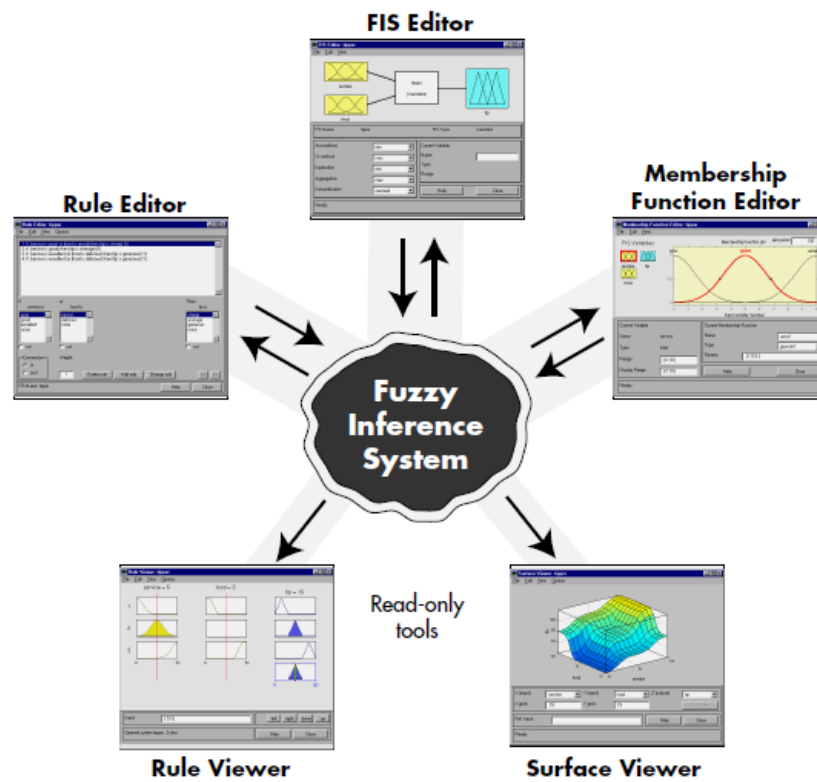


Figure 62: Les différentes composantes de la « fuzzy logic toolbox » de Mathworks® [122]

4.3.4.2.1 Définition des fonctions d'appartenance

En entrée :

Que ce soit pour le FLS du coefficient de résistance ohmique ou de capacité, les variables d'entrées et donc les fonctions d'appartenance en entrée seront les mêmes, et dépendront du courant absolu de la batterie et de sa température.

Le courant absolu : il représente le courant de charge ou de décharge de la batterie, son intervalle d'utilisation est compris entre 0 et 700A. Nous l'avons donc réparti en quatre fonctions d'appartenance d'une forme trapézoïdale.

La température : l'intervalle d'utilisation de la batterie s'étale de 0°C à 70°C. Nous avons utilisé cinq fonctions d'appartenance d'une forme trapézoïdale.

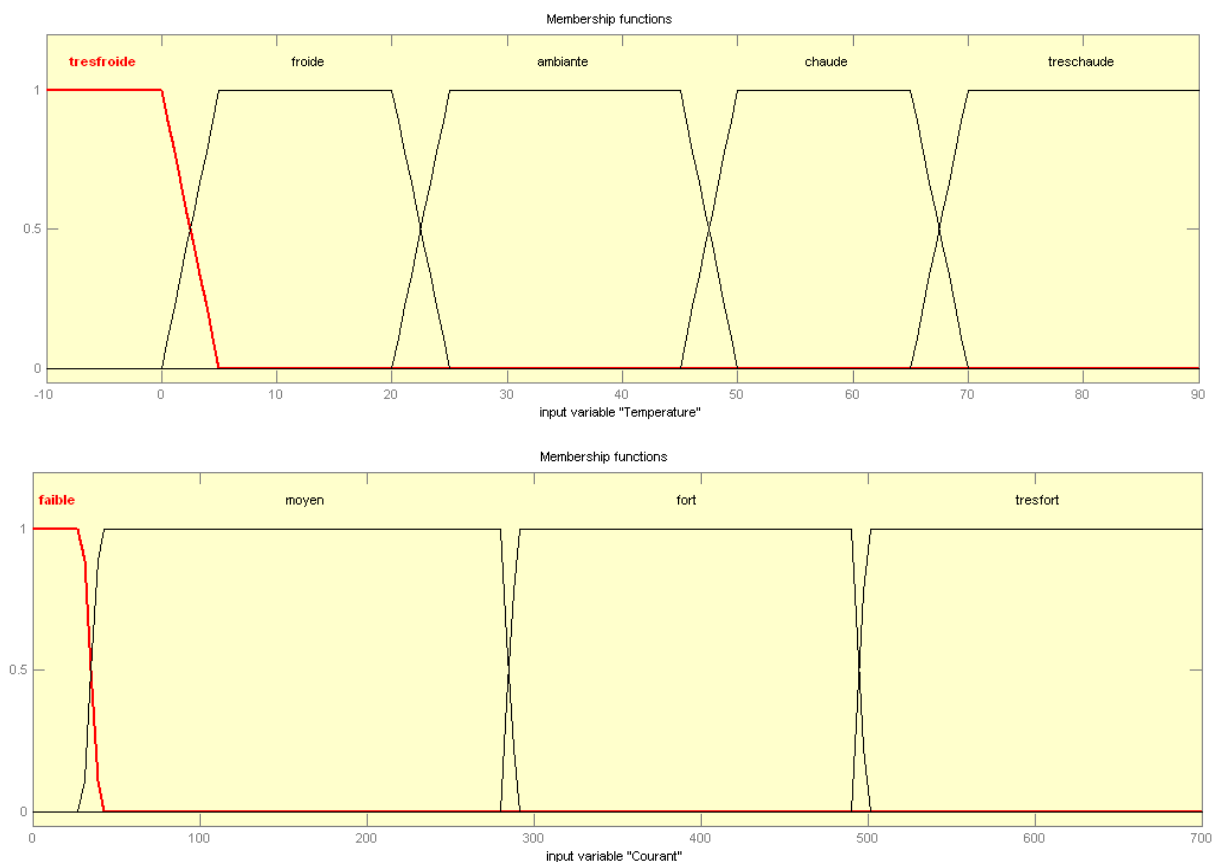


Figure 63: Les fonctions d'appartenance en entrée des modèles

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

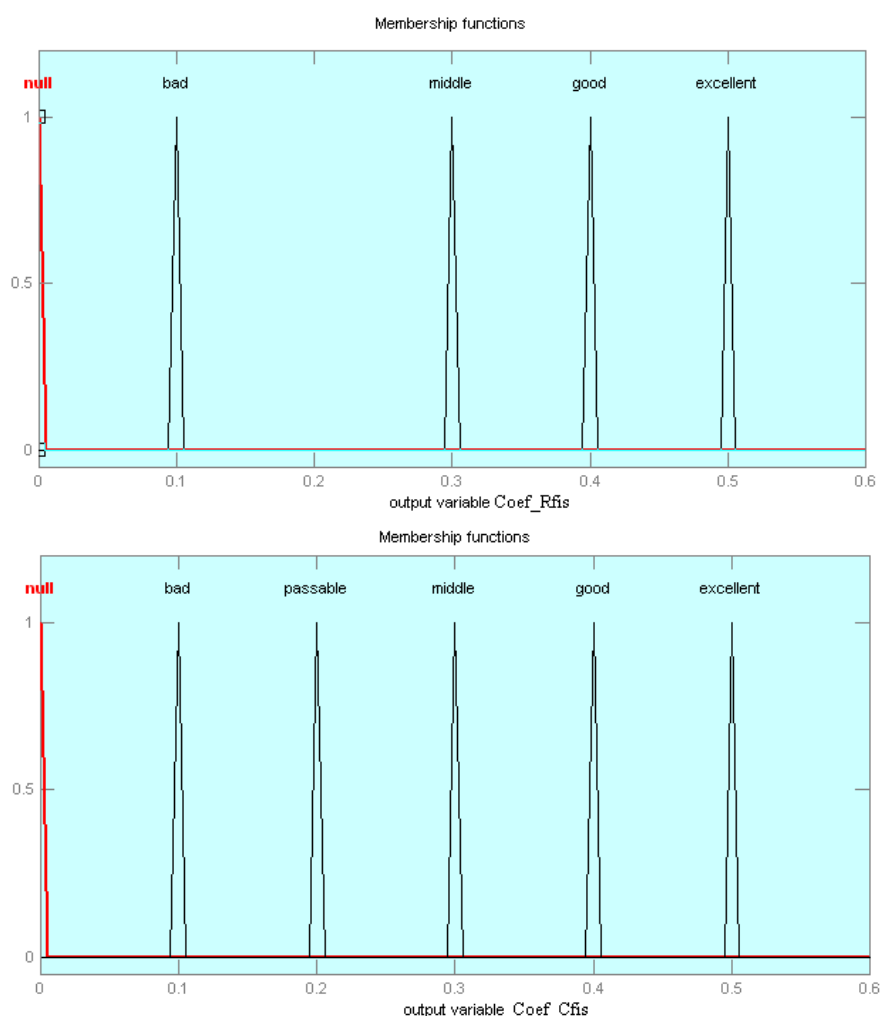


Figure 64: Les fonctions d'appartenance en sortie du modèle pour le coefficient de résistance ohmique (haut) et du modèle pour le coefficient de capacité (bas)

En sortie :

Pour le FLS du coefficient de résistance ohmique : 5 singletons ont été définis comme valeurs de sortie. Il variera entre 0 et 0.5, ce qui signifie que la résistance continue dynamique sera considérée à 50% au maximum par rapport à la résistance ohmique calendaire-impulsion lors du calcul de la résistance finale.

Pour le FLS du coefficient de capacité : 6 singletons ont été définis comme valeurs de sortie. Celui-ci variera aussi entre 0 et 0.5, de façon à ce que la capacité dynamique soit considérée à

50% au maximum par rapport à la capacité calendaire-décharge_complète lors du calcul de la capacité finale.

La Figure 63 et la Figure 64 récapitulent respectivement les différentes fonctions d'appartenance d'entrée et de sortie, avec les variables linguistiques floues utilisées.

4.3.4.2.2 Définition des règles

Après différents essais et simulations, mais aussi selon l'analyse des experts, une description comportant 11 règles a été définie pour le FLS du coefficient de résistance ohmique et une autre de 14 règles pour le FLS du coefficient de résistance, comme décrit ci-dessous :

Règles du FLS du coefficient de résistance ohmique (11 règles) :

- (1) If (Courant is faible) or (Temperature is très_froide) then (Coef_Rfis is null)
- (2) If (Courant is moyen) and (Temperature is froide) then (Coef_Rfis is middle)
- (3) If (Courant is fort) and (Temperature is froide) then (Coef_Rfis is middle)
- (4) If (Courant is très_fort) and (Temperature is froide) then (Coef_Rfis is bad)
- (5) If (Courant is moyen) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Rfis is excellent)
- (6) If (Courant is fort) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Rfis is excellent)
- (7) If (Courant is très_fort) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Rfis is middle)
- (8) If (Courant is moyen) and (Temperature is chaude) then (Coef_Rfis is good)
- (9) If (Courant is fort) and (Temperature is chaude) then (Coef_Rfis is excellent)
- (10) If (Courant is très_fort) and (Temperature is chaude) then (Coef_Rfis is excellent)
- (11) If (Temperature is très_chaude) then (Coef_Rfis is null)

On peut en déduire la représentation en surface du coefficient comme décrit sur la Figure 65 obtenue depuis le « surface viewer » de la boîte à outils floue.

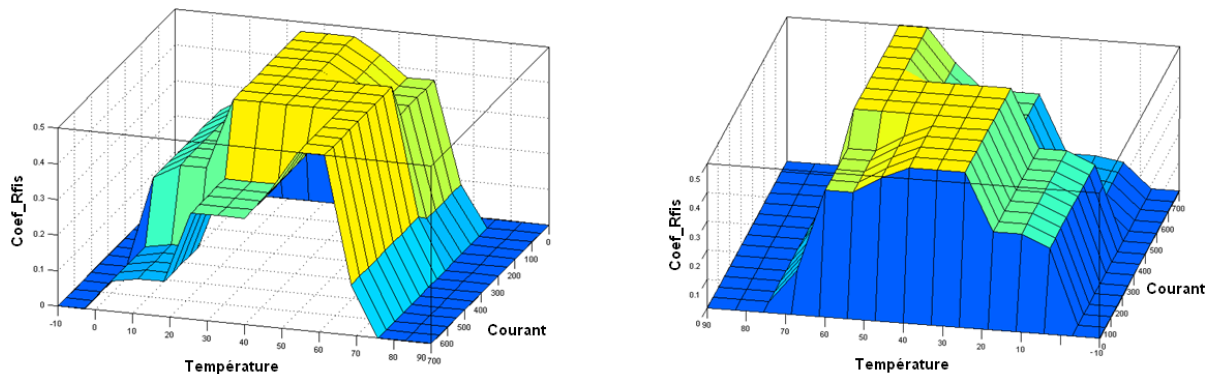


Figure 65: Double vue de la surface du coefficient de résistance ohmique

Règles du FLS du coefficient de capacité (14 règles) :

- (1) If (Temperature is très_froide) then (Coef_Cfis is null)
- (2) If (Temperature is très_chaude) then (Coef_Cfis is null)
- (3) If (Courant is faible) and (Temperature is froide) then (Coef_Cfis is bad)
- (4) If (Courant is moyen) and (Temperature is froide) then (Coef_Cfis is bad)
- (5) If (Courant is fort) and (Temperature is froide) then (Coef_Cfis is passable)
- (6) If (Courant is très_fort) and (Temperature is froide) then (Coef_Cfis is bad)
- (7) If (Courant is faible) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Cfis is good)
- (8) If (Courant is moyen) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Cfis is excellent)
- (9) If (Courant is fort) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Cfis is excellent)
- (10) If (Courant is très_fort) and (Temperature is ambiante) then (Coef_Cfis is middle)
- (11) If (Courant is faible) and (Temperature is chaude) then (Coef_Cfis is middle)
- (12) If (Courant is moyen) and (Temperature is chaude) then (Coef_Cfis is good)
- (13) If (Courant is fort) and (Temperature is chaude) then (Coef_Rfis is good)
- (14) If (Courant is très_fort) and (Temperature is chaude) then (Coef_Rfis is passable)

De même, la représentation en surface du coefficient est illustrée sur la Figure 66.

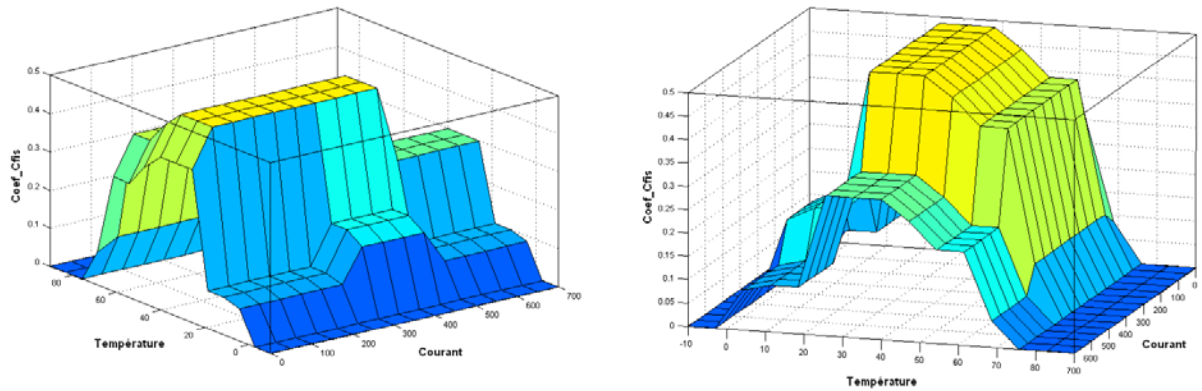


Figure 66: Double vue de la surface du coefficient lié à la capacité

4.3.4.2.3 L'inférence et autres caractéristiques des systèmes à logique floue développés

Comme remarqué dans les règles, la méthode Mamdani a été utilisée pour l'affectation des conséquences. D'un autre côté, la méthode du maximum, pour sa simplicité de mise en œuvre, est la technique retenue pour l'accumulation des résultats (ou agrégation) qui est le processus d'unification des résultats de toutes les règles, ce qui permet d'avoir un ensemble flou pour chaque variable de sortie. D'autres méthodes existent telles que la méthode de la somme, qui fait l'addition des résultats de toutes les règles, ou la méthode du « ou probabiliste », mais elles sont moins intuitives ou peuvent poser des problèmes de saturation des sommes si le nombre de règles est très important.

Enfin, la défuzzification retenue est la méthode du centre de gravité qui est appliquée sur l'ensemble flou obtenu à la suite de l'accumulation des résultats, et c'est ce qui permet d'avoir à la sortie une valeur du coefficient de résistance ohmique et une valeur du coefficient de capacité.

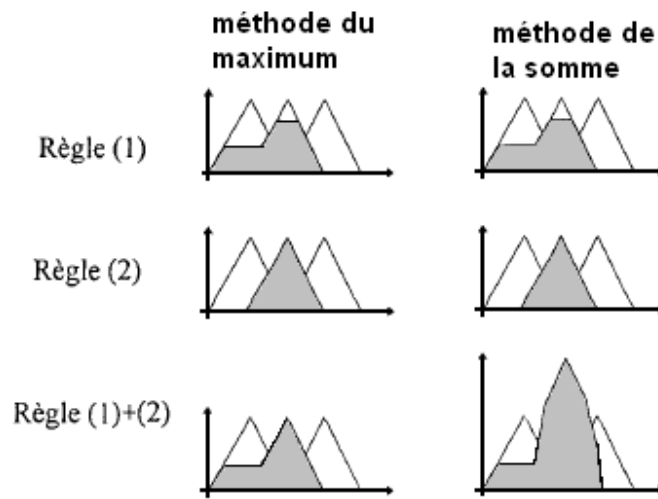


Figure 67: Le calcul du résultat des règles

4.3.4.3 Conclusion sur les blocs de systèmes à logique floue

En introduisant la théorie des sous-ensembles flous, Zadeh a offert un outil puissant pour la modélisation des systèmes complexes, principalement en raison de leur capacité à synthétiser des informations, pour lesquelles nous ne disposons que d'une spécification approximative ou imprécise. Le but d'un modèle est de capturer la relation entre les entrées et les sorties d'un système. A l'encontre d'un modèle conventionnel qui décrit cette relation par une loi mathématique, un modèle flou la décrit linguistiquement, tout en prenant en compte la représentation de l'imprécision et de l'incertitude que peut apporter un expert humain puisqu'il est inspiré de sa connaissance.

Comme détaillé dans la section précédente, notre objectif était de créer des systèmes flous afin d'obtenir les coefficients qui permettent de calculer les valeurs finales de résistance ohmique et de capacité, par le biais de la relation qui lie les mesures fines aux mesures en continu dynamiques. Les règles des modèles sont basées sur un apport important de la connaissance des experts sur le comportement des batteries en fonction du courant de charge/décharge et de la

température. Bien sûr, plus les coefficients sont affinés, plus les entrées et les règles des systèmes doivent être détaillées, afin d'avoir le comportement le plus représentatif de la réalité.

Le diagramme d'inférence représenté sur la Figure 68, récapitule les différentes étapes vues précédemment avec le parcours de l'information à travers le système. Ce genre de diagramme est souvent utilisé pour illustrer tout le système flou, depuis les variables linguistiques choisies à son entrée jusqu'à la méthode de défuzzification.

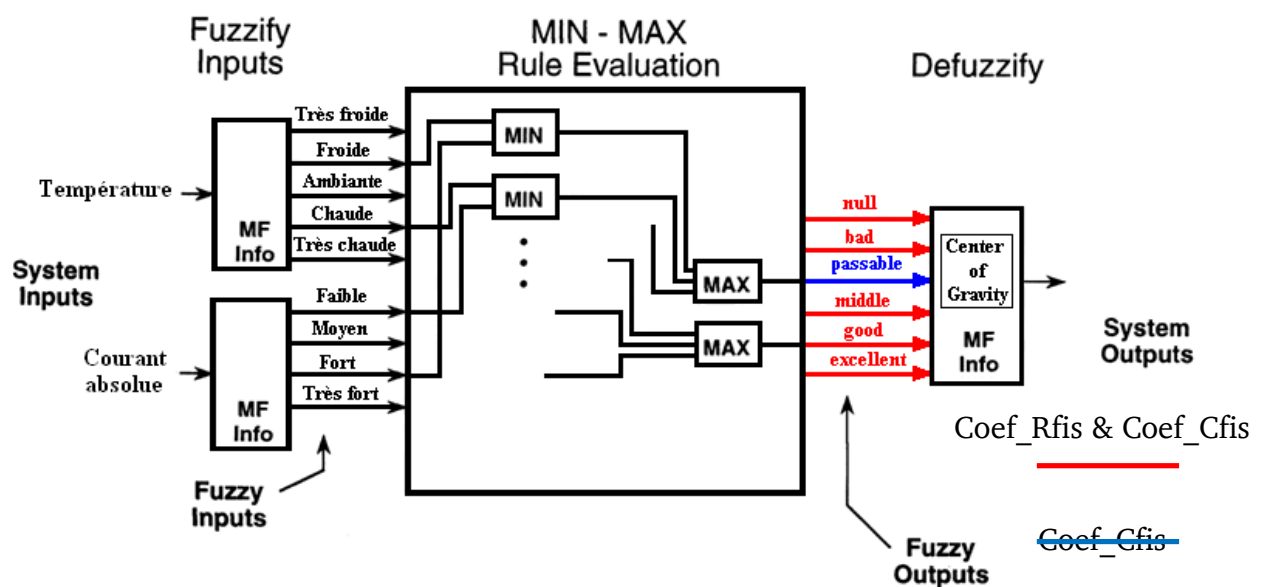


Figure 68: Diagramme de processus d'un système flou

4.4 Conclusion du chapitre

Le suivi de deux des paramètres de la batterie qui sont la résistance ohmique et la capacité, vu leurs évolutions par rapport au temps et aux vieillissements permet de déterminer l'état de santé de la batterie. L'originalité de la méthode proposée, par rapport à celles disponibles dans la littérature, réside dans la séparation des techniques utilisées que ce soit par rapport aux paramètres eux-mêmes, ou par rapport à leurs qualités de mesure, puisque d'un côté, il y a une décorrélation entre le vieillissement de la capacité et celui de la résistance ohmique, ce qui permet de considérer que la batterie a atteint sa fin de vie en fonction de l'application pour

CHAPITRE III : Modèle développé de gestion du SOH

laquelle elle est utilisée soit en puissance soit en énergie. Et de l'autre, à part le suivi du traditionnel vieillissement calendaire et en cyclage, d'autres techniques liées à la qualité de la mesure ont été définies, de façon à avoir des mesures de très bonne qualité (mesures fines) qui peuvent être effectuées selon certains critères et conditions d'utilisation de la batterie que ce soit en ligne ou lors de phase de maintenance, et des mesures en continu dans le temps afin d'assurer, malgré les conditions parfois extrêmes d'utilisation de la batterie, son suivi temporel. Pour mettre en relation les différentes méthodes précédentes, afin de fournir une seule valeur finale pour chaque paramètre et ainsi le *SOH* de la batterie lié à ce paramètre, certaines règles et relations ont été définies, telles que la mise en place de systèmes à base de logique floue pour la recherche des coefficients reliant les mesures fines aux mesures en continu. Cette technique qui se base sur une description linguistique et sur la connaissance de l'expert -dans notre cas, du domaine des batteries- pour l'établissement des règles et de relations entre les entrées et sorties a fait d'elle la méthode choisie devant, par exemple, les modèles mathématiques qui nécessitent l'identification et la forme des paramètres des équations, ou encore les réseaux de neurones qui eux nécessitent un large plan d'expérience pour l'éducation du réseau. D'autant plus que la logique floue reste très intuitive et robuste pour les systèmes non-linéaires.

Nous verrons dans le chapitre suivant les résultats des validations et des tests expérimentaux réalisés, avec leurs procédures de mise œuvre.

5. CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons les différents tests réalisés, sous différentes conditions opératoires, pour la validation du modèle de gestion de la durée de vie de la batterie. Dans un premier temps, après une vue d'ensemble du banc de tests utilisé, nous exposerons la procédure pour valider chaque technique présentée dans le chapitre précédent. Dans un deuxième temps, les modèles de simulation utilisés au sein de la Saft, avec les différentes composantes de l'interface, et qui servent entre autres au dimensionnement des systèmes de batteries Saft seront décrits. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présentera les résultats de validation obtenus sur un banc de prototypage rapide avec les profils de courant testés générés avec un banc de puissance afin de couvrir les multiples aspects du modèle de prédiction de la durée de vie et de tester la robustesse de la réponse des algorithmes.

5.2 Vue globale du banc de tests et de prototypage rapide

Différents types d'éléments Saft ont été utilisés lors des essais expérimentaux, notamment les éléments lithium-ion de forte puissance dont la tension de charge complète et la capacité sont de 4V et de 30Ah, respectivement. Les résultats obtenus seront attachés à ces éléments.

Avant de réaliser les tests, chaque algorithme de détermination du *SOH* a été validé par simulation sur Matlab/Simulink®, grâce à l'utilisation de modèles batteries -comme nous les présenterons ultérieurement-, puisque même le code des algorithmes est, avant qu'il ne soit embarqué, écrit en « *embedded-Matlab* ».

Un banc de prototypage rapide de chez dSPACE® a été utilisé, d'un côté pour embarquer les algorithmes déjà usuels tels que celui du *SOC*, de surveillance et de limitation du courant

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

maximum de charge/décharge autorisé (*IMR/IMD*) [123], etc..., avec ceux qui sont développés pour la gestion de la durée de vie de la batterie, et de l'autre pour pouvoir réaliser tous les tests de validation.

Ce banc de prototypage rapide fonctionne avec la carte DS2004 disposant de 16 entrées configurables, qui fait des acquisitions de données analogiques, en mode différentiel ou non, et avec la carte E/S DS2202 qui sert entre autres à faire des acquisitions de données en mode analogique et à générer des signaux analogiques en mode différentiel. Ces cartes sont combinées avec une carte processeur : la DS1006 qui permet d'effectuer les calculs en temps réel, et qui a la particularité d'un côté d'être adaptée pour le traitement de données, et de l'autre d'être complètement programmable à partir de Simulink®.

Le logiciel ControlDesk® permet quant à lui de réaliser l'interface graphique et de piloter le prototypage, ainsi que l'enregistrement des données acquises.

Quelques capteurs de tension, de température et de courant envoient leurs données au banc de prototypage rapide, à travers des convertisseurs analogique-numérique, afin qu'elles soient utilisées comme variables ou paramètres dans les algorithmes testés. Certains d'entre eux permettent aussi de surveiller et d'avoir un suivi en direct des variations de leurs données respectives.

Pour les capteurs de température ce sont des sondes thermocouples de type *K* (composés de Chromel ou d'Alumel et qui basent leurs mesures sur une différence de température). Ce type de thermocouple est considéré comme standard et permet des mesures dans une gamme de température variant de -250°C à 1372°C. Pour les capteurs de tensions, les voltmètres du banc de puissance sont directement utilisés. Ils permettent une acquisition de $\pm 10V$ avec une rapidité de 20ms. Quant aux capteurs de courant, deux types distincts sont disponibles : le premier, propre

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

lui aussi au banc de puissance et qui permet la régulation du courant. Et le second, c'est une pince ampérométrique mettant en œuvre un capteur à effet hall du fabricant LEM®, le PR2000, qui peut mesurer un courant jusqu'à $\pm 2000A$, ayant une bande passante de 0Hz à 10kHz, avec une précision de $\pm 1\%$ de la lecture et une résolution de $\pm 100mA$.

Concernant le banc de puissance DIGATRON® cité, celui-ci permet d'effectuer les charges/décharges de la batterie, avec un courant pouvant atteindre en continu jusqu'à $\pm 1000A$, et peut être commandé soit directement par ses programmes ou les routines de mise en route et d'exécution développés avec le logiciel BMS-600, soit par contrôle indirect depuis le banc de prototypage rapide.

Enfin, pendant les tests, la batterie ou les éléments sont placés dans une chambre climatique qui peut être régulée en température entre $-30^{\circ}C$ et $60^{\circ}C$.

Il faut noter aussi qu'un ordinateur est utilisé, non seulement comme interface humain-machine pour contrôler et suivre les tests et les opérations pendant le prototypage rapide, mais aussi pour la sauvegarde des données acquises et le calcul des résultats.

L'enregistrement et l'acquisition des données se font selon trois modes distincts :

- 1- Enregistrement en continu à partir de la fréquence d'échantillonnage correspondant à une période de 100ms. l'avantage de ce mode est l'enregistrement de toutes les données, ce qui permet d'observer tous les phénomènes. Cependant, la taille des fichiers de données peut atteindre rapidement une taille considérable rendant leurs exploitations difficile par la suite.
- 2- Enregistrement sur des variations de valeurs de données acquises telles que les variations de tensions, de courants, de températures, ou encore de pourcentage de variations des résultats finaux. Par exemple, pour l'enregistrement sur la variation de

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

la tension, il se fait toutes les 10mV, ou l'enregistrement de la capacité finale de la batterie se fait sur une variation de tous les 1%. Ce mode permet de limiter les données enregistrées, tout en permettant d'observer leurs variations (et les phénomènes anormaux de variations rapides).

- 3- Enregistrement des valeurs de données sur une réalisation de mesure (à partir des indicateurs). Ce mode permet de limiter considérablement la taille des fichiers enregistrés puisque l'enregistrement ne se fait qu'une fois la mesure effectuée et validée.

La Figure 69 représente une vue d'ensemble simplifiée du matériel utilisé.

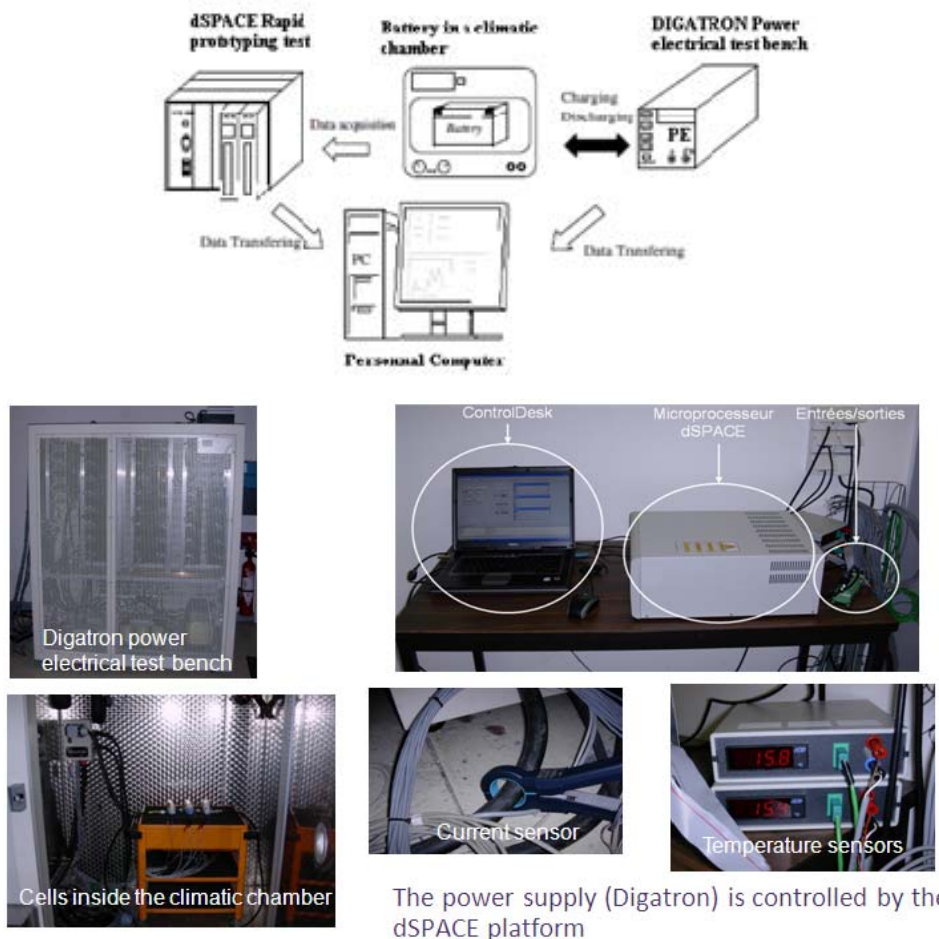


Figure 69: les composantes du banc de test de prototypage rapide : schéma (en haut) et photos des instruments (en bas)

5.3 La procédure depuis le développement des modèles jusqu'aux tests de validation

Comme représenté sur l'ordinogramme de la Figure 70 qui définit le processus utilisé pour arriver aux tests de validation, chaque bloc après sa conception a été validé unitairement d'abord par simulation en utilisant les modèles « Saft_battery » (dont la description sera faite en section §5.4), puis par test unitaire en prototypage rapide, afin d'éliminer tout comportement inadéquat et tester tous les éventuels aspects qui peuvent être rencontrés.

Par la suite, les blocs validés ont été regroupés de façon à constituer le modèle *SOH* complet. Là aussi des tests en simulation sont effectués afin d'affiner le modèle et déterminer, par exemple, le filtrage sur chaque caractéristique, avant de réaliser les tests finaux en prototypage rapide.

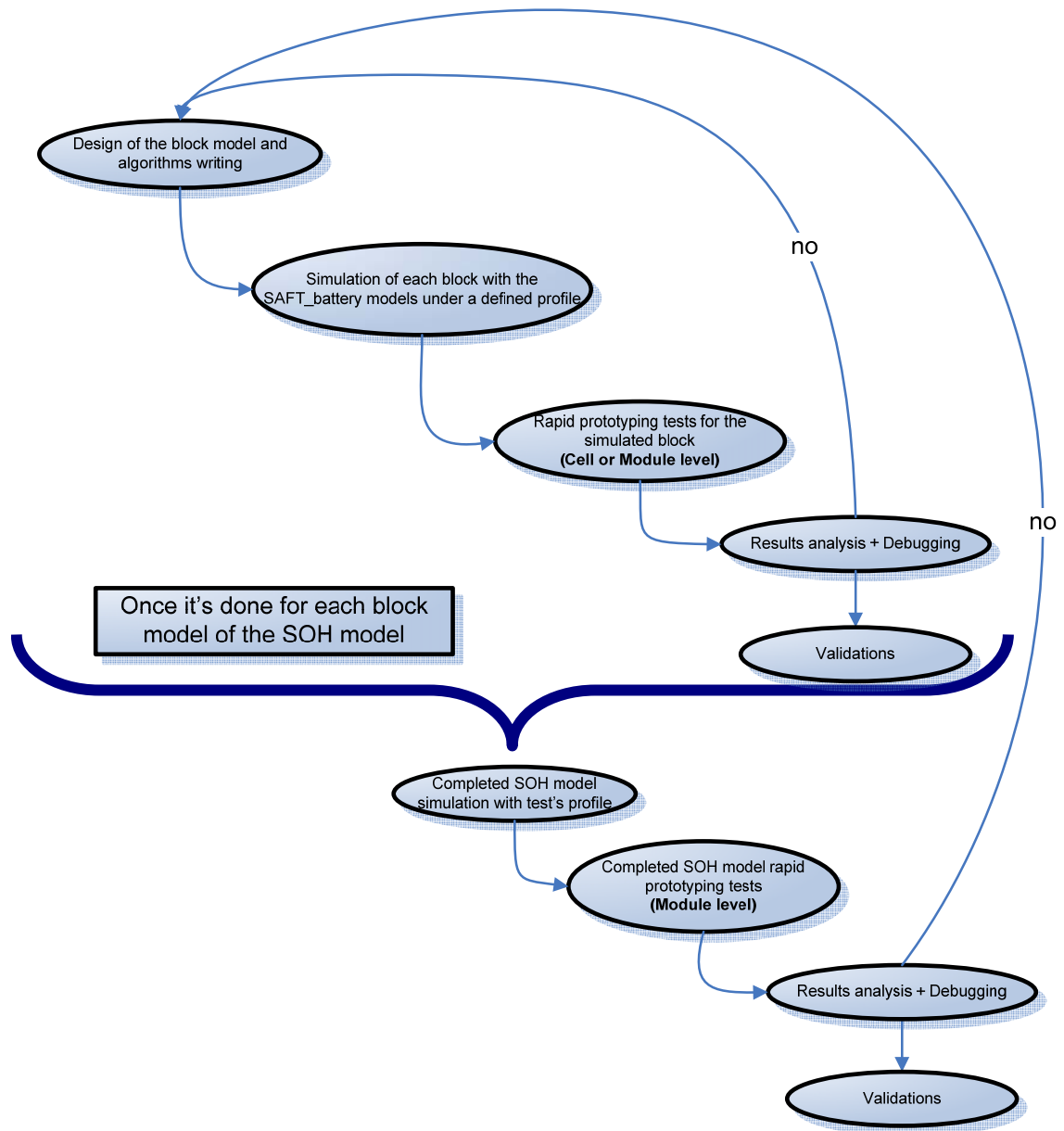


Figure 70: Les modèles depuis le développement des algorithmes jusqu'aux tests de validation

5.4 Présentation des modèles « Saft_battery »

Afin de simuler le comportement de certaines batteries Lithium-ion disponibles dans la gamme des produits Saft, leurs modèles sous Matlab/simulink® sont utilisés, ce qui permet dans un premier temps de tester, d'affiner et de valider les blocs développés avant l'étape de prototypage rapide.

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

Les modèles « Saft_battery » disposent d'une multitude d'entrées/sorties qui permettent non seulement d'avoir les caractéristiques comme la tension ou la température de la batterie définie (en type et configuration d'élément), mais aussi quelques paramètres techniques tels que l'état de charge, le courant maximal de charge/décharge en continue ou en impulsion, ou encore la puissance prédite pour une utilisation sur un temps donné...

Le Tableau 12 suivant récapitule les composantes de l'interface du modèle –attaqué en courant ou en puissance- avec une description sommaire des entrées/sorties de ce dernier et de leurs fonctionnements. Ces modèles sont généralement utilisés pour le dimensionnement des systèmes de batteries Saft en prenant en compte l'environnement et les conditions d'utilisation.

Le bloc de prédiction de la durée de vie de la batterie viendra s'intégrer à ces modèles de batteries, fournissant ainsi en sortie soit un SOH, soit des coefficients liés aux valeurs de vieillissement de la résistance ohmique et de la capacité, soit tout simplement les valeurs de ces dernières.

Il faut noter aussi que mis à part le modèle des éléments, les autres blocs qui constituent les modèles « Saft_battery » sont utilisés en embarqué dans l'électronique de la batterie après une adaptation/transformation du code.

INPUTS	OUTPUTS	OVERVIEW
<i>Nbr_cell_para</i>: Nombre d'éléments en parallèle <i>Nbr_cells_series</i>: Nombre d'éléments en série <i>Input current</i>: Courant au niveau batterie (A) (I>0 en charge et I<0 en décharge) <i>Initial SOC</i>: SOC initial de la batterie (%) <i>Initial battery temperature</i>: Température initiale de la batterie (°C) <i>External ambient temperature</i>: température ambiante externe (°C) <i>Automatic(0)/Manual(1*)</i>: modes de vieillissement: le mode « Automatic » mène à une corrélation entre la perte de capacité et l'augmentation de la résistance. <i>Aging auto</i>: vieillissement de la capacité pour les modes « automatic » et « manual » <i>Aging manual</i>: vieillissement de la résistance pour le mode « manual » seulement. <i>h(W/m²/K)</i>: efficacité de refroidissement interne de la batterie (coefficient d'échange thermique liée à la surface des éléments de la batterie) (par exemple la convection naturelle de l'air est de 5 et la convection forcée de l'air est de 25). <i>tch1, tch2</i>: durée de la demande en puissance maximale en charge (deux valeurs de durée) <i>tdch1, tdch2</i>: durée de la demande en puissance maximale en décharge (deux valeurs de durée) <i>NORM(1)/HR(0)</i>: le mode « Normal » (NORM) permet de plus faible courant de charge pour augmenter la durée de vie en cyclage que pour le mode « High Rate » (HR)	<i>Battery voltage</i>: Tension de la batterie (V) <i>SOCavgBat/ROC</i>: L'état de charge relatif (%) <i>FlagMajSOC</i>: à 1 lorsque le SOC est déterminé directement par une mesure en tension (sans courant), autrement à 0 <i>ASOC=RSOC*FCC/DC</i>: SOC absolu <i>MinAvailableAh/RC</i>: capacité restante (Ah) <i>Design Capacity</i>: Capacité nominale (de conception) de la batterie (Ah) <i>BatcapaMin/FCC</i>: Capacité de charge complète (Ah). Elle dépend de la température et du SOH <i>Battery temperature</i>: Température de la batterie (°C) <i>Energetic efficiency</i>: (%) ** $energ_eff = \frac{\int_{ch} U_{cell} * I_{cell} - total_JL + \int_{dch} U_{cell} * I_{cell}}{\int_{ch} U_{cell} * I_{cell} + \int_{dch} U_{cell} * I_{cell} + total_JL}$ <i>Inst_Therm_diss</i>: La dissipation thermique (W) = h*Scell*(Tcell-Text) <i>ContactorOpen</i>: 0 fermé / sinon ouvert <i>ContactorWarning</i>: 0 OK / 1 alarme <i>Flagmodel</i>: 0 OK / sinon NOK <i>IMD</i>: (A) >0, courant maximum autorisé en décharge sans dégradation de l'élément (en mode NORM ou HR) <i>IMR</i>: (A) >0, courant maximum autorisé en charge sans dégradation de l'élément (en mode NORM ou HR) <i>IMDCont</i>: (A) >0, courant continu maximum autorisé en décharge sans dégradation de l'élément (en mode NORM ou HR) <i>IMRCont</i>: (A) >0, courant continu maximum autorisé en charge sans dégradation de l'élément (en mode NORM ou HR) De <i>PP_tch1</i> à <i>PP_tdch2</i>: (W) Puissance maximum en ch/dch autorisée pour une durée de <i>tch1</i> à <i>tdch2</i> pour avoir une durée de vie en mode NORM ou HR	

Tableau 12: Exemple de modèle Saft_Battery (élément VL41M)

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

Pour récapituler, les rectangles bleus regroupent les entrées/sorties standards du modèle thermo-électrique de la batterie avec les possibilités de configuration, tandis que les rectangles rouges représentent en entrée le vieillissement initial avec le mode de courant *-Normal* ou *HighRate-* indiquant le niveau de stress que peut supporter la batterie, et en sortie les courants maximaux en charge/décharge (*IMR/IMD*) qui peuvent être appliqués en fonction du mode choisi. Enfin, les rectangles verts rassemblent les entrées/sorties du bloc de prédiction de puissance (*PowerPrediction*), qui fournit la puissance constante maximale pour un temps donné sans le courant ne dépasse *IMR/IMD* pendant ce laps de temps. Le modèle intègre aussi des contacteurs qui indiquent qu'il y a une erreur ou un abus d'utilisation tel qu'une surcharge, un surcourant, etc... et dont l'ouverture est spécifiée par un arrêt de simulation et par un message d'erreur.

En intégrant le bloc *SOH* quelques modifications opérerons sur les entrées/sorties. En entrée, le rectangle rouge de vieillissement initial laisserait place aux valeurs des coefficients de vieillissement de la résistance ohmique et de la capacité de la batterie et qui varieraient entre un état neuf et un état complètement vieux (1 étant l'état neuf pour le coefficient de résistance ohmique et aussi de capacité, et l'état complètement vieux est défini pour une capacité fin de vie égale à 70% de la capacité initiale et une résistance fin de vie qui est égale à 4 fois la résistance initiale). En d'autres termes :

$$\begin{aligned} SOH = 100\% &\Leftrightarrow R = R_{init} \text{ et } C = C_{init} \\ SOH = 0\% &\Leftrightarrow R = R_{EOL} = 4 \times R_{init} \text{ ou } C = C_{EOL} = 0.7 \times C_{init} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Et en sortie, comme cité précédemment, soit un SOH entre 0 et 100%, soit des coefficients liés aux valeurs de vieillissement de la résistance ohmique et de la capacité, soit tout simplement les valeurs de ces dernières seront fournies.

5.5 Résultats de validation

5.5.1 Les profils de tests

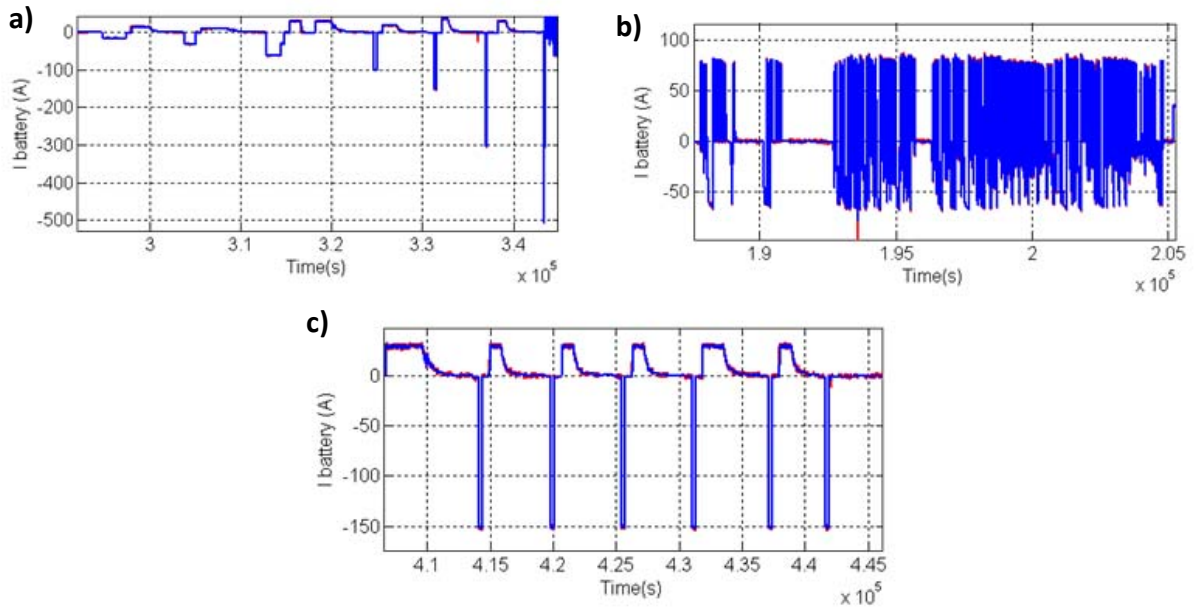


Figure 71: Les profils de courant utilisés lors des tests de validation

Afin de valider les multiples aspects de notre modèle de prédiction de la durée de vie, différents profils de test sont appliqués :

- Profil A : Un profil de test en courant incluant des charges/ décharges sous formes d'impulsion à différentes valeurs de courant et qui permettront de déterminer la résistance ohmique basée sur l'étude statistique et la capacité pleine décharge. (Figure 71-a)
- Profil B : Un profil de test en courant à valeur d'impulsion en décharge constante et cela afin de suivre la résistance ohmique en continu R_{dyn} . (Figure 71-b)
- Profile C : Un profil de test en courant extrait du comportement d'un véhicule électrique (Figure 71-c) pour le côté applicatif et aléatoire.

Pendant ces tests non seulement le profil de courant variait soit de façon aléatoire, soit en respectant des séquences chronologiques, afin d’avoir tous les cas possibles à partir des trois profils précédents, mais aussi la température de la chambre à son tour était modifiée vu son influence sur les différentes techniques et les domaines de validité.

5.5.2 Exemple de réadaptation de bloc après validation en test unitaire :

Le bloc de mesure de la résistance en continu R_{dyn} est un exemple concret du besoin de validation à chaque étape du processus puisque même si les tests de validation unitaire ont fourni un résultat satisfaisant, une fois ce bloc intégré avec les autres, les mesures présentaient un comportement inattendu : une très grosse variation de R_{dyn} et donc des valeurs inexploitable de celle-ci (cf. Figure 73).

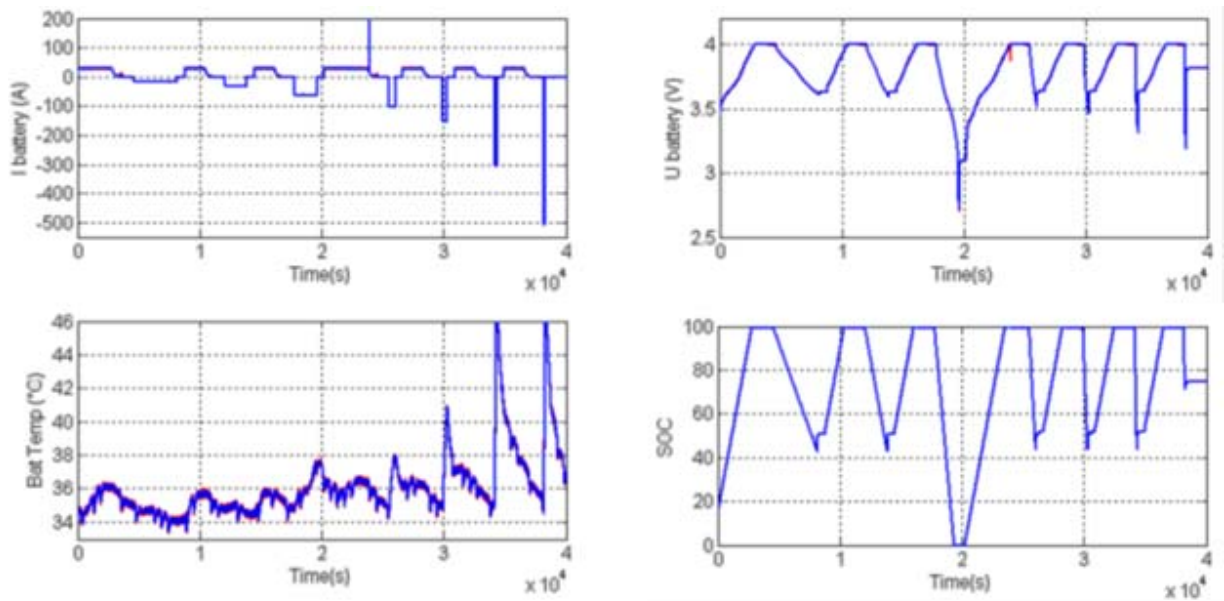


Figure 72: Exemple de profil de test

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

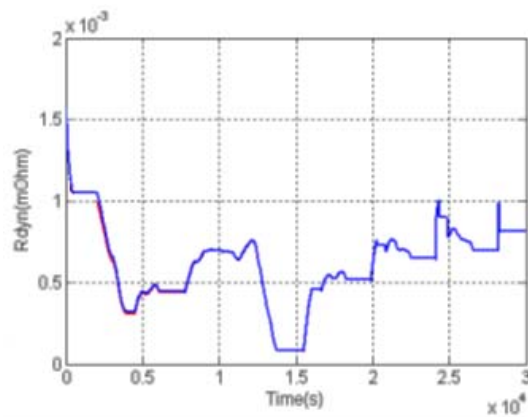


Figure 73: Résultat de la mesure de résistance ohmique en continu avec le profil précédent

Quelques modifications apportées alors au bloc de mesure de résistance en continu telles que l'application de la normalisation sur la valeur de résistance puis par la suite l'application du filtrage *RTA* et qui ont découlé vers l'obtention du bloc présenté au chapitre III, ont permis d'avoir des résultats plus cohérents et qui convergent vers des valeurs obtenues par d'autres méthodologies de mesure (résistance ohmique mesurée par impulsion de courant et étude statistique). La Figure 74 présente les résultats obtenus pour le bloc dans les mêmes conditions de test (profil de test de la Figure 72), la valeur obtenue après chaque itération est identique.

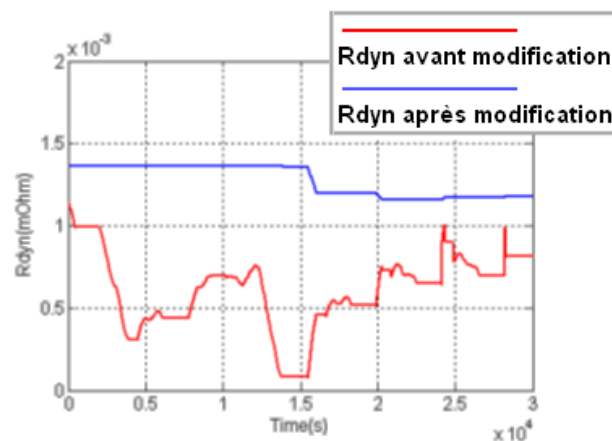


Figure 74: Bonne mesure des valeurs de la résistance ohmique en continu

La normalisation des valeurs (à une température donnée (25°C)) est un point qu'il a fallu vérifier tout au long des tests, car par moment cela pouvait engendrer des erreurs. Bien sûr, la

considération de l'erreur comme due à la normalisation est faite après vérification des valeurs mesurées directement. La Figure 75 est un cas concret de correction d'erreur de normalisation sur l'un des résultats du profil de test présenté sur la Figure 72, en l'occurrence la valeur normalisée de la résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique. Nous pouvons constater qu'à chaque mesure de cette résistance ohmique (indiquée par le positionnement du flag à 1), sa valeur est constante. Une fois la normalisation effectuée, une erreur est observée sur les trois dernières valeurs, qui après analyse, s'avère être due à un mauvais calcul des coefficients de normalisation.

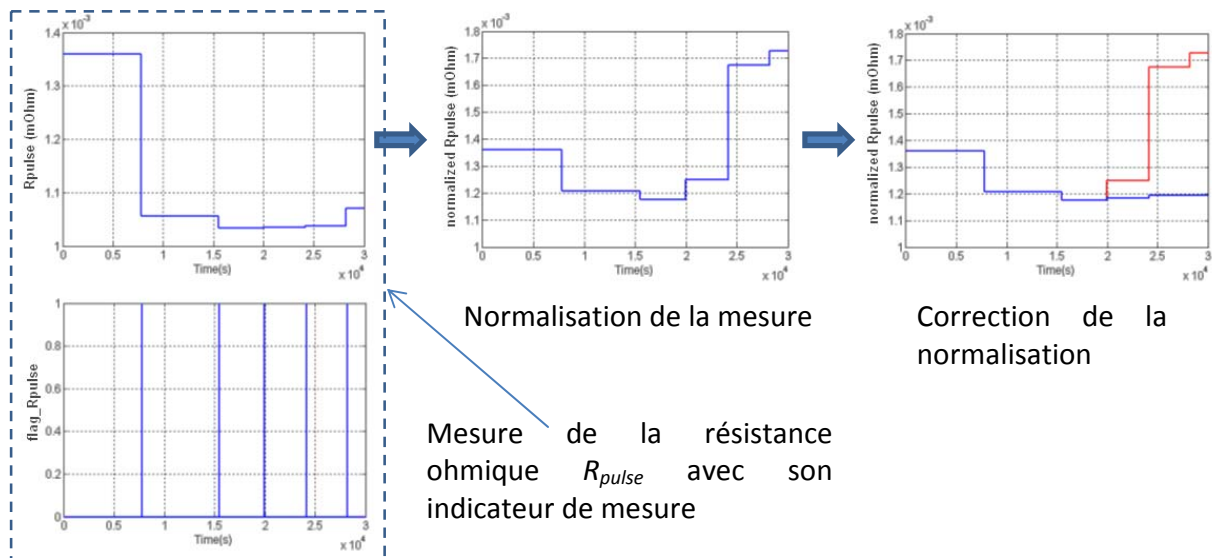


Figure 75: Correction de normalisation

5.5.3 Exemple de validation de bloc : la validation du bloc de résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section illustrent la mise en œuvre pratique des tests de validation par rapport à chaque bloc. Le bloc pris en exemple et détaillé par la suite concerne le bloc de résistance ohmique déterminée par impulsion de courant et étude statistique. La batterie utilisée pour ce test de validation est constituée de quatre éléments VL30P en série.

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

Deux éléments sont vieillis et les deux autres sont à l'état neuf. Comme pour tous les tests en prototypage rapide, les éléments sont placés dans l'enceinte climatique. Une première série de tests a été conduite à 30°C et une seconde série de tests a été conduite à 0°C. Chaque série de test comporte deux tests. Un premier test impose un courant d'impulsion « non idéal » avec un niveau bas de 170A tous les 10% d'état de charge en considérant les éléments avec un SOC de 100% en début de test ; puis après recharge des éléments, un deuxième test impose un courant d'impulsion non idéal avec un niveau bas de 70A tous les 10% d'état de charge. L'acquisition des données se fait toutes les 100 ms et le seuil d'incertitude relative S est imposé à 5%.

Les Figure 76 à Figure 80 illustrent les résultats obtenus pour le premier test de la première série (30°C et 170A).

La Figure 76-a montre le courant débité par la batterie, et la Figure 76-b, l'état de charge de la batterie -à partir des algorithmes de SOC développés par Saft-. La Figure 77 représente les tensions aux bornes de chacun des éléments testés. Les éléments 1 et 2 sont les éléments vieillis, et les éléments 3 et 4 sont les éléments neufs.

La Figure 78 et la Figure 79 montrent les valeurs de résistance ohmique et les incertitudes pour chaque élément de la batterie déterminées selon la méthodologie statistique. Les valeurs de la résistance ohmique calculée après chaque impulsion de courant validée par la méthodologie sont d'environ 1,45m Ω et 1,4m Ω pour les éléments vieillis, et de 0,98m Ω et 1m Ω pour les éléments neufs. Les quelques tests successifs permettent de confirmer les valeurs résultantes.

Nous pouvons remarquer que certaines impulsions de courant n'ont pas donné lieu à une détermination de résistance ohmique, puisque soit que les critères temporels ($\Delta t1 < Time1$; $\Delta t2 > Time2$) de détection d'une impulsion n'ont pas été vérifiés, soit que le courant est hors intervalle de stabilité (ΔI).

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

Finalement, la Figure 80 est une vue agrandie sur une impulsion de courant du test de la Figure 76. Nous pouvons remarquer que la mesure de résistance ohmique de l'élément R est fournie avec une incertitude de 2%, soit bien inférieure au seuil fixé de 5%. Nous pouvons remarquer aussi que l'incertitude relative chute fortement lorsque le coefficient de Student diminue, c'est-à-dire lorsque la taille de l'échantillon de mesures augmente ; c'est donc bien le calcul statistique qui permet de fournir une valeur de résistance ohmique fiable.

Le deuxième test (30°C et -70A tous les 10% d'état de charge) a permis de valider les seuils de détection d'une impulsion ($Time1$, $Time2$, I_{min}).

La deuxième série de tests (à 0°C) a permis de valider la méthode de calcul statistique sur une large plage de température et d'affiner les seuils de détection d'une impulsion ($Time1$, $Time2$, I_{min}), la température influant notamment sur la pente de l'impulsion de courant.

A travers cette validation, quelques conclusions peuvent être faites : la résistance ohmique obtenue par cette méthodologie est calculée avec une grande précision qui est liée à la détermination de l'incertitude relative rapidement. La méthodologie confirme que la mesure peut être faite soit en ligne durant l'application avec des réponses en temps réel, soit pendant la phase de maintenance, et cela grâce à l'auto-détermination du courant d'impulsion.

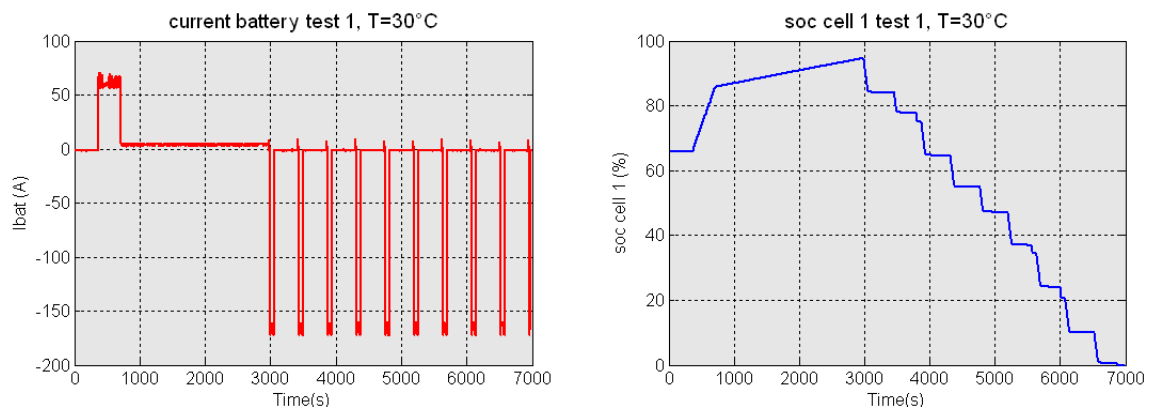


Figure 76: Les caractéristiques de la batterie lors du test expérimental

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

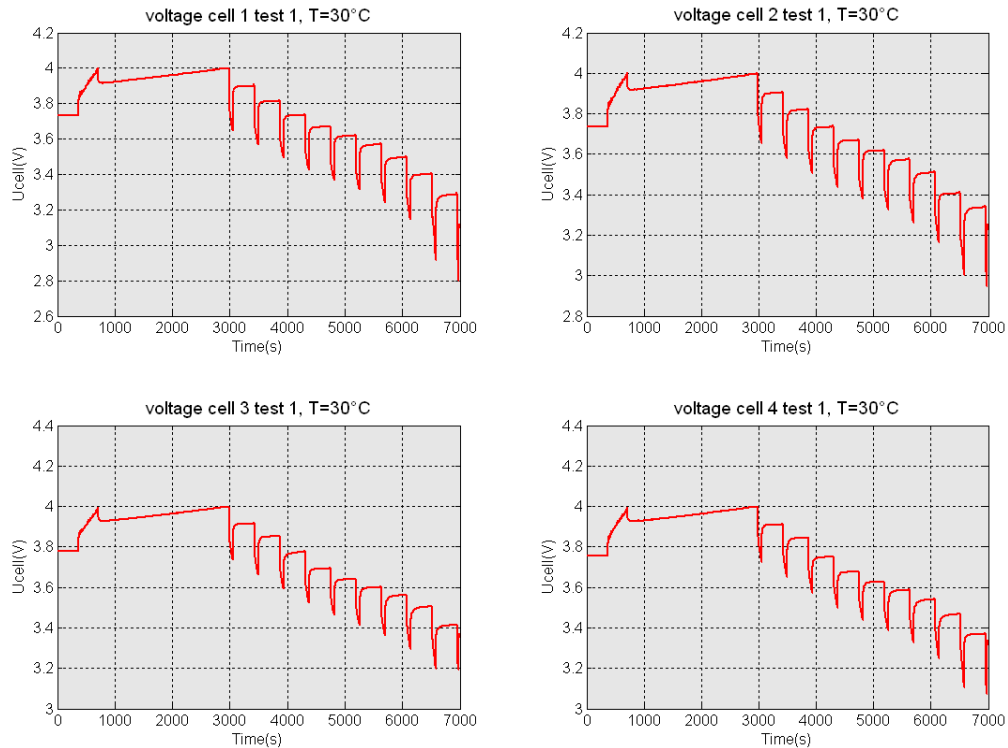


Figure 77: La tension expérimentale de chaque élément de la batterie définie, sous le courant du profil (les éléments 1 et 2 sont vieillis, les éléments 3 et 4 sont neufs)

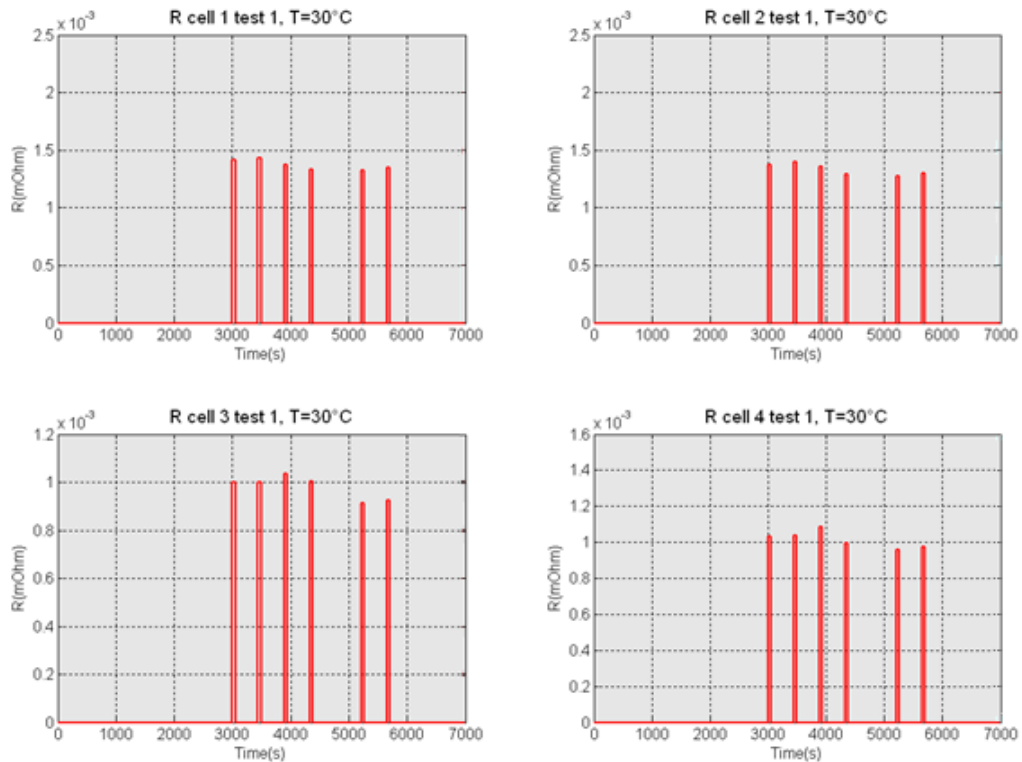


Figure 78: la valeur de la résistance ohmique de chaque élément de la batterie, sous le profil de courant, obtenue à partir de la méthodologie statistique (les éléments 1 et 2 sont vieillis, les éléments 3 et 4 sont neufs)

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

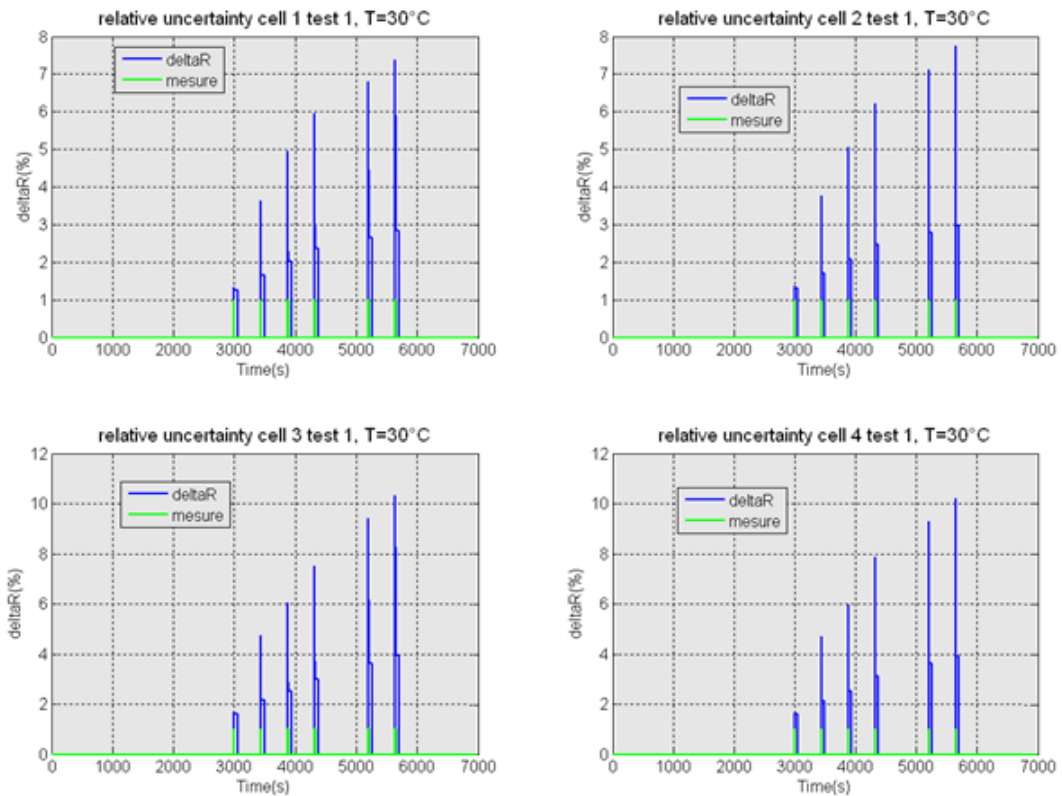


Figure 79: L'incertitude calculée de chaque élément de la batterie, sous le profil de courant, obtenue à partir de la méthodologie statistique (les éléments 1 et 2 sont vieillis, les éléments 3 et 4 sont neufs)

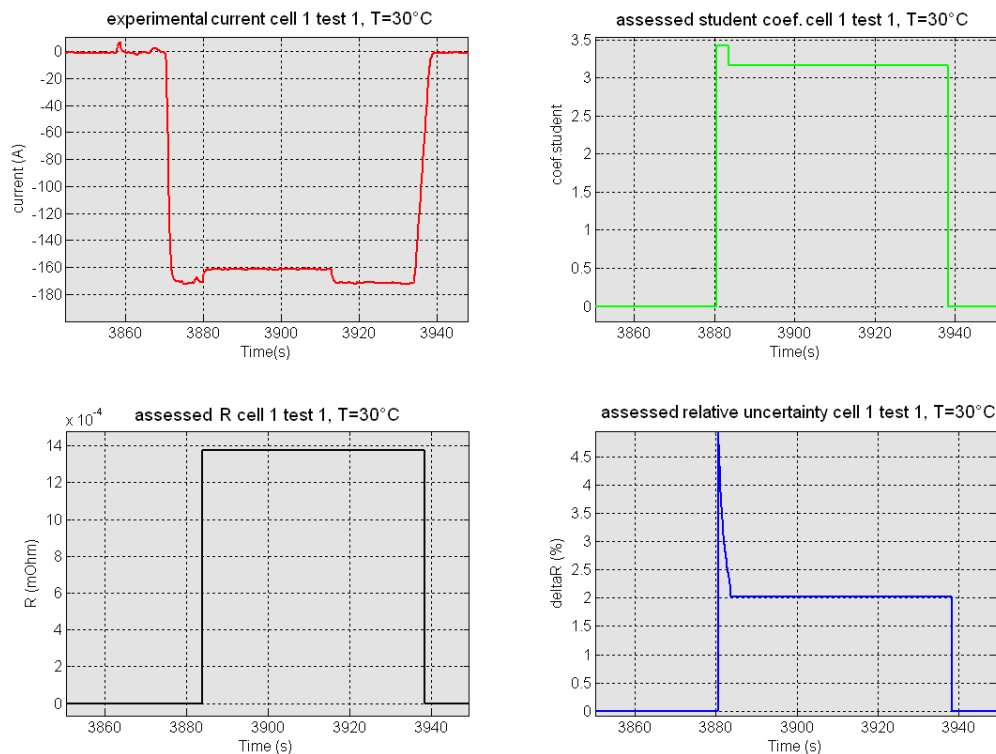


Figure 80: Zoom sur une impulsion du courant de profil et les mesures qui lui sont liées

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

La méthodologie de validation vue dans cette section (et aussi développée théoriquement dans le Chapitre III §4.3.2.1.1) permet de montrer l'approche faite pour valider un bloc de notre modèle de prédiction de la durée de vie. Cette approche est appliquée à tous les algorithmes ou blocs du modèle, jusqu'à leurs validations complètes. Dans la section qui suit, les résultats présentés seront ceux de tous les blocs assemblés pour fournir la résistance ohmique et/ou capacité finale du modèle.

5.5.4 *Validations du modèle complet de détermination de la durée de vie de la batterie*

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section représentent des tests de validation réalisés sur le modèle complet. La batterie utilisée pour ces tests de validation est constituée de trois éléments VL30P (de technologie NCA) en série affectés d'un certain vieillissement, qui ont été placés dans la chambre climatique afin de pouvoir subir des changements de température lors de son utilisation. La durée de tests globale est d'un peu plus de 3 mois (même si nous n'en présenterons que certaines parties). Les valeurs de résistance ohmique et de capacité de la batterie sont normalisées par rapport à une température de 25°C. Ces conditions expérimentales sont choisies pour balayer les différents paramètres influents. La Figure 81 récapitule les données caractéristiques de la batterie, ainsi que l'évolution du *SOC* et son recalage (*MAJ-SOC* : mesures en *OCV*). Ces données seront par la suite utilisées pour déterminer l'évolution de la résistance ohmique finale, ainsi que de la capacité finale de la batterie, comme représenté sur les Figure 82 à Figure 85.

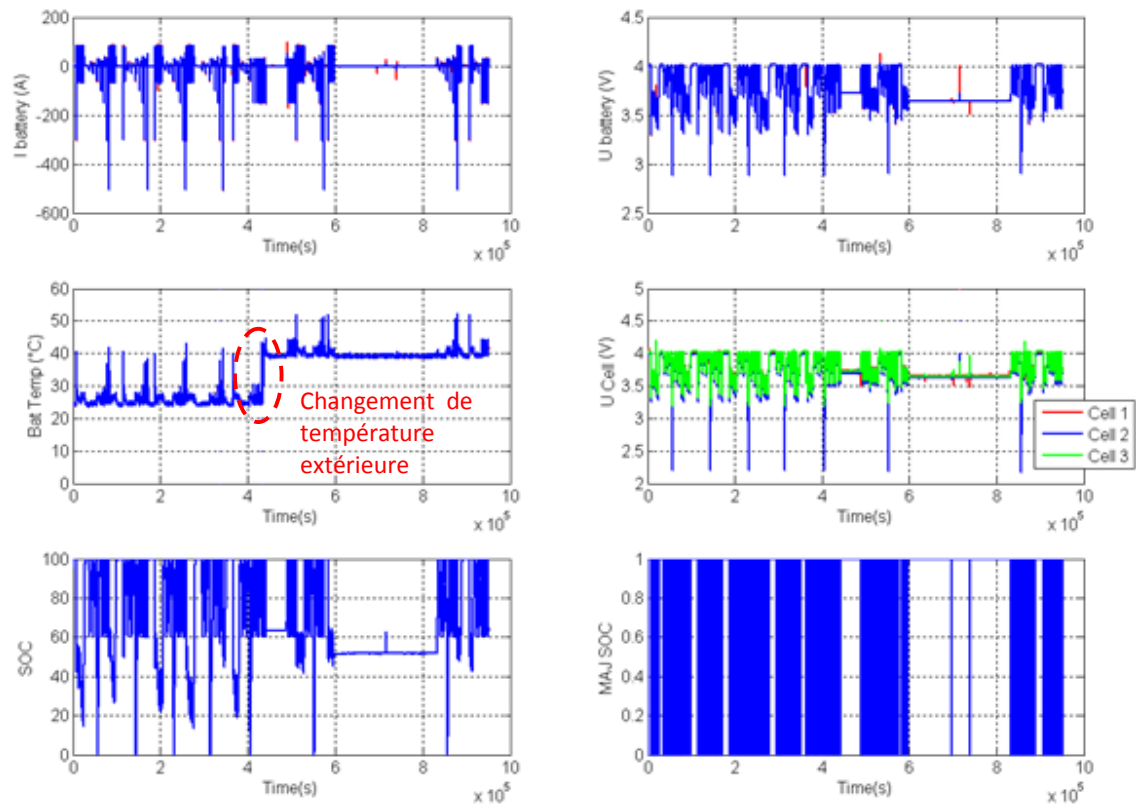


Figure 81: Caractéristiques (tension, température, ...) de la batterie sous le profil de courant de test

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

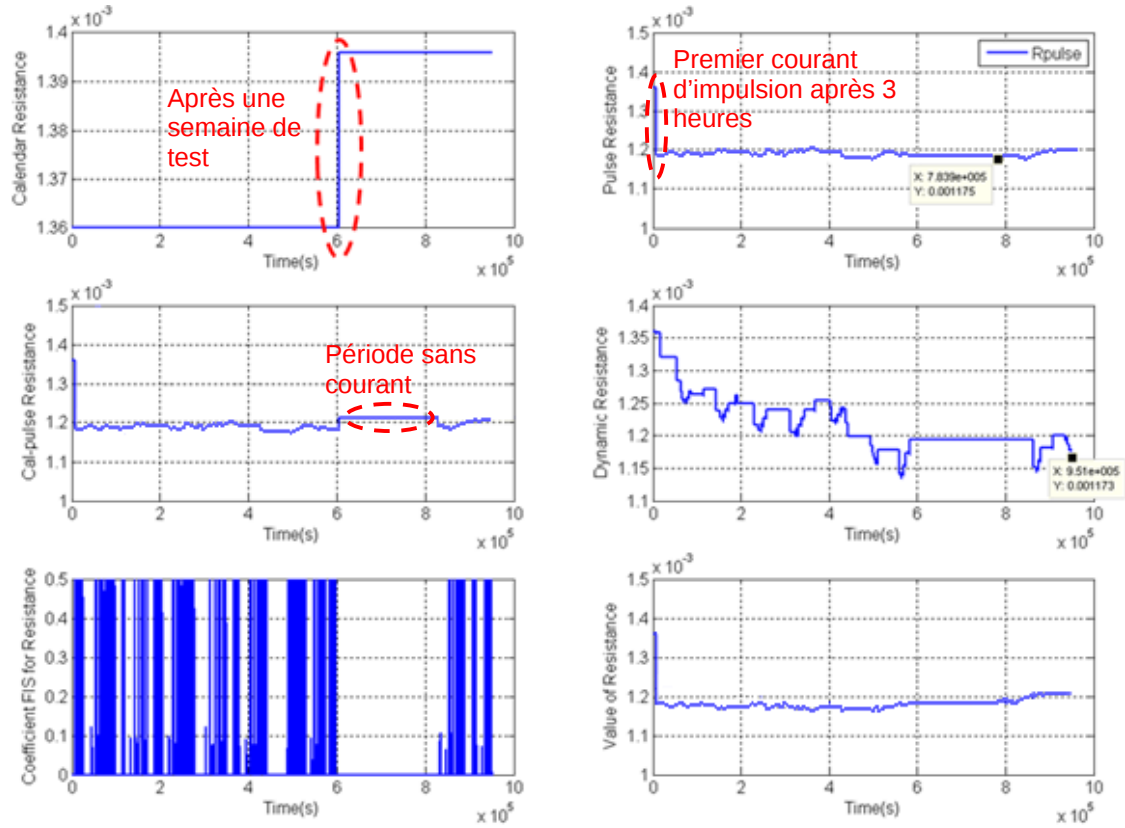


Figure 82: Evolution de la résistance ohmique

Si on considère un test durant lequel une partie du profil de courant est celle représentée sur la Figure 71-b, l'écart entre la résistance R_{dyn} obtenue et la résistance obtenue par impulsion de courant et étude statistique est inférieure à 1%, comme c'est illustré par les résultats de la Figure 83 et de la Figure 84. Lorsque le coefficient de logique floue lié à la résistance est de 0,5 (valeur maximale), le poids de la résistance R_{dyn} est de 33%.

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

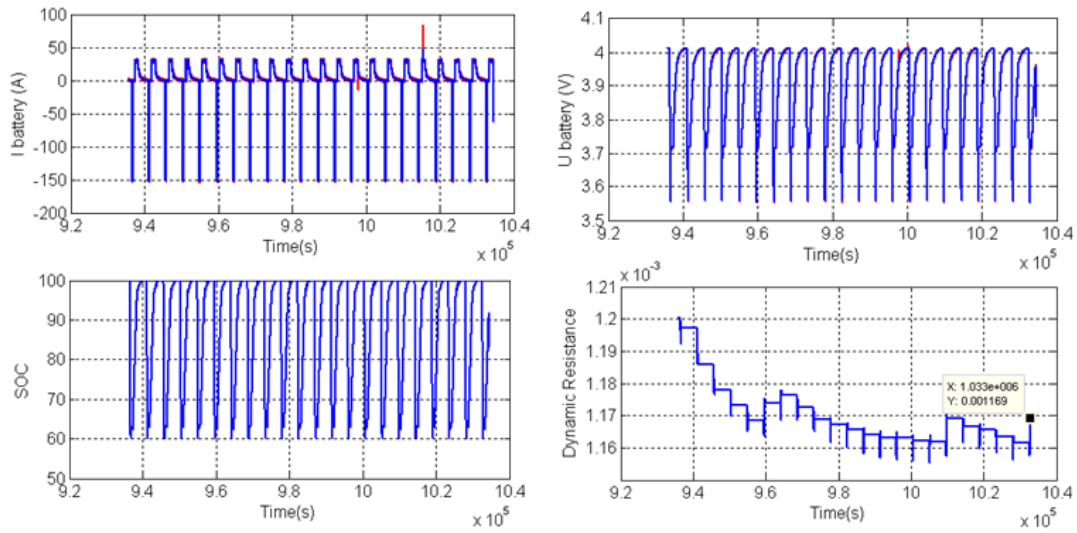


Figure 83: Analyse de la résistance R_{dyn} pendant un test de validation

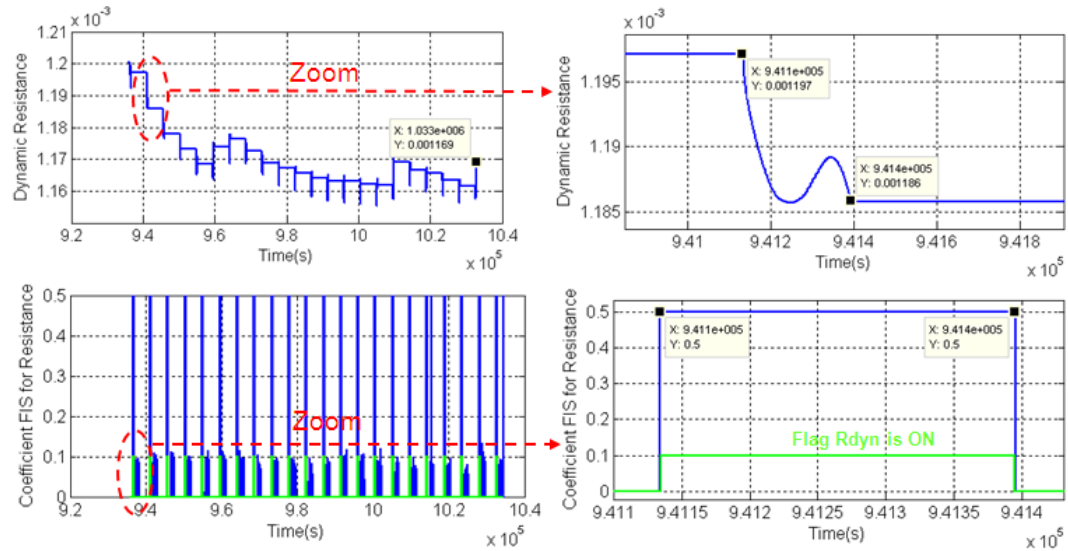


Figure 84: Zoom sur la mesure de la résistance R_{dyn} pendant un test de validation

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

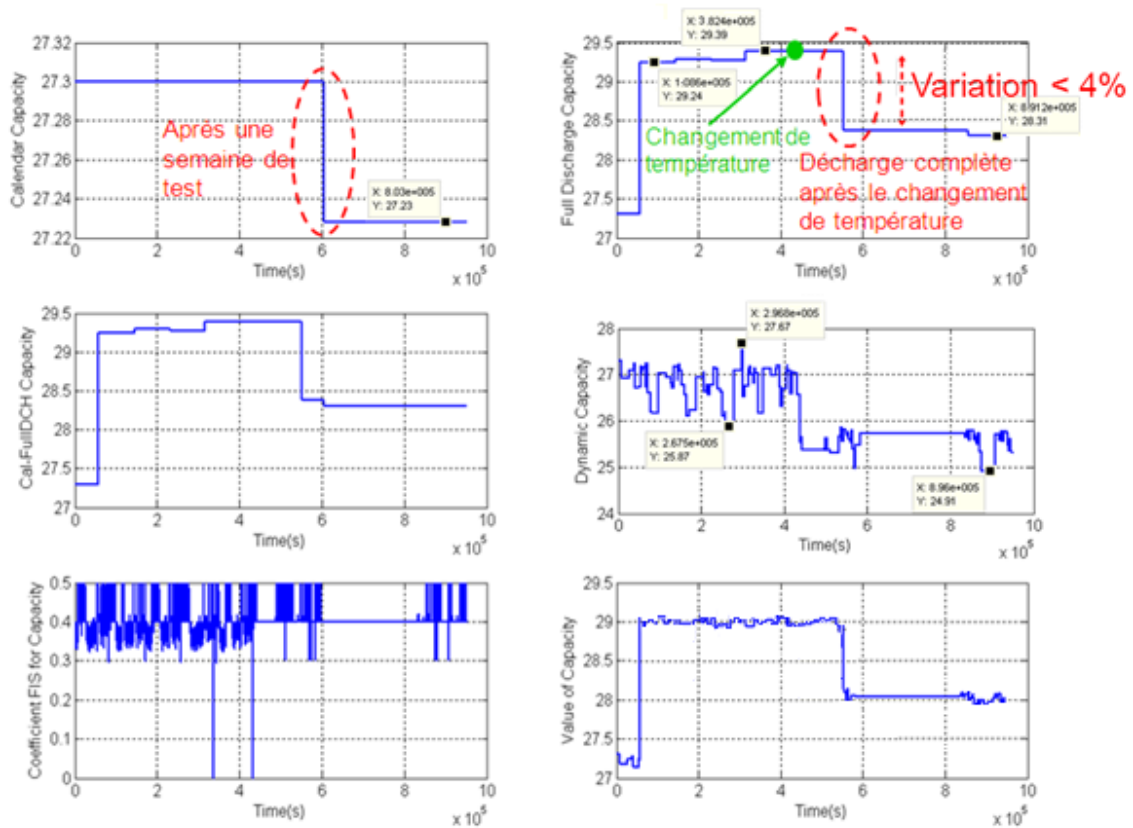


Figure 85: Evolution de la capacité de la batterie

Nous pouvons constater aussi que les valeurs prises initialement sont pessimistes puisqu'elles sont à chaque fois réajustées pour des valeurs plus basses pour la résistance ohmique et plus fortes pour la capacité de la batterie.

La robustesse (*hardiness*) des mesures durant les tests a été calculée selon la formule suivante :

$$robustesse_X(\%) = \frac{X_{max} - X_{min}}{X_{moy}} \quad (4.2)$$

avec X , la valeur de la résistance ohmique ou de la capacité.

Le tableau suivant récapitule des mesures de robustesse des valeurs obtenues pour la résistance ohmique et la capacité de la batterie selon trois parties de test :

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

- Test 1 : environ 15 jours à une température moyenne de 25°C (presque que sous le profil de courant B+C)
- Test 2 : environ 15 jours à une température de 25 puis 40°C (sous les différents profils de courant avec une dominance du profil de courant A).
- Test 3 : environ 15 jours à une température de 40 puis 15°C (sous les différents profils de courant).

	average Rfinal_value	hardiness Rfinal	average Cfull_DCHvalue	hardiness Cfull_DCH	average Cfinal_value	hardiness Cfinal
Test 1	~1,16 mOhm	2%	27,3 Ah	NC	27,42 Ah	1,40%
Test 2	~1,19 mOhm	5%	28,98 Ah	3,72%	28 Ah	~7%
Test 3	1,18 mOhm	2%	29 Ah	1,00%	28,7 Ah	~3,5%

Tableau 13: Evolutions de la résistance ohmique et de la capacité de la batterie lors des tests 1,2 et 3

Il apparaît que la valeur finale calculée de la résistance ohmique de la batterie reste stable avec une forte robustesse sur la mesure (<5%), et cela malgré les fortes variations de courants et les changements de température.

Les résultats présentés par la suite récapitulent plus de 25 jours ($2,2 \cdot 10^6$ secondes) de tests sous les différents profils de courant précédents (listés à la Figure 71) et à différentes températures comme représenté sur la figure suivante.

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

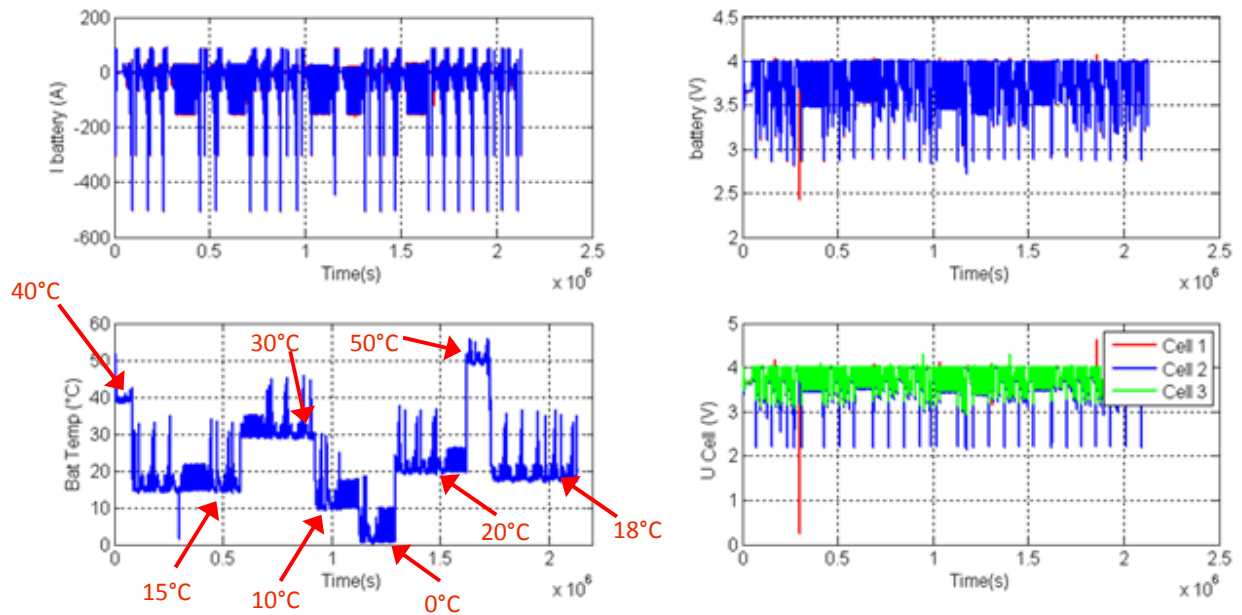


Figure 86: Profil de tests de validation appliqué à la batterie pendant 1 mois

Nous noterons sur la Figure 87, l'évolution significative de la capacité calendaire semaine après semaine tout au long du test, ainsi que l'évolution de la capacité obtenue après des conditions de mesures en décharge complète. Nous pouvons remarquer aussi que la variation de température influence sur la normalisation, ce qui peut introduire une modification de la valeur finale.

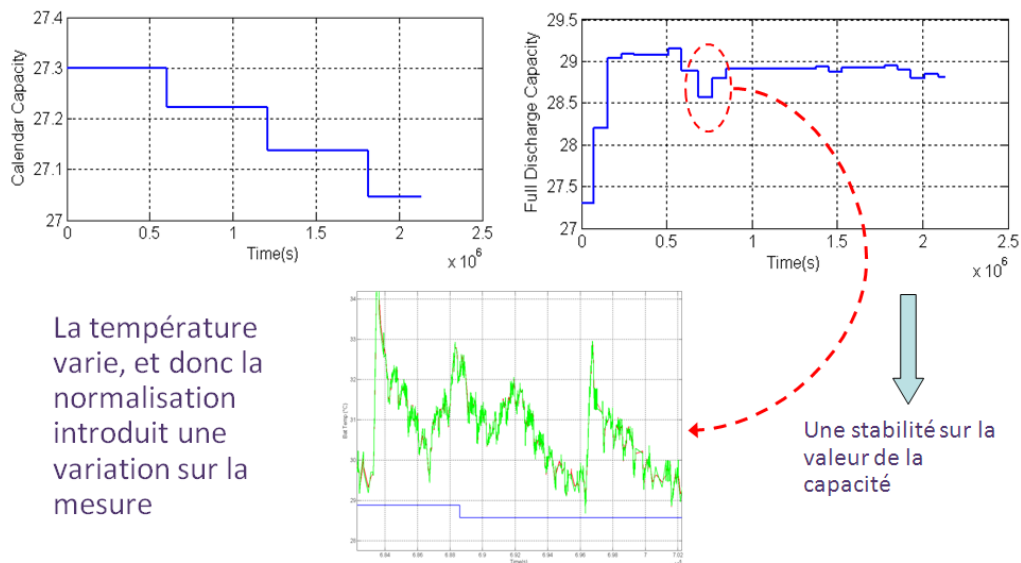


Figure 87: Evolution de la capacité de la batterie en fonction du profil de courant et de température de la Figure 86

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

Le tableau suivant reprend toutes les valeurs obtenues de la résistance ohmique normalisée et de la capacité normalisée de notre batterie en fonction de la température appliquée. Pour chaque cas, la robustesse (*hardiness*) aussi a été calculée.

	average Rfinal_value	hardiness Rfinal	average Cfull_DCHvalue	hardiness Cfull_DCH
15	~1,175 mOhm	2%	29,07Ah	1%
30	1,217 mOhm	2%	28,8 Ah	2%
10	1,217 mOhm	2%	28,91 Ah	1%
0	1,257 mOhm	~8%	28,9 Ah	1%
20	1,257 mOhm	1%	28,91 Ah	1%
50	1,257 mOhm	1%	28,93 Ah	1%
18	1,3 mOhm	3,46%	28,85	1%

Tableau 14: Evolutions de la résistance ohmique et de la capacité de la batterie lors des tests en fonction de la température

Ces résultats viennent confirmer ceux des tests précédents puisque les évolutions de la résistance ohmique et de la capacité de la batterie restent stables, c'est-à-dire que les résultats des coefficients de variabilité pour chacun des deux paramètres sont très faibles.

5.6 Conclusion du chapitre

Nous avons abordé dans ce chapitre les différents tests de validation des méthodologies et techniques qui conduisent à la mesure de la résistance ohmique et de la capacité de la batterie, et ceci soit pour les fournir comme résultat, ou soit pour les utiliser afin de déterminer les coefficients (ou ratios) de vieillissement et le SOH de la batterie.

Une vue d'ensemble du banc de test, ainsi que la procédure de validation ont été décrites. La modification de certains algorithmes (qui est due à leur mise en place dans le système complet), après leur validation en test unitaire, démontre la complexité de leur mise en place concrète.

Les résultats sont en général concluants même si certaines données de normalisation doivent être réajustées de façon à ne pas biaiser les résultats obtenus directement par la mesure. La

CHAPITRE IV : Validation du modèle de gestion du SOH

diversité des méthodes permet, quelles que soient les conditions d'utilisations de la batterie, de fournir une information robuste sur son état de santé et son vieillissement.

6. Conclusion & Perspectives

6.1 Conclusion

A partir des principaux paramètres de la batterie, nous nous sommes efforcés de montrer que les méthodes de prédiction de la durée de vie de la batterie, basées sur la détermination de son *SOH* statique (basé sur un modèle intégrant le vieillissement calendaire et en cyclage), souffrent d'un manque de robustesse vis-à-vis de certaines variations de caractéristiques de la batterie. Pour pallier ce problème, l'utilisation de méthodes plus « dynamiques » apparaît comme la solution la plus judicieuse. Le recours alors à des techniques ou méthodologies qui impliquent des mesures de paramètres soit selon des critères -de conditions d'utilisation- bien spécifiques, soit en continu, est alors utilisé.

Le choix de chaque méthodologie reste délicat, notamment lorsqu'il s'agit de considérer le paramètre pour lequel elle sera utilisée. Une stratégie de gestion a été proposée. Elle permet d'associer des mesures en continu avec des mesures plus précises basées sur certains critères grâce à quelques règles de commande et par le biais de l'utilisation de la logique floue.

La structure (ou architecture) de détermination de l'état de santé de la batterie et ainsi sa durée de vie a été validée en temps réel sur des éléments lithium-ion Saft de puissance pour différentes configurations de courant et de température.

6.2 Perspectives

Le modèle peut être amélioré par les propositions suivantes :

Les données de vieillissement calendaire et de cyclage peuvent être réactualisées à partir de nouveaux tests réalisés au laboratoire électrique.

C'est pour cela qu'au-delà de l'aspect identification des paramètres en temps réel développé dans cette thèse, il convient de continuer à améliorer la modélisation des comportements électrochimiques et thermiques : l'étude et la réalisation du modèle de vieillissement macroscopique permettra la compréhension des mécanismes physico-chimiques conduisant au vieillissement à travers les équations correspondant le mieux aux retours d'expérience.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants. Cependant ils n'ont été validés que sur un type d'élément (élément de puissance). L'une des prochaines étapes consistera donc à poursuivre la validation du modèle dynamique que nous avons proposé sur une autre famille d'éléments (telle que des éléments d'énergie) qui seront soumis à leurs tours à différentes conditions d'utilisation. Et encore plus loin, des éléments d'autres chimies pourraient être mis en test. Dans ce cas-là, des données supplémentaires devraient être connues (par rapport au calendrier et au cyclage de ces éléments).

Une des étapes primordiales à la suite de ce travail de thèse est l'intégration industrielle du bloc SOH dans l'électronique embarquée des modules batteries Saft. Cela doit se faire bloc par bloc en respectant les normes et règles de codage (comme par exemple, le typage, la taille mémoire,...) propres au code embarqué.

7. Bibliographie

- [1] Y. Brunet, Problématique du stockage d'énergie, Hermes Sciences, 2009.
- [2] H. Ibrahima, A. Ilincaa et J. Perron, «Energy storage systems—Characteristics and comparisons,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 1221-1250, 2008.
- [3] Y. Brunet, Technologie du stockage d'énergie, Hermes Science, 2009.
- [4] J. O. Besenhard, Hand book of battery materials, Wiley-VCH, 2008.
- [5] J. Viterbo, «Le stockage de l'électricité,» *La Recherche*, n° 1457, pp. 83-89, Novembre 2011.
- [6] H. Takeshita, «Worldwide market update on secondary batteries for portable devices, automotive and ESS,» chez *The 28th International Battery Seminar & Exhibit*, Fort Lauderdale, Florida, 2011.
- [7] C. Moulet, «Le stockage de l'électricité: le défi technologique de la filière automobile (Les Batteries Li-ion)».
- [8] C. Ngô, «Analyse et perspectives énergétiques mondiales,» *Technique de l'ingénieur*, 2009.
- [9] S. James, «ANALYSIS - The lithium boom is coming: The new bubble?,» *Reuters*, 2009.
- [10] G. Bruscalgino, G. Pede et E. Vitale, «Sistemi di propulsione elettrica e ibrida,» *ENEA*, 2009.
- [11] H. A. Kiehne, Battery technology handbook, Marcel Dekker, 1989.
- [12] K. Ozawa, Lithium ion rechargeable batteries, Wiley-VCH, 2009.

- [13] M. Yoshio, R. J. Brodd et A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*, Springer, 2009.
- [14] G. P. Gohlam-Abbas Nazri, *Lithium batteries -Science and technology-*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [15] T. Boeken et T. Deschamps, «Batteries du futur pour véhicules électriques,» 2010.
- [16] M. Broussely, J. Planchat, G. Rigobert, D. Virey et G. Sarre, «Lithium-ion batteries for electric vehicles: performances of 100 Ah cells,» *Journal of Power Sources*, pp. 8-12, 1997.
- [17] M. Winter et R. J. Brodd, «What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?,» *Chemical reviews*, vol. 104, n° 10, pp. 4245-4269, 2004.
- [18] Technical marketing staff of Gates Energy Products, *Rechargeable batteries - Applications handbook*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [19] J. Robert et J. Alzieu, «Accumulateurs: Accumulateurs au lithium,» *Technique de l'ingénieur*, 2005.
- [20] D. Linden, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, 1995.
- [21] M.-L. Doublet, «Batterie Li-ion: Conception théorique,» *Technique de l'ingénieur*, 2009.
- [22] Saft Communication Departement, «Medium power lithium-ion cells VL41M,» 2005.
- [23] J. Ledger, «Les batteries lithium-ion de Saft boostent les voitures du Trophée Andros Electrique sur glace,» *Saft press release*, 17 Décembre 2009.
- [24] C. D. S. Tuck, *Modern battery technology*, Ellis Horwood, 1991.
- [25] T. Fuller, M. Doyle et J. Newman, «Simulation and optimization of the dual lithium-ion insertion cell,» *Journal of electrochemical society*, vol. 141, pp. 1-10, 1994.

- [26] P. M. Gomadam, J. W. Weidner, R. A. Dougalb et R. E. White, «Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems,» *Journal of Power Sources*, vol. 110, pp. 267-284, 2002.
- [27] W. A. v. Schalkwijk et B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.
- [28] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy et J. B. Goodenough, «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 1188-1194, 1997.
- [29] Editors of The Economist, «In search of the perfect battery,» *The Economist*, 6 Mars 2008.
- [30] A. Vezzini, «Batteries au lithium-ion comme accumulateurs pour véhicules électriques: Possibilités techniques des batteries d'aujourd'hui,» *Bulletin SEV/VSE*, 2009.
- [31] M. Noel et V. Suryanarayanan, «Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes,» *Journal of Power Sources*, vol. 111, p. 193–209, 2002.
- [32] K. Zaghib, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand et M. Gauthier, «LiFePO₄/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 263-270, 2004.
- [33] L. Page, «Japan kicks off electric car format war,» 21 07 2008. [En ligne]. Available: TheRegister.co.uk.
- [34] S. S. Zhang, «A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 162, p. 1379–1394, 2006.
- [35] B. Simon et J.-P. Boeue, «Générateur électrochimique rechargeable au lithium à anode de carbone». Brevet US 5,626,981, 1994.

- [36] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev et R. Staniewicz, «Main aging mechanisms in Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 146, pp. 90-96, 2005.
- [37] G. Sarre, P. Blanchard et M. Broussely, «Aging of lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 65-71, 2004.
- [38] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kastejna, K. Nechev et R. J. Staniewicz, «Aging mechanism in Li-ion cells and calendar life predictions,» *Journal of Power Sources*, Vols. 117-118, pp. 13-21, 2001.
- [39] E. Thomas, H. Case, D. Doughty, R. Jungst, G. Nagasubramanian et E. Roth, «Accelerated power degradation of Li-ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 254-260, 2003.
- [40] R. P. Ramasamy, R. E. White et B. N. Popov, «Calendar life performance of pouch lithium-ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 141, pp. 298-306, 2005.
- [41] E. Davis, D. Funk et W. Johnson, «Internal Ohmic measurements and their relationship to battery capacity – EPRI'S ongoing technology evolution,» chez *Battcon*, Ft. Lauderdale, Florida, 2002.
- [42] R. Wright, C. Motloch, J. Belt, J. Christophersen, C. Ho, R. Richardson, I. Bloom, S. Jones, V. Battaglia, G. Henriksen, T. Unkelhaeuser et D. Ingersoll, «Calendar and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 110, pp. 445-470, 2002.
- [43] I. Bloom, B. Cole, J. Sohn, S. Jones, E. Polzin, V. Battaglia, G. Henriksen, C. Motloch, R. Richardson, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll et H. Case, «An accelerated calendar and cycle

- lifestudy on Li-ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 101, pp. 238-247, 2001.
- [44] R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, B. Y. Liaw, A. Urbina, T. L. Paez et D. H. Doughty, «Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells,» *Journal of Power Sources*, Vols. 119-121, pp. 870-873, 2003.
- [45] K. Smith, T. Markel, G.-H. Kim et A. Pesaran, «Design of Electric Drive Vehicle Batteries for Long Life and Low Cost: Robustness to Geographic and Consumer-Usage,» chez *ASTR*, Denver, Colorado, 2010.
- [46] P. Caumon, «Batteries de véhicule électrique: en route pour une seconde vie stationnaire,» 2011.
- [47] P. Notten, J. O. h. Veld et J. v. Beek, «Boostcharging Li-ion batteries: A challenging new charging concept,» *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 89-94, 2005.
- [48] A. Jossen, V. Späth, H. Döring et J. Garche, «Reliable battery operation — a challenge for the battery management system,» *Journal of Power Sources*, vol. 84, pp. 283-286, 1999.
- [49] D. Andrea, *Battery Management Systems for Large Lithium Battery Packs*, Artech house, 2010.
- [50] V. Pop, H. Bergveld, P. Notten et P. Regtien, «State-of-the-art of battery state-of-charge determination,» *Measurement Science And Technology*, vol. 16, pp. R93-R110, 2005.
- [51] H. J. Bergveld, W. S. Kruijt et P. H. L. Notten, *Battery management systems -Design by modelling-*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [52] X. Li, L. Xu, J. Hua, X. Lin, J. Li et M. Ouyang, «Power management strategy for vehicular-applied hybrid fuel cell/battery power system,» *Journal of Power Sources*, vol. 191, pp. 542-549, 2009.

- [53] P. Nelson, I. Bloom, K. Amine et G. Henriksen, «Design modeling of lithium-ion battery performance,» *Journal of Power Sources*, vol. 110, pp. 437-444, 2002.
- [54] S. Piller, M. Perrin et A. Jossen, «Methods for state-of-charge determination and their application,» *Journal of Power Sources*, vol. 96, pp. 113-120, 2001.
- [55] J. Alzieu, H. Smimite et C. Glaize, «Improvement of intelligent battery controller: state-of-charge indicator and associated functions,» *Journal of Power Sources*, vol. 67, pp. 157-161, 1997.
- [56] Y. Y. Keizo Yamada, K. Otsu, Y. Machiyama, A. Emori et T. Okoshi, «The intelligent automotive battery, "CYBOX®",» *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1478-1483, 2008.
- [57] F. Huet, «A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 70, pp. 59-69, 1998.
- [58] P. Singh, R. Vinjamuri, X. Wang et D. Reisner, «Design and implementation of a fuzzy logic-based state-of-charge meter for Li-ion batteries used in portable defibrillators,» *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 829-836, 2006.
- [59] V. Pop, H. J. Bergveld, D. Danilov, P. P. L. Regtien et P. H. L. Notten, Battery management systems: accurate state-of-charge indication for battery-powered applications, Springer, 2008.
- [60] M. Dubarry, B. Y. Liaw, M.-S. Chen, S.-S. Chyan, K.-C. Han, W.-T. Sie et S.-H. Wu, «Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 3420-3425, 2011.
- [61] S. Lee, J. Kim, J. Lee et B. Cho, «State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion

- battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge,» *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1367-1373, 2008.
- [62] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu et B. Y. Liaw, «Capacity loss in rechargeable lithium cells during cycle life testing: The importance of determining state-of-charge,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 1121-1125, 2007.
- [63] M. E. Orazem et B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2008.
- [64] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart et S. Surampudi, «Electrochemical impedance spectroscopy and its applications to lithium-ion cells,» chez *Annual Battery Conference on applications and advances*, Long Beach, CA, 2002.
- [65] A. Jossen, «Fundamentals of battery dynamics,» *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 530-538, 2006.
- [66] S. Rodrigues, N. Munichandraiah et A. Shukla, «A review of state-of-charge indication of batteries by means of a.c. impedance measurements,» *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 12-20, 2000.
- [67] U. Tröltzsch, O. Kanoun et H.-R. Tränkler, «Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1664-1672, 2006.
- [68] A. Zenati, P. Desprez, H. Razik et S. Raël, «Estimation of the SOC and the SOH of Li-ion batteries, by combining impedance measurements with the fuzzy logic inference,» chez *IECON*, Glendale, AZ, 2010.
- [69] K. S. Ng, C.-S. Moo, Y.-P. Chen et Y.-C. Hsieh, «Enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries,» *Applied Energy*,

- vol. 86, pp. 1506-1511, 2009.
- [70] B. Dieny et J.-M. F. , «Capteurs magnétorésistifs,» *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [71] V. Barsukov et F. Beck, New promising electrochemical systems for rechargeable batteries, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [72] A. D. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, F. Badway et G. Amatucci, «Power-ion battery: bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries,» *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 160-170, 2004.
- [73] D. Doerffel et S. A. Sharkh, «A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 155, pp. 395-400, 2006.
- [74] G. R. Eberhard Meissner, «Battery monitoring and electrical energy management - Precondition for future vehicle electric power systems,» *Journal of Power Sources*, vol. 116, pp. 79-98, 2003.
- [75] L. Song et J. W. Evans, «Electrochemical-thermal model of lithium polymer batteries,» *Journal of Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 2086-2095, 2000.
- [76] D. Dennis, V. S. Battaglia et A. Belanger, «Electrochemical modeling of lithium polymer batteries,» *Journal of Power Source*, vol. 110, pp. 310-320, 2002.
- [77] J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi et D. R. Wheeler, «Modelling of lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, Vols. 119-121, pp. 838-843, 2003.
- [78] G. G. Botte, V. R. Subramanian et R. E. White, «Mathematical modeling of secondary lithium batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2595-2609, 2000.
- [79] R. Spotnitz, «Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries,» *Journal of Power*

- Sources*, vol. 113, pp. 72-80, 2003.
- [80] M. Dubarry, N. Vuillaume et B. Y. Liaw, «From single cell model to battery pack simulation for Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 186, pp. 500-507, 2009.
- [81] G. Ning, R. E. White et B. N. Popov, «A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 2012-2022, 2006.
- [82] S. A. H. Ali et A. K. Arof, «Modeling of discharge behavior of a lithium ion cell,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 449, pp. 292-295, 2008.
- [83] K. A. Smith, C. D. Rahn et C.-Y. Wang, «Model-based electrochemical estimation of lithium-ion batteries,» chez *International Conference on Control Applications*, San Antonio, TX, 2008.
- [84] J. Clausen, *Branch and Bound Algorithms - Principles and Examples*, 1999.
- [85] M. Lemoine et F. Pelgrin, «Introduction aux modèles espaces-état et au filtre de Kalman,» *Revue de l'OFCE*, n° 186, pp. 203-229, Juillet 2003.
- [86] J. Lee, O. Nam et B. Cho, «Li-ion battery SOC estimation method based on the reduced order extended Kalman filtering,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 9-15, 2007.
- [87] G. L. Plett, «Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 1. Background,» *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 252-261, 2004.
- [88] G. L. Plett, «Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 2. Modeling and identification,» *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 262-276, 2004.
- [89] G. L. Plett, «Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based

- HEV battery packs: Part 3. State and parameter estimation,» *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 277-292, 2004.
- [90] G. L. Plett, «Sigma-point Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs - Part 1: Introduction and state estimation,» *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 1356-1368, 2006.
- [91] G. L. Plett, «Sigma-point Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs - Part 2: Simultaneous state and parameter estimation,» *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 1369-1384, 2006.
- [92] O. P. L. Maître et O. M. Knio, *Spectral methods for uncertainty quantifications*, Springer, 2010.
- [93] R. G. Ghanem et P. D. Spanos, *Stochastic finite elements: a spectral approach*, Springer-Verlag, 1991.
- [94] D. Xiu et G. Karniadakis, «Modeling uncertainty in flow simulations via generalized polynomial chaos,» *Journal of Computational Physics*, vol. 187, pp. 137-167, 2003.
- [95] A. J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater et D. E. Reisner, «Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology,» *Journal of Power Sources*, vol. 80, pp. 293-300, 1999.
- [96] P. Singh, C. F. Jr. et D. Reisner, «Fuzzy logic modelling of state-of-charge and available capacity of nickel/metal hydride batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 322-333, 2004.
- [97] P. Singh, R. Vinjamuri, X. Wang et D. Reisner, «Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1673-1679,

- 2006).
- [98] A. Kandel et G. Langholz, Fuzzy control systems, CRC Press, 1994.
 - [99] T. Parthiban, R. Ravi et N. Kalaiselvi, «Exploration of artificial neural network [ANN] to predict the electrochemical characteristics of lithium-ion cells,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1877-1882, 2007.
 - [100] W. Shen, C. Chan, E. Lo et K. Chau, «A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network,» *Energy Conversion and Management*, vol. 43, pp. 817-826, 2002.
 - [101] C. C. O’Gorman, D. Ingersoll, R. G. Jungst et T. L. Paez, «Artificial Neural Network Simulation of Battery Performance,» chez *Hawaii International Conference of System Sciences*, Hawaï, 1998.
 - [102] C. Bo, B. Zhifeng et C. Binggang, «State of charge estimation based on evolutionary neural network,» *Energy Conversion and Management*, vol. 49, pp. 2788-2794, 2008.
 - [103] B. Y. Liaw et M. Dubarry, «From driving cycle analysis to understanding battery performance in real-life electric hybrid vehicle operation,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 76-88, 2007.
 - [104] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu et B. Y. Lian, «A roadmap to understand battery performance in electric and hybrid vehicle operation,» *Journal of Power Sources*, vol. 174, pp. 366-372, 2007.
 - [105] Energizer Holdings, «Battery Internal Resistance,» *Energizer Technical Bulletin*, Décembre 2005.
 - [106] A. H. Bowker et G. J. Lieberman, Méthodes statistiques de l'ingénieur, Dunod, 1965.

- [107] J. R. Taylor, *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, University Science Books, 1997.
- [108] J. P. Christophersen, G. L. Hunt, C. D. Ho et D. Howell, «Pulse resistance effects due to charging or discharging of high-power lithium-ion cells: A path dependence study,» *Journal of Power Sources* , vol. 173, pp. 998-1005, 2007.
- [109] F. Zhang, G. Liu et L. Fang, «A battery State of Charge estimation method with extended Kalman filter,» chez *International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*, Xian, 2008.
- [110] M. Urbain, S. Raël, B. Davat et P. Desprez, «State Estimation of a Lithium-Ion Battery Through Kalman Filter,» chez *Power Electronics Specialists Conference*, Orlando, FL, 2007.
- [111] M. Urbain, *Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs lithium-ion - Estimation en ligne du SOC et du SOH*, 2009.
- [112] K. Protassov, *Analyse statistique des données expérimentales*, EDP Sciences, 2002.
- [113] M. Coleman, W. G. Hurley et C. K. Lee, «An improved battery characterization method using a two-pulse load test,» *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 23, pp. 708-713, 2008.
- [114] L. Gacogne, *Elements de logique floue*, Hermes, 1997.
- [115] D. Driankov, H. Hellendoorn et M. Reinfrank, *An introduction to fuzzy control*, Springer-Verlag, 1993.
- [116] L. A. Zadeh, «Fuzzy sets,» *Information and control*, vol. 8, pp. 338-353, 1965.
- [117] V. Novák, I. Perfilieva et J. Močkoř, *Mathematical principles of fuzzy logic*, Kluwer

- Academic Publishers, 1999.
- [118] A. F. Shapiro, «Fuzzy logic in insurance,» *Insurance: Mathematics and Economics*, vol. 35, pp. 399-424, 2004.
- [119] M.-W. Cheng, S.-M. Wang, U.-S. Lee et S.-H. Hsiao, «Fuzzy controlled fast charging system for lithium-ion batteries,» chez *International Conference on Power Electronics and Drive Systems*, Taipei, 2009.
- [120] L. A. Zadeh, «The concept of a linguistic variable and its application to approximate reasoning,» *Information Sciences*, vol. 8, pp. 199-249, 1975.
- [121] B. Kosko, «Fuzzy systems as universal approximators,» *IEEE Transactions on computers*, vol. 43, pp. 1329-1333, 1994.
- [122] Mathworks, Fuzzy Logic Toolbox User's Guide, 2011.
- [123] P. Desprez, S. Benjamin, F. Jegat, F. Duclaud, J. Bourdet, J.-L. Bouysset, O. Pape, S.M.Qaisar, D. Dallet, S. Raël et B. Davat, «LIFEMIT Project ANR-07-PDIT-004,» chez *VPPC*, Lille, 2010.

Titre: « Gestion haut niveau et suivi en ligne de l'état de santé des batteries lithium-ion ».

Résumé:

Les batteries lithium-ion sont considérées de nos jours comme la solution optimale pour les systèmes de stockage d'énergie, et cela est dû principalement à leurs hautes densités d'énergie et de puissance. Leurs performances, durées de vie, et fiabilités sont liées et dépendent des conditions d'utilisations telles que la température et les courants demandés par l'application. Et afin d'avoir un suivi de l'évolution du vieillissement de la batterie, la détermination de son état de santé (*State-Of-Health* -SOH-) est une fonction majeure à considérer.

Ce mémoire expose les méthodologies ou techniques développées pour la gestion de la durée de vie de la batterie lithium-ion, et plus particulièrement pour la détermination de son état de santé, en se basant sur ses propres paramètres principaux qui sont la capacité et la résistance ohmique. Cette démarche permet de basculer d'un SOH statique (basé sur un modèle prédéfini de vieillissement tenant compte du calendrier et du cyclage en fonction des caractéristiques telles que la température et le courant de la batterie suivies en temps réel) vers un SOH dynamique ou auto-adaptatif, puisqu'il est basé sur un modèle du composant électrochimique dont les paramètres précédents sont évalués en temps réel en fonction des conditions d'utilisation.

Le premier chapitre revient sur les généralités concernant la technologie lithium-ion : caractéristiques, performances, constitution de l'élément de stockage, choix et nature des électrodes, ... Le principe de fonctionnement avec les équations générales des phénomènes électrochimiques sont aussi développés. Le second chapitre est un état de l'art des méthodologies de prédiction de la durée de vie avec les différentes classifications des modèles et des techniques de prédiction. Puis lors du troisième chapitre, nous aborderons nos méthodologies développées et les techniques utilisées, telles que le calcul statistique, la logique floue et les lois de vieillissement pour la détermination d'un état de santé dynamique de la batterie, qui en plus de la prise en compte de l'état de santé statique, c'est-à-dire basé seulement sur le vieillissement calendaire et en cyclage, considérera aussi l'évolution de la capacité et de la résistance ohmique de la batterie, en fonction du temps et des conditions d'utilisation, permettant ainsi de considérer les phénomènes improbables. Enfin dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors des tests de validations sur banc de puissance et de prototypage rapide sur des éléments réels.

Mots clé: Batterie, élément lithium-ion, détermination de l'état de santé, logique floue, résistance ohmique, capacité batterie, modélisation, prototypage rapide...

Title: "High level management and online tracking of the state of health of lithium-ion batteries".

Abstract:

Lithium-ion batteries are considered nowadays as the optimal issue for the energy storage systems, it is mainly due to their high energy and power density. Their performances, lifetime, and reliability are related and depend on the operating conditions such as the temperature and requested current by the application. And in order to track the evolution of the ageing of the battery, the determination of its State-Of-Health –SOH- is a major function to consider.

This thesis presents both methodologies and techniques developed for the management of the lifetime of lithium-ion battery, and more particularly the assessment of its state-of-health, based on its own main parameters which are the capacity and the ohmic resistance. This approach allows to switch from a static SOH (based on a predefined ageing model, which take into account the calendar and cycling ageing of the battery, according to some characteristics such as the temperature and the courant of the battery tracked in real time) to a dynamic SOH (self-adaptive) using an online assessment of the previous parameters according to the operating conditions.

The first chapter is an overview about the lithium-ion technology: characteristics, performances, cell design, choice and nature of the electrodes, ... the operating principle with the general equations are also developed. The second chapter is a state of the art of the lifetime prediction methodologies with the different kinds of classification of models and prediction techniques. Then in the third chapter, we will discuss our methodologies and the developed techniques, such as the use of statistics, fuzzy logic and rules of ageing to assess a dynamic state of health of the battery, which not only does take into account the static SOH (calendar and cycling ageing), but also considers the evolution of the ohmic resistance and the capacity of the battery, depending on the time and the operating conditions. This allows taking into consideration unlikely phenomena. Finally, in the last chapter, we will expose obtained results from validation tests. These tests were done under a power electrical testbench and a rapid prototyping testbench with real cells.

Key words: Batteries, lithium-ion cells, State Of Health assessment, fuzzy logic, hmic resistance, capacity of the battery, modeling, rapid prototyping...