



HAL
open science

Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages

Maxime Montaru

► To cite this version:

Maxime Montaru. Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00426932

HAL Id: tel-00426932

<https://theses.hal.science/tel-00426932>

Submitted on 28 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut Polytechnique de Grenoble

Spécialité : 2MGE - Électrochimie

préparée au laboratoire Transport et Environnement
de l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité

dans le cadre de l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique
Énergétique Environnement Procédés Production**

présentée et soutenue publiquement

par

Maxime MONTARU

Le 06 / 07 / 2009

**Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de
puissance utilisées dans les véhicules hybrides
selon leurs usages**

**CO-DIRECTEURS DE THÈSE : Jean-Paul DIARD, Serge PÉLISSIER et
François BADIN**

JURY

Jean-Pierre PETIT
Marie-Cécile PÉRA
Guy FRIEDRICH
Jean-Paul DIARD
Serge PÉLISSIER
François BADIN
Anna TEYSSOT
Stéphane BISCAGLIA

Président
Rapporteur
Rapporteur
Co-directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Éxaminatrice
Éxaminateur

Les études présentées dans ce mémoire de thèse ont été réalisées au Laboratoire Transport et Environnement (LTE) de l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS) :

INRETS LTE

25, Avenue F. Mitterrand

Case 24

69675 BRON

Ce travail a été cofinancé par l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS) et par l'Agence pour l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (ADEME). L'école doctorale de rattachement est l'École doctorale I-MEP2 (Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production) de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.



*L'homme raisonnable s'adapte au monde ;
l'homme déraisonnable s'obstine à essayer
d'adapter le monde à lui-même. Tout progrès
dépend donc de l'homme déraisonnable.*

George Bernard Shaw
Extrait de *Maximes pour révolutionnaires*

Remerciements

Ce travail a été effectué dans l'équipe Véhicules Hybrides au Laboratoire Transport et Environnement de l'Institut National de la Recherche sur les Transports et leur Sécurité grâce à François BADIN que je tiens à remercier pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et de m'avoir orienter vers la thématique de l'étude du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides.

Je remercie Jean-Paul DIARD, Professeur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, qui, en tant que directeur de thèse, a su m'orienter vers des pistes de recherche novatrices et ainsi m'ouvrir à d'autres perspectives. J'ai notamment apprécié d'avoir eu, tout au long de cette thèse, ses conseils de grande rigueur scientifique et littéraire.

Je remercie également Serge PÉLISSIER pour m'avoir permis de terminer cette thèse dans de bonnes conditions, aussi bien matériellement que scientifiquement. Sa grande qualité d'écoute et de synthèse m'ont énormément apporté pour la résolution de problématiques et la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à remercier particulièrement les rapporteurs de cette thèse, Guy FRIEDRICH, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, et Marie-Cécile PÉRA, Professeur de l'Université de Belfort, qui ont eu la lourde tâche de lire l'ensemble du manuscrit. Leurs remarques perspicaces m'ont permise d'appréhender les points forts et les points faibles de mon travail.

Je remercie Stéphane BISCAGLIA, Ingénieur de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie qui a cru en ce projet de thèse et permis le co-financement avec l'INRETS.

Je remercie Anna TEYSSOT, Ingénieur de Renault, pour avoir accepté de faire partie du jury, et pour ses remarques très pertinentes et très détaillées sur le manuscrit.

Je remercie Jean-Pierre PETIT, Professeur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et directeur de l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, d'avoir présidé la soutenance de thèse.

De manière plus personnelle, je remercie chaleureusement Julien SCORDIA, Ingénieur d'Imagine, et Bruno JEANNERET, Ingénieur de l'INRETS, avec qui j'ai travaillé tout au long de cette thèse et j'ai pu échanger de nombreuses fois sur la linuxophilie. Je remercie également Rochdi TRIGUI qui dirige maintenant l'équipe Véhicules Hybrides ainsi que tout les autres membres de l'équipe présents lors de la thèse : Souad KERMANI, Majed BOUJELBEN, Bertrand MALAQUIN, Stéphane ARDIZZONE, Stéphane OLIVIER, Jean-Pierre ROUMEGOUX, Emmanuel VINOT et Fabien HAREL. Je tiens à saluer les membres de l'équipe Pollution de l'Air du LTE, Pascal PERRET et Patrick TASSEL, et particulièrement

Michel ANDRE et Didier PILLOT pour leurs échanges sur la problématique de la pollution due au transport. Je salue aussi pour leur agréable compagnie, Léa SIRE, Laure BARTHELEMY, Amélie GRICHI, Roger CHATAGNON, Philippe KLEIN, Marie-Agnès PALLAS et Aurélie CHARRON.

Je tiens aussi à saluer les personnes qui, durant cette période, m'ont permises de m'échapper de la thèse. Un gros Yo! aux amis alsaciens Steph, Lolo (Rrrruche!) et David; et un grand Yé! aux amis de Lyon, Babapt, Manu, Xavier et Mathilde, Jé et Béné. Immanquablement, je remercie mes parents, Gé et Chacha pour leur soutien. Une chaleureuse pensée à ma tendre et chère, Nolwenn, pour m'avoir soutenu et pour avoir donné naissance à notre enfant Ewen.

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| I Contexte et problématique | 5 |
| 1 L'hybridation : vers une réduction des émissions de CO₂ du transport routier | 7 |
| 1.1 La pollution due aux transports routiers | 7 |
| 1.1.1 Les polluants atmosphériques et leur sources | 7 |
| 1.1.1.1 La pollution locale | 7 |
| 1.1.1.2 Les Gaz à Effet de Serre (GES) | 8 |
| 1.1.1.3 Les sources des émissions dans le monde | 9 |
| 1.1.1.4 Les sources des émissions en France | 10 |
| 1.1.2 Les transports routiers : premier émetteur de GES en France | 10 |
| 1.1.2.1 Le bilan | 10 |
| 1.1.2.2 L'évolution | 11 |
| 1.1.3 Évaluation des émissions unitaires de polluants d'un véhicule | 14 |
| 1.1.3.1 Procédures d'essai pour l'homologation des véhicules | 14 |
| 1.1.3.2 Limites du cycle d'évaluation européen | 14 |
| 1.2 Intérêt de l'hybridation | 15 |
| 1.2.1 L'hybridation entre le véhicule électrique et le véhicule thermique | 15 |
| 1.2.1.1 Principe de l'hybridation électrique des véhicules | 15 |
| 1.2.1.2 Des nouvelles fonctionnalités dans le véhicule | 15 |
| 1.2.1.3 Proposition de classification des véhicules hybrides | 17 |
| 1.2.2 Description des chaînes de traction hybride | 18 |
| 1.2.2.1 Les composants du véhicule hybride | 18 |
| 1.2.2.2 La problématique de la gestion d'énergie | 22 |
| 1.2.3 Les véhicules hybrides au banc d'essai | 23 |
| 1.2.3.1 Méthode d'évaluation des consommations sur banc à rouleau | 23 |
| 1.2.3.2 Gains en consommation et en émissions de CO ₂ | 24 |
| 1.2.3.3 Les limites de l'hybridation et ses points faibles | 26 |
| 2 La batterie de puissance : un élément sensible de l'hybridation | 27 |
| 2.1 Un élément de stockage d'énergie électrochimique | 27 |
| 2.1.1 Présentation des batteries | 27 |
| 2.1.1.1 Rappel du principe de fonctionnement d'une batterie | 27 |
| 2.1.1.2 Les deux technologies présentes pour les véhicules hybrides | 29 |
| 2.1.2 Définitions des grandeurs caractéristiques des batteries | 33 |
| 2.1.2.1 Les capacités | 33 |
| 2.1.2.2 Le rendement faradique | 34 |
| 2.1.2.3 L'autodécharge | 35 |
| 2.1.2.4 La tension | 35 |
| 2.1.2.5 Les puissances et énergies disponibles | 35 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.1.2.6 | Le rendement énergétique | 38 |
| 2.1.2.7 | La capacité de recharge rapide | 38 |
| 2.1.2.8 | La durée de vie | 38 |
| 2.1.2.9 | Le coût | 39 |
| 2.1.2.10 | La sécurité | 39 |
| 2.1.3 | Introduction aux indices d'états | 40 |
| 2.1.3.1 | L'état de charge (<i>SOC</i>) | 40 |
| 2.1.3.2 | L'état de santé (<i>SOH</i>) | 40 |
| 2.1.3.3 | L'état de fonction (<i>SOF</i>) | 41 |
| 2.2 | Adaptation des batteries à l'application hybride | 42 |
| 2.2.1 | Cahier des charges de la batterie | 42 |
| 2.2.2 | Batteries de puissance <i>vs.</i> batteries d'énergie | 45 |
| 2.2.2.1 | Des conceptions différentes | 45 |
| 2.2.2.2 | Des performances différentes | 47 |
| 2.2.3 | Réalisation de packs batteries | 49 |
| 2.2.3.1 | Assemblage des éléments | 49 |
| 2.2.3.2 | Gestion de l'état de charge dans un pack | 50 |
| 2.2.3.3 | Gestion de la thermique d'un pack | 51 |
| 2.3 | Estimation de la durée de vie d'une batterie | 54 |
| 2.3.1 | Les phénomènes de vieillissement | 54 |
| 2.3.1.1 | Les causes | 54 |
| 2.3.1.2 | Les effets | 59 |
| 2.3.1.3 | Les facteurs | 59 |
| 2.3.2 | Modélisation du vieillissement | 62 |
| 2.3.2.1 | Modèle de vieillissement par comptage d'évènements | 62 |
| 2.3.2.2 | Modélisation du vieillissement par modèle de performances | 64 |
| 2.3.3 | Les tests de vieillissement accéléré | 67 |
| 2.3.3.1 | Différentes approches | 68 |
| 2.3.3.2 | Processus d'élaboration des tests | 68 |
| 2.3.3.3 | Tests de vieillissement calendaire | 70 |
| 2.3.3.4 | Tests de vieillissement en cyclage | 70 |
| 2.3.3.5 | Adaptation des tests de performances | 72 |
| 2.3.3.6 | Critère de fin de vie | 75 |
| 2.4 | Objectifs de l'étude | 76 |

II Modélisation des batteries de puissance 77

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | Avant-propos | 81 |
| 3.1 | L'utilité de la modélisation des batteries | 81 |
| 3.2 | Principe de la modélisation | 81 |
| 3.3 | Les différentes approches de la modélisation | 82 |
| 4 | Théorie des circuits électriques équivalents | 85 |
| 4.1 | Des modèles de connaissance aux modèles de représentation | 85 |
| 4.1.1 | Le circuit de Randles | 85 |
| 4.1.2 | Non-linéarité du système électrochimique | 86 |
| 4.1.3 | Simplification de l'impédance faradique | 88 |
| 4.1.4 | Impédances de diffusion et <i>Constant Phase Element</i> (CPE) | 88 |
| 4.2 | Applications aux batteries | 89 |
| 4.2.1 | Structure du circuit équivalent | 89 |
| 4.2.2 | Prise en compte de la non-linéarité | 91 |
| 4.2.3 | Prise en compte du rendement faradique | 91 |
| 4.2.4 | Prise en compte de l'hystérésis de la tension à vide | 92 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Méthodes de simulation | 93 |
| 5.1 | Résolution par transformée de Laplace inverse numérique | 93 |
| 5.1.1 | Principe | 93 |
| 5.1.2 | Description de l'algorithme de Gaver-Stehfest | 94 |
| 5.1.3 | Description de l'algorithme de De Hoog | 94 |
| 5.2 | Approximation de l'impédance par superposition de fonctions de transfert du premier ordre | 95 |
| 5.2.1 | Remarques préliminaires | 95 |
| 5.2.1.1 | Structure de Foster | 95 |
| 5.2.1.2 | Structure de Cauver | 95 |
| 5.2.2 | Approximation de l'impédance de Warburg ou d'un CPE | 96 |
| 5.2.2.1 | Principe de l'approximation | 96 |
| 5.2.2.2 | Relation entre les paramètres du CPE et de l'approximation | 97 |
| 5.2.2.3 | Reformulation de l'approximation | 97 |
| 5.3 | Comparaison théorique des méthodes de résolution | 99 |
| 5.3.1 | Étude d'un circuit R+R//C | 99 |
| 5.3.2 | Étude d'un circuit R+R//C+CPE | 102 |
| 5.3.3 | Synthèse de la comparaison | 104 |
| 6 | Méthodes d'identification | 107 |
| 6.1 | Mesures de la capacité de stockage | 107 |
| 6.2 | Identification du rendement faradique | 107 |
| 6.3 | Mesures de la tension à vide | 108 |
| 6.4 | Identification de l'impédance | 108 |
| 6.4.1 | Analyse temporelle | 109 |
| 6.4.1.1 | Protocole expérimental | 109 |
| 6.4.1.2 | Critère d'optimisation et algorithme de minimisation | 110 |
| 6.4.1.3 | Incertitudes sur les paramètres identifiés | 111 |
| 6.4.1.4 | Limites de l'approche temporelle | 111 |
| 6.4.2 | Analyse fréquentielle | 112 |
| 6.4.2.1 | Principe | 112 |
| 6.4.2.2 | Protocole expérimental | 112 |
| 6.4.2.3 | Critère d'optimisation | 114 |
| 6.4.2.4 | Incertitudes sur les paramètres identifiés | 115 |
| 6.4.2.5 | Limites de l'approche fréquentielle | 115 |
| 6.4.3 | Combinaison des deux méthodes | 117 |
| 6.4.3.1 | Protocole expérimental | 118 |
| 6.4.3.2 | Incertitudes sur les paramètres identifiés | 119 |
| 7 | Résultats d'identification | 121 |
| 7.1 | Matériels & éléments testés | 121 |
| 7.1.1 | Bancs d'essais | 121 |
| 7.1.1.1 | Bancs de puissance | 121 |
| 7.1.1.2 | Impédancemètre | 122 |
| 7.1.2 | Batteries testées | 122 |
| 7.2 | Résultats d'identification des batteries Li-ion Kokam | 122 |
| 7.2.1 | Mesures des capacités disponibles | 122 |
| 7.2.2 | Tension à vide en fonction de l'état de charge | 124 |
| 7.2.3 | Identification de l'impédance | 124 |
| 7.2.4 | Validation du modèle | 129 |
| 7.3 | Résultats d'identification de la batterie NiMH | 130 |
| 7.3.1 | Mesures des capacités disponibles | 130 |
| 7.3.2 | Rendement faradique | 130 |
| 7.3.3 | Tension à vide en fonction de l'état de charge | 131 |
| 7.3.4 | Identification de l'impédance | 132 |
| 7.3.5 | Validation du modèle | 134 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 8 | Discussion | 137 |
| 8.1 | Évolution des paramètres du modèles | 137 |
| 8.1.1 | La tension à vide <i>OCV</i> | 137 |
| 8.1.2 | L'inductance <i>L</i> et la résistance <i>R</i> ₁ | 138 |
| 8.1.3 | La résistance <i>R</i> ₂ et la constante de temps τ_2 | 139 |
| 8.1.4 | Le CPE <i>Z</i> _{c,3} | 139 |
| 8.1.5 | Indices pertinents pour la détection de l'état de charge | 141 |
| 8.2 | Calcul des grandeurs de dimensionnement | 143 |
| 8.2.1 | Puissances et énergies disponibles | 143 |
| 8.2.1.1 | Diagrammes de Ragone | 143 |
| 8.2.1.2 | Diagrammes des puissances disponibles en fonction de l'état de charge | 144 |
| 8.2.2 | Acceptabilité de la recharge rapide | 145 |
| 8.2.3 | Apport de la complexité du modèle pour la simulation dans une architecture de véhicule électrifiée | 146 |
| 8.3 | Limites de la méthode et perspectives | 149 |
| III | Analyse de l'usage en vue de l'élaboration de tests de vieillissement accéléré | 151 |
| 9 | Analyse d'usages et cycles de conduite | 155 |
| 9.1 | Statistiques sur les usages des véhicules particuliers | 155 |
| 9.1.1 | Distances journalières | 155 |
| 9.1.2 | Durée des trajets et influence sur la consommation | 156 |
| 9.2 | Méthodes de création des cycles de conduite représentatifs de l'usage | 157 |
| 9.2.1 | Méthodes basées sur l'étude de profils cinématiques | 157 |
| 9.2.2 | Méthode basée sur l'étude de profils dynamiques | 158 |
| 9.3 | Limites des cycles de conduite pour l'étude des flux énergétiques | 159 |
| 10 | Méthode d'analyse des sollicitations électriques | 161 |
| 10.1 | Démarche de l'étude | 161 |
| 10.1.1 | Objectifs de l'analyse pour l'élaboration de cycles de vieillissement | 161 |
| 10.1.2 | Étapes de l'analyse | 161 |
| 10.2 | L'impulsion de courant : un élément caractéristique du profil de sollicitation | 162 |
| 10.2.1 | Définition des impulsions de courant | 162 |
| 10.2.2 | Grandeurs caractéristiques des impulsions | 163 |
| 10.3 | Classification des impulsions | 164 |
| 10.3.1 | Création des matrices individus-variables : le tableau des données | 164 |
| 10.3.2 | Distances entre individus | 164 |
| 10.3.3 | Méthode de classification | 165 |
| 10.4 | Éléments représentatifs des classes | 166 |
| 10.4.1 | Centres de la classe d'impulsion | 166 |
| 10.4.2 | Profils enveloppes | 166 |
| 10.4.3 | Comparaison | 167 |
| 11 | Analyse de l'utilisation de la batterie de la Prius 2 | 169 |
| 11.1 | Présentation et analyse macroscopique de la base de données | 169 |
| 11.1.1 | Instrumentation du véhicule | 169 |
| 11.1.2 | Essais sur cycles de conduite d'usages réels HYZEM | 169 |
| 11.1.2.1 | Pré-conditionnement de la batterie | 169 |
| 11.1.2.2 | Descriptif des essais retenus | 170 |
| 11.1.3 | Essais sur route | 173 |
| 11.2 | Analyse par l'étude des impulsions | 176 |
| 11.2.1 | Classification des impulsions de courant | 176 |
| 11.2.2 | Détermination des impulsions caractéristiques | 177 |
| 11.2.3 | Comparaison des impulsions mesurées sur cycles Hyzem et en usage sur route | 180 |

| | |
|---|------------|
| 12 Conclusions et perspectives | 183 |
| 12.1 Construction de tests de vieillissement accéléré représentatifs de l'usage | 183 |
| 12.2 Limites de la méthode | 184 |
| 12.2.1 L'influence des cycles de conduite | 184 |
| 12.2.2 Le critère de similarité entre distributions | 184 |
| 12.2.3 L'impulsion est-il le meilleur élément représentatif? | 184 |
| 12.2.3.1 Les limites de l'étude par impulsions | 184 |
| 12.2.3.2 Introduction aux phases de fonctionnement | 185 |
| 12.3 Perspectives | 185 |
| Conclusion générale | 186 |
| Bibliographie | 188 |
| Annexes | 207 |
| Annexe A : Homologation des véhicules particuliers | 207 |
| A.1 Transport routier et mobilité | 207 |
| A.2 Normes EURO 4, 5 et 6 | 208 |
| A.3 Évolution de la masse et de la puissance massique des véhicules commercialisés | 208 |
| A.4 Types d'essais pour l'homologation de véhicules particuliers | 209 |
| A.5 Relation entre consommation et émission de CO ₂ | 209 |
| A.6 Caractéristiques du véhicule de référence | 210 |
| A.7 Calcul de la puissance du véhicule | 210 |
| A.8 Comparaison des cycles d'essais NEDC, HYZEM et ARTEMIS | 212 |
| A.9 Comparaison des flux énergétiques mis en jeu lors des cycles cinématiques | 215 |
| A.10 Influence de la masse du véhicule sur les flux énergétiques lors du suivi des cycles d'essai NEDC, HYZEM et ARTEMIS | 217 |
| A.11 Influence de la pente du trajet sur les flux énergétiques lors du suivi des cycles d'essai NEDC, HYZEM et ARTEMIS | 218 |
| A.12 Démarrage à froid et surconsommation | 219 |
| Annexe B : Les potentialités de récupération d'énergie au freinage | 220 |
| B.1 Système global et architectures | 220 |
| B.2 Les potentialités de récupération d'énergie au freinage | 223 |
| Annexe C : Présentation détaillée des batteries NiMH et Lithium-ion | 226 |
| C.1 Phénomènes physico-chimiques rencontrés dans les systèmes électrochimiques | 226 |
| C.1.1 La tension d'électrode | 226 |
| C.1.2 Le phénomène de double couche | 228 |
| C.1.3 Le transfert de charge | 228 |
| C.1.4 Le transport de matière | 230 |
| C.1.5 La cinétique d'une réaction redox | 234 |
| C.1.6 Surface active de l'électrode | 236 |
| C.2 Analogie entre les phénomènes physico-chimiques et les circuits électriques équivalents | 236 |
| C.2.1 Circuit de Randles d'une réaction redox | 236 |
| C.2.2 Calcul des dérivées partielles $\frac{\partial i_f}{\partial O}$ et $\frac{\partial i_f}{\partial R}$ et des rapports $\frac{\Delta O(0,p)}{\Delta i_f(p)}$ et $\frac{\Delta R(0,p)}{\Delta i_f(p)}$ d'une réaction redox | 237 |
| C.2.3 Expressions de R_t , $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ d'une réaction redox sur un point de fonctionnement | 239 |
| C.2.4 Expressions de R_t , $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ d'une réaction redox sur un point d'équilibre | 242 |
| C.2.5 Autres phénomènes pris en compte | 244 |
| C.3 Comparatif des stockages d'énergie embarqués | 245 |

| | | |
|----------|--|-----|
| C.4 | Description des batteries à base de nickel et de métal hydrure (NiMH) | 246 |
| C.4.1 | Electrode négative M/MH : | 246 |
| C.4.2 | Electode positive NiOOH/Ni(OH) ₂ : | 247 |
| C.4.3 | Compositions | 249 |
| C.5 | Description des batteries au lithium (Li-ion) | 252 |
| C.5.1 | Electrode négative | 252 |
| C.5.2 | Electrode positive : composé d'intercalation | 253 |
| C.5.3 | Electrolyte | 254 |
| C.5.4 | Collecteur de courant | 255 |
| C.5.5 | Comparaison des technologies lithium | 255 |
| C.5.6 | Relation entre causes, effets et facteurs favorisant et réduisant les phénomènes de vieillissement | 256 |
| Annexe D | : Algorithme d'extraction des phases de fonctionnement | 257 |
| D.1 | Inerties d'un ensemble d'individus | 257 |
| D.2 | Distances entre classes ou stratégies d'agrégation | 258 |
| D.3 | Algorithme d'extraction des phases de fonctionnement | 259 |
| Annexe E | : Boîtes à moustaches ou Box Plot | 262 |
| Annexe F | : Grandeurs caractéristiques des expérimentations sur route | 263 |
| Annexe G | : Résultats complémentaires | 271 |
| G.1 | Suivi de l'état de charge du pack batterie de la Prius 2 | 271 |
| G.1.1 | Comparaison des différentes méthodes de calcul | 271 |
| G.1.2 | Recalage de l'état de charge par le BMS | 271 |
| G.2 | Autodécharge du pack batterie de la Prius 2 | 273 |
| G.3 | Températures du pack batterie | 274 |
| G.3.1 | Températures hors phases d'utilisation | 275 |
| G.3.2 | Échauffement du pack batterie de la Prius 2 lors des essais sur route | 281 |

Introduction générale

Aujourd'hui et dans les années à venir, les transports vont faire l'objet de contraintes de plus en plus sévères, que ce soit pour la consommation d'énergie ou pour les émissions de polluants. Selon l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE), les émissions de CO₂ dues aux transports ont augmenté de 20% entre 1990 et 2003. L'augmentation du poids et de la puissance des véhicules (équipements, mode des 4x4), et la hausse régulière du trafic ont été plus significatifs que la baisse de la consommation unitaire des véhicules. Pour ce qui concerne les émissions de polluants atmosphériques, la commission européenne a mis en place une norme antipollution en 2005 encore plus stricte que les précédentes pour les véhicules neufs (Euro IV) qui réduit la fenêtre des émissions d'oxydes d'azote et de particules. Rendue plus sévère tous les quatre ans, cette norme a pour objectif de corriger petit à petit les tendances polluantes de notre époque. Les constructeurs automobiles doivent donc s'adapter à ce contexte en développant des solutions moins polluantes tant au niveau local que global. Plusieurs alternatives s'offrent à eux comme l'amélioration des moteurs existants, le Gaz de Pétrole Liquéfié, le Gaz Naturel Véhicule, le biogazole, les piles à combustible mais aussi le véhicule électrique et le véhicule hybride.

Les véhicules hybrides constituent notamment à court terme une excellente solution aux problèmes de pollution en ville, et à moyen ou long terme pourraient venir remplacer les véhicules thermiques classiques. Cependant, l'essor de la branche hybride est récent. Les Japonais ont été les précurseurs de la commercialisation des véhicules hybrides dans les années 90. Ils sont ceux qui ont le plus développé l'hybridation : Toyota (Prius, Crown, Estima), Honda (Insight, Civic, Accord), Nissan (Tino) et Lexus. Les constructeurs français ont commencé à développer ce type d'architecture plus récemment. Citroën a développé un système *Stop and Start* sur la C3 et Renault un hybride *plugs-in* sur le modèle Kangoo. Le développement de cette technologie va nécessiter une implication des différentes branches concernées : les constructeurs automobiles, les équipementiers, les fabricants de batteries ainsi que les pouvoirs publics nationaux (aides, taxation de l'énergie), et même locaux (contraintes de circulation). Les concertations entre ces différents acteurs détermineront les véhicules hybrides de demain.

Dans ce contexte, l'INRETS travaille en collaboration avec ces différents acteurs afin de valoriser cette technologie. Il s'attache depuis plusieurs années à développer une bibliothèque de modélisation dynamique des véhicules conventionnels et hybrides, VEHLIB. En complément, des algorithmes d'optimisation globale de la gestion d'énergie pour les véhicules hybrides ont été mis au point. La modularité de ces méthodes permet de modifier aisément les paramètres d'une chaîne hybride : moteur thermique, machine(s) électrique(s), batterie et gestion de la charge batterie, nature et paramètres de la transmission mécanique. Il est ainsi possible de déterminer le gain d'énergie obtenu par le véhicule en fonction de l'architecture et des éléments choisis. La justesse des résultats repose sur des modèles adéquats. Chaque élément est donc sujet d'étude de modélisation ; notamment les batteries.

De plus, la durée de vie, la fiabilité et le coût du stockage d'énergie sont, à ce jour, les principaux obstacles au développement des véhicules hybrides. De par la nature novatrice de l'hybridation électrique et de l'évolution permanente des éléments de stockage d'énergie, il existe peu de retours d'expérience. Il est nécessaire de tester systématiquement les nouveaux éléments en fonction du choix de l'architecture hybride, le dimensionnement puissance-énergie du pack, la loi de gestion d'énergie et l'usage du véhicule. Il est important de pouvoir restreindre le nombre de ces tests tout en permettant d'évaluer les tendances des différentes configurations. L'élaboration de ces essais passe tout d'abord par une analyse pointue des conditions d'usage du stockage d'énergie réversible dans une architecture hybride. De plus, la réalisation de ces essais sera entre-coupée par des analyses de performance. Cette étape nécessite des méthodes de modélisation précises pour permettre d'estimer correctement l'évolution des performances en fonction de l'état de vieillissement de la batterie.

De manière plus précise, le document est structuré en trois parties principales :

- Contexte et problématique ;
- Modélisation des batteries de puissance ;
- Analyse de l'usage.

Dans la première partie “contexte et problématique”, le contexte de cette étude est resitué. La problématique des transports face aux dérèglements climatiques est tout d'abord présentée dans le chapitre 1 ; l'hybridation est alors introduite comme pouvant répondre en partie à cette problématique. Dans le chapitre 2, une présentation générale des batteries est proposée. Puis, leur adaptation aux véhicules électriques et hybrides est détaillée. Enfin, une synthèse personnelle des méthodes d'estimation de durée de vie est réalisée pour resituer précisément le sujet de ces travaux dans leur contexte.

La partie II “Modélisation des batteries de puissance” constitue la plus grande partie de mon travail. Le chapitre 3 “Avant-Propos” présente la modélisation comme un outil indispensable pour évaluer les performances d'une batterie. Le chapitre 4 “Theorie des circuits électriques équivalents” s'attache à expliquer les fondements de la théorie des circuits équivalents ainsi que l'approche de modélisation utilisée dans la suite des travaux ; le lecteur sensible à cette partie pourra se référer à l'annexe C. Ce chapitre s'attache notamment à introduire les phénomènes de non linéarité dans les batteries selon le courant. Le chapitre 5 “Méthodes de simulation” présente une comparaison entre une méthode d'approximation du modèle fondée sur une série de fonction de transfert du premier ordre, et une méthode de résolution numérique par transformée de Laplace inverse ; cette comparaison est réalisée en établissant une étude comparative du compromis temps de calcul-précision. Le chapitre 6 “Méthodes d'identification” décrit les avantages et inconvénients de deux méthodes d'identification classiquement utilisées : la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance. Compte-tenu des moyens expérimentaux, une méthode originale d'identification est proposée en combinant ces deux méthodes. Le chapitre 7 “Résultats d'identification” présente les résultats obtenus sur 3 batteries Li-ion, de 12, 40 et 100 Ah, et une batterie NiMH, de 6.5 Ah, par l'approche présentée dans les chapitres précédents. Les batteries sont testées à trois températures, pour les batteries NiMH, et 2 températures pour les batteries Li-ion de 40 et 100 Ah ; l'état de charge est balayée tous les 20%. Le modèle est enfin validé dans le cadre d'une application véhicule hybride. Le chapitre 8 “Discussion” propose une interprétation de l'évolution des paramètres en fonction de l'état de charge, de la capacité de l'élément et de la température. La pertinence d'un modèle précis est aussi justifié selon que la batterie sera utilisée dans un

véhicule hybride ou tout électrique. Cette partie est conclue en explicitant les limites et les améliorations envisageables de l'approche présentée.

La troisième partie "Analyse de l'usage en vue de l'élaboration de tests de vieillissement accéléré" porte sur un registre totalement différent. L'objectif de cette partie est de proposer une méthode d'analyse des sollicitations exercées sur une batterie en usage. La finalité de cette analyse peut avoir deux intérêts distincts : évaluer les critères dimensionnant du pack de batteries et proposer des profils de vieillissement représentatifs de l'usage réel. Le chapitre 9 "Analyse d'usages et cycles de conduite" présente les approches utilisées pour l'évaluation des consommations et des émissions de polluants de véhicules terrestres. Ce sont ces approches qui ont fortement inspiré la méthode proposée dans le chapitre 10 "Méthode d'analyse des sollicitations électriques". Cette méthode est par la suite éprouvée dans le chapitre 11 "Analyse de l'utilisation de la batterie de la Prius 2". Enfin, le chapitre 12 "Conclusions et perspectives" synthétisent les résultats obtenus et préconisent des améliorations possibles.

Partie I

Contexte et problématique

Chapitre 1

L'hybridation : vers une réduction des émissions de CO₂ du transport routier

1.1 La pollution due aux transports routiers

Cette partie pose la problématique de la pollution due aux transports routiers. Tout d'abord, on établit le bilan des polluants et des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique au niveau mondial et national. Puis, nous nous intéressons plus précisément à la part des transports routiers et son évolution depuis 1990. Cette partie permet d'introduire les progrès et les reculs réalisés sur les voitures particulières ainsi que les démarches politiques entreprises pour améliorer la sobriété des véhicules. Enfin, nous présenterons succinctement la procédure utilisée pour évaluer les émissions unitaires de polluant d'un véhicule particulier.

1.1.1 Les polluants atmosphériques et leur sources

Les polluants émis par le transport routier ont des impacts à différentes échelles. Les impacts les plus perceptibles sont locaux, notamment dans les villes où la qualité de l'air peut être fortement altérée. Par ailleurs, un autre type de pollution atmosphérique, principalement composée de Gaz à Effet de Serre (GES), a des effets au niveau global et contribue au dérèglement climatique. Compte-tenu du contexte mondiale d'augmentation des émissions de GES, des réductions d'émissions sont à mettre en oeuvre dans l'ensemble des activités émettrices et notamment dans le domaine des transports.

1.1.1.1 La pollution locale

Les véhicules routiers émettent différents types de gaz nocifs principalement dus à la combustion qui a lieu dans le moteur thermique :

- particules, notées PM, pouvant contenir des métaux lourds, classées en fonction de leur taille : PM₁₀ pour particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm, PM_{2,5}, PM₁...
- oxydes d'azote ou NOx issus de l'oxydation de l'air, à haute température, lors des combustions,
- hydrocarbures imbrûlés ou HC,
- monoxyde de carbone ou CO,
- dioxyde de soufre ou SO₂ issu de l'oxydation du soufre présent dans les combustibles fossiles,
- benzène, acétaldéhydes... suivant le type de carburant utilisé.

De plus, les transports sont responsables d'émissions de particules de métaux lourds tel que le plomb (Pb) qui provient de la combustion des matières fossiles et le cuivre (Cu) qui provient principalement de l'usure des plaquettes de freins dans le transport routier et de l'usure des caténares dans le transport ferroviaire.

Ces gaz et ces particules ont un effet sur la santé, soit directement comme les particules à l'origine de maladies respiratoires et cardio-vasculaires, soit indirectement après formation d'autres composés comme l'ozone issu de la réaction des NO_x et des HC. En France, plusieurs Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) assurent la mesure et le suivi de la pollution atmosphérique dans différentes villes de France. Elles permettent notamment de signaler les pics de pollution au grand public.

Les émissions de ces gaz sont très dépendantes du type de carburant et du mode de combustion du moteur thermique du véhicule : les moteurs à allumage commandé alimentés en essence émettent davantage de CO et d'HC alors que les moteurs à allumage par compression alimentés en gasole (aussi dénommé diesel) sont responsables de la majeure partie des émissions de NO_x et PM du secteur des transports [Eli04].

1.1.1.2 Les Gaz à Effet de Serre (GES)

Les rejets de gaz à effet de serre dus à l'activité humaine visés par le protocole de Kyoto concernent les six gaz suivants [PR07] :

- le dioxyde de carbone ou gaz carbonique (CO₂) provient de la combustion des énergies fossiles ;
- le méthane (CH₄) provient de l'élevage des ruminants, de la culture du riz, des décharges d'ordures, des exploitations pétrolières, gazières et charbonnières ;
- le protoxyde d'azote (N₂O) vient des engrais azotés et de divers procédés chimiques ;
- les gaz fluorés ou hydrofluorocarbones (HFC) sont des gaz propulseurs des bombes aérosols, des gaz réfrigérants ou proviennent d'industries diverses ;
- les hydrocarbures perfluorés (PFC) sont émis notamment lors de la fabrication de l'aluminium ;
- l'hexafluorure de soufre (SF₆) est un gaz inerte utilisé comme détecteur de fuite et isolant électrique.

Afin de quantifier l'impact de chacun de ces gaz sur le réchauffement global, l'indicateur de Pouvoir de Réchauffement Global ou PRG¹ a été créé. Les PRG de ces différents gaz tels que définis par le Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) sont ceux de 1995 (Tab. 1.1).

Les transports routiers émettent de manière directe du dioxyde de carbone par la combustion du gasole ou de l'essence, du méthane par évaporation des carburants en stockage et à l'échappement lors de combustions incomplètes et de gazs fluorés présents dans les systèmes de climatisation. De manière indirecte, l'exploitation du pétrole, indispensable à ce jour

¹Pouvoir de Réchauffement Global ou PRG : Cet indicateur vise à regrouper sous une seule valeur l'effet additionné de toutes les substances contribuant à l'accroissement de l'effet de serre. Cet indicateur est exprimé en "équivalent CO₂", noté CO_{2,e}, du fait que, par définition, l'effet de serre attribué au CO₂ est fixé à 1 et celui des autres substances relativement au CO₂. L'indicateur est calculé sur la base d'un horizon fixé à 100 ans afin de tenir compte de la durée de séjour des différentes substances dans l'atmosphère.

pour nos véhicules, devrait aussi être pris en compte, du moins en partie, dans le calcul des émissions dues aux transports (Fig. 1.1.c).

| GES | PRG |
|---|---------------|
| Dioxyde de Carbone (CO ₂) | 1 |
| Méthane (CH ₄) | 25 |
| Protoxyde d'Azote (N ₂ O) | 28 |
| Gaz fluorés ou hydrofluorocarbones (HFC) | 140 à 11 700 |
| Hydrocarbures perfluorés (PFC) | 6 500 à 9 200 |
| Hexafluorure de soufre (SF ₆) | 23 900 |

TAB. 1.1 – Pouvoir de réchauffement global des principaux gaz à effets de serres d'origine anthropique définis par le Groupement d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC)

1.1.1.3 Les sources des émissions dans le monde

Selon le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat aussi appelé GIEC [PR07], les émissions mondiales de GES d'origine anthropique ont augmenté de près de 70 % depuis les années 1970 (Fig. 1.1). La plus forte augmentation des émissions de GES entre 1970 et 2004 est imputable à l'approvisionnement énergétique, aux transports et à l'industrie. La hausse des émissions de gaz à effet de serre due aux bâtiments à usage résidentiel et commercial, à la foresterie (y compris le déboisement) et à l'agriculture a été plus lente. Le gaz carbonique, ou CO₂, émis par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) est à lui seul responsable de plus de 50 % de l'augmentation de l'ensemble des gaz à effet de serre.

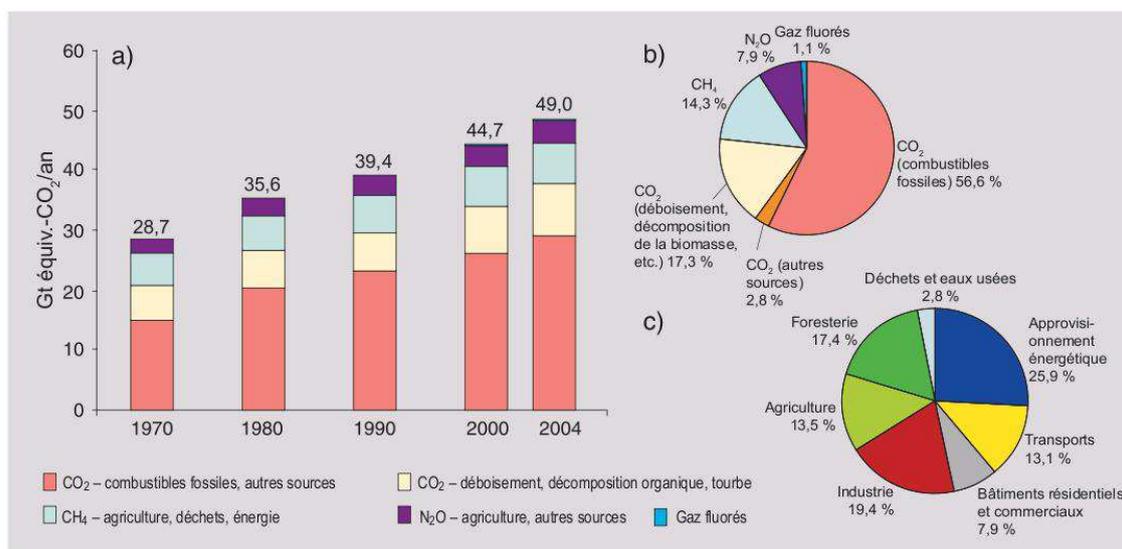


FIG. 1.1 – a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004.

b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO₂

c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent-CO₂ [PR07]

1.1.1.4 Les sources des émissions en France

La France fait partie des pays industrialisés qui émettent le moins de GES si l'on compare les émissions annuelles par habitant en tCO₂/habitant. Alors que les émissions annuelles par habitant de la Russie, des États-Unis d'Amérique, de l'Australie, et du Qatar, représentent respectivement près de 15.4, 24.5, 30.3 et 53.1 tCO₂/habitant [PR07], celles de la France ne représentent que 8.8 tCO₂/habitant. En effet, en France, la production d'électricité ne représente que 8 % des émissions de gaz à effet de serre, alors que dans la majorité des pays, celle-ci occupe une part relative beaucoup plus importante. L'électricité en France est produite à hauteur de 75 % par l'énergie nucléaire et à hauteur de 15 % par l'énergie hydraulique. Or, ces deux énergies émettent très peu de CO₂. Néanmoins, de par le haut niveau de vie en France malheureusement fortement corrélé à l'impact environnemental, les émissions de GES en France restent bien supérieures aux émissions moyennes mondiales qui sont de 6.7 tCO_{2,e}/habitant à cause des émissions de N₂O et de gaz fluorés qui sont supérieures à la moyenne mondiale.

En 2006, le PRG relatif à la France métropolitaine est estimé à 532 Mt CO_{2,e}. Quatre secteurs contribuent majoritairement aux émissions de gaz à effet de serre qui sont par ordre de prédominance [CIT08] :

- le transport routier avec 24 % du total hors UTCTF, du fait du CO₂ essentiellement,
- l'industrie manufacturière avec 23 %, du fait d'émissions de chacune des six substances contribuant au PRG,
- l'agriculture/sylviculture avec 19 %, du fait des deux polluants N₂O et CH₄,
- le résidentiel/tertiaire avec 19 %, du fait d'émissions de chacune des six substances contribuant au PRG,

La transformation d'énergie contribue au PRG mais dans une moindre mesure puisque ce secteur ne représente que 13 % du PRG total hors UTCTF de la France métropolitaine en 2006, le secteur des "autres transports hors transport routier" représente moins de 2 % des émissions totales.

1.1.2 Les transports routiers : premier émetteur de GES en France

1.1.2.1 Le bilan

Entre 1990 et 2006, les émissions de CO₂ de la route ont augmenté de 16 % pour une croissance de 28 % de la circulation routière (tous véhicules confondus). Bien qu'en diminution constante sur les véhicules récents, les transports routiers sont responsables de 59 % des oxydes d'azote (NO_x), de 27 % du monoxyde de carbone (CO) et de 49 % des composés organiques volatiles (COV) (p.175 de [CIT08]). Si aucun changement n'intervient, l'objectif de réduction des émissions de GES aux niveaux de celles de 1990 d'ici 2010 est fortement compromis à cause du transport.

Dans le secteur des transports, le transport routier prédomine largement en terme de GES puisqu'il représente, en 2006, 93 % du PRG des transports. La part du CO₂ est prédominante dans cette indice de PRG. Cependant, il faut noter l'augmentation de la consommation de gaz fluorés dans les systèmes de climatisation des véhicules routiers dont le PRG représente, en 2006, 4.1 GtCO₂. À titre indicatif, cette valeur est comparable au PRG du transport aérien national estimé à 4.7 GtCO₂ [CIT08].

Les émissions de CO₂ du transport routier français peuvent être subdivisées en plusieurs sous-catégories selon le type de véhicule et le type de carburant utilisé (An. A.1). En 2006, plus de la moitié des émissions de CO₂ proviennent des voitures particulières, 17 % des véhicules utilitaires et 27 % des poids-lourds (bus et car inclus) ; les deux-roues et les voitures GPL ne prenant qu'une part négligeable.

La voiture particulière est bien le moyen de transport préféré des français avec 83 % des kilomètres parcourus par voyageur par ce mode de transport (An. A.1). Ce mode de déplacement reste cependant la plus gourmande en énergie et la plus forte émettrice de CO₂ comparée aux autres modes de transports. Si l'on s'intéresse aux transports ferroviaires, ceux-ci sont moins émetteurs de GES du fait de leur motorisation électrique. L'impact de l'origine de l'électricité est pris en compte selon qu'elle est produite en France (48 gCO₂/kWh en 2005) ou en Europe (344 gCO₂/kWh moyenne en 2005 de l'UE-15) [V08]. Même avec le facteur d'émissions européen, les transports ferroviaires émettent 4 à 8 fois moins de GES que les modes de transports routiers de voyageurs (An. A.1).

1.1.2.2 L'évolution

Un trafic important en stagnation : De 1990 à 2007, la mobilité des français augmente de presque 40 % dont 36 % d'augmentation due à l'utilisation de la voiture particulière. Une stagnation de la mobilité est observée entre 2001 et 2004. En 2007, après deux années de légère décroissance, le transport intérieur de voyageurs repart à la hausse (+ 1,5 %). Cette inversion de tendance est liée à la reprise de la circulation des voitures particulières (+ 1,6 %), qui avait connu un recul les deux années précédentes ; les transports collectifs continuent de progresser bien qu'ils ne représentent encore qu'une faible part des moyens de transports utilisés [INSEE08a]. Par ailleurs, l'augmentation durable du coût du pétrole devrait soit diminuer la mobilité des voyageurs, soit les orienter vers des solutions moins coûteuses [DP07] comme :

- la multi-modalité qui consiste à utiliser plusieurs moyens de transport pour un trajet ;
- le covoiturage ;
- les modes de déplacements doux comme le vélo.

Ces changements ne sont possibles uniquement si les infrastructures sont adaptées, notamment dans les villes où ces changements sont les plus applicables.

De plus, des leviers politiques ; plus ou moins populaires, peuvent être actionnés comme le bonus-malus mis en place pour les véhicules particuliers ou le péage pour accéder aux centres villes déjà plus contesté.

Le transport de marchandises est un domaine qui s'est, lui aussi, fortement développé avec une augmentation de 245 à 320 milliards de tonnes-km du flux de marchandise en France de 1990 à 2007. En 2007, 80 % de ces flux sont effectués par poids-lourds [INSEE08b]. À la différence des voitures particulières, ce secteur est en constante augmentation +3.1 % en moyenne par an depuis 1990 [Cai07]. L'impact du coût du transport aujourd'hui sur le coût final des produits reste cependant faible et ne représente pas un levier sur la réduction du flux de marchandises. C'est pourquoi d'ici 2012, période de l'après-Kyoto, il est probable que les transports de marchandises soient inclus dans un système de quotas d'émissions de CO₂.

Les progrès technologiques : Un certain nombre d'améliorations ont été effectués sur le raffinage des combustibles et les motorisations thermiques qui ont permis de réduire les émissions unitaires des véhicules de polluants locaux et globaux :

- La diminution de la teneur en soufre et en plomb dans le carburant a permis de réduire significativement leur présence dans l'air ;
- La généralisation des pots catalytiques a permis de diminuer les rejets polluants tels que les hydrocarbures imbrûlés et le monoxyde de carbone ;
- L'utilisation des filtres à particules sur les motorisations diesel a permis de supprimer la majeure partie des émissions de composés de polluants solides (fumée noire) ;
- L'amélioration de l'efficacité énergétique des motorisations (injection directe, désactivation de piston, etc) et de la transmission permettant une diminution des consommations et par conséquent des émissions de CO₂.

Des efforts continuent à être réalisés sur :

- la réduction de la résistance au roulement due aux pneumatiques [Mic03] ;
- la limitation du coefficient de pénétration dans l'air SCx ;
- l'amélioration du rendement énergétique du moteur thermique ;

Depuis peu de temps, les véhicules électriques reviennent au devant de la scène après un échec dans les années 90 [CG05]. Plusieurs inconvénients avaient eu raison du développement de ce type de véhicule, [CG05] désigne notamment l'autonomie limitée des véhicules de l'ordre de 80 km en usages réels, les problèmes des lieux de recharge, le surcoût de la batterie et l'impossibilité des ménages d'investir dans un véhicule pour un usage uniquement urbain. De 1996 à 2000, seulement 25 000 véhicules ont été vendus en France. Cependant, les progrès récents dans le domaine des batteries lithium ont permis d'augmenter l'autonomie du véhicule. À ce jour, cette nouvelle génération de véhicule n'est pas encore commercialisée. On ne sait donc pas encore si le coût à l'achat sera attractif.

Cette question de l'autonomie et du coût de la batterie reste centrale dans le développement du véhicule électrique, c'est pourquoi le concept de l'hybridation (cf Chap. 1.2) connaît un certain engouement de la part des constructeurs car il permet de réduire la taille de la batterie pour une plus grande autonomie. Le surcoût de l'hybridation reste cependant une limitation à son développement.

Les régressions technologiques : Bien que les progrès réalisés sur les motorisations ont permis de réduire significativement leur consommation et leurs émissions à performances égales, le marché automobile a pris trois orientations qui vont à l'encontre de la réduction de consommation et d'émission de polluants :

- La masse moyenne des véhicules vendus en France a subi une augmentation constante et importante ces dernières décennies afin d'améliorer la sécurité et le confort dans le véhicule (An. A.3), l'influence de la masse du véhicule est mise en évidence dans l'annexe A.10 ;
- La puissance spécifique moyenne des véhicules vendus en France tend à augmenter (An. A.3) ;
- La généralisation de la climatisation et d'accessoires tels que les ordinateurs de bord, GPS augmente la consommation d'énergie du véhicule ; il est important d'insister sur la climatisation qui nécessite énormément d'énergie et conduit à des surconsommations importantes comprises entre 12 % à 43 % selon l'usage du véhicule et la

motorisation [BG03]; cette surconsommation se répercutant sur les émissions des différents polluants cités auparavant. De plus, l'utilisation systématique de gaz réfrigérants fluorés, susceptibles de s'évaporer au cours de la durée de vie du véhicule, ajoute une part considérable d'émissions de GES à fort PRG.

Une pression réglementaire sur les nouveaux véhicules commercialisés

La norme EURO : Les émissions de polluants telles que les NO_x , HC, CO et PM sont réglementées par l'Union Européenne dans le cadre de la norme EURO [CE08a]. Cette norme s'adapte à l'ensemble des véhicules tels que les voitures, les camions, le train, les tracteurs et machines similaires [Bos04]. La première norme a été appliquée à partir de 1993. Aujourd'hui, la norme en vigueur est la norme EURO 4. Tous les 4 ou 5 ans, les seuils d'émissions sont revus à la baisse. Il est prévu d'appliquer les normes EURO 5 et EURO 6, respectivement, au 1er Septembre 2009 et au 1er Septembre 2014. Les valeurs limites des émissions sont données pour les véhicules de type M de Euro 4 à Euro 6 dans l'annexe A.2.

Accord volontaire de l'ACEA : En ce qui concerne les émissions de CO_2 , les constructeurs européens, par le biais de l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA), ont signé avec la Commission Européenne un accord volontaire de réduction des émissions de CO_2 de leurs véhicules vendus en Europe au niveau moyen de 140 g de CO_2/km en 2008 et au niveau moyen de 120 g de CO_2/km en 2012. À ce titre, ils se sont engagés à mettre sur le marché des modèles de véhicules peu émetteurs et à en vendre suffisamment pour pallier les fortes émissions des véhicules haut de gamme ou fortement motorisés qu'ils vendent par ailleurs. En 10 ans, la moyenne des Diesel a perdu 26 g contre 22 g pour celle des véhicules essence [Car08]. Cependant, l'objectif initialement prévu pour 2008 ne pourra être atteint puisqu'en 2007 la moyenne des émissions de CO_2 stagne à 149 g/km, soit une émission de CO_2 de 153 g/km pour les véhicules essences et 148 g/km pour les véhicules diesel. La Commission Européenne a donc proposé, dans la communication du 19 décembre 2007 [CE07a], un cadre législatif afin de réaliser l'objectif de 120 g de CO_2 en 2012 selon les modalités suivantes : 130 g de CO_2/km pour la moyenne du parc des voitures neuves par le biais d'améliorations technologiques sur les moteurs, et une réduction supplémentaire de 10 g de CO_2/km par le biais d'autres améliorations technologiques (manufacturiers, équipementiers, etc.) et par un usage accru des biocarburants.

1.1.3 Évaluation des émissions unitaires de polluants d'un véhicule

La mesure des quantités de gaz émis par un véhicule est réglementée par les normes EURO mises en place par la communauté européenne.

1.1.3.1 Procédures d'essai pour l'homologation des véhicules

Les méthodes d'évaluations de consommation et d'émissions de CO₂ et des autres polluants sont fixées par les réglementations européennes n°83, 84 et 101 ([CE58, CE07b, CE08a, CE08b, CE08c]). Pratiquement, le véhicule est placé sur un banc à rouleau, banc dynamométrique muni d'un système simulant la résistance à l'avancement et l'inertie. On exécute sans interruption le nouveau cycle européen de conduite NEDC d'une durée totale de 19 minutes 40 secondes et comprenant deux parties (An. A.8). La première partie est constituée de quatre cycles élémentaires urbains. La deuxième partie est constituée d'un cycle extra-urbain. Les émissions de CO₂, CO, HC et NO_x sont mesurées lors de ce suivi de cycle par des analyseurs de gazs. Par un bilan de carbone, il est possible de calculer la consommation du véhicule (An. A.5). Au début du cycle, le moteur thermique et le système de dépollution doivent être à température ambiante ; on parle alors de démarrage à froid responsable de surémission importante (An. A.12).

La procédure qui vient d'être décrite correspond à l'épreuve de type I des épreuves d'homologation. En tout 6 types de contrôle sont réalisés pour l'homologation des véhicules à moteur à combustion interne et des véhicules électriques hybrides équipés d'un moteur à combustion interne (An. A.4).

1.1.3.2 Limites du cycle d'évaluation européen

Le nouveau cycle européen de conduite NEDC est le cycle d'essai utilisé pour l'homologation des véhicules en Europe (An. A.8). Cependant, la cinématique imposée est peu représentative de l'usage réel des véhicules légers. La commission estime que la procédure doit être actualisée et entend donc réexaminer le cycle d'essai afin qu'il reflète dûment les émissions générées par la conduite réelle sur route [CE08b]. Des études d'usage et de synthèse de cycles ont déjà été réalisées dans le cadre des projets européens HYZEM et ARTEMIS qui s'articulent autour de deux axes : la description de l'usage des véhicules et la synthèse de cycles d'évaluation [And97a, And97b, And04].

Compte-tenu du contexte que nous venons de décrire, les constructeurs doivent proposer rapidement des véhicules encore plus sobres. Bien que les progrès réalisés sur la motorisation diesel ont été significatifs, il semblerait que les gains envisageables soient limités. Le principe de l'hybridation apparaît donc être une solution intéressante pour réduire significativement, et rapidement, la consommation des véhicules. Une rupture technologique est donc en train de se préparer ; mais va-t-elle pour autant se généraliser ?

1.2 Intérêt de l'hybridation

Dans cette partie, après un bref rappel du principe de l'hybridation, nous présentons succinctement les fonctionnalités qui peuvent être implémentées dans ce type de véhicule, les principaux constituants d'un tel système, ainsi que l'agencement de ces constituants par des exemples d'architectures. Enfin, nous présenterons les potentialités de récupération d'énergie au freinage et les réductions de consommation obtenues par simulation et sur des véhicules existants.

1.2.1 L'hybridation entre le véhicule électrique et le véhicule thermique

Cette partie s'attache à présenter le principe de l'hybridation ainsi que les nouvelles fonctionnalités que peut apporter cette technologie. Les différentes familles de véhicules hybrides sont différenciées selon leurs fonctionnalités.

1.2.1.1 Principe de l'hybridation électrique des véhicules

Le principe des véhicules hybrides thermiques-électriques est de cumuler dans une même motorisation, les avantages de la solution électrique avec ceux de la chaîne de propulsion thermique. Le véhicule devient alors moins consommateur de carburant et moins polluant dans les villes tout en gardant une autonomie et des performances dynamiques comparables à celles des véhicules thermiques classiques sur routes et autoroutes.

Le fonctionnement d'un véhicule hybride électrique s'articule autour des phases fondamentales suivantes :

- la transformation non réversible d'énergie via le moteur thermique ;
- la récupération, le stockage et la restitution de l'énergie via les éléments électriques ;
- le couplage de ces deux sources d'énergie ;
- la gestion optimum de ces composants en vue de satisfaire les demandes du conducteur avec une consommation et des émissions de polluants minimum.

1.2.1.2 Des nouvelles fonctionnalités dans le véhicule

Les véhicules hybrides thermiques-électriques offrent un certain nombre de fonctionnalités supplémentaires comparées aux véhicules traditionnels [BDRT+04] :

1. Optimisation de la gestion d'énergie des accessoires électriques ;
2. Stop & Start (arrêt du moteur à l'arrêt et démarrage automatique) ;
3. Récupération d'énergie au freinage ;
4. Assistance électrique à la traction ou "booster" ;
5. Mode tout électrique ou "Zero Emission Vehicule" ;
6. Autonomie en tout électrique ;
7. Recharge batterie sur le réseau.

La succession de ces fonctionnalités respecte le principe de cumulativité : un véhicule ayant par exemple la cinquième fonctionnalité est en capacité de proposer les quatre premières. Nous allons maintenant revenir sur chaque fonctionnalité citée ci-dessus afin de les présenter plus en détail.

- 1. Optimisation de la gestion d'énergie des accessoires électriques :** Dans le cas de véhicules munis d'accessoires très consommateurs (cf. §1.2.2.1), la batterie est utilisée comme un tampon d'énergie. Par un système de gestion adéquat, les instants de recharge sont choisis pour que le moteur thermique atteigne les points de fonctionnement à hauts rendements. Ces points de fonctionnement correspondent à des faibles régimes et forts couples ; la recharge de la batterie sera donc privilégiée lors des phases d'accélération et sera évitée lorsque le moteur thermique tourne au régime de ralenti au moment où le couple demandé au moteur thermique est faible. Ces phases de recharge par le moteur thermique sont classiquement appelées flux série. Ce principe de fonctionnement peut limiter les performances du véhicule mais le gain en consommation peut être très intéressant selon la puissance demandée par les accessoires. Dans le cas extrême d'une Clio hybride muni d'un moteur électrique de 10 kW alimentant 3 kW d'accessoires, les gains obtenus par rapport à un véhicule classique sont de l'ordre de 1.7 L/100 km sur un cycle HYZEM urbain soit 20 % de gain, de 1 L/100 km sur un cycle HYZEM routier soit 16 % de gain de carburant, et de 0.5 L/100 km sur un cycle HYZEM autoroutier soit 9 % de gain de carburant [DSTB+04]. Pour le cas particulier de la climatisation qui est à ce jour entraînée mécaniquement, les systèmes de climatisation électriques pourraient se développer sur des véhicules ayant ce type de gestion d'énergie avancée.
- 2. Stop & Start :** Le principe du Stop & Start consiste à gérer de manière automatique la mise en route ou l'arrêt du moteur thermique. Cette fonctionnalité trouve tout son intérêt en milieu urbain dense où le véhicule est souvent à l'arrêt (feu tricolore, embouteillage). Lors de la réalisation des cycles HYZEM [And97a], il a été démontré que le pourcentage de temps où la voiture est à l'arrêt dans un milieu urbain est de 20 à 25 % de la durée du trajet. L'économie de l'ordre de 5 à 10 % intervient donc sur les phases d'arrêt du moteur et sur les phases de démarrage pendant lesquelles le moteur thermique est assisté jusqu'à ce qu'il atteigne un régime de l'ordre de 800 tr/min [LPFK+04].
- 3. Récupération d'énergie au freinage :** La fonctionnalité primordiale du véhicule hybride est la récupération au freinage. Elle consiste à transformer l'énergie cinétique normalement dissipée par les freins mécaniques lors des phases de décélération en énergie électrique via un moteur électrique ou génératrice. Cette énergie électrique est récupérée par le stockage d'énergie réversible (batteries, supercondensateurs, volant d'inertie). Les potentialités de récupération d'énergie sont variables selon l'usage du véhicule, l'électrification ou non de son essieu arrière, et l'architecture de la motorisation hybride (An. B.2).
- 4. Assistance électrique à la traction (Booster) :** Un moteur électrique est couplé au moteur thermique afin de diminuer ses demandes de puissances transitoires. Le moteur thermique est alors assisté lorsqu'il n'est pas en mesure d'assurer le couple nécessaire à un régime donné. De plus, dans le cas où pour un régime donné, la demande de couple écarte le rendement du moteur de son optimum, le moteur électrique intervient et permet au moteur thermique de rester dans sa zone de meilleurs rendements. Une utilisation trop importante de cette fonction aurait pour conséquence une décharge trop

rapide de la batterie. Dans certaines études, il est envisagé de réduire la taille du moteur thermique “downsizing” tout en préservant les performances du véhicule [Ali08].

5. **Mode tout électrique (Zero Emission Vehicle) :** Le mode tout électrique est utilisé dans les phases de démarrage du véhicule, le moteur électrique fournissant la totalité de la puissance nécessaire à la traction. Le véhicule roule donc en tout électrique sans assistance du moteur thermique. Cependant, ce mode n'est valide que pour des vitesses inférieures à une valeur limite, 30 km/h pour la Toyota Prius, sur de très courtes distances et lorsque la consigne de puissance n'est pas trop élevée.
6. **Autonomie en mode tout électrique :** Cette fonctionnalité est similaire à celle des véhicules électriques. Le véhicule est capable d'être tracté uniquement par le moteur électrique sans aide du moteur thermique. L'autonomie du véhicule est variable selon la capacité de stockage de la batterie. Cette option peut être notamment très utile en milieu urbain dense où la vitesse des véhicules est relativement faible (environ 18 km/h hors arrêt d'après [And97a]).
7. **Recharge batterie sur le réseau :** Comme les véhicules électriques, certains véhicules hybrides peuvent recharger leurs batteries par un apport d'électricité extérieur au véhicule en se branchant sur le réseau électrique ou sur un stockage d'énergie décentralisé. On parle alors de véhicules hybrides *plugs-in*. Ces véhicules offrent une fonctionnalité supplémentaire à celles proposées par les véhicules électriques. L'autonomie peut être prolongée lorsque la batterie est complètement déchargée donc inutilisable. Cet autonomie “sans batterie” permet alors de terminer son trajet sans encombre évitant ainsi la recherche désagréable d'une borne de recharge qui pourrait vous amener à la panne sèche. Le chargeur du véhicule peut se trouver à bord du véhicule ou sur un système extérieur. L'alimentation en courant devra pouvoir supporter des régimes de 30 A.

Maintenant que nous avons définies l'ensemble des fonctionnalités qu'un véhicule hybride peut proposer, nous allons voir les différentes possibilités de les implémenter dans un véhicule et présenter la classification.

1.2.1.3 Proposition de classification des véhicules hybrides

Comme nous l'avons vu précédemment, les véhicules hybrides ont une large palette de fonctionnalités envisageables, ce qui se traduit par des taux d'électrification pouvant être très variés. Le tableau 1.2 regroupe les gammes de dimensionnement en puissance, tension et énergie du pack de batteries, nécessaires à la réalisation des différentes fonctionnalités définies au paragraphe précédent. Les taux d'électrification sont désignées par les appellations commerciales *soft*, *micro*, *mild* et *full hybrid* ce qui permet de synthétiser la désignation des fonctionnalités comprises dans le véhicule. Certaines classes de véhicules hybrides telles que les *mild hybrid* et les *full hybrid* représentent des taux d'électrification de gamme étendue. Pour le *mild hybrid*, les critères de puissance permettent de discerner les véhicules qui autorisent des assistances à la traction plus ou moins grandes. Pour le *full hybrid*, le critère de l'énergie embarquée est prédominant et définit l'autonomie du mode tout électrique. Lorsque que l'autonomie souhaitée du véhicule devient grande, il peut être intéressant de recharger la batterie sur le réseau.

| Appellation commerciale | <i>soft ou micro hybrid</i> | <i>mild hybrid</i> | <i>full hybrid</i> | | <i>plug-in hybrid</i> | Voiture électrique |
|------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------|--|---|---|
| Fonctionnalités | (1) (3) et/ou (2) possibles | (1), (2), (3) et (4) (5) possible | (1), (2), (3), (4) et (5) | (1), (2), (3), (4), (5) et (6) | (1), (2), (3), (4), (5), (6) et (7) | (3), (6) et (7) |
| Puissance machine électrique | 2 à 3 kW | 10 à 20 kW | 30 à 50 kW | | | |
| Niveau de tension | 12 à 42 V | 150 V | 200 à 300 V | 200 à 500 V | | |
| Énergie embarquée | 500 Wh à 1kWh | - de 1 kWh | 1 à 2 kWh | 5 à 10 kWh pour 20 à 40 km d'autonomie | | 25 à 50 kWh pour 100 à 200 km d'autonomie |
| Véhicules commercialisés | Citroën C3, Toyota Camry | Honda Insight | Toyota Prius | | | Renault Kangoo |

TAB. 1.2 – Classement des véhicules hybrides selon les fonctionnalités avec des indications de niveau de puissance, niveau de tension et énergie embarquée ainsi que des exemples de véhicules commercialisés.

1.2.2 Description des chaînes de traction hybride

Le véhicule hybride est décrit ici par les composants qui la composent ; les possibles agencements de ces composants sont rapportés en annexe (An. B.1). La problématique de la commande de ces différents composants est abordée.

1.2.2.1 Les composants du véhicule hybride

Les véhicules hybrides thermiques-électriques sont des véhicules intermédiaires entre les véhicules conventionnels et les véhicules électriques. Ils sont constitués des mêmes éléments que ceux des véhicules conventionnels c'est-à-dire :

- un transformateur irréversible d'énergie tel qu'un moteur thermique ou un pack de piles à combustible ;
- son stockage d'énergie non réversible associé (essence, gazole, gazole de synthèse, gaz de pétrole liquéfié, hydrogène, méthane, air comprimé, etc) ;
- le système de transmission (courroie, boîte de vitesse et liaisons aux roues motrices),
- les freins mécanique dont la gestion peut être optimisée.

A cela est ajouté un réseau électrique de bord de plus ou moins haute tension selon le taux d'hybridation du véhicule.

Ce réseau électrique, similaire à celui d'un véhicule électrique, est constitué :

- d'un ou plusieurs transformateurs réversibles (ou non) d'énergie électrique : moteurs électriques et génératrices (ou alternateurs) ;
- d'un stockage réversible d'énergie : le stockage électrochimique est de loin le plus utilisé ;

- de convertisseurs statiques adaptant la tension entre les différents éléments de stockage et de transformation de l'énergie ainsi qu'entre le réseau de puissance et le circuit électrique de bord ;
- d'un calculateur qui assure la gestion de l'énergie.

Moteur thermique : Les moteurs thermiques utilisés dans les véhicules hybrides sont du même type que les moteurs thermiques utilisés dans les véhicules conventionnels. Cependant, selon le taux d'électrification du véhicule, il peut être envisageable de réduire la taille du moteur thermique, on parle alors de downsizing. Cette réduction de performances est cependant limitée par les critères de performances du véhicule à vitesse stabilisée. Parfois, des modifications sont effectuées sur les moteurs thermiques pour les adapter à l'application hybride comme l'ouverture des soupapes dans le concept IMA de Honda qui réduit de 66 % les frottements du moteur thermique lors de la récupération d'énergie. Enfin, les gains obtenus grâce aux techniques d'optimisation du fonctionnement des moteurs thermiques dans les véhicules conventionnels ne s'ajoutent pas forcément aux gains de l'hybridation. Les solutions technologiques deviennent donc en concurrence et peuvent être départagée en comparant les gains pour différents usages [Ali08].

Moteur électrique et/ou génératrice : Les moteurs électriques et les génératrices principalement utilisés dans les premiers véhicules commercialisés sont des alternateurs triphasés de type synchrone à aimant [Bos04]. D'autres technologies de moteur sont aussi envisageables comme les moteurs asynchrones [Mul99]. Ces moteurs se démarquent des moteurs à courant continu utilisés précédemment par un rendement et une puissance massique élevée. La commande en continu de la vitesse de rotation et du couple du moteur électrique est réalisée à l'aide d'onduleur de tension triphasé qui génèrent au niveau du moteur une séquence d'impulsions de tension. En modifiant la fréquence et la largeur des impulsions, il est possible de porter continuellement et sans perte la valeur moyenne de cette tension de zéro à la valeur maximale de la charge de la batterie.

Transmission : Le rôle de la transmission est de transmettre la puissance des différents moteurs de traction vers les roues. Elle doit satisfaire aux quelques règles suivantes [Sco04] :

- permettre l'immobilisation du véhicule même quand le moteur thermique tourne ;
- permettre le démarrage du moteur thermique en le désolidarisant des roues ;
- convertir le couple et la vitesse de la chaîne de traction ;
- permettre aux deux roues motrices opposées de tourner à des vitesses différentes dans un virage.

Embrayage : L'embrayage réalise les deux premières tâches. Il permet notamment le couplage progressif du moteur thermique aux roues. De plus, il filtre les vibrations en torsion dues aux acyclismes du moteur thermique.

Organe démultiplicateur ou boîte de vitesse : L'organe démultiplicateur est le plus souvent une boîte de vitesse multi-étagée à engrenages et plus rarement une transmission à variation continue (Continuously Variable Transmission ou CVT).

Courroie : La transmission par courroie peut être un moyen de coupler le moteur électrique à la chaîne de traction. Pourtant, il existe aussi des transmissions sans système

de courroie, la machine électrique étant alors intégrée entre le moteur thermique et la transmission comme dans les solutions hybrides de Honda (Integrated Motor Assist) réalisées sur l'Insight et la Civic hybride.

Stockage d'énergie réversible : Le stockage d'énergie utilisé dans les véhicules hybrides électriques est principalement le stockage électrochimique, c.-à-d. les batteries et les supercondensateurs. La plupart des véhicules hybrides commercialisés en 2006 utilisent des batteries Nickel Métal Hydrure (NiMH). Cependant, le récent développement des batteries lithium ion (Li-ion) rend possible son application pour les véhicules électriques et hybrides [Bur07]. Les batteries au plomb, difficilement rechargeables à forts courants et dont la durée est faible en cyclage, sont pour le moment limitées aux applications de démarrage du moteur thermique ; le concept d'ultra-batterie qui consiste à combiner dans un même élément une batterie au plomb et un supercondensateur semble régler cependant ce problème [Coo04]. En ce qui concerne les supercondensateurs, leur faible capacité de stockage ne leur permettent pas d'être implémentés dans des *full hybrid* mais restent de bons candidats dans les applications type *mild hybrid* qui ont de faibles besoins énergétiques [PG06]. Des solutions de couplage entre supercondensateurs et batteries sont aussi étudiés [Zol03, MPS05]. L'intérêt d'un tel couplage consiste à privilégier l'usage des supercapacités pour capter les pics de puissances élevés permettant ainsi de limiter les contraintes sur la batterie. L'usage des batteries plomb peut même être envisageable pour une application *mild hybrid* [MPS05]. L'inconvénient de cette technologie est d'être assez volumineuse. D'autres solutions de stockage ont été ou sont étudiées comme le volant d'inertie [Bri02] ou le stockage pneumatique, à air ou à huile [FP08]. Pour une application poids lourd, un système composé d'une batterie au plomb et d'un volant d'inertie à faible vitesse de rotation permet d'améliorer les gains de l'hybridation comparé à un système composé uniquement de batteries [Bri02].

Électronique de puissance : L'électronique de puissance est utilisée pour deux intérêts :

- transformer l'électricité triphasé en monophasé de manière réversible ou non ;
- abaisser ou surélever le niveau de tension du circuit électrique.

Ces deux intérêts peuvent se rapporter aux deux principaux domaines d'application de l'électronique de puissance dans le domaine de l'automobile [Car03] :

- la chaîne de traction : l'électronique de puissance est présente dans les onduleurs qui régulent le fonctionnement du moteur électrique ;
- l'alimentation de systèmes auxiliaires comme les accessoires classiques d'un véhicule.

Il existe plusieurs types de composants d'électronique de puissance suivant les gammes de puissance et de tension que ceux-ci transmettent : thyristor, thyristor GTO, thyristor IGCT, transistor MOSFET et transistor IGBT. Dans le cas de la traction automobile, les composants utilisés pour la chaîne de traction sont des IGBT (*Insulated Gate Bipolar Transistor*).

Freins mécaniques : Dans les véhicules conventionnels, les freins situés sur l'essieu avant et arrière sont actionnés par l'intermédiaire d'un réseau hydraulique dont la pression est régulée par un servo-moteur qui est directement relié à la pédale de frein. La répartition du freinage entre les essieux avant et arrière est réalisée géométriquement par des surfaces de contact différentes au niveau de la mâchoire du frein imposant un taux de répartition fixe de

l'ordre de 60 % à l'avant et 40 % à l'arrière. Un limiteur de puissance est aussi installé afin d'éviter des forces de serrage trop importantes sur l'essieu arrière du véhicule qui pourrait alors perdre sa tenue de route. De manière plus aboutie, l'ABS permet de désolidariser les roues d'un même essieu pour éviter le blocage d'une ou plusieurs roues. Le mode de répartition au freinage fixe existant pourrait être remis en question avec le principe de l'hybridation. En effet, il serait intéressant de désolidariser la répartition au freinage de l'essieu avant et arrière afin d'optimiser la récupération au freinage tout en préservant la tenue de route [HJ07, KK06]. Le développement des freins commandables électriquement (brake-by-wire) pourrait permettre cette évolution.

Accessoires : Un véhicule nécessite un certain nombre d'accessoires de base indispensables tels que les phares, essuies-glaces, chauffage, système de ventilation et de dégivrage, etc. S'ajoutent d'autres éléments qui le sont moins : ouverture électrique des vitres, systèmes d'assistance à la conduite, la climatisation à alimentation mécanique ou électrique, calculateurs de bord. Ces accessoires sont de plus en plus nombreux. La puissance installés de l'ensemble de ces accessoires peut aller, au minimum de 1 kW, jusqu'à 3 kW. Sur un véhicule conventionnel, l'alimentation des accessoires électriques est réalisé en général par un alternateur triphasé à rotor à griffes [Bos04]. Son rôle consiste à fournir un courant suffisant au circuit de bord quelque soit le régime du moteur thermique pour assurer toujours la charge efficace de la batterie. Il doit produire un pourcentage aussi important que possible du courant absorbé par les récepteurs, surtout lorsque le moteur tourne au ralenti. On comprend donc aisément que plus la puissance demandée par les accessoires est grande plus la puissance prélevée par l'alternateur sur la chaîne de traction est importante. Dans le cas de la climatisation, dont l'implémentation sur le véhicule est réalisé via une courroie sur la chaîne de traction, son fonctionnement est responsable d'une augmentation de 10 à 15 % des rejets annuels de gaz à effet de serre par le domaine de l'automobile [Ade03].

Système global et architectures : Il existe différentes manières d'agencer les composants décrits ci-dessus. On appelle ces différentes configurations architectures. Il est possible de discerner 4 familles d'architectures hybrides qui sont l'architecture série, parallèle, série-parallèle et l'architecture à motorisation répartie (An. B.1).

Calculateurs électroniques : La stratégie d'énergie est gérée par un ensemble de calculateurs associés à chacun des composants suivants : moteur thermique, moteur électrique, batterie. Un calculateur central récupère les données des autres calculateurs et leur renvoie les commandes à réaliser en accord avec l'algorithme de gestion, appelé aussi loi de gestion d'énergie. La commande des éléments passe par un réseau CAN (Commande Analogique Numérique). Les entrées prises en compte pour le choix de gestion (Fig. 1.2) sont la consigne de vitesse via l'angle de la pédale d'accélération, la position du levier de vitesse, la vitesse du véhicule mais aussi les mesures de tension, températures et courant des différents éléments tels que la batterie et le moteur électrique. Les mesures effectuées sur le moteur thermique sont des mesures de température d'eau, de température d'huile, de régime moteur, et dans certains cas, de pression atmosphérique, de pression de suralimentation et de débit d'air. À partir de l'ensemble de ces entrées, la loi de gestion implémentée dans le calculateur commande les différents organes de l'architecture. Les problématiques de la loi de gestion sont présentées §. 1.2.2.2.

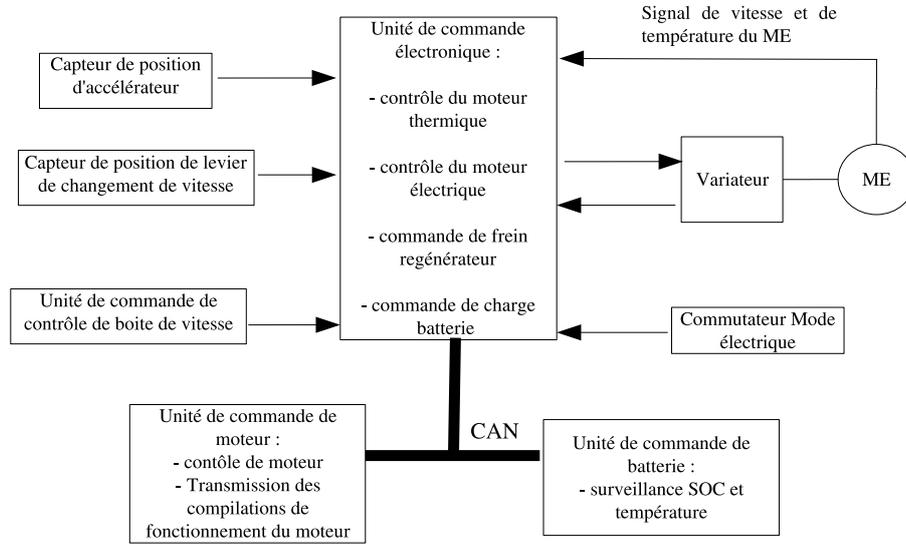


FIG. 1.2 – Contrôle et commande électronique [Sco04].

1.2.2.2 La problématique de la gestion d'énergie

Dans un véhicule conventionnel, l'enfoncement de la pédale d'accélération correspond directement à une demande d'injection, donc à un couple fourni par le moteur thermique. De manière intuitive, le conducteur régule la vitesse du véhicule en enfonçant ou en relâchant la pédale d'accélération. Dans le cas d'un véhicule hybride, le processus est plus complexe, du fait de la présence d'un deuxième moteur participant à la traction : la commande du conducteur au niveau de la pédale d'accélération peut être répartie entre le moteur thermique et le moteur électrique. Une loi de gestion est donc implémentée dans le véhicule afin d'optimiser le mixte énergétique entre le moteur thermique et le moteur électrique. Concrètement, cela revient à décharger plus ou moins la batterie de manière à réguler l'état de charge de la batterie tout en optimisant la consommation d'énergie. Deux possibilités sont donc offertes :

- laisser l'état de charge dériver, plutôt dans le sens de la décharge, dans les limites d'état de charge préconisées par le constructeur. Ce mode de fonctionnement est connu sous le nom de *charge depleting*. Ceci nécessite à un moment ou un autre de charger la batterie grâce au réseau électrique.
- maintenir l'état de charge autour d'un état de charge cible sans recharger la batterie avec le réseau électrique. Ce mode de fonctionnement est connu sous le nom de *charge sustaining*.

La fenêtre d'état de charge ainsi balayée est la plupart du temps large dans le cas du mode depleting et plus restreinte dans le cas du mode sustaining.

Il est possible dans un premier temps de choisir des lois de gestion heuristiques dites de bon sens qui assure la sécurité des différents éléments. Dans le logiciel VEHLIB développé à l'INRETS [TJB04], cela consiste à indexer la part de l'énergie électrique utilisée pour la traction à l'état de charge de la batterie. Lorsque l'état de charge est proche de l'état de

charge maximale, cette part est augmentée au maximum tandis que si l'état de charge est proche de la limite basse, cette part est réduite à zéro voire inversée pour forcer une recharge par le moteur thermique (flux série). Cette première approche permet de simuler dans des temps raisonnables les flux d'énergies dans le véhicule et d'estimer ses consommations en carburant et en électricité.

Dans un deuxième temps, la recherche de la loi de gestion optimale nécessite de connaître le cycle de vitesse à priori. Il est en effet impossible de prévoir à l'avance le comportement du conducteur, les conditions de trafic ou la pente de la route². C'est pourquoi la démarche de minimisation de la consommation de carburant avec connaissance du cycle à priori n'est possible qu'"hors ligne". Ce problème d'optimisation est nommé dans la littérature "optimisation globale". Cette approche permet d'une part d'obtenir une indication sur la consommation minimum qu'il est possible d'obtenir avec une configuration hybride et ainsi optimiser le dimensionnement des différents éléments [Sco04, DSTB+04, VTJS+07]. D'autre part, elle permet d'établir des lois de gestion qui seront utilisées lors de cycles sans connaissance du parcours à priori, i.e. "en ligne".

1.2.3 Les véhicules hybrides au banc d'essai

La méthode d'évaluation de la consommation d'un véhicule hybride est présentée dans un premier temps. On compare ensuite les résultats obtenus au LTE pour la Toyota Prius 2 à ceux obtenus pour une Renault Laguna. Des résultats de simulation, réalisées au LTE, démontrant les gains atteignables par l'hybridation, sont aussi présentées. Enfin, quelques réserves sont néanmoins apportées sur certains points mal maîtrisés.

1.2.3.1 Méthode d'évaluation des consommations sur banc à rouleur

Les méthodes qui permettent d'estimer la consommation d'un véhicule hybride sont similaires à celles utilisées pour les véhicules conventionnels (cf. §. 1.1.3). Cependant, des adaptations ont du être faites pour prendre en compte l'utilisation de l'énergie électrique dans la motorisation. En effet, suivant l'état de charge initial de la batterie, la batterie peut contribuer à la traction de manière très variable pour un même cycle, influençant ainsi la consommation du véhicule. Il est donc nécessaire de prendre en compte la variation d'état de charge lors du cycle. De plus, l'énergie électrique ne contribue pas de la même manière à la traction suivant son mode de gestion, il faut donc distinguer les véhicules hybrides autorisant une recharge sur le réseau électrique et de ceux qui utilisent la batterie en mode sustaining (cf. §. 1.2.2.2).

Dans le cas où le mode de gestion est du type sustaining, la consommation du véhicule doit être donnée pour un bilan d'état de charge de la batterie nul, c.-à-d. que l'état de charge à la fin du cycle doit être égal à l'état de charge au début du cycle. Deux solutions sont possibles. La première consiste à enchaîner plusieurs fois le cycle de conduite. L'état de charge de la batterie se stabilise asymptotiquement dans une gamme d'état de charge stable. Le nombre de cycles à effectuer pour atteindre cette zone n'est pas connu à l'avance et peut varier suivant la stratégie d'usage, le cycle de conduite et l'état de charge initial de la batterie. De

²Certaines démarches peuvent être néanmoins tentées, comme la détection de conditions de trafic ou l'estimation des besoins futurs du véhicule par un système de GPS.

plus, on notera que cette méthode est très difficilement applicable aux cycles réalisés départ froid. La deuxième solution consiste à réaliser plusieurs essais pour lesquels on tentera de faire évoluer le bilan d'état de charge de part et d'autre du bilan nul. Ceci peut être réalisé en conditionnant la batterie avant l'essai en forçant soit l'activation du mode électrique soit la récupération d'énergie suivant que l'on souhaite, au préalable, décharger ou charger la batterie. Une approximation linéaire est alors effectuée sur la consommation du véhicule en fonction de la variation d'état de charge de la batterie sur le cycle. Par interpolation, il est possible d'en déduire la consommation à bilan batterie nul. Dans la réglementation européenne (Annexe 10 de [CE08a]), ce type de véhicules hybrides est évalué selon la première méthode. Deux cycles NEDC sont effectués avant de réaliser le cycle d'homologation après un temps de repos préalable permettant à la température d'huile du moteur thermique de revenir à la température ambiante. On remarquera juste que cette méthodologie n'est pas très rigoureuse et peut entraîner des estimations d'émissions disparates [Til00].

Dans le cas où le mode de gestion est de type depleting, deux essais sont réalisés, l'un avec la batterie complètement chargée, mode hybride, et l'autre avec la batterie complètement déchargée, mode dégradé. L'estimation de la consommation moyenne est complexe car il faut fixer la proportion du temps où le véhicule fonctionne en mode hybride et en mode dégradé. Dans la réglementation européenne (Annexe 10 de [CE08a]), la consommation moyenne du véhicule est calculée en pondérant le mode hybride par la distance que pourrait parcourir le véhicule en tout électrique et le mode dégradé par la distance moyenne entre deux recharges de la batterie fixée à 25 km.

1.2.3.2 Gains en consommation et en émissions de CO₂

Comparaison de véhicules commercialisés : Les émissions de dioxyde de carbone émises par les véhicules commercialisés en 2004 sur le cycle NEDC sont représentées en fonction de la puissance de leur motorisation (Fig. 1.3). Les différentes générations de Toyota Prius y sont aussi présentées. Si les versions 1997 et 2001 ne présentent pas de grand intérêt, il apparaît nettement que, pour la version 2004, la Prius 2 offre une nette réduction des émissions de CO₂ pour des performances en puissance équivalentes à celles des véhicules commercialisés.

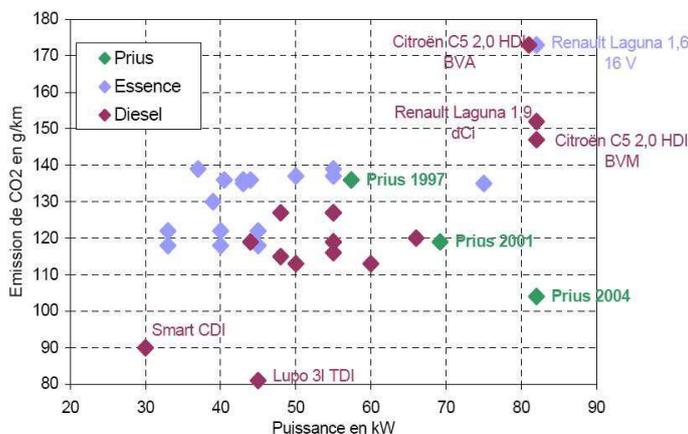


FIG. 1.3 – Émissions de CO₂ estimées sur cycle NEDC en fonction de la puissance de véhicules commercialisés en France [DRB04].

De manière plus approfondie, la Toyota Prius 2 (version 2004) a été testée à l'INRETS dans le cadre du projet EVALVH sur des cycles NEDC et HYZEM [VBVM+06]. Les résultats obtenus ont été comparés à la Renault Laguna 1.9dCI qui appartient comme la Prius au segment de la gamme moyenne supérieure [DRB04]. Ces deux véhicules présentent des performances équivalentes d'un point de vue accélération et puissance maximale pour des poids et tailles tout à fait comparables. Cependant, le moteur de la Laguna est un moteur diesel à la différence de celui de la Prius qui est un moteur essence. Les rapports entre les gains en consommations de carburant et en les émissions en CO₂ présentés au tableau 1.3 sont donc différents (An. A.5). Si l'on s'intéresse aux émissions de CO₂, la Toyota Prius permet de réduire significativement les émissions dans les usages urbains et routiers avec une diminution de 50 % et 29 % comparée à la Laguna ; on n'observe qu'un gain négligeable en usage autoroutier. D'un point de vue pécunier, l'économie d'essence réalisée avec la Prius permet de diminuer de 14.5 % sa facture pour un usage moyen, et de 37 % en usage urbain. Il est, à l'inverse, plus coûteux d'avoir une Prius en usage autoroutier plutôt qu'une Laguna.

| Type de cycle | Consommation carburant Prius en l/100 km | Consommation carburant Laguna en l/100 km | Économie au kilomètre (%) ** | Émission CO ₂ Prius en g/km | Émission CO ₂ Laguna en g/km | Ecart en % sur les émission CO ₂ |
|---------------------|---|--|---------------------------------------|--|--|--|
| NEDC | 4.72 | 5.86 | 12.6 | 113 | 156 | 28 |
| NEDC chaud | 3.66 | 5.3 | 24.1 | 88 | 141 | 38 |
| HYZEM urbain | 3.88 | 7 | 37.7 | 93 | 187 | 50 |
| HYZEM routier | 4.23 | 5.34 | 13.9 | 101 | 143 | 29 |
| HYZEM autoroutier | 5.49 | 5.15 | -13.5 | 132 | 138 | 4 |
| Usage réel pondéré* | 4.48 | 5.7 | 14.5 | 107 | 154 | 28 |

* Pondération d'usage HYZEM (An. A.8)

** Calcul réalisé avec 1l gazole = 1.22 €, 1l essence = 1.31 €

TAB. 1.3 – Comparaison des consommations, des coûts au kilomètres et des émissions de CO₂ de la Prius 2004 et de la Laguna 1.9dCi [VBVM+06].

Étude paramétrique : L'étude PARAVH, réalisée au LTE, présente une étude paramétrique du dimensionnement des chaînes de traction hybrides parallèles à un ou deux embrayages [DSTB+04]. Des résultats de potentiel de gain en consommation sont présentés, en fonction notamment de la puissance et du rendement de la machine électrique de traction, du cahier des charges véhicules, de la puissance des auxiliaires électriques. En outre, cela a permis de mettre en évidence l'apport de chaque fonctionnalité dans les gains en consommation du véhicule. Pour le véhicule de référence choisi, c.-à-d. une Renault Clio, il apparaît que le dimensionnement optimal de la machine électrique est de l'ordre de 15 kW pour les deux architectures. Les gains obtenus sur les cycles d'usage HYZEM urbain sont de l'ordre de 33 % pour une architecture à un embrayage et de 40 % pour une architecture à deux embrayages ; il est inférieur à 10 % sur les cycles autoroutiers. Il est important de rappeler que les résultats de cette étude dépendent d'un nombre important de paramètres et doivent donc être pris à titre d'exemple.

1.2.3.3 Les limites de l'hybridation et ses points faibles

Un certain nombre de points restent à éclaircir concernant les véhicules hybrides et nous ne ferons ici que les lister. La gestion de la température du moteur thermique et de son système de dépollution dans un véhicule hybride est très importante. Le moteur n'étant que très peu sollicité dans certains usages, le moteur et son post-traitement n'ont pas le temps de se chauffer ce qui peut induire des surconsommations et des surémissions dommageables aux gains de l'hybridation. C'est pourquoi, un système de récupération des gaz d'échappement permettant de réchauffer plus rapidement le moteur et le pot catalytique a été ajouté dans la Toyota Prius 3, présentée au salon de Détroit en Janvier 2009. La sur-consommation du moteur thermique lors du démarrage peut aussi réduire la marge des gains si des réglages optimaux ne sont pas réalisés. Le surpoids induit par l'électrification du véhicule peut avoir un impact négatif sur la consommation du véhicule lors de notamment des montées (An. A.10). Le surcoût de la technologie reste un frein au développement de ce type de véhicule qui tend cependant à diminuer avec l'inflation du cours du pétrole.

Cette partie a montré l'intérêt des véhicules hybrides pour réduire la consommation de carburant et les émissions de CO₂ en usage. Cependant, l'ajout de nouveaux composants dans le véhicule pose la question du bilan carbone car ces éléments ont un coût CO₂ et énergétiques lors de leur production et leur recyclage. De plus, dans le cas des véhicules plugg-in, les modes de production d'électricité vont avoir un impact très fort sur les gains de l'hybridation suivant que l'énergie électrique est principalement produite par des centrales nucléaires ou des usines à charbons. Dans ce cas, une approche du puits à la roue est nécessaire.

Le stockage d'énergie reste un élément sensible d'un point de vue fiabilité. Le manque de retour d'expérience ne permet pas à ce jour d'établir des lois de comportement et représente donc un risque pour le constructeur inhérent à la nature novatrice de l'hybridation ; ce risque pouvant être très couteux dans le cas où il est nécessaire de rappeler les véhicules vendus pour les modifier. À titre d'exemple, Toyota a rappelé les premières générations de Prius fabriquées entre mai 2000 et décembre 2003 pour un problème de suintement sur les cosses de la batterie qui alimente le système hybride. Le vieillissement du stockage peut altérer son fonctionnement et ainsi réduire sa contribution à la traction du véhicule. Enfin, la sécurité des batteries est un point essentiel à la sûreté des utilisateurs. Ceci pose des problèmes dans le cas des batteries lithium-ion à base de cobalt très sensibles aux surcharges qui peuvent alors être le siège d'emballement thermique.

Cette partie nous a permis de rappeler l'apport de l'hybridation dans le contexte actuel. Elle s'est attachée à présenter d'une part le fonctionnement d'un véhicule hybride et d'autre part son évaluation en tant que véhicule commercialisé. Nous avons ainsi pu démontrer comment l'hybridation des véhicules pourrait permettre une réduction significative des émissions de GES dues aux transports routiers. Néanmoins, des réserves sont faites sur certains points qui doivent être rapidement éclaircis par d'autres travaux de recherche.

Chapitre 2

La batterie de puissance : un élément sensible de l'hybridation

La batterie est un élément-clé de l'hybridation ; de manière simplifiée, c'est l'élément qui permet de stocker l'énergie gratuite, récupérée lors des phases de freinage, pour la restituer lors des phases d'accélération. Afin de situer précisément la problématique de ce travail de thèse, ce chapitre présente, dans un premier temps, les batteries de manière générale. Sont détaillés leur principe de fonctionnement et les technologies étudiées dans ce travail. Cette partie est aussi l'occasion d'introduire les grandeurs caractéristiques des batteries, ce qui permet de définir les indices qui reflètent l'état de la batterie. Dans un deuxième temps, la démarche de réalisation et de dimensionnement d'un pack de batterie pour un véhicule hybride est présentée. En dernière partie, une synthèse bibliographique personnelle est proposée sur les phénomènes de vieillissement ainsi que sur les tests de vieillissement accéléré, qui permettent d'identifier ces phénomènes et de quantifier leur impact sur la durée de vie d'un élément.

2.1 Un élément de stockage d'énergie électrochimique

La batterie est un élément de stockage d'énergie électrochimique, pouvant fonctionner de manière réversible. L'ensemble des technologies repose sur ce même principe de fonctionnement bien que les mécanismes réactionnels peuvent être différents. Après avoir détaillé ce principe, on précise le fonctionnement des batteries constituées de nickel métal hydrure (NiMH) et de celles constituées de lithium-ion (Li-ion). Par la suite, on définit, de manière générale, les grandeurs caractéristiques des batteries. Ceci permet de préciser les indices d'état de la batterie ; indices utilisables par le système de gestion de la batterie dans un véhicule.

2.1.1 Présentation des batteries

Après un rappel du principe de fonctionnement d'une batterie, sont présentées les deux technologies les plus présentes pour l'application hybride, i.e. NiMH et Li-ion.

2.1.1.1 Rappel du principe de fonctionnement d'une batterie

Le principe d'un élément de stockage d'énergie électrochimique repose sur l'exploitation de deux couples oxydo-réducteur, Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , se déroulant à deux électrodes différentes. Les potentiels d'équilibre des deux couples sont tels que $E_{eq,2} > E_{eq,1}$. Lorsque l'on relie les électrodes par un conducteur métallique, des électrons circulent de l'électrode

négative vers l'électrode positive¹. En partant de l'électrode négative, le manque d'électrons crée une réaction d'oxydation. De même, en arrivant sur l'électrode positive, les électrons vont produire une réduction à l'interface électrochimique. La figure 2.1 représente le principe de fonctionnement d'une batterie en décharge.

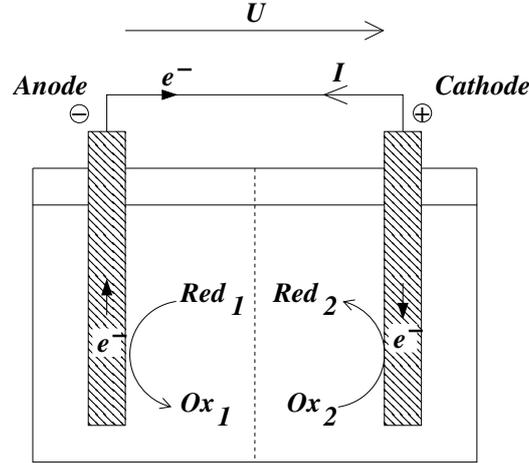
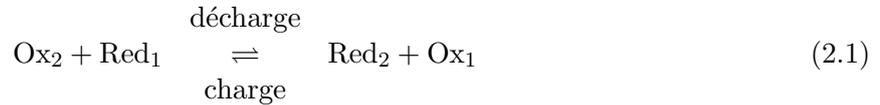


FIG. 2.1 – Représentation schématique d'une batterie en décharge.

Les générateurs électrochimiques rechargeables, communément appelés batteries ou accumulateurs, sont des dispositifs dont les systèmes redox sont réversibles. Deux cas sont donc à dissocier selon que le système électrochimique fournit ou récupère de l'électricité. La réaction globale du système est donc :



Comme présentés dans l'annexe C.1 Éq. (C.25b), les potentiels des électrodes sont influencés par le courant qui les traverse dus aux transferts de charge et aux phénomènes de transport. En considérant la cinétique de réaction au niveau des électrodes en régime stationnaire autour d'un état d'équilibre thermodynamique, il est possible d'estimer la tension de la batterie en décharge et en charge (Fig. 2.2). Cette représentation traduit uniquement l'influence de la cinétique électrochimique sur la tension U de la batterie en régime stationnaire. Elle ne prend pas en compte les phénomènes de chutes ohmiques dues aux connectiques et à l'électrolyte.

Dans le cas de la décharge (Fig. 2.2), plus le courant est important, plus la tension aux bornes de la batterie diminue. On remarque que, dans cet exemple et dans le cas général, le comportement de la tension est non linéaire en fonction du courant. Il est possible de déduire aussi la courbe de puissance disponible en fonction du courant. Cette courbe présente un maximum pour les forts courants correspondant à la puissance maximale que peut fournir le système. Si l'on impose un courant plus élevé, la tension diminue fortement et les pertes dans la batterie deviennent prépondérantes. Il est alors possible de déclencher une réaction secondaire indésirable (An. C.1, Fig. C.2).

¹L'électrode négative est alors l'anode et l'électrode positive la cathode

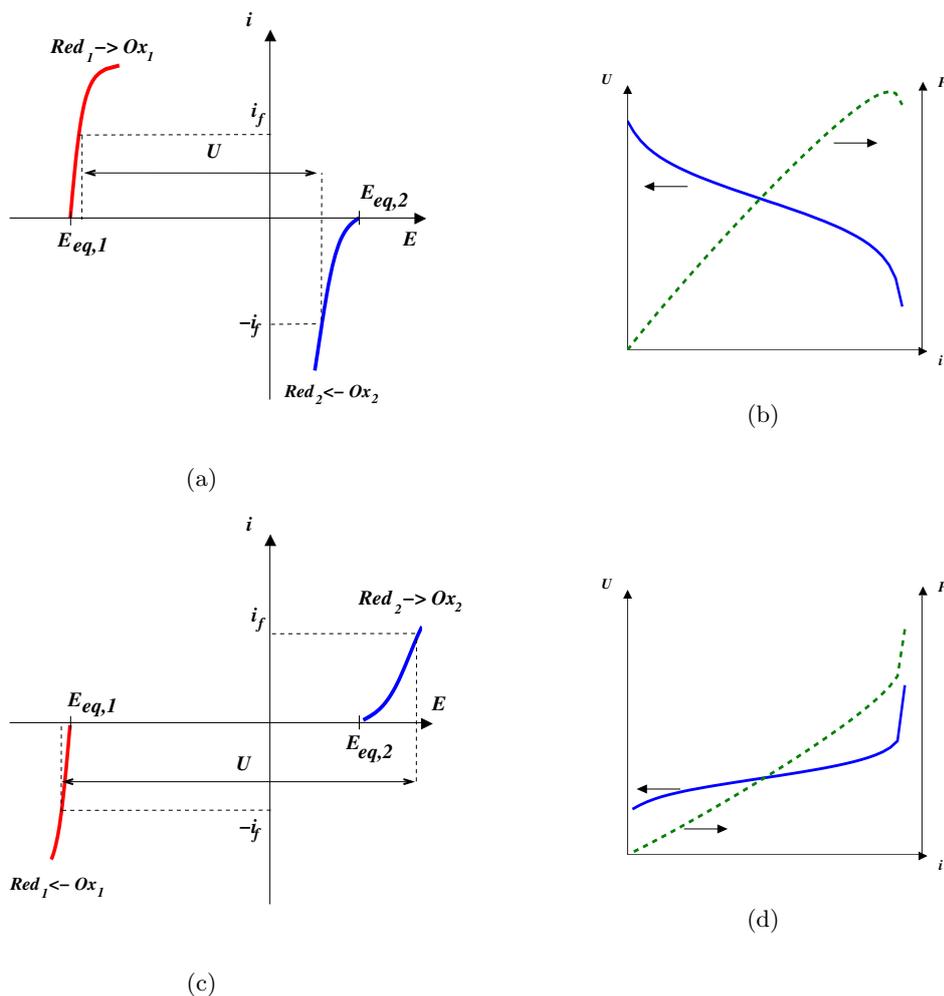


FIG. 2.2 – Représentation des potentiels d'électrodes, de la tension et de la puissance d'une batterie en régime stationnaire : (a,b) en décharge, (c,d) en charge.

Dans le cas de la charge (Fig. 2.2), plus le courant qui traverse les électrodes est important, plus la tension augmente. Dans ce cas-ci, le profil de puissance ne présente pas de maximum. Cependant, si le courant dépasse pour un des couples le courant limite de diffusion (cf. An. C.1, Éq. (C.23)), il peut aussi se déclencher une réaction secondaire indésirable. En calculant la surtension pour différents courants, il est possible de détecter le courant limite au-delà duquel une deuxième réaction redox se met en jeu. Yang a proposé une méthode pour déterminer expérimentalement le courant limite en charge et en décharge d'une batterie NiMH [Yan98].

2.1.1.2 Les deux technologies présentes pour les véhicules hybrides

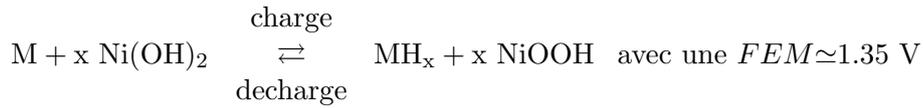
Il existe de nombreuses technologies de batteries [MLDL+98] : Plomb à électrolyte acide, nickel à électrolytes alcalins (NiCd, NiMH, NiFe), Lithium à électrolyte polymère solide et anode de lithium métallique en films minces (Li-pol) ou à électrolyte organique liquide et électrode négative à insertion (Li-ion), alcalins (Ni/Zn, Mn/Zn), Sodium à électrolyte

solide en alumine β'' , à électrodes liquides (Zn/Br ou Redox flow). Cependant, nous ne nous intéresserons dans le cadre de cette étude uniquement aux batteries nickel métal hydrure, noté NiMH, et aux batteries lithium-ion, noté Li-ion.

Les batteries au nickel métal hydrure (NiMH) : L'intérêt des batteries NiMH réside dans le fait qu'elles ont la possibilité d'accepter de forts courants de décharge et de charge et de mieux supporter les surcharges et les sous-charges. De plus en comparaison au technologie plomb et nichel-cadnium, elles possèdent une densité énergétique plus importante [KWCS+01]. La chaîne électrochimique de cet accumulateur peut être symbolisée par :

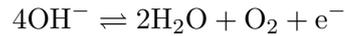


Le potentiel de l'électrode de nickel est de l'ordre de +0.44 V par rapport à l'électrode de référence du couple Hg/HgO (*vs.* Hg/HgO). Tandis que celui de l'électrode de métal hydrure est de l'ordre de -0.9 V *vs.* Hg/HgO. La réaction principale de charge et de décharge qui a lieu dans les batteries NiMH est la suivante :



En charge, le métal hydrure MH est formé dans l'électrode de métal M, tandis que le Ni(OH)₂ est transformé à la cathode en hydroxyde de nickel NiOOH. Les réactions inverses se produisent en décharge. Lors de surcharge et de sous-décharge, des réactions secondaires interviennent [Kop05] :

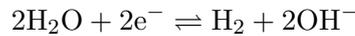
- en surcharge, on observe la recombinaison du dioxygène :
 - à la cathode, les ions hydroxyde sont oxydés en dioxygène :



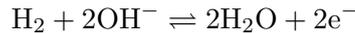
- à l'anode, le dioxygène formé est réduit :



- en sur-décharge, c'est la recombinaison du dihydrogène qui intervient :
 - à la cathode, les ions hydroxydes sont réduits en dihydrogène :



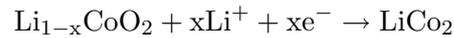
- à l'anode, le dihydrogène formé est oxydé :



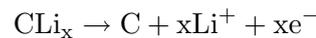
Le bilan global de ces réactions est nul, excepté que de la chaleur est produite et que la pression dans l'élément augmente. Afin d'assurer la recombinaison du dioxygène et du dihydrogène permettant ainsi d'éviter des surpressions dans l'élément, l'anode en métal hydrure est surdimensionnée par rapport à la cathode en nickel [Kop05]. Le phénomène de recombinaison de l'oxygène intervient aussi en phase de charge réduisant les capacités de recharge de l'élément et diminuant son rendement faradique.

Les batteries lithium-ion (Li-ion) : Pour donner un exemple de bilan global, nous allons décrire la batterie Li-ion à base de cobalt. Cet élément comprend une électrode positive à base d'oxyde de lithium cobalt (LiCoO_2) et une électrode négative de carbone dur ou de graphite. Les réactions de charge sont exprimées ci-dessous :

– à l'électrode positive en décharge :



– à l'électrode négative en décharge :



Soit la réaction globale,



Ce principe de fonctionnement est appelé le "rocking chair" car les ions lithium quittent une électrode pour aller s'insérer dans l'autre (Fig. 2.3).

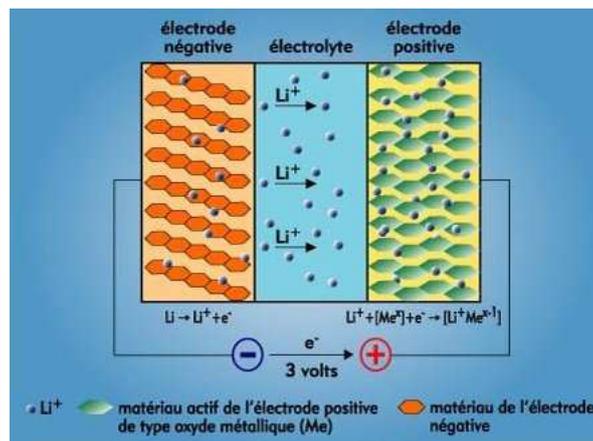


FIG. 2.3 – Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en décharge [RB00].

Les avancées dans le domaine des batteries à base de lithium ont été nombreuses dans les vingt dernières années. L'intérêt majeur de cette technologie est de proposer des densités d'énergie plus élevées que les autres technologies. Cette grande densité énergétique vient du fait que le potentiel de l'électrode positive est de l'ordre de 2 à 5 V vs Li/Li^+ . Les batteries au lithium peuvent être composées d'une large gamme de matériaux ; la figure 2.4 regroupe les potentiels électriques des différentes électrodes utilisées dans ces batteries. De nombreuses configurations sont possibles. Cependant, la différence de potentiel entre les deux électrodes ne doit pas être trop élevée pour que l'électrolyte soit suffisamment stable.

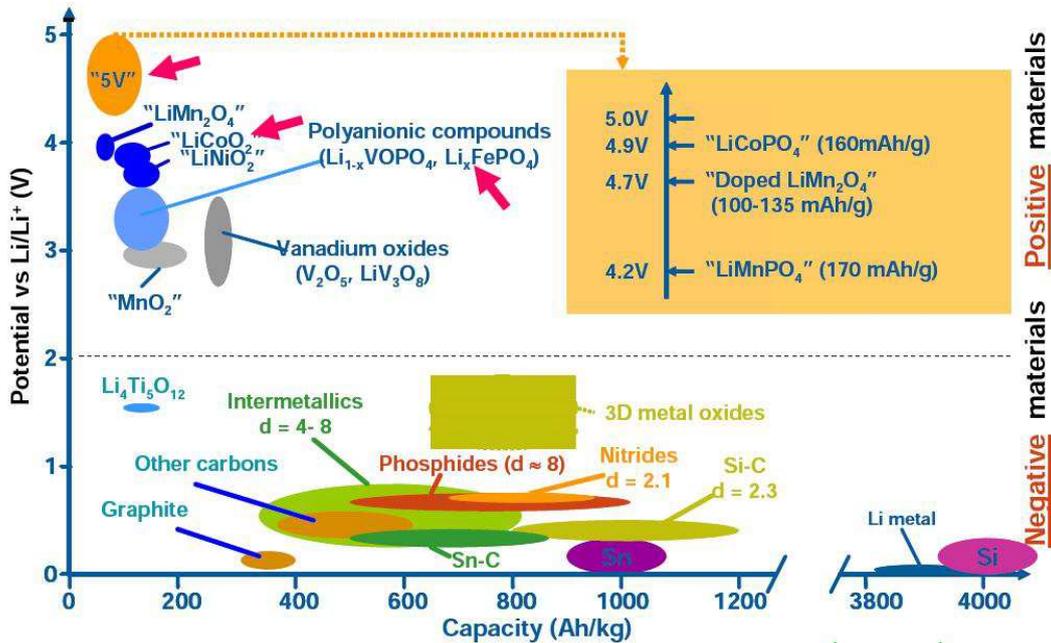


FIG. 2.4 – Représentation des électrodes positives et négatives des batteries Li-ion selon leur potentiel électrique vs Li/Li⁺ et leur capacité de stockage par unité de masse [TA01]

Les technologies Li-ion sont généralement désignées par leur composition de l'électrode positive (cathode), bien que la composition de l'électrode négative (anode) puisse aussi être un facteur de distinction [ABK08]. Le principal composé utilisé comme matériau de cathode dans les batteries Li-ion commercialisées est le lithium cobalt (LCO ou LiCoO₂) ; il est en général associé à une anode en graphite. Cependant, pour des raisons de coût et de sécurité dues à l'utilisation de ce matériau, plusieurs autres composés sont proposés comme le composé lithium, nickel, cobalt et l'aluminium (NCA), le composé lithium fer phosphate (LFP ou LiFePO₄), le composé lithium nickel cobalt manganèse (NCM ou LiMn₂O₄/Ni,Co), le lithium manganèse spinel (LMS ou LiMn₂O₄) et le manganèse nickel spinel (MNS ou LiMn₂O₄/Ni) ou des matériaux d'insertion à base d'oxyde de phosphate dont le potentiel est plus élevé. Ces technologies ne sont pas au même stade de développement et ont des performances très variées ; un tableau récapitulatif est fourni à l'annexe C.5.5.

Les batteries lithium-métal associent une électrode de lithium (0 V vs Li/Li⁺) à une électrode d'oxydes de Vanadium (3-3.5 V vs Li/Li⁺). Elles sont aussi appelées lithium polymère car, pour limiter les risques de court-circuit par contact entre les deux électrodes dus à la croissance dendritique sur l'électrode de lithium², l'électrolyte liquide a été remplacé par un électrolyte polymère solide. Cette appellation peut amener à des confusions car des batteries Li-ion utilisent des électrolytes similaires et sont parfois désignés aussi comme lithium polymère. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère améliore la sécurité des éléments et contribue à la réduction de la taille et du poids de l'élément [EKNF+00].

Une description plus approfondie des composants des batteries lithium est proposée à l'annexe C.5.

²La croissance dendritique vient d'un dépôt préférentiel de lithium sur certaines zones pouvant mener à la perforation de l'électrolyte polymère.

2.1.2 Définitions des grandeurs caractéristiques des batteries

Une technologie de batterie peut être caractérisée par une multitude de grandeurs, dont on donne ici leur définition.

2.1.2.1 Les capacités

La capacité de stockage C : La capacité de stockage C représente la quantité de charge³ qu'il est possible d'obtenir lors d'une décharge complète de la batterie, initialement chargée, avec un courant constant. La nomenclature utilisée pour désigner la capacité de stockage obtenue pour une décharge de n heures est C_n . De manière générale, lorsque l'on parle d'une capacité C_5 , cela revient à évoquer la quantité de charge obtenue lors d'une décharge de 5 heures. De même, lorsque l'on parle d'une capacité $C_{0.5}$, cela revient à désigner la quantité de charge mesurée pendant une décharge de 1/2 heure.

Un certain nombre de paramètres peuvent influencer cette grandeur. Il est possible de les distinguer selon deux classes. La première se réfère à des choix de mesures expérimentales et la deuxième à l'état de la batterie qui définit l'état de ses performances.

La première classe de paramètres comprend le régime de décharge et les critères initiaux et finaux de la décharge utilisés. Les courants de décharge, appelés aussi régime de décharge, utilisent la même nomenclature que la capacité C_n et sont définis de la manière suivante : $I_n = C_n/n$. En pratique, le régime de décharge utilisé se réfère à la capacité indiquée par le constructeur. Par ailleurs, le critère initial désigne une batterie complètement chargée selon les désignations du constructeur et le critère final, une tension minimale à un régime donné. Dans la norme NF EN 61982-1 qui décrit les paramètres d'essai des accumulateurs pour la propulsion des véhicules routiers électriques, on liste ces tensions limites en fonction de la technologie de la batterie et du régime de décharge. Pour les batteries au plomb, il est préconisé de prendre 1.7, 1.6 et 1.5 V comme tensions limites pour les régimes de décharges de I_5 , I_1 et $I_{0.5}$.

La deuxième classe de paramètres contient les paramètres agissant sur l'état de la batterie comme sa température ou son état de détérioration. En effet, la température influence fortement le comportement d'une batterie notamment la tension à vide et l'impédance de la batterie ; il est possible de se référer à l'annexe C.1 pour comprendre la relation entre ces grandeurs et la température. Par ailleurs, l'état de détérioration évolue selon l'usage de la batterie et induit des phénomènes de vieillissement qui altèrent le fonctionnement de la batterie.

³On appelle quantité de charge d'une batterie la quantité d'électricité que ce générateur peut fournir ou capter dans des conditions particulières. Cette quantité est de la forme :

$$Q = \int_{e_i}^{e_f} i dt \quad (2.2)$$

avec

- Q la quantité d'électricité déchargée ou chargée en Coulombs ou en Ampère-heure (1 Ah = 3600 C = 3600 As) ;
- i l'intensité en A ;
- t la durée de décharge ou en décharge ;
- e_i et e_f l'état initial et l'état final correspondant, en général, à des critères de limite telles qu'une durée, des tensions limites, des températures limites, des variations de températures ou des variations de tension.

La capacité nominale C_n : La capacité nominale correspond à la capacité de stockage obtenue à un régime de décharge nominal et respectant les critères initiaux et finaux du constructeur. Dans les applications de véhicules hybrides électriques, les capacités les plus souvent évoquées sont la capacité C_1 notée C et la capacité C_3 . Lors de nos études, nous nous sommes systématiquement référés à un régime de décharge de 1C avec C la capacité indiquée par le constructeur. Comme la capacité de stockage, la capacité nominale dépend de la température et de l'état de la batterie.

La capacité stockée C_s : La capacité stockée est analogue à la capacité nominale définie au paragraphe précédent exceptée que l'état initial ne désigne pas forcément la batterie comme étant complètement chargée.

La capacité récupérable à un régime donnée C_r : La capacité récupérable est similaire à la capacité stockée C_s définie au paragraphe précédent excepté que le régime de décharge n'est pas forcément nominal.

L'ensemble de ces grandeurs sont dépendantes de la température. Contrairement à l'usage qui est de définir C_n pour une température donnée en général 25°C [BBBF+05]. Dans cette étude, on considère que la capacité nominale dépend de la température de la batterie.

2.1.2.2 Le rendement faradique

Le rendement faradique représente l'efficacité de la recharge. En effet, dans les batteries à électrolyte aqueux, les réactions aux électrodes sont concurrencées par des réactions secondaires. Ces réactions secondaires représentent des courants de fuite importants notamment lors des charges. Le courant traversant la batterie est donc la somme d'un courant intervenant dans les réactions principales I_p et d'un courant intervenant dans les réactions secondaires I_s :

$$I = I_p + I_s \quad (2.3)$$

Ainsi, la quantité de charge fournie à la batterie n'est pas entièrement récupérable. Le rendement faradique est donc défini comme le rapport du courant utilisé dans la réaction principale I_p sur le courant fourni I :

$$\eta_f = \frac{I_p}{I_p + I_s} \quad (2.4)$$

Il dépend de l'état de charge de la batterie et de l'intensité du courant : $\eta_f = f(SOC, T, I)$. Lorsque l'on réalise des cycles complets de recharge et de décharge, on définit alors le rendement faradique global $\bar{\eta}_f$ de la manière suivante :

$$\bar{\eta}_f = \frac{C_s}{C_c} \quad (2.5)$$

avec C_c la quantité de charge fournie à la batterie lors du protocole de charge. Le rendement faradique global dépend de la température lors de la charge et du régime de charge. À 25°C, l'ordre de grandeur du rendement faradique global est de 92 % pour le NiMH. Il est compris entre 85 et 90 % pour les batteries plomb. Les batteries Li-ion, dont l'électrolyte n'est pas aqueux, présentent des rendements faradiques proches de 100 %.

2.1.2.3 L'autodécharge

Les phénomènes d'autodécharge se traduisent par une perte de l'énergie lors du stockage de la batterie. Ce phénomène provient de réactions secondaires intervenant aux deux électrodes et dépend fortement de la température. Dans les technologies à électrolytes aqueux, ces réactions secondaires correspondent à l'oxydation et la réduction des molécules d'eau. L'autodécharge est de l'ordre de 2 % par jour pour les batteries plomb et les batteries NiCd[LL03]. Suivant les sources, les batteries NiMH sont plus ou moins sensibles à ce phénomène avec une autodécharge de 1.5 % jusqu'à 2.5 % par jour suivant la température de stockage [Bra99, LL03]. Elle est très faible pour les batteries Li-ion, de l'ordre de 10 % par mois [LL03]. Les batteries à haute température, comme la batterie Zebra dont la température de fonctionnement est comprise entre 300-350°C, sont très sensibles à ce critère car si l'on souhaite maintenir la température de l'élément lors de son stockage, l'autodécharge peut valoir alors près de 10 % par jour [LL03]. Par ailleurs, l'utilisation de circuit d'égalisation introduit des pertes de capacité qu'il est possible d'associer à de l'autodécharge.

2.1.2.4 La tension

La tension à vide : La tension à vide désigne la tension d'équilibre de la batterie au repos. Elle est définie comme la différence des potentiels d'équilibre entre les deux électrodes (An. C.1). Cette tension à vide dépend directement des activités des espèces actives qui varient avec l'état de charge et la température. L'historique de l'utilisation de la batterie peut aussi avoir un impact sur la tension à vide comme pour les batteries NiMH ; on parle alors de phénomène d'hystérésis [YL01].

L'impédance : En fonctionnement, lorsque la batterie est traversée par un courant, il apparaît une polarisation entre la tension de l'élément et la tension d'abandon. Il est possible de la représenter par la chute de tension qui a lieu aux bornes d'une impédance complexe. L'impédance traduit alors le comportement dynamique de la batterie. Cette notion d'impédance sera plus amplement discutée dans la partie II. De manière usuelle dans les documentations des fabricants, l'impédance est représentée par une résistance fictive qui traduit la chute de tension due à un échelon de courant d'une durée de 2, 5 ou 10 secondes. Elle est en général fournie à un état de charge moyen, c.-à-d. $SOC = 50\%$ et une température de l'ordre de 20°C. L'impédance d'une batterie influence directement les puissances délivrables par la batterie ; il est d'ailleurs plus courant de trouver des informations concernant les puissances disponibles que sur l'impédance en tant que telle.

2.1.2.5 Les puissances et énergies disponibles

La puissance spécifique : La puissance spécifique est une mesure de la puissance maximale que peut fournir la batterie par unité de poids. Suivant le type d'application, cette puissance se réfère soit à une décharge complète, soit à un échelon de puissance de quelques secondes à quelques dizaines de secondes. En général, cette grandeur est donnée pour la décharge.

L'énergie spécifique : L'énergie spécifique est une mesure de l'énergie maximale que peut fournir la batterie par unité de poids. Elle est donnée pour une décharge complète. Une première estimation peut être obtenue en utilisant la capacité nominale, la tension nominale et le poids de l'élément. Les puissances et énergies spécifiques définies précédemment ne sont pas forcément calculées simultanément dans les mêmes conditions.

Le diagramme de Ragone : Les performances de la batterie peuvent être caractérisées par plusieurs couples puissance-énergie qui sont représentés sur le diagramme de Ragone (Fig. 2.5); le couple puissance-énergie traduit l'énergie fournie à une puissance donnée [NJD99]. Un élément de batterie est donc caractérisé par un ensemble de couple; les performances de trois éléments différents sont représentées Fig. 2.5. Dans cette représentation, les couples puissance-énergie sont divisés par le poids de l'élément ce qui permet de comparer facilement les différentes technologies de stockage ou de production d'énergie (An. C.3). Pour être plus objectif, il serait intéressant d'utiliser le poids complet du pack batterie avec son système de refroidissement, de sécurité et d'égalisation. En effet, toutes les technologies n'ont pas les mêmes besoins de gestion qui peuvent induire des surpoids non négligeables. Les batteries Li-ion, qui nécessitent beaucoup d'électronique, auraient alors des résultats moins bons que ceux annoncés. Les diagrammes de Ragone dans lesquels une batterie est représentée par un seul point prêtent à confusion car il représente le point fictif du puissance spécifique et énergie spécifique et ne représente pas un couple puissance-énergie comme défini précédemment.

Le diagramme de puissances disponibles par impulsions en fonction de l'état de charge : L'inconvénient du diagramme de Ragone est de représenter les puissances et énergies spécifiques d'éléments de stockage complètement chargés. Or, en utilisation normale dans les véhicules hybrides, la batterie est sollicitée en charge et en décharge dans une certaine gamme d'états de charge. La batterie n'est donc pas forcément complètement chargée. De plus, les besoins en puissances peuvent être de seulement quelques centièmes de secondes à quelques dizaines de secondes selon l'application. Il est donc nécessaire d'introduire un autre diagramme représentant la puissance disponible pendant une durée donnée en fonction de l'état de charge de la batterie. Le choix de la durée dépend de l'application visée; le *Partnership for the New Generation of Vehicles* (PNGV) définit une durée de 10 s pour les applications du type *Power Assist* [ID03]. Dans ce projet, les puissances admissibles en charge et en décharge sont calculées à partir de la tension à vide et de l'impédance de l'élément à l'état de charge donné ainsi que les tensions limites fixées par le fabricant. De plus, il est important d'introduire les courants limites qui peuvent fortement limiter les puissances disponibles. À titre d'exemple, on représente le diagramme obtenu pour une batterie NiMH prismatique en prenant en compte ou non le courant limite fixé à 12 C (Fig. 2.6). Dans le cas où le courant limite n'est pas pris en compte, les courants calculés pour assurer les puissances admissibles ont des valeurs pouvant aller jusqu'à 110 A soit 16 C.

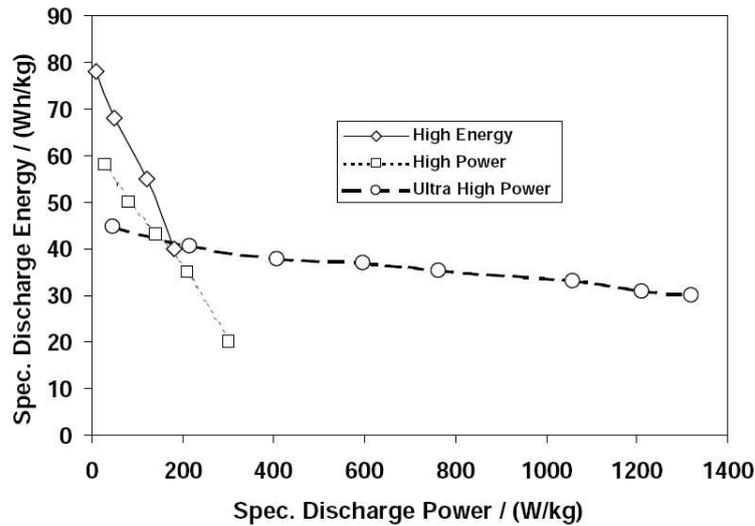


FIG. 2.5 – Diagramme de Ragone des batteries NiMH fabriqués par Varta dites à haute densité d'énergie, haute densité de puissance et très haute densité de puissance [KAB04].

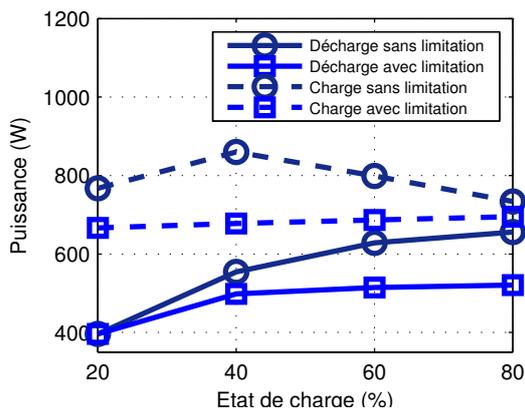


FIG. 2.6 – Diagramme de puissances admissibles en charge et en décharge pendant 10 secondes avec et sans limitation de courant. Données obtenues à partir d'essais réalisés sur une batterie NiMH 6.5 Ah panasonic prismatique avec $I_{lim}=12C$.

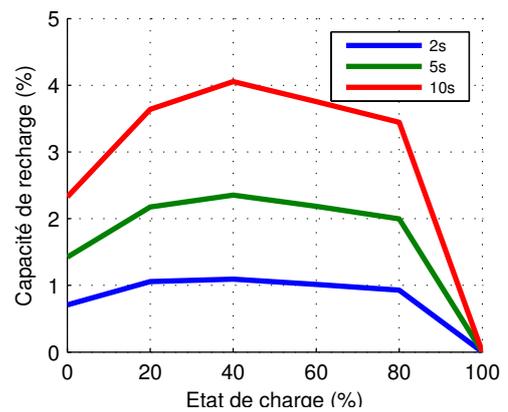


FIG. 2.7 – Diagramme de quantité de charge admissible en charge pendant 2, 5 et 10 secondes sans limitation de courant exprimée en pourcentage de la capacité nominale. Données obtenues à partir d'essais réalisés sur une batterie NiMH 6.5 Ah panasonic prismatique.

2.1.2.6 Le rendement énergétique

La définition du rendement énergétique est analogue à celle du rendement faradique à la différence que les grandeurs mises en jeu sont des énergies et non des quantités de charge. Il est évalué sur un cycle d'utilisation de la batterie défini en puissance ou en courant pour lequel on calcule le rapport entre l'énergie fournie en décharge E_{dech} sur celle récupérée en charge E_{ch} :

$$\eta_e = \frac{E_{\text{dech}}}{E_{\text{ch}}}$$

Le cycle d'utilisation, représentatif de l'application visée, doit être tel que la batterie ait le même état de charge avant et après le cycle ; le rendement énergétique prend donc en compte le rendement faradique.

2.1.2.7 La capacité de recharge rapide

La récupération d'énergie est primordiale dans l'application hybride car elle permet de réaliser une grande partie des gains en consommation [DSTB+04]. Il est donc important de connaître la capacité de recharge rapide d'une batterie. Cette capacité de recharge rapide est variable selon la tension maximale autorisée, l'impédance de la batterie, l'état de charge et le rendement faradique. De manière analogue au diagramme puissance en fonction de l'état de charge, on a représenté la capacité de recharge rapide pour différentes durées de recharge en fonction de l'état de charge (Fig. 2.6). Pour cette batterie NiMH, un maximum de 1 % de la capacité de la batterie est récupérable en 2 s, 2.2 % en 5s et 4 % en 10 s. Cette grandeur prend en compte uniquement les contraintes électriques sans limitation de courant. Cependant, des limites d'échauffement et de courant peuvent être fixées par le fabricant de batterie pour préserver la durée de vie de la batterie. Par ailleurs, la prise en compte du rendement faradique peut s'avérer indispensable dans le cas de batteries à électrolytes aqueux fonctionnant à des températures élevées ; l'efficacité de la recharge étant très médiocre et la quantité de charge réellement stockée plus faible que celle fournie à la batterie.

2.1.2.8 La durée de vie

Les batteries vont voir leurs performances décroître durant toute leur vie. Celles-ci sont considérées en fin de vie lorsque leurs performances ne répondent plus à celles nécessaires pour l'application visée. En général, la durée de vie peut être déclinée en deux types selon que le taux d'utilisation dans l'application visée.

La durée de vie en cyclage : La durée de vie en cyclage d'une batterie dépend de nombreux paramètres tels que le mode de cyclage, la fenêtre d'état de charge utilisée et la température de cyclage. Elle peut être exprimée en nombre de cycles ou en quantité de charge fournie. La plupart des technologies sont capables de réaliser plusieurs centaines de cycles de décharge complets. Ce nombre de cycles augmente lorsque la fenêtre d'état de charge balayée par le cycle devient plus faible.

La durée de vie calendaire : Lors d'un stockage prolongé, la batterie est le siège de réactions de corrosion qui la détériorent. Afin d'estimer la rapidité de ces processus, on désigne la durée de vie calendaire comme étant le temps de stockage au bout duquel la batterie n'est plus fonctionnelle. Cette grandeur dépend de nombreux paramètres tels que l'état de charge de la batterie et la température de stockage.

2.1.2.9 Le coût

Le coût des différentes technologies est variable selon le prix des matières premières, les volumes de production et la durée de vie dans l'application visée (An. C.3).

2.1.2.10 La sécurité

La sûreté des éléments est indispensable pour le développement de véhicules équipés de batteries de traction. Un des risques encourus par l'utilisation des batteries est le phénomène d'emballement thermique. Lorsque la température de la batterie excède la température dite de stabilité thermique, l'électrolyte réagit spontanément en dégageant une grande quantité de chaleur. L'élément peut alors prendre feu, voire même exploser si aucune soupape de décompression n'est installée. Pour limiter ce risque, des efforts ont été réalisés pour éviter d'atteindre cette température limite en augmentant la température de stabilité thermique, en remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère [CYIH+03], ou en ajoutant des additifs qui permettent de limiter la réaction avec l'électrolyte [DRCN+05]. Une autre solution consiste à limiter l'échauffement de l'élément en favorisant la dissipation de l'énergie thermique [ZWWW+06]. Plusieurs modes de fonctionnement peuvent déclencher un emballement thermique : le court-circuit, la surcharge. L'utilisation d'une électronique de sécurité fiable est donc primordiale. D'autres risques existent dans l'utilisation des batteries, on citera les problèmes des électrolytes liquides inflammables dans les batteries Li-ion et le dégagement d'hydrogène pour les batteries à électrolytes aqueux. Par ailleurs, dans le cas des batteries Li-ion, le lithium pur est instable à l'air libre ; lorsque cela arrive, un feu de métal se déclenche. Les batteries lithium métal ont été discréditées par les essais dits de pénétration. Le lecteur pourra trouver l'ensemble des essais préconisés par le groupe USABC [USABC99].

Afin de connaître les performances des technologies de stockage existantes, un tableau récapitulatif fourni quelques ordres de grandeurs tels que l'énergie et la puissance spécifique, le nombre de cycles réalisables, l'efficacité énergétique, la gamme de température d'utilisation et le coût (An. C.3).

2.1.3 Introduction aux indices d'états

Dire dans quel état est une batterie est une étape primordiale pour sa bonne utilisation. Il est alors possible d'éviter des modes de fonctionnement dommageables à la batterie comme des surcharges, des sur-décharges ou des surintensités. Mais aussi, il est possible de prévoir si la batterie peut assurer ou non sa fonctionnalité : démarrage à froid pour une batterie de démarrage, autonomie restante d'une voiture électrique. Un certain nombre d'indices permettent de quantifier ces états. Nous allons présenter ceux qui sont communément utilisés pour l'étude des batteries.

2.1.3.1 L'état de charge (SOC)

Il existe différentes manières de définir l'état de charge d'une batterie qui s'apparentent à des conventions de la part des utilisateurs de batterie. La définition que nous avons retenue est la suivante, l'état de charge d'une batterie est défini pour une température ambiante T telle que :

$$SOC = \frac{C_s(T)}{C_n(T)} \quad (2.6)$$

L'état de charge est en général compris entre 0 et 100 %. Cependant, lorsque le régime de décharge est inférieur au régime nominal, il est possible d'obtenir des valeurs d'état de charge inférieures à 0. Par ailleurs, on fait l'hypothèse que lorsque la température de la batterie change sans transfert de charge, l'état de charge de la batterie se conserve.

Le suivi de l'état de charge peut être réalisé à partir d'un calcul de coulométrie. La variation d'état de charge d'une batterie est définie comme :

$$SOC(t_2) - SOC(t_1) = \frac{1}{3600 C_n} \begin{cases} - \int_{t_1}^{t_2} I dt & \text{si } I > 0 \text{ (décharge)} \\ - \int_{t_1}^{t_2} \eta_f I dt & \text{si } I < 0 \text{ (charge)} \end{cases} \quad (2.7)$$

avec t_1 et t_2 les instants de début et de fin de la phase d'utilisation exprimé en s, C_n la capacité nominale de la batterie exprimée en Ah.

2.1.3.2 L'état de santé (SOH)

La notion d'état de charge ne prend pas en compte la perte de capacité due au vieillissement et se réfère à la capacité nominale actuelle de la batterie. Lorsque les performances de la batterie diminuent à cause de phénomènes de vieillissement, il est intéressant de quantifier la différence entre la capacité nominale actuelle de la batterie C_n et celle obtenue lorsque la batterie était neuve $C_{n,0}$. L'état de santé est défini comme :

$$SOH = \frac{C_n}{C_{n,0}} \quad (2.8)$$

Afin de ne pas prendre en compte la variation de la capacité avec la température de la batterie, cette grandeur est définie pour une température de référence.

2.1.3.3 L'état de fonction (SOF)

La définition de l'état de vie que nous venons de donner est adaptée à l'application des véhicules hybrides pour lesquelles la capacité d'énergie disponible est importante. Elle n'est pourtant pas conforme à l'état que l'on souhaiterait connaître d'une batterie de démarrage par exemple ; cet état serait par exemple la capacité de fournir une puissance donnée pendant un temps fini dans une large gamme de température sans atteindre une tension minimale. D'autres cas sont envisageables, comme la capacité récupérable pendant un temps donné ou la puissance disponible pendant x secondes [BBBF+05]. Utilisé dans les systèmes de gestion des batteries (Battery Management System) [MR03, MR05], cet indice permettrait de quantifier si l'élément batterie continue à assurer ses fonctionnalités bien que ses performances soient diminuées par les phénomènes de vieillissement.

Afin de quantifier l'influence du vieillissement sur les performances de la batterie et notamment sur la puissance disponible en charge et en décharge à un état donné, il est possible de définir l'état de fonction en décharge de la manière suivante :

$$SOF = \frac{|P(T, SOH, SOC) - P_c|}{|P_0(T, SOH, SOC) - P_c|} \quad (2.9)$$

avec P_c la puissance désirée dans le cadre de l'application, $P(T, SOH, SOC)$ la puissance que peut fournir la batterie dans les conditions de l'application et $P_0(T, SOH, SOC)$ la puissance que peut fournir la batterie en début de vie. Par exemple, suivant l'application hybride 20 kW selon le PNGV [ID03] et l'application véhicule électrique selon USABC [USABC96], les durées pendant lesquelles la puissance doivent être fournies valent 10 s pour l'application hybride et 30 s pour l'application électrique.

Dans le cas où la puissance désirée dans l'application est une puissance de décharge, la figure 2.8 représente qualitativement la dépendance de l'état de fonction en fonction de l'état de charge et de l'état de vie à un instant donné. Cette représentation permet notamment d'envisager de modifier la gamme d'état de charge d'utilisation en fonction de l'état de vie de la batterie ainsi que des conditions d'usage température, profil d'usage, tensions limites.

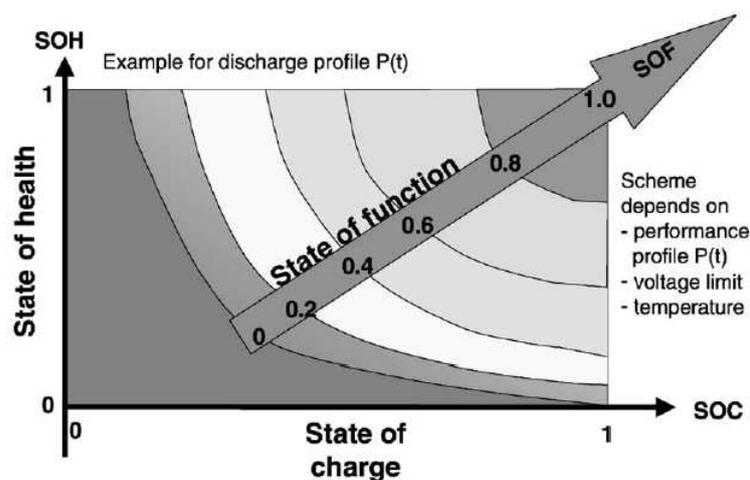


FIG. 2.8 – Dépendance qualitative de l'état de fonction (SOF) pour la décharge en fonction de l'état de charge (SOC) et de l'état de vie (SOH) à une température donnée [MR03].

2.2 Adaptation des batteries à l'application hybride

De l'élément au pack de batteries, la réalisation du pack doit suivre plusieurs étapes qui sont détaillées ci-dessous. Tout d'abord, le cahier des charges du pack de batteries est établi selon les spécifications de l'application hybride. Ensuite, avant la réalisation du pack, il peut être envisageable d'adapter les performances de l'élément à l'application donnée en modifiant le rapport puissance-énergie de l'élément. Un dimensionnement du pack peut alors être proposé. Enfin, avant de réaliser le pack de batteries, il est nécessaire de résoudre les problématiques de la gestion de l'état de charge de l'élément et de l'homogénéité de la température dans le pack.

2.2.1 Cahier des charges de la batterie

Le *partnership for the new generation of vehicles* (PNGV, [ID03, ID03b]) a développé une méthode de dimensionnement basée sur le diagramme de puissances disponibles en charge et en décharge en fonction de l'état de charge. Suivant les applications, il définit une puissance minimale requise en charge et en décharge ainsi qu'une énergie disponible minimale (cf. Tab. 2.1). Ces performances minimales doivent être atteignables par la batterie toute sa durée de vie. Afin de garantir ce minimum de performance, il est nécessaire de surdimensionner la batterie dès sa conception dans la chaîne de traction envisagée (Fig. 2.9).

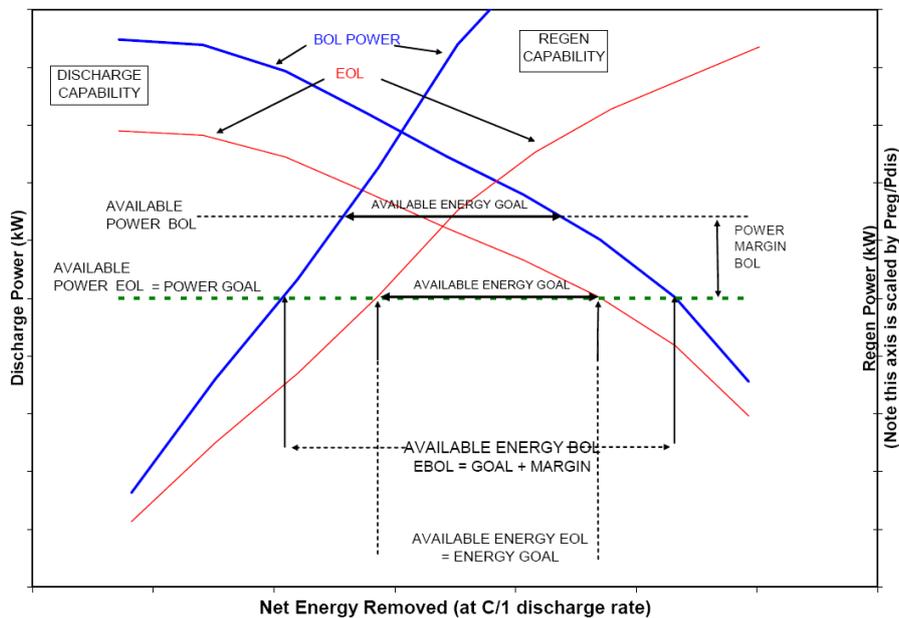


FIG. 2.9 – Surdimensionnement de la batterie dans le PNGV [ID03]

La méthode de calcul des puissances disponibles pour les applications 42 V est relativement bien adaptée à l'usage de la batterie dans ce type de configuration [ID03b]. Il s'agit d'un profil de puissance correspondant à l'usage supposé de l'élément constitué d'une séquence de décharge à faible puissance correspondant à l'alimentation des accessoires suivie d'un pic de

puissance utilisé pour le démarrage, la batterie est ensuite rechargée à faible puissance correspondant à la recharge en flux série. Pour les applications *mild* et *power assist* 42 V, une séquence de recharge à forte puissance précède le profil qui vient d'être défini, correspondant à une récupération au freinage. La batterie est considérée en bon état lorsqu'il est possible de réaliser suffisamment de profil de sorte que l'énergie dépensée lors des phases d'alimentation des accessoires est supérieure à 300 Wh.

Dans le cadre des applications *Power Assist* correspondant à un *mild* hybrid, la méthode utilisée est plus approximative. Elle consiste à évaluer la puissance disponible pendant 10 s. Cette puissance est estimée à partir du calcul de la résistance responsable de la chute de tension au bout de 10 s induit par un échelon de courant d'intensité égale à 75 % du courant maximal autorisé. Pour s'assurer que le protocole s'applique, l'essai est réalisé avec une intensité de 25 % du courant maximal autorisé; on s'assure alors que la tension au bout des 10 s reste comprise dans la gamme de tensions autorisées quelque soit l'état de la batterie. À partir du diagramme puissance disponible en fonction de l'état de charge ainsi obtenu, l'énergie disponible est déduite de l'axe de l'état de charge en associant l'énergie disponible à l'énergie fournie à un régime de 1 C pour les différents états de charge.

Les critères de choix du stockage d'énergie ne se limitent pas à l'énergie spécifique et à la puissance spécifique en décharge.

La puissance admissible en charge ainsi que les régimes de charge maximum : Les performances en charge sont souvent moins bonnes qu'en décharge ce qui limite la récupération au freinage et la recharge rapide des éléments lorsque une recharge extérieure est prévue.

Le rendement énergétique, qui comprend le rendement faradique en charge : Ce paramètre influence directement le rendement de la chaîne de traction hybride. Les supercondensateurs, dont les effets résistifs sont 10 fois moindres que ceux de batteries Li-ion ou NiMH, présentent un certain avantage.

L'énergie disponible : Les rapports puissance sur énergie P/E utiles dans les différentes applications sont compris entre 24 et 80 h⁻¹. De manière générale, lors de la conception d'une chaîne de traction hybride, le stockage est dimensionné de manière à satisfaire les besoins en puissance et en énergie. Or, dans le cas où le rapport P/E de la technologie envisagée ne correspondent pas à celui de l'application, une quantité excédentaire de matériaux a du être utilisée pouvant amener à un sur-coût inutile. De plus, il est possible d'optimiser le rapport P/E; la partie suivante décrit les possibilités de modifier ce rapport P/E pour une même technologie.

L'autodécharge : Les supercondensateurs et les batteries sont sujets à des phénomènes d'autodécharge. Il est nécessaire de limiter ce phénomène mais aussi de l'intégrer dans la conception de la chaîne de traction pour éviter les problèmes de démarrage tels que ceux observés sur la Prius 2 après une durée de parking supérieure à 1 à 2 semaines.

La durée de vie en usage : Elle est souvent dissociée en durée de vie de cyclage et en durée de vie calendaire évaluées respectivement à 7500 heures et 15 ans de service [Obes07].

Selon le groupe Freedom Car, ce nombre d'heure d'utilisation correspond à un nombre de cycle de 350 000 cycles ou 450 000 cycles selon l'application. Certains constructeurs visent plutôt une durée de vie de 10 000 à 12 000 heures de fonctionnement. Tandis que certains projettent 10 ans ou 240 000 km [KPFM+07] comme Toyota qui garantit la batterie dans ces conditions. Selon [KPFM+07], les batteries utilisés dans les applications hybrides doivent satisfaire à une fiabilité de 6-sigma qui correspond à un taux de défaillance inférieur à 12 éléments par millier.

Le prix de l'élément : Les éléments de stockage contribuent à plus de 30 % du sur-coût de l'hybridation dans le cas de la Prius 2 [CHGP05].

Le volume et la masse : Pour des raisons d'encombrement, la taille du stockage d'énergie doit être minimale.

Les limitations de fonctionnement : La gamme de tension peut être imposée par l'électronique de commande du moteur électrique. De plus, le fabricant peut spécifier des courants limites que peut supporter l'élément ; l'utilisation d'électronique de puissance tel que les survolteurs permet de compenser partiellement ces limitations.

La gamme de température de fonctionnement : Les critères à prendre en compte pour le choix et le dimensionnement du système de gestion de la thermique du pack sont la gamme de température de fonctionnement désirée (selon Saft, -10°C à $+45^{\circ}\text{C}$ pour le Li-ion [KPOC+99]), la différence de température autorisée entre les éléments du pack (influençant les phénomènes de dérive d'état de charge des éléments), la capacité massique et la conductivité des éléments ainsi que la puissance thermique générée en fonctionnement. Ce dernier point présente son importance car, dans le cas des batteries au plomb, le critère dimensionnant dans les applications de démarrage du moteur thermique de voitures conventionnels est la capacité à réaliser plusieurs démarrages à froid. Les températures possibles d'un démarrage à froid peuvent atteindre -30°C selon les régions. À ces températures, la résistance interne est grande donc les puissances en décharge plus faibles ce qui peut amener à ne pas avoir la puissance désirée et à décharger plus vite la batterie. Les performances sont en effet très variables selon la température de l'élément et doivent être vérifiés pour ne pas compromettre la fiabilité du véhicule, son gain énergétique et la sécurité des éléments batteries [BG04, UGS99]. Par ailleurs, les performances des batteries Li-ion et NiMH sont aussi diminuées à basse température ; ce qui n'est pas le cas pour les supercondensateurs. Avec l'augmentation de la durée de vie des batteries, c'est une des raisons pour laquelle le couplage de batteries et de supercondensateurs est envisagé.

A titre indicatif, les objectifs de performance des packs batteries préconisés par le groupe de recherche Freedom Car pour des voitures hybrides sont donnés dans le tableau 2.1. En tout, cinq applications sont envisagées dans ce programme pour deux niveaux de tensions de pack batteries, 42 V et haute tension (200-400 V). Les principales différences entre les différentes applications sont au niveau des puissances et des énergies demandées et de la durée de vie associée à un cycle d'usage spécifique.

| Objectifs FreedomCAR | | 42-Volt | | | HEV <i>Power Assist</i> | |
|--|----------|--|-----------------------|-----------------------|---|---------------------|
| Caractéristiques | Unité | Stop Start | M-HEV | P-HEV | Low Power | High Power |
| Pic de puissance de décharge | kW | 6 (2 s) | 13 (2 s) | 18 (10 s) | 25 (10 s) | 40 (10 s) |
| Pic de puissance de recharge | kW | N/A | 8 (2 s) | 18 (2 s) | 20 (10 s) | 35 (10 s) |
| Énergie totale disponible à 3 kW | Wh | 250 | 300 | 700 | 300 | 500 |
| Efficacité énergétique minimale | % | 90 (26.6 Wh cycle) | 90 (30.5 Wh cycle) | 90 (43.3 Wh cycle) | 90 (25 Wh cycle) | 90 (50 Wh cycle) |
| Régime de recharge | kW | 2.4 | 2.6 | 4.5 | | |
| Puissance de démarrage à froid à -30 °C | kW | 8 à au moins 21 V pendant 2 s | | | 5 (2 s) | 7 (2 s) |
| Nombre de cycles d'usage | cycles | 450 k | | | 300 k | |
| Vie calendaire | années | 15 | | | 15 | |
| Poids maximum | kg | 10 | 25 | 35 | 40 | 60 |
| Volume maximum | L | 9 | 20 | 28 | 32 | 45 |
| Limite de tension du pack | V | V_{\max} à spécifier par fabricant batterie $OCV_{\max} \leq 40$, $V_{\min} \geq 27$ | | | $V_{\max} \leq 400$ $V_{\min} \geq (0.55 \times V_{\max})$ | |
| Taux maximum d'auto-décharge | Wh/jour | < 20 | | | 50 | |
| Gamme de température : en usage en repos | °C | -30°C à 52°C -46°C à 66°C | | | | |
| Prix de production à 100 000 unités par an | \$ | 150 | 260 | 360 | 500 | 800 |
| Rapport P/E | h^{-1} | 24 | 43 | 25.7 | 83 | 80 |

TAB. 2.1 – Objectifs de performance du système de stockage pour les véhicules hybrides électriques en mode boost dans le cadre du programme américain Freedom Car [ID03, ID03b].

2.2.2 Batteries de puissance *vs.* batteries d'énergie

Le cahier des charges met en évidence de fortes différences entre les rapports P/E d'une application à une autre (Tab. 2.1). Afin d'optimiser la taille et le coût du pack batterie, il est judicieux d'adapter les performances de l'élément à l'application visée.

2.2.2.1 Des conceptions différentes

La géométrie des éléments : Il existe plusieurs manières de réaliser une cellule de batteries, les géométries les plus utilisées sont les géométries cylindriques et les géométries prismatiques.

Facile à fabriquer pour des technologies à faible capacité de stockage [LR02], la géométrie cylindrique (Fig. 2.10) offre des hautes densités d'énergie tout en offrant une bonne résistance mécanique, notamment aux hautes pressions internes. Les principales applications sont la

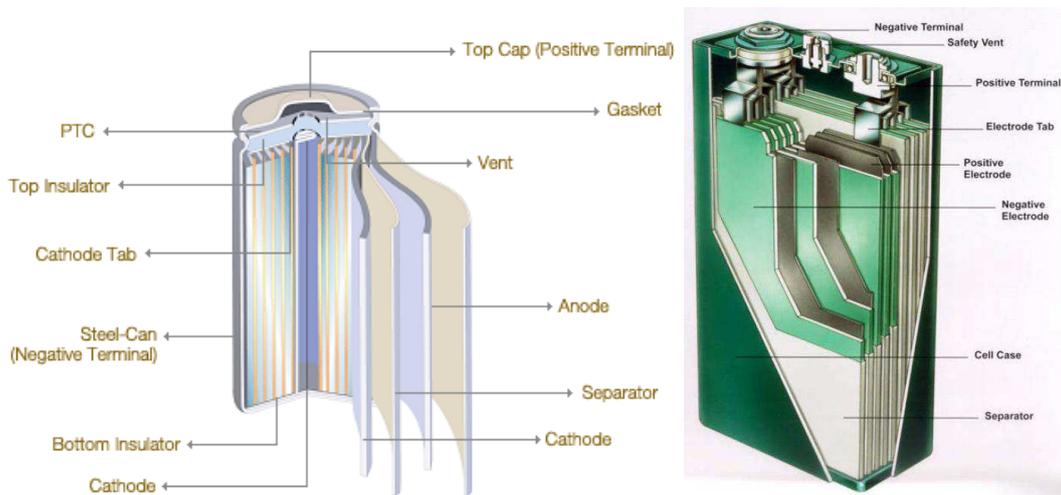


FIG. 2.10 – Écorchés des géométries cylindriques spirallées à gauche et prismatique à droite [CPS05, Kop05].

communication sans fils, les ordinateurs portables, les instruments biomédicaux, les sources de puissance et toutes applications ne nécessitant pas des tailles trop petites. Les cellules cylindriques sont parfois équipées d'un mécanisme de ventilation pour permettre, en cas de surpression, d'évacuer les gaz formés par des courants de surcharge. Cependant, la géométrie cylindrique n'est pas la plus économe en place, notamment lorsque celles-ci sont utilisées comme éléments de pack.

La géométrie prismatique (Fig. 2.10) a été développée dans les années 90 pour répondre au besoin de réduire la taille des batteries. Le principal inconvénient de cette technologie est le coût de fabrication plus important que les technologies cylindriques. Cette géométrie permet aussi d'obtenir de plus grandes surfaces actives.

Les deux géométries sont comparées dans le cas des éléments de puissance NiMH fabriqués par Panasonic pour la Prius [TFIO1]. La nouvelle technologie décrite dans cet article utilise une géométrie prismatique comparée à l'ancienne technologie, présente sur la première version de la Prius qui utilisait une géométrie cylindrique. En optimisant le dimensionnement des électrodes (augmentation de la surface active) et en améliorant la connectique du pack, la résistance interne de la batterie a pu être réduite ; d'où une augmentation de la puissance spécifique disponible pendant 10 secondes, à 50 % d'état de charge, de 600W/kg pour la géométrie cylindrique à 1080 W/kg pour la géométrie prismatique.

Les pertes dans les connectiques peut aussi être réduites en utilisant des batteries dont les électrodes sont bipolaires. Cela consiste à réaliser une plaque dont une face est une électrode positive et l'autre l'électrode négative supprimant ainsi le collecteur de courant.

Les propriétés des électrodes : Quelque soit la géométrie et le type de batterie utilisée, le fabricant peut faire varier le rapport puissance/énergie en modifiant le rapport entre la surface active des électrodes et l'épaisseur de l'électrode [LR02]. Lorsque celui-ci souhaite une batterie avec une grande capacité, il fait en sorte de mettre une densité massique de masse active la plus élevée possible. À l'inverse, lorsque l'application visée nécessite des éléments puissants, le fabricant devra augmenter la surface active des électrodes, en augmentant la

porosité, ce qui permet d'augmenter la densité de courant mais entraîne une diminution de la densité de masse active. La réalisation de nanostructures dans les électrodes permet d'augmenter considérablement la surface active des matériaux et laisse penser que des améliorations notables des performances sont possibles [Obes07]. À titre d'exemple, une puissance spécifique de 3000 W/kg pour une densité d'énergie de 66 Wh/kg ont été obtenue sur un élément Li-ion [HMMK+05].

2.2.2.2 Des performances différentes

Les rapports puissance-énergie P/E sont déjà diversifiés dans le commerce (Fig. 2.11). La représentation de la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique montre qu'il existe une gamme de batteries dont le rapport P/E est de l'ordre de 1 à 200. Dans cette représentation, la puissance spécifique est donnée pour une durée d'échelon de 30 s et l'énergie est obtenue pour une décharge complète à 1 C. Cette représentation prend en compte le fait que, dans certaines applications, l'énergie réellement utilisée est beaucoup plus faible que l'énergie stockable dans l'élément. Par exemple, les batteries NiMH Panasonic 6.5 Ah utilisées dans les Prius 1 et 2 sont sollicitées dans une fenêtre d'état de charge de l'ordre de 20 %. Leur tension nominale étant de 7.2 V et leur masse de 1.04 kg [IO03], il est possible d'estimer l'énergie stockée à 46.8 Wh/kg. Si l'on prend en compte la fenêtre d'état de charge, l'énergie utile n'est plus que de 9.36 Wh/kg. Un certain nombre d'autres batteries représentées sur cette figure voient leur énergie spécifique divisée par 5 comme les batteries SAFT VL7P, VLP 20 et VLP 30. Pour certaines, aucune correction n'est effectuée comme les batteries Kokam qui sont représentées avec leur énergie spécifique obtenue lors d'une décharge complète. Ce type de correction doit aussi être appliqué aux supercondensateurs. Par exemple, d'après les données de Batscap, leur élément de 2600 F a une énergie et une puissance spécifique de 5.3 Wh/kg et de 2000 W/kg ; ce qui correspond à un rapport P/E de 377. Cette énergie est disponible si l'élément est déchargé de sa tension nominale à une tension nulle. Or, pour des raisons de compatibilité avec le système, la tension minimale de l'élément est fixée à 0.45 fois la tension nominale. L'énergie exploitable est donc réduite à 2.8 Wh/kg et le rapport P/E recalculé vaut 714. De plus, il est important de noter que les puissances spécifiques utilisées pour les supercondensateurs sont données pour des décharges de 2 s alors que les puissances spécifiques des batteries sont données en général pour des décharges de 10 ou 30 s.

Un diagramme de Ragone plus précis est fourni par Varta pour comparer les performances de leur technologie NiMH à haute densité de puissance et à haute densité d'énergie (Fig. 2.5). Ici, chaque point du graphe correspond à une puissance de décharge maximale associée à l'énergie fournie durant cet appel de puissance. Une batterie est donc définie par plusieurs points. On voit très nettement sur ce graphe les différences de performances obtenues après modification de la composition et de la taille des particules de l'anode constituée de métal hydrure.

La modification de la géométrie des électrodes par l'augmentation de la surface active peut conduire à favoriser des réactions non souhaitées telles que la réaction de corrosion. Dans le cas de l'électrode de métal hydrure, il est envisagé de favoriser les phénomènes de corrosion préférentielle en ajoutant des métaux moins nobles dans l'électrode [FOR+07].

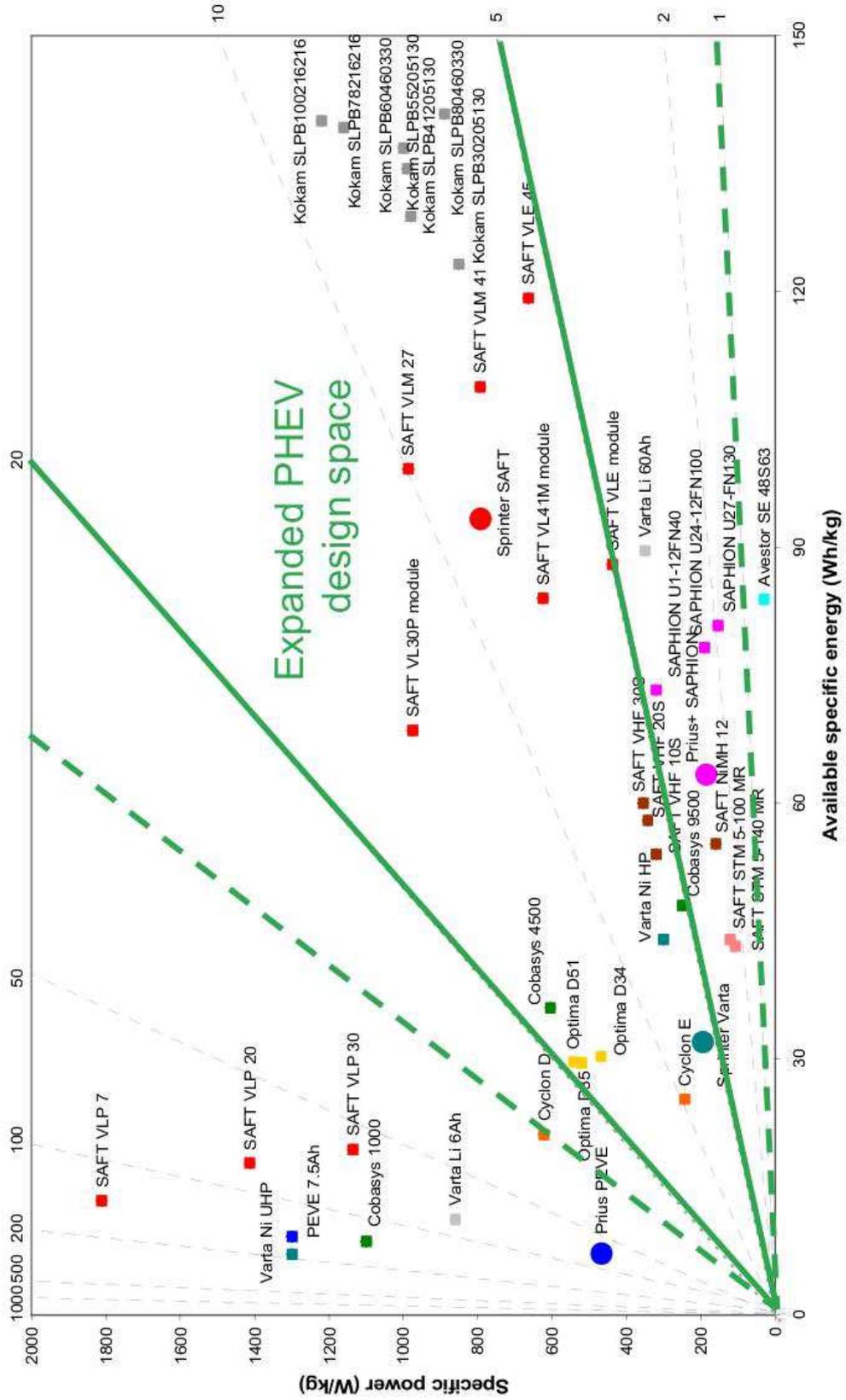


FIG. 2.11 – Diagramme de Ragone des batteries commercialisées en 2005 [MBGO+06].

2.2.3 Réalisation de packs batteries

Pour atteindre les objectifs de puissance, énergie et tension fixés dans le cahier des charges (cf. § 2.2.1), les batteries sont agencées dans un pack en série ou en parallèle selon que l'on veut avoir, respectivement, plus de puissance ou plus d'énergie. De plus, à cette étape de réalisation, il est important de résoudre les problématiques concernant la gestion et l'égalisation de l'état de charge des différents éléments constituant le pack ainsi que l'homogénéisation de la température à l'intérieur du pack.

2.2.3.1 Assemblage des éléments

D'une part, la mise en série des éléments permet d'ajouter leur tension. Dans le cas de la Prius 2 du fabricant Toyota, le pack est constitué de 28 modules prismatiques en série (Fig. 2.10) de tension nominale de 7.2 V (6 éléments de 1.2 V constituent un module) et de capacité de 6.5 Ah atteignant ainsi une tension nominale de 201.6 V. La mise en série permet donc d'obtenir plus de 1.3 kWh d'énergie embarquée ; cependant, la fenêtre d'état de charge d'utilisation est limitée à 40-60 % divisant par 5 l'énergie exploitable. D'autre part, la mise en parallèle permet de diviser le courant traversant les éléments par le nombre de branches mises en parallèle augmentant ainsi la capacité de stockage. De plus, alors que dans le montage série, les effets résistifs se cumulent, le montage parallèle divise l'impédance du circuit par le nombre de branches mises en parallèle. Il apparaît donc intéressant de réaliser des montages parallèles. Cependant, des problèmes de sécurité subviennent dans ce type de montage. Dans le cas où un élément se trouverait en court-circuit, l'énergie contenue dans les autres branches du pack se déchargerait dans la branche défectueuse pouvant conduire à des risques d'incendie.

De manière générale, la mise en série ou en parallèle d'éléments batteries peut conduire à des déséquilibres d'états de charge ou des surtensions en décharge et en charge. En effet, les éléments constituant un pack n'ont pas les mêmes caractéristiques ; c.-à-d. capacité, tension, impédance, rendement faradique, etc. Ces différences s'expliquent par la dépendance de ces caractéristiques avec l'état de charge, la température, le process de fabrication et l'état de l'élément. Dans le cas du montage série d'éléments dont le rendement faradique n'est pas unitaire, le déséquilibre d'état de charge provient principalement de la dépendance du rendement faradique avec la température. Si la température de la branche d'éléments ou entre les différentes branches n'est pas homogène, l'efficacité de la recharge est variable d'un élément à un autre conduisant à des déviations d'état de charge. Dans le cas du montage parallèle, la différence d'impédance entre les différentes branches peut induire une utilisation préférentielle de la branche la moins résistive qui aura alors tendance à se dégrader plus rapidement. Les risques de surtensions des éléments encourus dans les packs peuvent conduire à des phénomènes d'auto-inflammation dans le cas des batteries Li-ion mais aussi des risques de dégazage de dioxygène ou de dihydrogène pour les batteries à électrolyte aqueux. C'est pourquoi, des circuits électriques de protection sont conçus pour contrôler l'utilisation des différents éléments.

2.2.3.2 Gestion de l'état de charge dans un pack

Système de gestion de la batterie La tension, le courant et la température du pack batterie sont sans cesse vérifiés par une unité de commande électronique appelée système de gestion de la batterie (Batterie Management System ou "BMS"). Cette unité de commande communique avec d'autres unités de commande, entre autre celle de la gestion d'énergie globale qui supervise la répartition des efforts entre la chaîne électrique et la chaîne thermique. Les grandeurs caractéristiques principalement suivies dans la gestion de la batterie sont les indices d'état (cf. §.2.1.3).

Afin de limiter les risques de surintensités et de surtensions dommageables à la batterie, le BMS peut limiter les demandes de puissance de la chaîne de traction suivant les valeurs indiquées par les indices d'état [BGSB+06, BBBF+05]. Comme schématisé à la figure 2.12, la connaissance de l'état de charge permet de définir une zone sans limitations de courant, une autre avec limitations de courant et une zone "interdite". Les choix des zones de limitations ainsi que les limites fixées doivent à la fois prendre en compte les objectifs de performance de la batterie mais aussi l'intégrité de l'élément afin de ne pas entraîner un endommagement trop important. En effet, la batterie doit satisfaire à des demandes de puissance et d'énergie minimales spécifiées dans le cahier des charges. Ces performances sont disponibles dans une certaine gamme d'état de charge et dépendent aussi de l'état de la batterie tel que son état de vieillissement et sa température. Cependant, il est possible que, dans certaines zones de cette gamme de fonctionnement, l'endommagement de la batterie soit très important. Il est alors judicieux d'exclure ces zones de fonctionnement pour préserver une durée de vie satisfaisante. C'est en partie dans ce cadre que l'étude du vieillissement doit apporter des informations suffisantes pour déterminer ces zones ainsi que les valeurs limites dans les zones de fonctionnement.

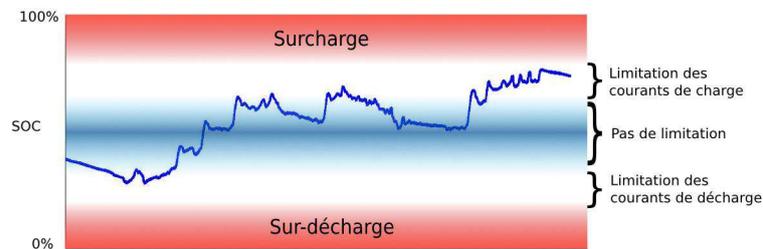


FIG. 2.12 – Stratégie de gestion de l'état de charge.

Par ailleurs, la principale difficulté de la gestion de la batterie est d'estimer les indices d'état en temps réel. La plupart des études réalisées à ce jour concernent l'estimation de l'état de charge. La prise en compte de l'état d'endommagement de la batterie reste encore difficile et peu maîtrisée. Les principales méthodes utilisées pour déterminer l'état de charge sont les méthodes directes, les méthodes coulométriques, et les méthodes adaptatives [PBNR05].

Les méthodes directes se réfèrent à des mesures de paramètres de la batterie telles que la tension, l'impédance, les temps de relaxation après une sollicitation en courant. Les relations entre ces paramètres et l'état de charge dépendent de la température, qui doit aussi être mesurée. L'avantage de ce type de méthode est de ne pas nécessiter des mesures en permanence et peut être réalisée ponctuellement.

À l'inverse, les méthodes coulométriques consistent à intégrer le courant pour mesurer les quantités de charge échangées (Éq. (2.7)). Cette méthode offre une bonne précision pour estimer les variations d'état de charge relativement à un état de charge connu entre autres l'état complètement chargé ou déchargé. Elle permet aussi d'enregistrer le cumul de charge déchargé et chargé sur l'ensemble de la durée de vie de la batterie pouvant ainsi donner une indication sur l'état de la batterie. Cependant, un certain nombre d'inconvénients sont associés à cette méthode car elle nécessite des mesures en permanence. Par ailleurs, les phénomènes d'autodécharge, qui déchargent la batterie sans échanger de courant à l'extérieur, ne peuvent pas être prises en compte. Les offsets de courant sur la mesure et des rendements faradiques mal identifiés peuvent conduire à des erreurs d'autant plus importantes que le suivi est long ; l'état de charge doit être alors régulièrement recalé. Enfin, le calcul de l'état de charge se réfère à une capacité nominale variable dans le temps et qui n'est pas toujours mesurable suivant le mode de gestion tel que le mode *sustaining*. Ceci peut amener à sous-évaluer les variations d'état de charge réelles si l'on se réfère exclusivement à la capacité nominale en début de vie.

Les méthodes adaptatives s'appuient sur les deux types de méthodes présentées précédemment, pouvant même les combiner. Les méthodes les plus répandues reposent sur la théorie des filtres de Kalman [Ple04b], les réseaux de neurones ou la logique floue [HS07]. De manière général, ces algorithmes permettent d'estimer les indices d'état en corrélant plusieurs sources d'informations. Plus particulièrement, les filtres de Kalman s'appuient sur un modèle de batterie dont les paramètres varient en fonction des indices d'état. À partir de mesures de courant, de tension et de température, les paramètres de ce modèle sont identifiés en temps réel puis comparés à une table reliant la valeur des paramètres aux indices d'état.

Circuits électriques de protection Afin de sécuriser le pack batterie, différents circuits électriques ont été conçus pour déconnecter les éléments susceptibles d'être utilisés en dehors de leur gamme de fonctionnement. Il est possible de distinguer deux familles de circuits électriques selon que leur fonctionnement est passif ou actif. On appelle systèmes passifs les systèmes qui ne sont pas commandés. On pense particulièrement à la diode zener qui, mise en parallèle avec un élément, permet de court-circuiter l'élément lorsque la tension dépasse le seuil d'avalanche. À la différence de ce type de système, les systèmes actifs utilisent des techniques réalisables à l'aide de convertisseurs de puissance. L'excédent ou le manque d'énergie de l'élément déséquilibré est réparti ou compensé soit par le module adjacent, soit par la ligne entière. Des solutions utilisant des capacités de stockage sont aussi étudiées [KKK07]. Les principaux inconvénients de ces différents montages sont les courants de fuite qu'ils peuvent induire et l'augmentation de l'impédance du pack [KKK07]. Ils apportent aussi une certaine complexité dans le câblage et la gestion.

2.2.3.3 Gestion de la thermique d'un pack

L'objectif du système qui gère la thermique du pack batterie est de maintenir une température aussi uniforme que possible dans le pack en évacuant la chaleur dans des conditions climatiques chaudes, de fournir de la chaleur dans des conditions climatiques froides et de permettre de ventiler les gaz que peuvent potentiellement émettre les batteries. La gestion de la thermique dépend fortement du rendement énergétique de la technologie, de son type d'utilisation, sa capacité mais aussi de son emplacement dans le véhicule. Dans les applications

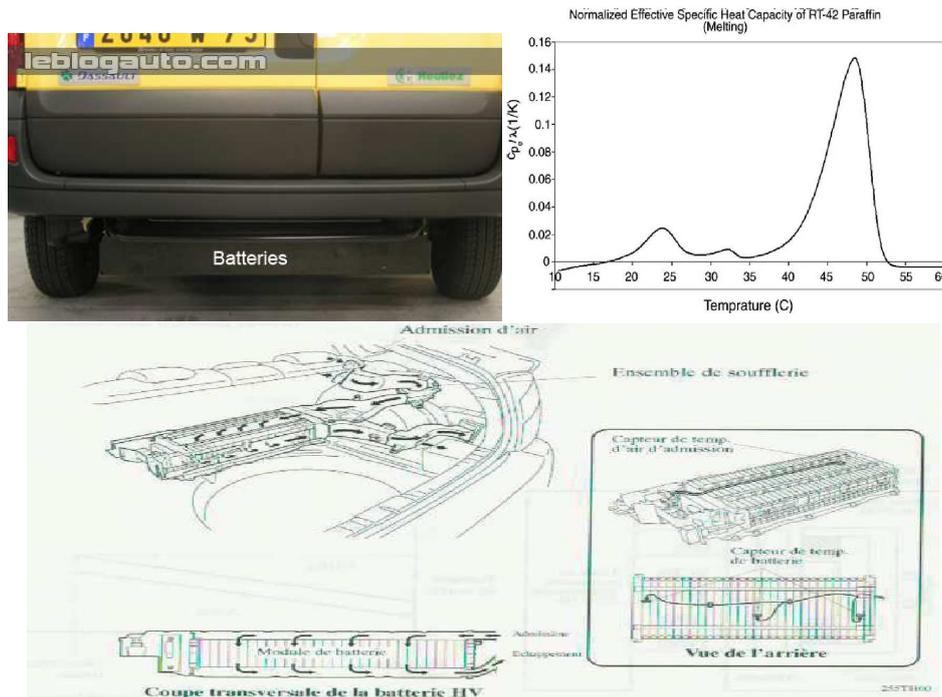


FIG. 2.13 – Emplacement possible du pack batterie sur véhicule : en haut, sur le Kangoo électrique, en bas, sur la prius 2. En haut à droite, représentation de l'inverse de la diffusivité thermique obtenue par calorimétrie différentielle à balayage de la paraffine RT-42 [MH05].

mild et *full hybrid* où le pack batterie est volumineux, celui-ci peut être placé dans l'habitacle de la voiture (Fig. 2.13) ou en-dessous de celle-ci (Fig 2.13). Dans les applications où la taille du pack est plus restreinte, il est envisagé de l'installer dans le compartiment moteur comme le pack Li-ion de Saft (ou JCS) dans la Mercedes Classe E300 BlueTEC HYBRID. Suivant l'emplacement choisi, l'environnement thermique est très variables pouvant nécessiter des adaptations spécifiques.

Les différentes alternatives réalisables pour maintenir le pack batterie dans des conditions thermiques satisfaisantes sont :

- le système de refroidissement ou de chauffage par air (via le moteur thermique, habitacle (Fig. 2.13) ou extérieur) ;
- le système de refroidissement ou de chauffage par liquide (via le moteur thermique ou climatiseur) ;
- le remplissage du pack par un matériau à changement de phase ;
- le système de préchauffage par résistance à partir de la batterie de puissance (20 kW pendant 2 minutes pour réchauffer le pack de la prius 1 de -30 °C à 0 °C soit 650 Wh sur 1774 Wh disponible à 100 % d'état de charge [PVS03]) ;
- ou une combinaison de ces différents systèmes.

Le fonctionnement de tels systèmes peut être qualifié :

- de passif lorsque seul l'air ambiant de l'extérieur ou l'air de l'habitacle est utilisé ;
- d'actif dans le cas où un système annexe crée de la chaleur (moteur thermique) ou du froid (climatisation).

Selon Pesaran, les systèmes de refroidissement par liquide, plus efficaces, sont plus adaptés aux packs de véhicules électriques ou aux packs de véhicules hybrides séries plus volumineux et donc plus difficiles à réguler thermiquement [PRCR+98]. Les batteries NiMH, dégageant plus de chaleur en fonctionnement dans des conditions climatiques chaudes que les technologies Li-ion et Plomb, sont aussi candidates pour ce type de système [P01]. De plus, les packs de véhicules hybrides *soft* ou *mild* sont fortement sollicités électriquement, avec de forts courants, pouvant amener à de fortes variations de température. Néanmoins, les tailles de ces packs sont plus faibles et ne nécessitent pas nécessairement une installation hydraulique. Les systèmes de refroidissement par air seront, dans ce cas-ci, privilégiés.

Une autre problématique se pose aussi pour les basses températures pour lesquelles les performances de la batterie peuvent être très limitées. Un système de chauffage via le moteur thermique ou via un système de résistance chauffante doit alors être envisagé [P01].

Le développement des matériaux à changement de phase (“phase change material” ou PCM) pour l’habitat commence à avoir quelques retombées dans le domaine des batteries. Ce type de matériau possède la propriété intéressante de voir modifier sa capacité massique selon la température à laquelle il se trouve (Fig 2.13). La faible conductivité thermique du PCM est compensée par son incorporation dans une matrice de graphite. Ce mélange permet ainsi d’absorber et de stocker les flux thermiques générés par la batterie en fonctionnement et notamment lorsque la température du pack de trouve dans la zone de transformation de phase du PCM. Lorsque la température de l’élément dépasse la température d’équilibre de changement de phase, la capacité thermique normalisée du PCM diminue fortement et permet de dissiper vers l’extérieur l’excédent de chaleur. Ces types de matériaux sont fortement envisagés pour limiter les risques d’auto-inflammation des batteries Li-ion car il permettent de dissiper suffisamment d’énergie thermique avant que les éléments n’atteignent des températures critiques.

Le choix du système utilisé dépendra de sa capacité à répondre aux exigences d’utilisation mais aussi à sa consommation électrique et son coût. Un système actif peut en effet induire des consommations d’énergie non négligeables, ce qui revient d’un point de vue global à détériorer les performances du pack batterie [SKSA08].

Cette partie nous a permis de rappeler le principe de fonctionnement des batteries NiMH et Li-ion. La définition des grandeurs caractéristiques a permis d’introduire les indices représentatifs de l’état de la batterie à un instant donné. La démarche de réalisation d’un pack de batterie pour un véhicule hybride a aussi été abordée. L’approche de synthèse, adoptée ici, permet, au travers d’une présentation de ces différentes étapes, de définir une méthodologie de dimensionnement. Enfin, la synthèse bibliographique sur les problématiques de la réalisation de packs batterie permet de rendre compte des difficultés rencontrées lors de cette étape et de proposer des pistes pour les résoudre.

2.3 Estimation de la durée de vie d'une batterie

L'estimation de la durée de vie d'une batterie est très difficile car les phénomènes de vieillissement mis en jeu dans une batterie sont complexes et interdépendants. Ces phénomènes sont présentés dans un premier temps ainsi que les effets sur les performances de la batterie. Suivant les conditions d'utilisation, représentées par des facteurs de vieillissement, ces phénomènes sont plus ou moins favorisés. Un rapprochement entre ces facteurs et les phénomènes de vieillissement est proposé.

Dans une seconde partie, différents modèles du vieillissement des batteries sont présentés. Il est possible de les distinguer selon deux approches. La première s'attache à estimer la durée de vie de la batterie tandis que la deuxième cherche à évaluer les pertes de performances de la batterie, ou l'endommagement ; la durée de vie est alors déduite du modèle.

Dans une dernière partie, nous verrons que le test de vieillissement accéléré est une approche adaptée à l'identification des modèles de vieillissement. L'application aux batteries de ces tests est présentée au travers d'exemples.

2.3.1 Les phénomènes de vieillissement

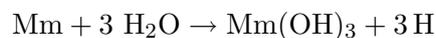
On rappelle ici les causes, les effets et les facteurs du vieillissement sur les technologies NiMH et Li-ion.

2.3.1.1 Les causes

NiMH : Les principales causes du vieillissement des batteries NiMH sont :

- le phénomène de corrosion intervenant sur les deux électrodes [TKWO05] ;
- le phénomène de gonflement de l'électrode positive par la formation de phase γ qui conduit à une perte de contact entre la masse active et le collecteur de courant [SMKM+05] ;
- l'assèchement du séparateur [SMKM+05] ;
- le phénomène de court-circuit microscopique au travers du séparateur [SMAK+05].

La principale réaction de corrosion sur l'électrode de NiMH est la réaction formant des hydroxydes de mischmetal⁴ de la manière suivante [TKWO05] :



L'hydroxide $\text{Mm}(\text{OH})_3$ a de mauvaises propriétés conductrices et détériore les caractéristiques de charge et de décharge de l'électrode négative. De plus, du fait que cette électrode absorbe l'atome d'hydrogène, l'état de charge de l'électrode augmente perturbant ainsi l'équilibre d'état de charge entre les deux électrodes. Ce phénomène est fortement influencé par la formation d'oxygène lors des surcharges. L'ajout d'oxyde de terres rares dans l'électrode positive telles que Er, Tm et Yb permet de réduire ces phénomènes de dégazage et donc d'allonger la durée de vie des batteries [TKWO05].

⁴Le mischmetal est un alliage naturel de terres rares métalliques tels que les lanthanides, l'yttrium et le scandium symbolisé par Mm.

Par ailleurs, lors des charges successives, l'état d'oxydation du nickel diminue, entraînant une perte de capacité. Cette perte de capacité peut être due à la diminution du pourcentage de potassium inséré dans l'électrode, ceci entraînant une baisse du pourcentage d'ions hydroxydes au sein de l'électrode [SCW05]. De plus, le pourcentage d'eau insérée augmente graduellement lors des cyclages entraînant le phénomène de gonflement de l'électrode et l'assèchement du séparateur ([SCW05, HGNB+06]). Ce phénomène de gonflement peut aussi être dû à la formation de phase γ lors de surcharges successives. L'électrode, soumise à des contraintes internes, "craque" ce qui entraîne une perte de contact entre la masse active et les collecteurs de courant [HGNB+06].

Comme précisé dans l'annexe C.4.2, la phase γ est créée lors de surcharge (ainsi que de l'oxygène). Selon Shinyama et al. [SMKM+05], ce phénomène de changement de phase est catalysé par la présence d'aluminium à l'électrode positive provenant de la dissolution de l'aluminium de l'électrode négative. En réalisant d'autres essais avec des électrodes négatives plus résistantes à la corrosion (notamment en augmentant son pourcentage d'aluminium), Shinyama et al. ont démontré que la durée de vie des batteries NiMH était augmentée.

Par ailleurs, ce phénomène de dissolution des alliages présents dans les électrodes positives et négatives peut induire des court-circuits microscopiques. Shinyama et al. ont mis en évidence ce phénomène en détectant des molécules de ZnMn_2O_4 et des oxydes de cobalt dans l'électrolyte. Bien que ces composés n'aient pas de propriétés conductrices reconnues, il a été mis en évidence que leur présence induisait un courant de fuite détériorant les propriétés des batteries lors des tests calendaires.

Li-ion : Les mécanismes de vieillissement intervenant à l'anode et à la cathode sont abordés de manière distincte [VNWV+05, KZRK+01, ALCH+03, AWD98, BBBB+05]. L'influence du vieillissement de l'électrolyte et du séparateur sur les performances des batteries sera aussi présentée. Les phénomènes présentés ci-dessous sont des phénomènes qui peuvent s'observer sur toutes les technologies existantes. Cependant, leurs influences sur le vieillissement peuvent varier d'une technologie à une autre.

Vieillessement des anodes en carbone Le carbone, sous forme graphite, est le matériau le plus utilisé dans les batteries Li-ion. La plupart des études réalisées sur le vieillissement de l'anode concernent ce type de matériau. La formation et l'évolution de l'interface solide-électrolyte (Fig. 2.14), désignée par l'acronyme anglais SEI qui signifie *Solid Electrolyte Interface*, est considérée comme étant la principale source de vieillissement à l'anode.

Comment est l'interface solide-électrolyte à l'anode ? Du fait d'une tension d'anode en-dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, celui-ci subit une réduction à l'anode consommant irréversiblement des ions lithium, ce qui revient à réaliser la corrosion de Li_xC_6 (perte de capacité) et la décomposition de l'électrolyte (perte d'électrolyte). Cette décomposition, intervenant lors de la première charge, forme une "couche de protection" ou couche de passivation qui recouvre la surface de l'électrode. Cette couche est formée de Li_2CO_3 recouvert d'une couche de LiF. Sur certains sites à la surface du graphite (c.-à-d. les surfaces prismatiques et défauts sur les plans de base), la SEI est perméable aux ions lithium, ainsi le processus d'insertion/désinsertion peut se dérouler ; il peut cependant être ralenti par la diffusion du lithium dans cette couche. Sur d'autres sites, la couche de protection peut à

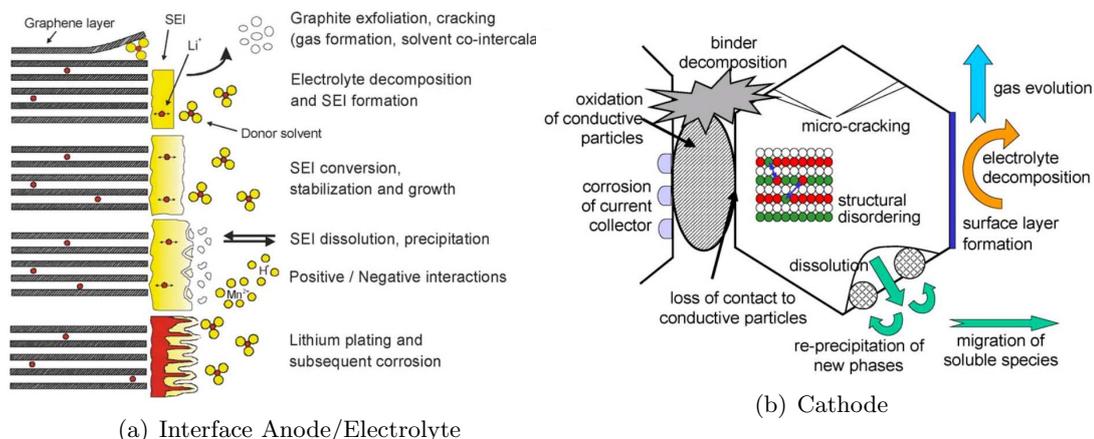


FIG. 2.14 – Phénomènes de vieillissement (a) à l'interface anode/électrolyte (b) à la cathode [VNWW+05].

l'inverse inhiber le processus d'insertion/désinsertion. La réduction de la surface active ainsi causée influe directement sur l'impédance de l'anode. De plus, par nature de la réaction de corrosion du graphite, la formation de cette couche superficielle induit une consommation de la masse active de l'anode et d'ions lithium équivalente à une perte de capacité.

L'évolution de la SEI La principale propriété de la SEI est de protéger l'anode contre la corrosion, c.-à-d. la formation continue de la SEI, et le phénomène d'exfoliation du graphite par le solvant. Malheureusement, cette couche n'est pas complètement stable et la formation de la SEI intervient tout au long de la durée de vie de la batterie ; en conséquence, l'impédance de l'anode augmente tandis que la capacité de stockage diminue. Les phénomènes qui favorisent la formation de la SEI sont multiples.

La SEI n'est pas uniquement perméable aux ions lithium. D'autres espèces chargées (anions, électrons, cations solvatés) et neutres (solvant, impuretés) peuvent aussi diffuser au travers de cette couche ; on parle alors de co-intercalation. Après diffusion du solvant au travers de la SEI, celui-ci réagit avec le graphite et forme des gaz qui peuvent faire craquer la SEI. La surface ainsi exposée sera de nouveau passivée par la SEI.

Sur une grande échelle de temps, la couche de la SEI peut pénétrer dans les pores de l'électrode et même dans les pores du séparateur. Ceci induira une perte de surface active et donc une augmentation de l'impédance de l'électrode.

Les variations de volume dues à l'intercalation et la désintercalation du lithium dans le graphite sont de l'ordre de 10 %, donc relativement faibles. Elles peuvent cependant conduire d'une part, à des modifications de la porosité rendant du graphite accessible au solvant, d'autre part, à des contraintes mécaniques sur la SEI, qui peut alors se fissurer.

À haute température, la couche SEI peut se dissoudre pour re-précipiter sous forme de sels de lithium plus stables que la SEI. Cette nouvelle couche est moins perméable aux ions lithium et augmente donc l'impédance de l'anode.

Des traces d'acide, tel que le fluorure d'hydrogène HF pouvant être présente dans l'électrolyte LiPF_6 , peuvent réagir avec le Li_2CO_3 formant du LiF et du H_2CO_3 . Cette réaction peut amener à découvrir le graphite est ainsi redéclencher la formation de SEI.

Autres phénomènes de vieillissement à l'anode Les basses températures peuvent avoir un effet négatif sur l'électrode négative lors des charges. Du fait que le potentiel de l'électrode est proche de celui du couple Li/Li^+ et que pour les basses températures la diffusion du lithium au sein du graphite et de la SEI est diminuée, la formation d'une couche ou de dendrites de lithium peut avoir lieu ; ce phénomène est désigné comme le recouvrement de l'électrode par du lithium (*lithium plating*). Par la suite, les réactions pouvant intervenir entre cette couche de lithium et l'électrolyte peuvent accélérer le processus de détérioration de l'électrolyte.

Les interactions entre l'électrode positive et l'électrode négative doivent aussi être prises en compte. Les métaux de transition utilisés dans la cathode, tels que le manganèse, diffusent dans l'électrolyte et s'insère dans la couche de SEI menant à une accélération du processus de décomposition de la couche de SEI.

Les variations de volume dues au cyclage peuvent induire des problèmes de cohésion de la structure de l'électrode par des pertes de contact entre les particules de carbones, entre le carbone et le collecteur de courant, puis entre le carbone et le conducteur de courant (noir de carbone).

La corrosion des collecteurs de courant peut aussi intervenir au contact avec l'électrolyte ou lorsque le potentiel de l'électrode est plus grand que celui du couple Li/Li^+ . Ceci induit une augmentation la résistivité de l'électrode et favorise la distribution inhomogène du courant dans l'électrode, pouvant conduire à la formation d'une couche de lithium.

Pour conclure sur les phénomènes de vieillissement des anodes en graphite, nous avons vu que le rôle de la couche SEI est déterminant dans le processus de dégradation des performances : sa formation induit une perte de capacité et augmente la résistivité de l'électrode. On comprend donc que la capacité de l'électrolyte (solvants et additifs) à former une couche de SEI stable va fortement influencer la durée de vie de la batterie.

Vieillessement des oxydes de métal utilisés à la cathode Les performances des batteries Li-ion en cyclage et en calendrier sont fortement influencées par les matériaux utilisés à la cathode. Les spinelles d'oxyde de lithium manganese (LiMn_2O_4) et les oxydes de lithium nickel cobalt ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$) sont largement envisagés pour remplacer les oxydes de lithium cobalt dans les applications haute puissance et haute énergie [VNWV+05]. Les cathodes lithium fer phosphate sont aussi envisagées pour leur faible dégagement de dioxygène en surcharge, améliorant grandement la sécurité des éléments.

Dans un premier temps, nous présenterons les phénomènes de vieillissement commun à l'ensemble des cathodes envisageables. Ensuite, nous allons voir successivement les phénomènes intervenant sur les électrodes formées à partir d'oxydes de cobalt lithié puis sur celles formées à partir de spinelles de manganèse lithié.

Les phénomènes classiques de dégradation de la batterie sur la cathode sont :

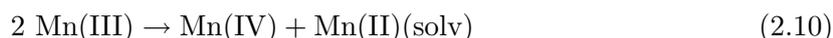
- le vieillissement de la masse active : changement structural, réaction de décomposition/dissolution, modification de l'interface ;
- la dégradation et la modification des composants de l'électrode tels que les conducteurs de courant, le matériau composite, la corrosion du collecteur de courant ;
- l'oxydation de l'électrolyte et la formation d'une couche en surface libérant du gaz ;
- l'interaction d'éléments de la cathode dissous dans l'électrolyte à l'anode.

Les cathodes en oxydes de lithium cobalt nickel Comme les oxydes de nickel lithiés, les oxydes de cobalt lithiés sont cristallisés sous la forme de structure α – NaFeO₂. Cependant, les oxydes à base de nickel sont plus difficiles à synthétiser sous forme pure car une réaction de désordre intervient. La phase ainsi formée n'est plus en mesure d'insérer d'ions lithium. La substitution de 20 % de cobalt par de l'aluminium, du manganèse et/ou du nickel permet de réduire fortement ce phénomène et donc d'augmenter significativement la durée de vie.

L'augmentation de l'impédance de l'électrode positive est attribuée à la formation d'une sous-couche de Li(Co, Ni)O₂ ayant une structure de type cubique à faces centrées et d'une couche de polycarbonates, de composés Li_xPF_yO_z et LiF. Cette phase résulte de la décomposition du LiPF₆ et de l'oxydation de l'électrolyte et dégage des gaz tels que CO₂, CO, C_xH_y. La conductivité ionique de ces phases est relativement mauvaise contribuant à une augmentation importante de l'impédance de l'électrode dans les batteries à forte puissance.

Les cathodes en oxydes de lithium manganèse Lorsque le matériau utilisé est une spinelle de lithium manganèse, les phénomènes de vieillissement sont plus complexes. La durée de vie lors des cyclages successifs (*Cycle life*) et lors de stockages à haute température (*Calendar life*) dépend fortement de la composition de l'électrode et de l'état charge de l'électrode. Pour de faibles états de charge, les réactions observées sont les changements de structure dus aux distortions du dioxyde de lithium manganèse, la décomposition et la dissolution en ions Mn²⁺. Pour les hauts états de charge, les réactions observées sont l'instabilité thermodynamique de spinelles de lithium manganèse délithiés, l'oxydation de l'électrolyte, la formation de spinelles riches en oxygène, l'échange des sites de lithium et de manganèse.

Un point crucial du vieillissement des électrodes au manganèse est la dissolution du manganèse, spécialement à hautes températures. Deux cas sont étudiés suivant que le potentiel de l'électrode est élevé ou bas. Lorsque le potentiel est bas, la réaction d'amphoterisation éq. (2.10) forme l'ion Mn(II) qui se dissout dans l'électrolyte et l'espèce Mn(IV) qui forme une spinelle riche en lithium éq. (2.11).



Lorsque le potentiel est élevé, ou du moins aux états de charge moyens et hauts, la réaction de dissolution correspond à la délithiation par le HF formant une couche de LiF insoluble. La principale source de HF provient de l'hydrolyse du sel porteur LiPF₆ avec les molécules d'eau présentes involontairement dans la batterie.

Les cathodes en oxydes de lithium fer phosphate Le vieillissement de la cathode de lithium fer phosphate provient en grande partie de la dégradation de la structure de sa masse active et de la dissolution du fer [SSSY+05, KANE07].

Les collecteurs de courant Le cuivre et l'aluminium sont les matériaux les plus couramment utilisés pour, respectivement, l'anode et la cathode. Ces deux types de collecteurs peuvent se dégrader. L'aluminium est sujet à des piqûres de corrosion. Le cuivre peut se réduire lors de sous-décharge. Le cuivre ainsi dissous peut reprécipiter à la surface de la SEI et former des dendrites capables de transpercer le séparateur causant un court-circuit. Les collecteurs de courant sont en général traités pour limiter ces phénomènes de corrosion [AWD98]. L'adhésion du collecteur à la masse active est aussi un critère important.

2.3.1.2 Les effets

Les deux principaux effets du vieillissement sur les performances de la batterie pris en compte sont l'augmentation de l'impédance et la diminution de la capacité de la batterie.

Il a été montré que les tensions d'équilibre de certains couples redox pouvaient aussi être modifiées, réduisant ainsi la quantité de charge accessible [DSHL06]. Dans le cas des batteries à électrolyte aqueux, on peut aussi s'attendre à une diminution de l'efficacité de la recharge, et donc de sa capacité de récupération. Les phénomènes d'autodécharge peuvent aussi être accélérés.

2.3.1.3 Les facteurs

L'identification des facteurs de vieillissement est une étape complexe car ceux-ci sont nombreux et peuvent être corrélés entre eux. Dans le domaine de l'automobile [DS06], il existe différentes natures de contraintes qui peuvent être prises en compte dans l'étude de vieillissement d'un composant du véhicule. Il est possible de les classer selon qu'ils sont issus de l'environnement du composant (vibrations, humidité, température, choc électrostatique, contamination par un produit extérieur tel que le sel, liquide de freinage) ou de la manière dont ils sont sollicités c.-à-d. les caractéristiques des profils d'utilisation.

Dans le cadre des batteries, les grandeurs utilisées pour déterminer des facteurs de vieillissement sont décrits ci-dessous.

La température (T) La température conditionne la cinétique de l'ensemble des réactions intervenant dans une batterie, notamment les réactions secondaires telles que les réactions de corrosion. Lorsque la batterie fonctionne à hautes températures, ces réactions secondaires sont favorisées ainsi que les phénomènes de dissolution dans le cas de la SEI à l'anode de la batterie Li-ion. La température devient alors un facteur prépondérant lors du stockage de la batterie pendant de longues durées. Aux basses températures, les phénomènes que nous venons de décrire sont fortement limités. Cependant, la diminution des propriétés diffusives des matériaux peut conduire à des phénomènes indésirables; ainsi, lors de la charge des batteries Li-ion, la formation de lithium à l'anode peut avoir lieu et réagir par la suite avec l'électrolyte. Par ailleurs, les batteries peuvent être sensibles au cyclage thermique. Comme

la batterie contient différents matériaux avec différentes dilatations thermiques, des risques de pertes de contact peuvent intervenir.

L'état de charge (*SOC*) L'état de charge d'une batterie reflète les taux d'espèce ionique présents au sein des électrodes. Or, la différence de potentiel à l'interface de l'électrode et l'électrolyte est déduite de ce taux. Selon que cette différence de potentiel est proche ou non du potentiel d'équilibre d'une réaction secondaire, cette réaction est favorisée ou non. De plus, la structure des électrodes est variable selon ce taux d'insertion et peut être plus ou moins fragile.

Le régime de décharge et de charge (I_d et I_c) Le régime de décharge et de charge est en général limité par les tensions limites de fonctionnement. Un courant maximal est aussi préconisé pour ne pas déclencher des réactions indésirables (cf. §.2.1.1.1). Cependant, ces réactions indésirables peuvent quand même se dérouler dans certaines conditions. De plus, la durée pendant laquelle le courant (ou la puissance) est appliquée peut aussi influencer l'effet du régime de décharge sur le vieillissement.

La variation d'état de charge (ΔSOC) Ce facteur se déduit du régime, de charge ou de décharge, et de la durée pendant laquelle le régime est imposé. Il traduit la variation d'état de charge occasionnée lors d'une ou plusieurs décharges (ou charges) successives.

La tension de floating (U_f) Dans certaines application, la batterie est maintenue à l'état chargé en appliquant une tension de floating. Cette tension de floating peut aussi intervenir à la fin d'un protocole de recharge.

L'état de la batterie L'impact d'un type de sollicitation est variable selon l'état de la batterie, c.-à-d. selon l'état d'avancement des phénomènes de vieillissement. En effet, certains phénomènes de vieillissement peuvent augmenter les facteurs de vieillissement et déclencher d'autres phénomènes de vieillissement qui accélèrent la dégradation des performances (Fig.2.15). Il s'agit alors de quantifier l'avancement de ces phénomènes de vieillissement [WBGK+05]. L'impédance et la capacité de la batterie peuvent être utilisées pour traduire ces phénomènes [LRJN+03]. Il en découle que les indices d'état peuvent aussi traduire cet état. Cependant, il n'est pas toujours nécessaire de considérer l'état de la batterie comme facteur ; on parlera alors d'un processus de vieillissement sans mémoire [TBCB08].

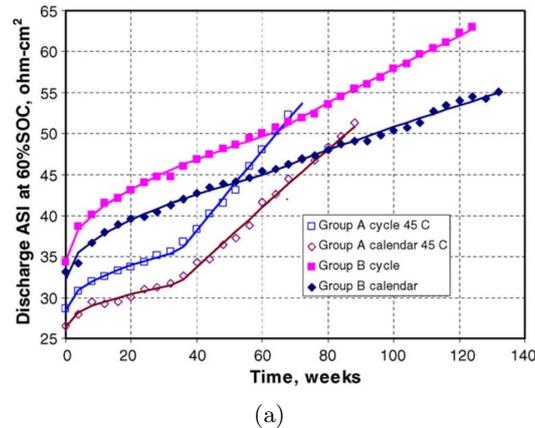


FIG. 2.15 – Représentation des résistances de décharge mesurées à 60 % en fonction du temps pour 2 groupes de batteries A et B. Les points expérimentaux sont représentés par des symboles, les modèles par des lignes. Une accélération de la variation de la résistance intervient pour les batteries du groupe A traduisant l'apparition d'un nouveau phénomène de vieillissement [BPJG+06].

Autres facteurs D'autres facteurs d'endommagement peuvent être pris en compte tels que les vibrations, l'humidité présente dans l'air, qui peuvent induire respectivement des pertes de contact entre le collecteur de courant et la masse active ainsi que la corrosion de la connectique. Dans le cadre de l'étude du vieillissement de batteries plomb dans les applications renouvelables [W05, WBGK+05], les facteurs suivants ont été pris en compte pour caractériser l'usage des batteries dans ce type d'application : le temps passé à un état de charge inférieur à 90 %, l'excédent annuel de quantité de charge fournie à la batterie, le régime de décharge maximal correspondant à 1 % de la quantité de charge fournie par la batterie, la quantité de charge fournie par la batterie pendant un an, le temps passé à un état de charge inférieur à 35 %, le pourcentage de quantité de charge fournie par la batterie dans une certaine gamme d'état de charge, les changements de température supérieur à 10°C, la température minimale obtenue pendant 12 heures consécutives. Ces facteurs ont été identifiés grâce au suivi de 146 installations de stockage d'énergie dont une partie des batteries a eu une analyse post-mortem. Il a alors été possible de corréliser ces conditions d'usage à des phénomènes de vieillissement bien identifiés. Il est alors apparu que, dans le cadre applicatif des énergies renouvelables, les facteurs définis ci-dessus permettaient d'expliquer les différents modes de vieillissement.

Niveaux de sollicitations Une fois que la nature des facteurs a été choisie, les facteurs de vieillissement sont déterminés à partir des profils temporels de ces grandeurs. Ils décrivent la sévérité des conditions d'usage et leur impact sur les différentes causes de vieillissement [SW08]. Nous ne considérerons ici que les facteurs de vieillissement prépondérant en usage normal, c.-à-d. que les fonctionnements hors limites d'usages qui pourraient se produire suite à un déséquilibre d'état de charge au sein d'un pack ou suite à une mauvaise gestion de la batterie ne sont pas pris en compte.

Un tableau de synthèse reliant les causes, les effets et les facteurs favorisant et réduisant les phénomènes de vieillissement est proposé à l'annexe C.5.6.

2.3.2 Modélisation du vieillissement

La modélisation du vieillissement consiste à quantifier l'impact des facteurs de vieillissement sur les phénomènes de vieillissement et en déduire les conséquences sur les performances de la batterie. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'identification des facteurs de vieillissement nécessite la connaissance des phénomènes de vieillissement. Nous allons maintenant décrire quelles sont les méthodes utilisées pour modéliser l'évolution de l'état de la batterie. Nous allons voir dans un premier temps des modèles d'observation qui s'inspirent de la méthode de cumul d'endommagement ; similaire à la loi de Miner utilisée en mécanique. Puis, nous présenterons les modèles de performances qui ont été adaptés à l'étude du vieillissement.

2.3.2.1 Modèle de vieillissement par comptage d'évènements

La première famille de modèle de vieillissement consiste à comptabiliser le nombre d'évènements que la batterie peut réaliser avant d'atteindre son critère de fin de vie. Les différents modèles existants se différencient par la grandeur utilisée pour comptabiliser ce nombre d'évènements. Certains modèles comptabilisent les évènements réalisés tandis que d'autres se réfèrent au cumul de quantité de charge échangée. De plus, ces modèles sont en général utilisés pour l'étude de l'impact d'un seul facteur. La prise en compte de plusieurs facteurs peut alors selon le modèle être réalisée de différentes manières. La durée de vie de la batterie est alors déduite de ces modèles selon la fréquence des évènements réalisés en usage normal.

Les modèles de vieillissement par comptage d'évènements ou par cumul pondéré de quantités de charges échangées reposent sur des essais de vieillissements accélérés réalisés dans des conditions spécifiques. La validité des résultats est donc restreinte à ces conditions d'usage, ce qui peut présenter des inconvénients. L'extrapolation à d'autres conditions d'usages doit être faite de manière prudente et avec des hypothèses fortes.

Modèle à un facteur Ces modèles se réfèrent à des conditions d'usages identiques tout au long de la durée de vie de la batterie. Par exemple, une batterie fonctionnant en floating à une certaine tension et une certaine température doit avoir une durée de vie de 10 ans. On considère donc une évolution linéaire avec une perte de 10 % de sa durée de vie par an. Ce pourcentage représente la proportion de la durée de vie qui a été utilisée, soit $n_E \times 1/N_E$ avec N_E le nombre d'évènements réalisables et n_E le nombre d'évènements réalisés. Pour le vieillissement calendaire, $N_E = 3650$ représente le nombre de jours pour une durée de vie de 10 ans. Pour le cyclage, N_E représente le nombre de cycles réalisables ou la quantité de charge qu'il est possible de fournir pour réaliser l'ensemble de cycles. La batterie est considérée comme en fin de vie lorsque la somme des n_E/N_E est égale à 1 ou lorsque la somme de $L \times n_E/N_E$ est à égale à la durée de vie L .

Il est possible de modifier le niveau d'un facteur et d'évaluer l'influence sur le nombre d'évènements réalisables N_E . Ce type de courbe est appelée courbe de Wöhler (Fig. 2.16). Dans cet exemple, le niveau du facteur, représenté en abscisse, correspond à la profondeur de décharge balayée par la batterie à partir de l'état complètement chargé. La durée de vie, associée au nombre de cycles réalisables, est représentée en ordonnée. Elle est normalisée selon

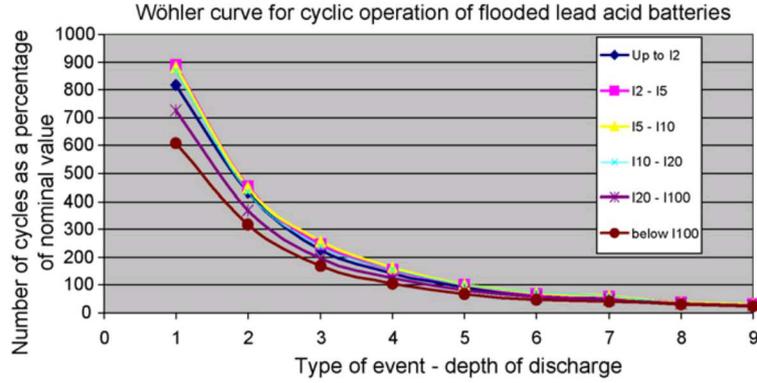


FIG. 2.16 – Courbes de Wöhler représentant les nombres de cycle réalisés en test de vieillissement exprimés en quantité de charge en fonction de la profondeur d'état de charge balayée pour différents courants nominaux de décharge [SW08].

une durée de vie obtenue dans des conditions de référence. Ainsi, une courbe permet d'associer la durée de vie d'un élément en fonction du type d'évènement. Lorsque l'indice de l'évènement est faible, la profondeur de décharge est faible et le nombre de cycles réalisables est grand. À l'inverse, le nombre de cycles réalisables est faible lorsque la fenêtre d'état de charge balayée est grande ; ce qui correspond à indice de l'évènement plus élevé. Il peut être intéressant de représenter différemment ce type de résultats en remplaçant en ordonnée le nombre de cycles réalisable par la quantité de charge associée.

Modèle à plusieurs facteurs L'inconvénient de cette représentation est de prendre en compte les variations de niveau uniquement pour un seul facteur. Or, les conditions d'utilisation d'une batterie sont complexes et font intervenir simultanément plusieurs facteurs de vieillissement. Cependant, il est possible d'établir différentes courbes en faisant varier le niveau d'un autre facteur. On obtient alors un réseau de courbes qui, dans la figure 2.16, correspond à différents niveaux de régime de décharge moyen.

Estimation de la durée de vie Les courbes de Wöhler permettent d'estimer la durée de vie d'un élément dans des conditions d'usage spécifiques ; chaque point de la courbe correspond à la durée de vie de la batterie pour un niveau de facteur constant tout au long de la durée de vie. Or, en usage réel, le vieillissement de la batterie est influencé par différents facteurs dont les niveaux sont variables. L'estimation de la durée de vie dans des conditions variables n'est donc pas directe. Le modèle de comptage par évènement permet de prendre en compte cette difficulté par une hypothèse mathématique simple. Si l'on considère $N_{E,i}$ le nombre d'évènements réalisables dans les conditions expérimentales définies par le profil i et $n_{E,i}$ le nombre d'évènements réalisés dans les mêmes conditions, alors la perte de durée de vie associée au profil i est :

$$LL_i = \frac{n_{E,i}}{N_{E,i}} \quad (2.12)$$

La perte de durée de vie cumulée lors de la réalisation de plusieurs profil i est alors calculée, par analogie à la loi de Miner en mécanique, en faisant la somme des pertes de durée de vie occasionnées lors des différents profils i :

$$LL = \sum LL_i \quad (2.13)$$

La batterie est considérée en fin de vie lorsque LL vaut 1. Si l'on souhaite évaluer la durée de vie équivalente, il suffit de multiplier la durée des évènements par leur nombre d'occurrences.

Le modèle reste valide sous conditions que les hypothèses suivantes soient vérifiées :

1. Les évènements induisent de faibles pertes de performance et peuvent donc être appliqués en grand nombre avant que la batterie soit en fin de vie ;
2. Le cumul des pertes de performances est indépendant de l'enchaînement des évènements ;
3. La perte de performance d'un évènement est identique quelque soit le cumul des pertes de performance, c.-à-d. elle est la même pour une batterie neuve et une batterie usagée ;
4. Les conditions d'usage réelles doivent être divisées en suffisamment de profils pour dissocier au mieux l'impact de chaque facteur. Chaque perte de durée de vie LL_i est déduit de la courbe de Wöhler du profil i ; il n'est pas possible d'assigner un évènement à plusieurs profils i .

Cette approche a été utilisée pour l'étude de batteries NiCd et plomb utilisées sur un site de production d'énergie renouvelable [DJ97]. Ces batteries devaient pouvoir fournir un courant élevé pendant 30 min. Les facteurs de vieillissement utilisés dans cette étude sont l'état de charge et le régime de décharge.

Serrao propose aussi cette approche pour estimer la durée de vie des batteries [SCGR05]. Les facteurs de vieillissement utilisés sont la variation d'état de charge due à un cycle de décharge, le courant efficace de ce cycle et la température de la batterie. Il est à noter qu'aucune validation de la méthode du cumul des pertes n'a encore été réalisée.

2.3.2.2 Modélisation du vieillissement par modèle de performances

Modèle physico-chimique de vieillissement Les outils de modélisation physico-chimique permettent de simuler les phénomènes physique, chimiques et électrochimiques qui ont lieu dans une batterie tels que le transfert de charge et la diffusion d'espèces. En général, la résolution des équations est réalisée numériquement en discrétisant la batterie en volumes d'éléments finis. Il est alors possible de déterminer les variables d'état en tout point de la batterie à chaque instant tels que le potentiel local, la densité de courant local, l'état de charge local, la microstructure de la masse active locale (porosité, taille des cristaux des réactifs), concentration d'espèces actives dans l'électrolyte, température locale, courant de réaction secondaire local, etc. De plus, il est possible d'inclure dans ce type de modèle les équations traduisant les phénomènes de vieillissement [NWP06, SW08]. L'identification du modèle est effectuée grâce à des expérimentations préliminaires dans des conditions très particulières qui cherchent à dissocier les phénomènes de vieillissement. Par exemple, les cinétiques de corrosion sont quantifiées pour différentes températures et différents potentiels imposés à l'électrode.

Ces résultats sont par la suite utilisés dans chaque volume fini selon les conditions dans le volume.

Ce modèle est le plus complexe à mettre en oeuvre car beaucoup de paramètres doivent être identifiés. De plus, l'identification de certains paramètres nécessite des mesures intrusives comme l'insertion d'une électrode de référence. Cependant, une fois les paramètres identifiés, ce type de modèle permet de simuler le vieillissement de la batterie dans une large gamme de conditions d'utilisation. Il n'y a pas de limitation car il n'y a pas de simplifications qui limitent la validité du modèle. De plus, ces modèles permettent de voir dans le détail les phénomènes de vieillissement prépondérants selon les conditions d'usage. Ils peuvent donc être utilisés par les fabricants de batterie pour identifier les points faibles de leur technologie. Enfin, ces modèles peuvent fournir l'évolution du comportement électrique et thermique de la batterie selon les modes de gestion de la batterie.

Modèle de circuit électrique équivalent Une approche consiste à modéliser les performances de la batterie par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent. Ce circuit électrique équivalent peut avoir différents niveaux de complexité qui dépendent du nombre d'éléments utilisés (capacités, résistances, sources de tension et/ou de courant, inductances). De plus, il est important de distinguer les modèles dits 0D qui modélisent le comportement de la batterie sans considération locale des grandeurs physico-chimiques et les modèles à 1D à 3D qui comme les modèles décrits ci-dessus prennent en compte les conditions locales [BKN99, SW08]. Il est important de souligner que les modèles 1D à 3D peuvent avoir un niveau de détail aussi élevé que les modèles physiques. Le vieillissement de la batterie est représenté par l'évolution des paramètres du circuit électrique équivalent suivant les conditions d'usage [Lia04, LJNC+05]. Le principal avantage des modèles 0D est de ne pas nécessiter les mesures intrusives, et même destructives pour certaines, qui sont indispensables pour les modèles 1D à 3D et les modèles physiques. De plus, ces modèles peuvent très bien s'adapter à l'étude des électrodes positives et négatives sous condition qu'une électrode de référence soit présente dans l'électrolyte. Une approche plus simple consiste à suivre l'évolution des performances de la batterie tel que la capacité nominale et les puissances en charge et en décharge. C'est une des approches qui est utilisée par le PNGV [ID03, ID03b].

De manière générale, on appellera dégradation la variation d'un paramètre p avec le temps dans certaines conditions d'usage. Le paramètre p peut représenter la capacité nominale de la batterie, la puissance disponible à un état de charge, les paramètres d'un modèle de n'importe quel niveau. Cette dégradation dépend des facteurs de vieillissement F_i définis auparavant (cf. §.2.3.1.3) :

$$\dot{p} = f(F_1, \dots, F_n) \quad (2.14)$$

D'un point de vue mathématique, la dégradation d'un paramètre peut être modélisée par des lois de type Arrhénius lorsque seule la température est prise en compte et par des lois de type Eyring qui permettent de prendre en compte plusieurs paramètres ainsi que leurs interactions [DS06, HBCB+05, CL02]. Ainsi dans [HBCB+05], l'expression de la dégradation est :

$$\dot{p} = a F_{\text{cal}} F_{\text{cyc}} f_{\text{forme}}(p) \quad (2.15)$$

avec :

- p l'impédance par unité de surface de la batterie,
- a une constante,
- f_{forme} une fonction de forme prenant en compte l'évolution non linéaire du paramètre p ,
- F_{cal} le facteur d'accélération calendaire tel que

$$F_{\text{cal}} = \exp \left(T_{\text{act}} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}} + 273.15} - \frac{1}{T + 273.15} \right) \right) \quad (2.16)$$

- avec T_{act} , T_{ref} et T la température d'activation, de référence et de l'élément,
- F_{cyc} le facteur d'accélération de cyclage tel que

$$F_{\text{cyc}} = 1 + K_P \left(\frac{P}{P_{\text{rated}}} \right)^\omega [1 + K_T(T - T_{\text{ref}})] \quad (2.17)$$

avec K_P , K_T deux constantes et P_{rated} correspondant à la puissance de référence.

On notera cependant que, dans le domaine du vieillissement accéléré [DS06], ces lois sont initialement utilisées pour donner une estimation de la durée de vie en fonction de 1 ou plusieurs facteurs⁵. D'autres formulations mathématiques sont aussi utilisées pour lesquelles la dégradation évolue linéairement en fonction de $t^{1/2}$ [TBCB08] ou $t^{3/2}$ [TCDJ+03]. D'autres techniques peuvent être utilisées pour modéliser l'évolution des performances, ou des paramètres, avec le vieillissement telles que les réseaux de neurones [JNCL+03, SCLC02].

Il est possible d'extrapoler ces résultats à d'autres conditions d'usages mais dans des conditions très limitées. Il est nécessaire que le processus de vieillissement soit sans mémoire [TBCB08] et seules des interpolations peuvent être effectuées.

⁵Modèle d'Arrhénius pour l'estimation de la durée de vie t en fonction du facteur T :

$$t = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

avec E_a l'énergie d'activation, R la constante de gaz parfait et A une constante.

Modèle d'Eyring pour l'estimation de la durée de vie t en fonction des facteurs T , S_1 et S_2 :

$$t = a T^\alpha \exp \left(\frac{b}{T} + \left[c + \frac{d}{T} \right] S_1 + \left[e + \frac{f}{T} \right] S_2 \right)$$

avec a , α , b , c , d , e et f des constantes.

2.3.3 Les tests de vieillissement accéléré

Les outils mathématiques utilisés pour analyser la fiabilité et la durée de vie d'un système sont bien connus en statistique. Cependant, l'application de la théorie montre quelques difficultés notamment dans les applications transports [DS06]. Les contraintes exercées sur les objets étudiés sont de différentes natures et de niveaux très variables selon le cas d'utilisation. En effet, le véhicule peut être amené à évoluer dans des conditions climatiques très différentes. De plus, le véhicule est mis entre les mains d'un public très diversifié. Pourtant, le constructeur doit pouvoir garantir un fonctionnement normal pendant un délai raisonnable tout en limitant les frais d'entretien du véhicule. Selon les enquêtes faites auprès des clients, les exigences portent sur le maintien durable d'un aspect satisfaisant, une fiabilité toujours meilleur, et un coût d'entretien réduit [C00].

Dans le contexte du développement des véhicules électriques et hybrides, la durée de vie de la batterie est une question centrale pour les constructeurs et les équipementiers. Par exemple, Toyota garantit le système hybride comprenant entre autres le pack batterie de la Toyota Prius pendant 8 ans ou 160 000 km. En conséquence, les autres constructeurs automobiles doivent pouvoir annoncer des garanties au moins équivalentes. Pour satisfaire à ces demandes, sans nécessiter des expérimentations trop longues, le recours aux tests de vieillissement accéléré est indispensable. Les tests de vieillissement accéléré doivent permettre d'identifier les modèles décrits précédemment ; ces modèles donneront alors l'estimation de la durée de vie d'une technologie. Les contraintes auxquelles les tests de vieillissement doivent satisfaire sont :

- une base de donnée suffisante pour identifier les modèles avec un nombre d'essais limités et les plus courts possibles,*
- la conservation de modes de vieillissement identiques en situation réelle et en situation de vieillissement accéléré.*

Pour réduire le temps d'expérimentation, il est possible de diminuer les temps de repos ; un véhicule est effectivement utilisé 7 000 à 9 000 heures sur 15 ans de durée de vie soit 290 à 375 jours ce qui correspond à 5 à 7 % de la durée de vie totale du véhicule. Les études d'impacts du cyclage et du stockage sont donc dissociées en deux familles de tests qui sont les tests calendaires et les tests de cyclage. Ensuite, il est possible d'augmenter le niveau des facteurs de vieillissement afin de dégrader plus rapidement la batterie ; les phénomènes de vieillissement doivent cependant être similaires à ceux observés en usage réel.

Dans cette partie, nous présentons les différentes approches d'étude du vieillissement envisagées pour les batteries dans les véhicules hybrides. Nous détaillons particulièrement le processus d'élaboration des tests. Puis, nous rappellerons les tests envisagés pour les batteries dans les véhicules hybrides.

2.3.3.1 Différentes approches

L'appellation tests de vieillissement englobe plusieurs types de tests dont les objectifs sont relativement différents. Trois classes de tests sont communément utilisés. Pour des raisons de clarté, nous les désignerons par l'approche A, B et C.

Approche robustesse (A) : La finalité de cette approche est de vérifier la robustesse de l'élément et répond aux questions suivantes : **Comment l'élément étudié résiste-t-il à des contraintes extrêmes ?** Quelles sont les contraintes limites ? Lors de ces tests, l'élément est sollicité par une ou plusieurs contraintes de plus en plus fortes qui ne sont pas forcément représentatives de l'usage. Ceci permet de déclencher rapidement les modes de vieillissement et de mettre en évidence les fragilités de l'objet étudié. Ce type d'essai est aussi désigné par les appellations *Step-Stress Testing* et *Highly Accelerated Life Testing (HALT)*. Lorsque l'ensemble des contraintes sont exercées simultanément, on utilise l'appellation *Highly Accelerated Stress Screen (HASS)* [DS06].

Approche dégradation (B) : La finalité de cette approche est de modéliser la dégradation des performances ce qui revient à répondre à la question : **à quelle vitesse l'élément se dégrade-t-il ?** Les contraintes utilisées pour ce type de test doivent être représentatives de l'usage. Les profils d'utilisation sont dissociés en sous-profils. Ces sous-profils traduisent des conditions d'usage disparates mettant chacun en avant un ou plusieurs facteurs. Il est alors possible de dissocier l'impact des facteurs et ainsi modéliser la dégradation de l'élément. Pour chaque sous-profil de sollicitation est déterminé un jeu de paramètres du modèle de vieillissement. L'estimation de la durée de vie, pour un profil d'utilisation donné, est calculé en combinant les modèles identifiés par les sous-profils.

Approche fiabilité (C) : La finalité de cette approche est de déterminer la fiabilité de l'élément ce qui revient à répondre à la question suivante : **quelle est la probabilité pour un élément de remplir ses fonctions en usage réel et quel indice de confiance peut-on donner à ce résultat ?** Les contraintes utilisées pour ce type de test sont directement déterminées à partir de l'usage réel. Le profil d'utilisation est censé représenter l'usage normal du composant combinant l'ensemble des facteurs de vieillissement. Les résultats issus de ces tests sont donc adaptés uniquement à l'application visée. L'estimation de la durée de vie est directement issue de l'interprétation des résultats du test de vieillissement accéléré.

2.3.3.2 Processus d'élaboration des tests

Le processus d'élaboration des tests est commun à l'ensemble des approches définies précédemment. La première étape consiste à analyser les sollicitations auxquelles l'élément est soumis dans un véhicule en usage réel. Dans un deuxième temps, selon l'approche envisagée, des sollicitations caractéristiques sont extraites de l'usage réel puis simulées en laboratoire lors des tests de vieillissement accéléré.

Analyse des conditions d'usage réelles : La phase d'analyse des conditions d'usage doit être large et prendre en compte les contraintes exercées sur l'élément lors de son usage, mais aussi celles exercées en amont, lors de sa fabrication, de son stockage avant intégration et de son installation. Chacune de ces phases a un impact sur la durée de vie de la batterie. Il est possible par exemple que la batterie soit soumise à des températures importantes lors de son transport ou de son stockage initiant ainsi les phénomènes de vieillissement. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux conditions d'usage lors de l'utilisation du pack batterie dans le véhicule.

Définition de l'usage réel : Pour décrire correctement l'éventail des sollicitations, un grand nombre de données est nécessaire. Ces données peuvent être obtenues de différentes manières selon la nature des facteurs étudiés :

- Les sollicitations électriques, c.-à-d. profils de courant ou de puissance, peuvent être obtenues par deux méthodes. La première consiste à réaliser des mesures sur un prototype. La deuxième nécessite de réaliser des simulations d'un véhicule hybride. Dans les deux cas, le cycle d'usage du véhicule doit être représentatif de la diversité des conditions d'usage observées en usage réel. Dans le premier cas, cela nécessite de prendre en compte un grand nombre de trajets avec différents conducteurs et différents usages. Dans le deuxième cas, les cycles d'usages utilisés en entrée de la simulation du véhicule doivent être représentatifs de l'usage ; les cycles de conduite HYZEM et ARTEMIS peuvent être utilisés (cf. §. 1.1.3).
- Les températures extrêmes, le nombre de cycles thermiques, le taux d'humidité, et le taux de salinité peuvent être déterminés selon des considérations météorologiques et géographiques.

Synthèse des conditions d'usage : Les conditions d'usages peuvent être synthétisées de manière simple à l'aide d'histogrammes. Sakamoto étudie l'impact des distributions de courants, de température et de l'état de charge sur l'impédance de la batterie de la Toyota Prius [SMM06]. L'avantage de cette méthode est de pouvoir collecter les conditions d'usages sur de longues durées. En effet, à la différence d'enregistrement temporel qui nécessite une capacité de mémoire de plus en plus grande, la mémoire utile pour le stockage des données d'un histogramme est fixe une fois le nombre de classes défini. Les temps cumulés dans chaque classe sont incrémentés par un compteur sans nécessiter la création de nouvelles valeurs. À partir de ces histogrammes, il est possible de déterminer facilement la moyenne, l'écart-type et les valeurs extrêmes du facteur de vieillissement. Ce type d'information est suffisant lorsque le facteur de vieillissement est un facteur statique, c.-à-d. correspondant à un état stable comme la température ou l'état de charge. Cependant, l'étude de facteurs de vieillissement dynamiques, tels que le courant ou la puissance, nécessite de connaître le profil temporel. Or, l'utilisation d'histogramme implique une perte d'information sur la chronologie des conditions d'usage. Ainsi, la distribution du courant ne permet pas de déterminer la quantité de charge déchargée et la durée pendant laquelle le courant est appliqué lors d'un appel de courant. Or, ces données sont utiles pour recréer un profil d'utilisation caractéristique de l'usage qui peut être utilisé pour les essais de vieillissement.

Une méthode consiste à décomposer les profils temporels en pulses définis comme le profil temporel entre deux passages à zéro. Ces pulses sont alors caractérisés par leur valeur moyenne et leur intégrale. Lorsque le profil temporel est un profil de courant, l'intégrale représente une quantité de charge. Dans le cas où le profil temporel est un profil de puissance, l'intégrale représente une énergie. À partir de ces données, Dubarry créé une classification à l'aide d'un algorithme de logique floue [DSHL07]. Les profils temporels sont alors décrits par la répartition des pulses dans les différentes classes.

Choix des conditions expérimentales : À partir de ces analyses, il est possible de déterminer les conditions expérimentales du test de vieillissement accéléré. Le choix des niveaux de contraintes est déduit de l'approche choisie (cf. §.2.3.3.1). Quelques exemples de profils sont présentés au §.2.3.3.4.

2.3.3.3 Tests de vieillissement calendaire

La cinétique des réactions chimiques est fortement influencée par la température. Partant de ce principe, le test de vieillissement calendaire consiste à réaliser des stockages d'éléments à différentes températures relativement élevées. Les modes de vieillissement ainsi visés sont les phénomènes de corrosion ainsi que toutes les réactions secondaires favorisées par la température. De plus, l'état de charge peut influencer ou non ces réactions secondaires. C'est pourquoi, dans le cadre des essais de vieillissement calendaire, les deux facteurs pris en compte sont la température et l'état de charge [TCDJ+03, TBCB08]. Si la batterie, dans le cadre de l'application visée, est utilisée en mode floating, le facteur état de charge peut être remplacé par la tension de floating [RWP05, Zha06]. Les modèles sont donc identifiés à hautes températures 35-65°C. Les durées de vie calendaires aux températures plus basses sont donc extrapolées.

2.3.3.4 Tests de vieillissement en cyclage

Les tests de vieillissement de cyclage consistent à appliquer un profil de cyclage à la batterie de manière répétitive. Le choix du profil de cyclage s'appuie normalement sur les étapes décrites au paragraphe 2.3.3.2.

Quelques exemples d'études : Dans le cas de l'approche A, les conditions expérimentales sont des conditions de fonctionnement extrêmes. Cooper dans une étude sur des batteries au plomb pour une application hybride 42V [Coo04] choisit de combiner plusieurs profils d'utilisation mesurés sur le pack batterie d'une Honda Insight (Fig. 2.17). Ces profils d'utilisation, qualifiés d'agressifs, ont été obtenus en utilisant le véhicule sur un parcours montagneux et sur un circuit à grande vitesse.

Dans le cas de l'approche C, le profil de cyclage traduit l'usage normal de la batterie ; le profil de cyclage doit représenter, soit l'ensemble des conditions d'usage, soit un usage moyen. Par exemple, les objectifs du PNGV fixent la durée de vie en cyclage à 300 000 cycles ce qui correspond à 7 500 heures de cyclage (Tab. 2.1). Les profils utilisés dans ce programme dépendent de l'application et s'appuient en général sur des considérations de fonctionnement

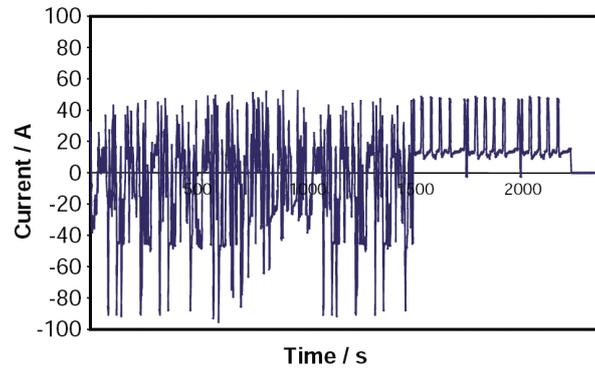


FIG. 2.17 – Profil de vieillissement RHOLAB pour une batterie plomb de 8 Ah : courant positif charge, courant négatif décharge [Coo04].

macroscopiques. Ainsi, les profils de cyclage traduisent des phases de fonctionnement caractéristiques telles que l'alimentation des accessoires, le démarrage du moteur thermique, le boost électrique, la récupération au freinage et le flux série (Fig. 2.18). La durée et l'intensité de ces phases sont variables selon les applications visées et les programmes de recherche. Dans le cadre des applications *Power-Assist* définies par le PNGV [ID03], le profil de cyclage utilisé est composé de trois profils de puissance représentatifs de 80, 95 et 99 percentile⁶. Ces profils sont appliqués dans le même test de cyclage avec une proportion respective de 80 %, 15 % et 5 %. Dans le cadre du programme ASTOR ainsi que dans les autres applications définies par le PNGV, un seul profil est utilisé pour les tests de vieillissement de cyclage. Dans le cadre de l'étude des batteries pour voitures électriques du groupe de recherche U.S. Advanced Battery Consortium (USABC), le profil de puissance utilisé pour le cyclage est déduit de la simulation d'un véhicule électrique sur un cycle de conduite FUDS⁷. Un profil simplifié, déduit du profil issu du cycle FUDS, est aussi proposé dans le cadre de cette étude dont l'appellation est *Dynamic Stress Test* ou DST [USABC96].

Dans le cas de l'approche B, des études paramétriques ont été réalisées lors de différents programmes de recherche tels que LIBERAL, ATD [WMBC+02] et SIVTHEC [BJTH+00]. D'autres études sont en cours de réalisation par le PNGV [HBCB+05] et dans le cadre du projet SIMSTOCK. Les facteurs de vieillissement pris en compte sont variables d'une étude à une autre. On peut citer la température, l'état de charge cible, la fenêtre d'état de charge, l'intensité du profil (ou le niveau de puissance dans le cas d'un profil de cyclage défini en puissance), la distinction entre les pulses de charge et de décharge et le facteur d'accélération temporel du test de vieillissement accéléré. Un tableau récapitulatif regroupant les facteurs de vieillissement pris en compte dans les différents programmes est présenté Tab.2.2.

Ce type d'approche nécessite l'élaboration d'un plan d'expérience pour déterminer les facteurs prédominants et identifier correctement les modèles de vieillissement. Une version élaborée d'un plan d'expériences est proposé dans des études récentes du PNGV [HBCB+05].

⁶Le percentile correspond au pourcentage de profils sur l'ensemble des profils mesurés en usages réels qui atteignent une valeur plus petite ou égale à un profil de référence.

⁷FUDS ou Federal Urban Driving Schedule : cycle de conduite utilisé pour représenté l'usage des véhicules automobiles aux /'Etats-Unis, équivalent américain des cycles de conduite européens HYZEM et ARTEMIS.

| Programme | T | SOC | Δ SOC | Intensité | Distinction C/D | F _a |
|-----------|---|-----|--------------|-----------|-----------------|----------------|
| SIVTHEC | | + | + | + | | |
| ATD | + | | + | | | |
| PNGV | + | + | | + | + | + |

TAB. 2.2 – Facteurs pris en compte lors de programmes de recherche sur l'étude du vieillissement

Profil de puissance ou de courant : Le profil de cyclage peut être défini en courant ou en puissance. Le profil de cyclage en puissance représente plus justement les conditions d'utilisation de la batterie dans un véhicule hybride. Cependant, lors des tests de cyclage en laboratoire avec un profil défini en puissance, la gestion de l'état de charge de la batterie est problématique et difficilement maîtrisable. C'est pourquoi, une grande partie des études de vieillissement est réalisée avec un profil de cyclage défini en courant.

Dans le cadre du PNGV pour lequel le profil est défini en puissance, une méthode de maintien de l'état de charge est proposée. Dans un premier temps, le profil de puissance fournit 11% d'énergie supplémentaire pour prendre en compte le rendement énergétique. De plus, un contrôle de tension⁸ permet d'ajuster cet excédent de recharge en modifiant la durée de la phase de décharge. Une vérification de la stabilité de l'état de charge, appelé *Operating Set Point Stability Test*, est réalisée systématiquement avant chaque test de vieillissement.

L'utilisation de profil de courant comme profil de cyclage permet de cycliser la batterie non plus à un état de charge cible mais sur une fenêtre d'état de charge. Les programmes SIVTHEC et SIMSTOCK proposent cette approche en définissant le macrocycle, succession de microcycles permettant le balayage d'une fenêtre d'état de charge (Fig. 2.19). Cependant, l'incertitude sur le courant imposé par le banc d'essai peut amener à une dérive d'état de charge indésirable. Il est alors nécessaire de ramener la batterie à un état de charge de référence, en général l'état complètement chargé ou complètement déchargé, pour être ensuite ramenée à l'état de charge de cyclage.

2.3.3.5 Adaptation des tests de performances

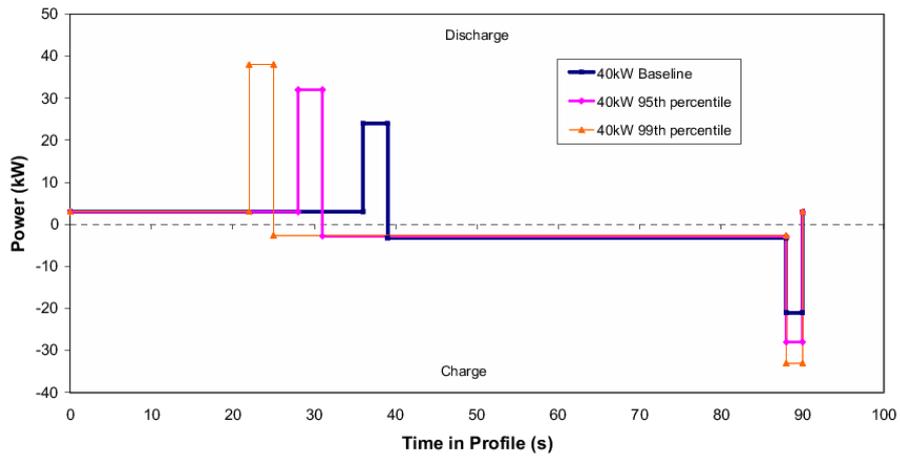
Les tests de performances doivent permettre de dire si la batterie est adaptée à l'application visée. Ces tests doivent donc retranscrire les objectifs de performance de la batterie dans le cadre de l'application (cf. §. 2.2.1).

Dans le cadre des tests de vieillissement accéléré, des campagnes de caractérisation sont réalisées systématiquement à intervalle de temps régulier pour évaluer l'impact des conditions de vieillissement accéléré sur les performances de la batterie. Le nombre et la durée de ces essais

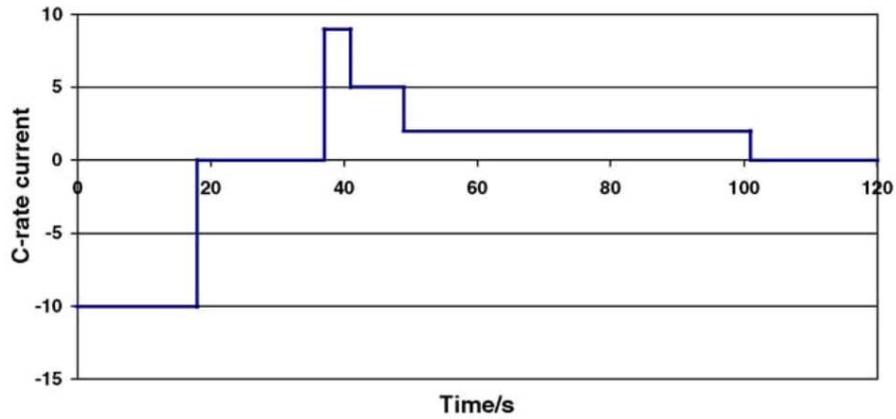
⁸La tension de contrôle est calculée à partir des résultats des tests HPPC. Une analyse des résultats du test HPPC, réalisés à la température du test de cyclage, permet d'estimer la résistance en décharge. Cette résistance est estimée à partir de la chute de tension mesurée pour la même durée que celle du pic de puissance de décharge réalisé dans le profil de vieillissement, noté t_d . Cette tension est ensuite déduite de la puissance du pic de décharge selon :

$$U_{\text{lim}} = 1/2 \left(OCV + \sqrt{OCV^2 - 4 R P_{\text{dech}}} \right)$$

avec OCV la tension à vide à l'état de charge cible, et R la résistance identifiée à l'état de charge cible au bout du temps t_d .



(a) Profil de cyclage PNGV pour application hybride power-assist 50 Wh



(b) Profil de cyclage EUCAR pour application hybride power assist : courant positif charge, courant négatif décharge

FIG. 2.18 – Profil de vieillissement de l'approche C [ID03, SWS05].

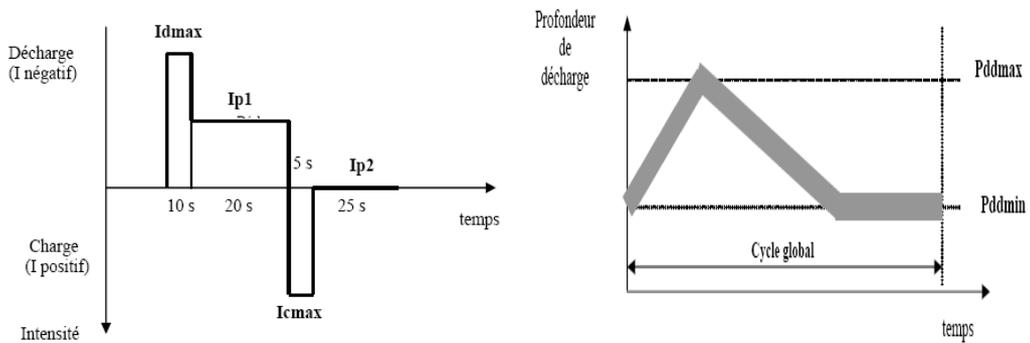


FIG. 2.19 – Définition du microcycle et du macrocycle dans le programme SIVTHEC [BJTH+00].

est en général limité afin de reprendre rapidement les tests de cyclage. Tous les objectifs de performance ne sont donc pas évalués comme la puissance disponible à froid, l'autodécharge et le rendement faradique. Seules la capacité nominale et les puissances disponibles à différents états de charge sont déterminés à la température de référence ; ces grandeurs permettent d'évaluer l'état de la batterie (cf. §. 2.1.3).

Le manuel de test de batterie proposé par le PNGV précise le protocole permettant d'identifier ces grandeurs qui est appelé tests HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization Test) [ID03]. Le profil de courant utilisé est composé d'une décharge et d'une charge de 10 s avec 40 s de repos. Pour les tests de performances réalisés entre les essais de vieillissement accéléré, l'intensité des pulses de courant est fixé à 25 % du courant maximal autorisé mais doit cependant être au minimum de 5C. En effet, le courant imposé ne doit pas être trop important pour ne pas atteindre les tensions limites de fonctionnement. Or, l'impédance augmente lors des tests de vieillissement accéléré, une marge de sécurité est donc systématiquement prévue.

Des mesures de spectroscopie d'impédance peuvent aussi être réalisées afin d'évaluer l'origine de l'augmentation de l'impédance. Ces informations permettent de donner une indication sur l'origine des phénomènes de vieillissement et de quantifier l'évolution de l'impédance de la batterie, autour de l'état d'équilibre, en fonction de l'avancement des tests de cyclage.

Certaines études tendent à montrer que les tests de performances induisent des diminutions de performances non négligeables, notamment les tests HPPC à 0°C et les multiples mesures de capacité à 1C et C/25 [CHMH+06]. Dans le cas des batteries Li-ion, ce phénomène serait dû aux recharges et décharges complètes [CL02]. Un protocole adapté à partir du test HPPC est proposé dans les études récentes du PNGV appelé le test MPPC [CHHH+07, CHMH+06]. Ce test consiste à appliquer le profil de courant du test HPPC uniquement dans une gamme d'état de charge réduite. Les premiers résultats ne montrent que peu de différence avec le protocole normal.

Par ailleurs, la définition de l'état de charge peut influencer fortement les résultats de ces tests de performance. Dans les différents protocoles évoqués ci-dessus, l'état de charge se réfère à la capacité nominale de la batterie donnée par le constructeur. Or, d'une part, la capacité nominale mesurée est rarement exactement égale à celle annoncée, due notamment aux aléas de la fabrication, d'autre part, cette capacité diminue avec le vieillissement. L'état de charge ainsi visé par le protocole n'est donc pas pratiquement atteint et en général dépassé. Considérons que l'état de charge visé est 80 % à partir de l'état complètement chargé, d'après le protocole, cet état de charge est atteint par une décharge de 20 % de la capacité annoncée par le constructeur. Or, la capacité réelle de la batterie vaut 90 % de celle annoncée par le constructeur. L'état de charge réellement atteint est donc 77.8 % et non 80 %. Cette erreur devient encore plus importante lorsque l'état de charge visé est bas. Ainsi, dans les mêmes conditions, viser un état de charge de 20 %, revient à décharger la batterie à un état de charge de 11.2 %. L'interprétation des résultats peut alors être réalisée en réalisant, lorsque cela est possible des interpolations à un état de charge fixe.

Pour les études de vieillissement visant à déterminer les processus de vieillissement, il est indispensable de réaliser des mesures intrusives dans la batterie. Les méthodes d'identification sont alors destructives. Il faut alors prévoir de détruire systématiquement à chaque test de performance un ou plusieurs éléments ; le nombre d'éléments testés devient alors très important [HBCB+05].

2.3.3.6 Critère de fin de vie

Le critère de fin de vie correspond aux performances minimales auxquelles la batterie doit satisfaire tout au long de sa vie ; la batterie est considérée en fin de vie lorsque ses performances ne sont plus assurées. Ces performances minimales sont associées à un gain en consommation du véhicule hybride satisfaisant.

Le PNGV définit le critère de fin de vie comme étant les objectifs définis dans le cahier des charges dont les puissances minimales et le rendement faradique (cf. §. 2.9). Il prévoit d'ailleurs un surdimensionnement de la batterie afin d'assurer ces performances pendant une durée de vie satisfaisante (Fig. 2.9).

Dans un cadre plus général, la réalisation d'une simulation de la chaîne de traction hybride permet de quantifier l'impact du vieillissement du pack batterie sur la consommation du véhicule. Des simulations de la Toyota Prius ont été réalisées à l'aide du logiciel VEHLIB développé au LTE [VTJS+07]. La capacité de la batterie est fixée successivement à 6.5 Ah, capacité initiale du pack, 4.5 Ah et 2.5 Ah et on applique un facteur multiplicatif sur les résistances ohmiques de 1, 2 et 3. Les surconsommations liées aux diminutions des performances du pack traduisent un effet relativement faible de l'augmentation de la résistance, inférieure à 0.4 % tandis que la diminution de la capacité induit une surconsommation pouvant aller jusqu'à 3.8%. Ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus sur une Toyota Prius ayant parcouru 160 000 miles, soit 257 000 km [FKHT06, KF06, KF07]. La capacité de la batterie mesurée est alors de 2.6 Ah et une surconsommation de l'ordre de 4.5 % a été observée sur le cycle américain UDDS (Urban Dynamometer Driving Schedule). Par ailleurs, les simulations mettent nettement en évidence les variations des conditions d'usage, notamment la gamme d'état de charge balayée est beaucoup plus importante lorsque la capacité est faible ce qui pourrait accélérer la fin de vie par un effet non linéaire.

| Résistances ohmiques (s.u.) \ Capacité (Ah) | 6.5 | 4.5 | 2.5 |
|---|------------------|-------|-------|
| 1 | 0 % ¹ | 1.7 % | 3.8 % |
| 2 | 0.1 % | 1.8 % | 3.8 % |
| 3 | 0.35 % | 2.3 % | 4.1 % |

¹ La consommation de référence obtenue par simulation est de 3,83 L

TAB. 2.3 – Surconsommation de la Prius 2 en fonction de la capacité et de la résistance du pack batterie sur le cycle NEDC.

Ces mesures de consommation et de performances de la batterie ont été réalisées sur d'autres véhicules hybrides ayant parcouru des distances équivalentes [FKHT06, KF06, KF07]. Les véhicules sélectionnés sont l'Insight, la Prius Gen I et Gen 2, la Civic et l'Accord. Les augmentations de consommation varient de 1.2 % à 4.5 % pour des diminutions de capacité de 13 % à 60 %. Cette étude met notamment en évidence que l'impact du vieillissement de la batterie sur la consommation du véhicule est variable selon le véhicule hybride mais reste très faible. Le critère de fin de vie d'une batterie doit donc être défini pour une application donnée.

2.4 Objectifs de l'étude

Le but de cette étude est de fournir les outils nécessaires à l'évaluation de la durée de vie d'un pack batterie dans un véhicule hybride. Le travail s'est décliné en deux thématiques incontournable dans les tests de vieillissement accéléré : le test de performance et les conditions de vieillissement accéléré.

Le test de performance comporte plusieurs contraintes qui rend le choix du protocole complexe. Ces tests interviennent de manière périodique entre les phases de vieillissement accéléré. Ils doivent donc être réalisés en un minimum de temps pour reprendre rapidement les tests de vieillissement accéléré. Cependant, les tests de performances doivent être suffisamment fins pour identifier de manière précise les grandeurs caractéristiques de la batterie. Ainsi, il sera possible d'établir des modèles de vieillissement basés sur l'évolution des paramètres de circuits électriques équivalents (cf. §. 2.3.2.2). Par ailleurs, pour que les grandeurs ainsi évaluées soit valides, ces tests doivent balayer l'ensemble de la gamme d'utilisation de la batterie (courant, état de charge, température). Or, cette gamme d'utilisation évolue selon l'état de la batterie. Le protocole envisagé doit donc prévoir de s'adapter à l'état de la batterie. La partie II propose de résoudre cette problématique par l'utilisation d'une méthode d'identification originale.

Le choix des conditions de vieillissement accélérés est en général difficile puisqu'il intervient en début de projet et qu'il conditionne le début des essais. Cette étape, délicate, va pourtant déterminer la portée des résultats des tests de vieillissement accélérés. Le bilan réalisé sur les approches de vieillissement (§. 2.3.3.1) permet déjà d'avoir une notion de cette portée en fonction des choix réalisés. Plus généralement, cette synthèse personnelle (§. 2.3) met en évidence que l'analyse de l'usage est indispensable pour définir des conditions de vieillissement adaptées. La définition d'un outil d'analyse, adéquat aux cas des batteries, est donc indispensable. Cependant, très peu de travaux ont été réalisées sur cet outil. L'objectif de cette deuxième thématique est donc de proposer un outil capable d'analyser l'usage d'une batterie pour synthétiser des conditions de vieillissement accéléré.

Partie II

Modélisation des batteries de puissance

La modélisation des batteries de puissance est un outil indispensable pour comprendre et prédire leur fonctionnement dans un système complexe. Cette partie du mémoire s'attache à fournir une méthodologie utilisable pour l'établissement d'une structure de modèle (Chap. 4), d'une méthode de simulation adéquat (Chap. 5) et d'une méthode d'identification des paramètres du modèle adaptée (Chap. 6). Cette méthodologie est ensuite appliquée sur des batteries Li-ion à base de cobalt et une batterie NiMH (Chap. 7). Pour conclure sur cette partie, les résultats obtenus sont discutés et interprétés dans l'objectif d'évaluer les performances des batteries testées ; une discussion est aussi proposée sur la pertinence d'un modèle complexe ainsi que sur les limites et les améliorations possibles de la méthodologie proposée dans ce travail (Chap. 8).

Le chapitre 3 présente un avant-propos sur les objectifs de la modélisation et sur les différentes approches possibles ; les avantages et inconvénients sont discutés et permet de justifier le choix de l'approche adoptée.

L'approche utilisée repose sur la théorie des circuits équivalents (Chap. 4). Cette méthode a pour principal intérêt de pouvoir s'adapter facilement à n'importe quel technologie de batterie, quoiqu'il soit nécessaire de faire des adaptations. Le cas de la réaction d'oxydo-réduction est utilisé pour établir un modèle d'impédance de type Randles et permet de mettre en évidence que les paramètres du modèle sont influencés par l'intensité du courant ; ce qui est un résultat non trivial. Ce modèle d'impédance, de référence, est par la suite adapté aux cas des batteries. D'autres phénomènes sont aussi pris en compte dans la structure du modèle tels que le rendement faradique et le phénomène d'hystérésis observé sur les batteries NiMH.

La structure du modèle d'impédance met en jeu des impédances d'ordre non entier. Le calcul de la réponse de ce type d'impédance à une sollicitation en courant nécessite de faire appel à des outils mathématiques élaborés (Chap. 5). L'approche d'approximation par fonction de transfert du premier ordre et l'approche de résolution par transformée de Laplace inverse numérique sont présentées puis comparées à partir des résultats obtenus dans des cas simples. Le choix d'utiliser la première approche, bien que moins précise que la deuxième, est expliqué.

Le chapitre 6 présente les deux méthodes d'identification, classiquement utilisée indépendamment : la spectroscopie d'impédance et la chronopotentiométrie. En mettant en évidence leur limite propre sur les conditions expérimentales et l'incertitude des résultats obtenus, on justifie une méthode d'identification qui combine les avantages de chacune.

Le chapitre 7 présente les résultats d'identification obtenus sur les batteries Li-ion Kokam à base de Cobalt de 12, 40 et 100 Ah ainsi que sur une batterie NiMH Panasonic de 6.5 Ah.

Le chapitre 8 discute les résultats obtenus en présentant l'influence de la technologie, de la température et de l'état de charge sur la valeur des paramètres. Ce travail est préliminaire à l'établissement de loi de gestion implémentable dans un système de gestion de la batterie. Les performances des batteries sont aussi déduites des modèles et comparés selon les critères de dimensionnement d'un pack de véhicule hybride. Enfin, la pertinence de l'utilisation d'un modèle complexe est démontrée dans le cas des batteries de capacité inférieure à 40 Ah.

Chapitre 3

Avant-propos

3.1 L'utilité de la modélisation des batteries

Le recours à la modélisation des batteries est indispensable pour comprendre et prédire leur fonctionnement dans un système complexe tel qu'un véhicule hybride. Le modèle doit permettre de prédire l'évolution de la tension de la batterie selon le courant imposé, de suivre l'état de charge de la batterie et d'évaluer les échauffements thermiques mis en jeu. Le domaine de validité du modèle doit être suffisamment large pour englober l'ensemble des conditions d'usages de la batterie dans le véhicule hybride ; ces conditions d'usage sont définies par les profils de sollicitations électriques, les états de charge balayés et les températures de fonctionnement. Ces modèles sont par la suite utilisés dans des simulations de véhicules hybrides ou électriques. Ces simulations permettent d'évaluer les lois de commandes des composants et les performances du système global. Lors d'études plus approfondies, il est possible grâce aux simulations d'optimiser le dimensionnement des composants de la chaîne de traction hybride, d'étudier la gestion énergétique optimale des composants, d'évaluer le comportement des éléments dans un pack de batteries, de tester des couplages batteries/supercondensateurs, etc.

La modélisation est aussi un outil de diagnostic performant pour l'étude des batteries ; les informations contenues dans les valeurs des paramètres du modèle peuvent apporter un nouvel éclairage sur l'état du système. Le modèle est alors utilisé pour estimer les indices d'état (cf. §.2.1.3) et ainsi permettre de suivre l'évolution de l'état de la batterie tout au long de sa durée de vie [Hue98]. Pour cela, les paramètres du modèle sont identifiés à partir des mesures de la température, du courant et de la tension de la batterie en fonctionnement. Les indices d'état sont par la suite déduits grâce à des relations de corrélation entre la valeur des paramètres et les indices d'état établies lors de la phase de modélisation [Ple04b, MR03].

3.2 Principe de la modélisation

Quelque soit l'approche de modélisation envisagée, la modélisation est réalisée en plusieurs étapes successives : la caractérisation, l'identification, la vérification du sens des paramètres et la validation. La caractérisation se traduit par le choix du modèle mathématique et des procédés de simulation (cf. §.4). L'identification traduit la détermination quantitative des paramètres du modèle. Cela consiste à réaliser des expérimentations et à choisir le critère de minimisation entre le modèle et la mesure (cf. §.5). Par la suite, la vérification consiste à vérifier que les valeurs obtenues lors de l'identification sont physiquement acceptables. Cette étape est aussi l'occasion de quantifier l'incertitude des paramètres identifiés et la sensibilité

du modèle aux différents paramètres. Enfin, la dernière étape est la validation du modèle et de son jeu de paramètres. Pour cela, un profil d'usage, différent de celui qui a servi à déterminer les paramètres, est imposé en entrée du modèle. La réponse en sortie est comparée à la tension mesurée sur la batterie soumise à ce même profil. Il est aussi intéressant de mettre en évidence les limites du modèle afin d'éviter toute extrapolation injustifiée. La pertinence du modèle est alors évaluée selon la précision avec laquelle elle représente le comportement de la batterie et selon sa capacité à établir des relations entre la valeur des paramètres et les indices d'état.

3.3 Les différentes approches de la modélisation

Il existe différentes manières de modéliser un système électrochimique. Il est possible de classer les modèles selon leur niveau de complexité que nous allons présenter du plus simplificateur au plus précis dans la manière d'associer les paramètres du modèle à des paramètres physiques. Il faut souligner que cette classification n'est pas exclusive ; dans le sens où un type de modèle peut répondre aux critères de plusieurs approches différentes.

La modélisation de type "boîte noire" a pour objectif d'approcher la réponse du système à une entrée connue par le biais d'une fonction de transfert. Celle-ci ne se réfère à aucun phénomène électrochimique en particulier. Ce type de modélisation est communément adopté dans le domaine du génie électrique.

La modélisation de représentation consiste à établir des lois empiriques entre les conditions expérimentales et les performances de la batterie. Ce type de modélisation a été largement développé pour les batteries au plomb. On peut citer les lois de Peukert et Campagnone [Com91, MBM04] qui proposent une estimation de la capacité disponible en fonction du courant de décharge ou encore les lois de Sheperd et Unnewehr qui expriment la tension en fonction du courant et de l'état de charge de la batterie. Cependant, cette approche est souvent limitée car elle ne tient pas compte de tous les paramètres de fonctionnement (température, réponse dynamique, etc.). Les lois citées précédemment ont été validées pour des décharges à courants constants. Des évolutions ont cependant été apportées avec une méthode de détermination des paramètres s'appuyant sur des mesures en conditions d'usage réel [She02].

La modélisation par circuits électriques équivalents à constantes localisées consiste à décrire le comportement de la batterie par l'intermédiaire de composants électriques. Grâce à l'analogie entre les différents domaines de la physique-chimie et le domaine de l'électricité, les circuits électriques peuvent représenter les différents phénomènes physico-chimiques réalisés dans une batterie (cf. C.2). Suivant le niveau de complexité du modèle, cette approche permet aussi bien de décrire les phénomènes physiques internes à la batterie que son comportement global. En ce qui concerne les modèles de comportement global, il est important de distinguer les modèles statiques des modèles dynamiques. Les modèles statiques ne prennent pas en compte les phénomènes transitoires et sont constitués uniquement d'éléments résistifs tandis que les modèles dynamiques décrivent ces phénomènes en utilisant des impédances complexes. Les paramètres de ces modèles sont identifiés dans des conditions de fonctionnement précises (température, pression, état de charge, état de vie, etc.). La valeur de ces paramètres est interpolée lorsque les conditions de fonctionnement diffèrent de celles utilisées pour l'identification.

La modélisation énergétique portée par la théorie des graphes de liens (*Bond graphs*) consiste en une approche systémique. Il s'agit de modéliser tous les flux énergétiques (électriques, thermiques, fluidiques) au sein d'un composant électrochimique sans avoir recours à des équations aux dérivées partielles mais à des éléments énergétiques (éléments dissipatifs, éléments de stockage et potentiels) et des éléments de connexion (jonctions série/parallèle, transformateur...). Cette théorie, fondée sur le principe de la conservation de l'énergie, propose que le flux d'énergie entre deux sous-systèmes d'un système physique s'exprime comme le produit de deux variables qui constituent les entrées-sorties du système. Cette approche est intrinsèquement multidisciplinaire et d'ailleurs employée dans le logiciel VEHLIB développé au laboratoire Transport et Environnement de l'INRETS pour la modélisation des flux d'énergie au sein du véhicule [TJB04]. Les modèles développés sont implicitement dynamiques et permettent de conserver un lien fort et original avec les phénomènes physiques.

La modélisation par équations locales (aux dérivées partielles) des flux de matières, de charges et/ou de chaleur dans les différentes parties du composant électrochimique est aussi appelée modèle de connaissance. Cette approche s'appuie sur la connaissance des mécanismes réactionnels et des réactions électrochimiques pour établir des relations physiques définies localement. La précision inhérente à cette approche nécessite de mesurer de nombreux paramètres tels que les coefficients de diffusion, la concentration des espèces dans l'électrolyte, la porosité des électrodes, etc. Ces expérimentations nécessitent du matériel spécifique et de nombreuses expérimentations qui peuvent être destructrices pour l'élément. Cette approche est cependant indispensable car elle apporte les éléments indispensables à la compréhension, la prédiction, la conception et l'optimisation des composants électrochimiques [SW06].

Dans le cadre de notre étude, les batteries sont sollicitées par à-coups de puissance très variables selon la dynamique de l'usage du véhicule et de la gestion de l'énergie. Dans l'objectif de modéliser correctement le comportement de la batterie, l'utilisation d'un modèle dynamique est donc indispensable. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous avons exploré les modélisations de type circuit électrique équivalent à constantes localisées avec prise en compte des non-linéarités [Bul03, BKLL98, BBBF+05, TBSK08, KBD02, MK97].

Chapitre 4

Théorie des circuits électriques équivalents

Les systèmes électrochimiques stockent l'énergie sous forme chimique qu'ils convertissent réversiblement en énergie électrique. Ils sont le siège de réactions électrochimiques caractérisées par les potentiels thermodynamiques chimiques et électriques à l'origine de flux de charges électriques et de matière (cf. An. C.1).

Ces systèmes comprennent un ensemble de phénomènes physico-chimiques dont dépendent leurs performances. Les grandeurs modélisées dans le cadre de cette étude sont la capacité de stockage de l'élément, le rendement faradique, la tension à vide et l'impédance. Ces grandeurs sont identifiées à différents états de charge et températures.

La théorie de la cinétique électrochimique permet de décrire l'ensemble des phénomènes électrochimiques qui ont lieu à l'interface électrode-électrolyte tels que les réactions d'oxydo-réduction, les réactions d'insertion, les phénomènes d'adsorption et différents mécanismes réactionnels [DGM96].

4.1 Des modèles de connaissance aux modèles de représentation

Le lecteur peut se référer à l'annexe C.1 qui présentent l'approche de la modélisation des réactions redox que nous utilisons dans cette étude. L'ensemble des relations décrivant ces phénomènes peuvent être traduites par des circuits électriques équivalents (An. C.2).

4.1.1 Le circuit de Randles

Dans la théorie des circuits électriques équivalents, l'interface électrochimique électrode-électrolyte peut être représentée par le circuit de Randles (Fig. 4.1).

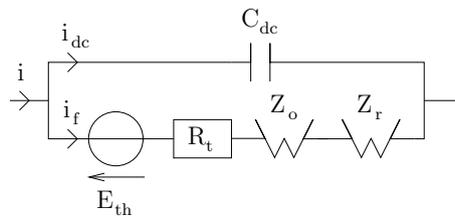


FIG. 4.1 – Circuit électrique équivalent de l'impédance d'électrode.

Ce circuit traduit directement les relations de la cinétique électrochimique dans le domaine de l'électricité (éqs. (C.4), (C.5) et (C.9), An. C.2). La tension d'électrode est représentée par une source de tension parfaite E_{th} . Le phénomène de double couche est associée à la capacité de double couche C_{dc} . Le transfert de charge, qui représente la cinétique de la réaction électrochimique, est traduit par la résistance de transfert R_t . Enfin, les phénomènes de diffusion induits par la consommation et la production d'espèces à l'interface sont représentés par les impédances de diffusion Z_o et Z_r . Cette représentation par circuit électrique de l'interface électrode-électrolyte permet de relier directement l'évolution de la tension de l'électrode en fonction du courant. L'expression analytique de cette impédance électrochimique, appelée impédance faradique [DGM96], est la suivante :

$$Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + Z_f(p)C_{dc}p} = \frac{R_t + Z_o(p) + Z_r(p)}{1 + (R_t + Z_o(p) + Z_r(p))C_{dc}p}$$

Comme précisé dans l'annexe B.2, les expressions des impédances de diffusion sont différentes selon les hypothèses de diffusion choisies (Tab. C.1). Les trois hypothèses de diffusion étudiées sont la diffusion en milieu semi-infini, la diffusion dans le cadre de l'approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst sur une distance finie et la diffusion restreinte dans une couche mince [DGM96] ; ces hypothèses de diffusion seront désignées respectivement par l'hypothèse de Warburg, l'hypothèse de Nernst et l'hypothèse de diffusion restreinte. Les représentations de ces différentes impédances électrochimiques sont proposées dans le plan de nyquist¹ et le plan de Bode (Fig. 4.2).

La structure du modèle de Randles correspond à un cas d'étude simple. Il est important de noter que les relations présentées dans l'annexe C.2 s'applique uniquement à la description d'une réaction redox. La prise en compte de différents mécanismes de diffusion ou de mécanismes réactionnels peut conduire à des structures de circuits électriques équivalents plus complexes [MDG05]. Cependant, dans le cadre de notre étude, il a été possible de décrire correctement le comportement des batteries Li-ion et NiMH à l'aide de la théorie appliquée à ce cas simple.

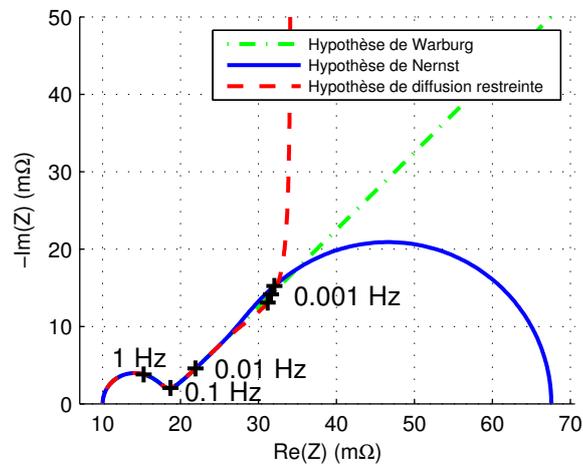
4.1.2 Non-linéarité du système électrochimique

Sous l'apparence simpliste de la représentation de Randles, les expressions des différents éléments de ce circuit, définies après linéarisation du système électrochimiques [DGM96], sont complexes dans le cas général (éq. C.37 et Tab. C.1). Ces relations sont obtenues en linéarisant l'expression C.9 de la densité de courant faradique i_f autour du point de fonctionnement défini par $[\eta, O(0), R(0)]$ avec η la surtension d'électrode² et $O(0)$ et $R(0)$ les concentrations interfaciales (An. C.2). Les éléments du circuit électrique ainsi calculés varient donc selon le point de fonctionnement choisi ; cette variation est d'ailleurs non linéaire. On considérera tout de même que le système électrochimique est un système linéaire invariant dans le temps dont les paramètres varient de manière non linéaire.

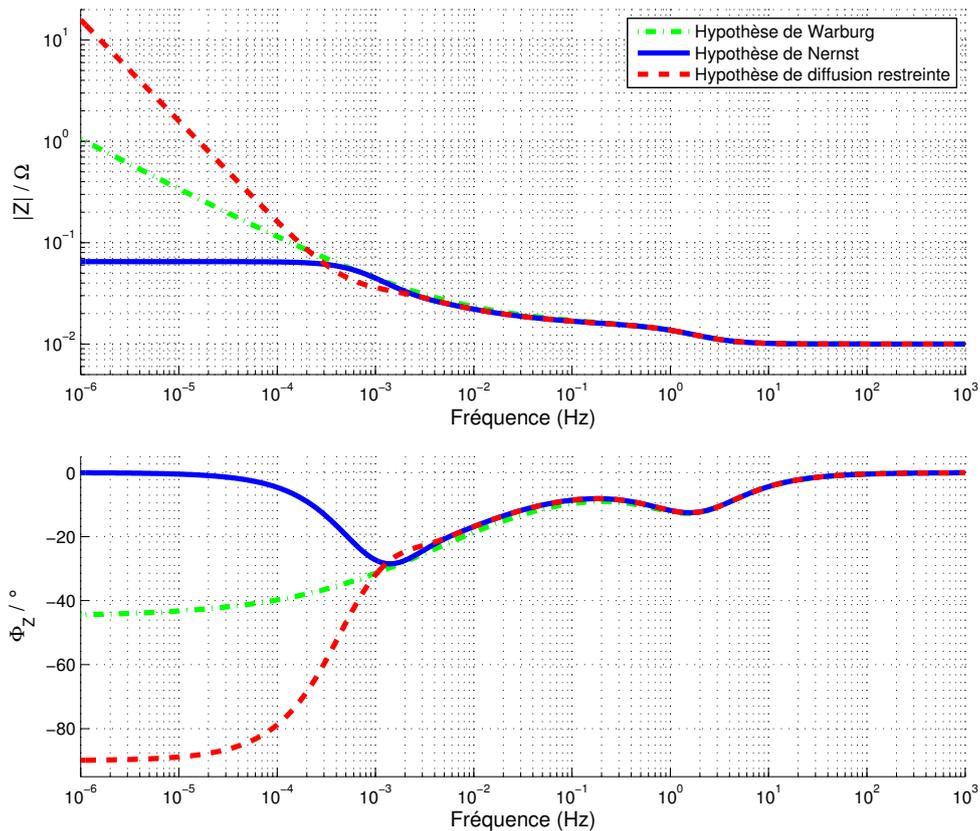
Il est possible de développer les expressions obtenues dans le cas général (éq. C.37 et Tab. C.1) lorsque les expressions des concentrations interfaciales peuvent être déterminées

¹De manière usuelle, les électrochimistes représentent la partie de imaginaire en ordonnée changée de signe.

²La surtension d'électrode η est définie comme la différence entre la tension de l'électrode E et la tension de l'électrode à l'équilibre.



(a) Représentation de Nyquist



(b) Représentation de Bode

FIG. 4.2 – Représentation de Nyquist et de Bode du circuit de Randles en prenant en compte une seule impédance de diffusion d'après les relations simplifiées (C.48), (C.53) et (C.49) avec $|Z|$ le module de Z , Φ_Z la phase de Z , $I_0 = 3.42 \text{ A}$; $I_{d_0} = 0.51 \text{ A}$; $n = 1$; $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$; $\tau_o = 1000 \text{ s}$; $C_{dc} = 20 \text{ F}$ soit $R_t = 7.5 \cdot 10^{-3} \Omega$; $R_o = 5 \cdot 10^{-2} \Omega$ et $\tau_{dc} = R_t C_{dc} = 0.1 \text{ s}$.

simplement comme dans le cas de la diffusion de Nernst (éq. (C.24)). Les expressions des éléments du circuit électrique de Randles ne dépendent alors que de la densité de courant et de la surtension (éqs. (C.39), (C.42) et (C.43)). D'après la relation (C.25b) reliant la densité de courant faradique à la surtension imposée à l'électrode, il est possible de trouver une relation directe entre les éléments du circuit électrique et la densité de courant faradique ou la surtension imposée à l'électrode (éqs. (C.25b) et (C.26)). La représentation de la résistance de transfert et des résistances de diffusion en fonction de la densité de courant faradique et de la surtension de l'électrode est proposée pour différentes valeurs numériques (Fig. C.3).

4.1.3 Simplification de l'impédance faradique

Lorsqu'il est possible de considérer que la surtension est faible et que les variations de concentrations interfaciales sont faibles, les résistances de transfert de charge et de diffusion sont constantes (cf. §. C.2.4). Ces expressions simplifiées font apparaître nettement la relation inverse entre la résistance de transfert et la densité de courant d'échange (éq. (C.48)) ainsi qu'entre les impédances de diffusion et les densités de courant limites (éqs. (C.49), (C.50), (C.53) et (C.54)).

4.1.4 Impédances de diffusion et *Constant Phase Element* (CPE)

La détermination des conditions de diffusion dans un système électrochimique peut être réalisée à partir des mesures d'impédance (Fig. 4.2). Pour les valeurs des paramètres utilisées dans cette représentation, le petit arc de cercle qui apparaît aux hautes fréquences représente l'effet de la capacité de la double couche mis en parallèle avec l'impédance faradique. Pour les fréquences inférieures à 0.1 Hz, l'impédance de diffusion est prédominante et deux zones se distinguent nettement. Dans la gamme de fréquences comprise entre 0.1 Hz et 0.005 Hz, les différentes impédances de diffusion se superposent parfaitement alors que pour les fréquences inférieures à 0.005 Hz, les évolutions des différentes impédances se distinguent nettement. Ceci traduit bien que, dans la zone de non discernabilité, les conditions limites propres à chaque hypothèse n'interviennent pas et les différentes impédances de diffusion sont équivalentes à celle de la diffusion dans un milieu semi-infini appelé aussi impédance de Warburg. Pratiquement, les mesures d'impédance réalisées sur les batteries Li-ion et NiMH ne permettent pas de dissocier les différentes impédances de diffusion. Il est donc possible d'utiliser indifféremment l'une des trois impédances de diffusion pour les simulations dans le domaine temporel.

Dans certains cas, l'impédance de Warburg, définie pour un ordre non entier de 1/2, ne permet pas de modéliser correctement les mesures d'impédance. Il est alors possible de la généraliser en une impédance d'ordre non entier avec un ordre compris entre 0 et 1. Cette impédance appelée *constant phase element* (CPE) est définie telle que :

$$Z_C(p) = \frac{1}{Qp^\alpha} \quad (4.1)$$

avec Q le coefficient multiplicateur exprimé en $\Omega^{-(1-\alpha)} \cdot \text{F}^\alpha$ et α l'ordre de l'impédance compris entre 0 et 1 exprimé sans unité. Il faut souligner que, lorsque le paramètre α vaut 1, le CPE est en réalité une capacité d'une valeur égale à Q . Lorsque le paramètre α vaut 0, le CPE a un comportement purement résistif. Afin de faciliter la comparaison avec les autres impédances

de diffusion (Tab. C.1), il nous est apparu utile de définir le CPE de la manière suivante :

$$Z_C(p) = \frac{R}{(\tau p)^\alpha} \quad (4.2)$$

avec R traduisant l'effet résistif du CPE exprimé en Ω et τ la constante de temps du CPE. Pratiquement, il n'est pas possible de distinguer la résistance R de la constante de temps τ lors d'une phase d'identification ; nous utiliserons donc la relation (4.1) lors des phases d'identification. Cependant, la relation entre ces différents paramètres met en évidence la variation de la résistance R en fonction de la constante de temps τ choisie pour un paramètre Q fixé, soit :

$$R = \frac{\tau^\alpha}{Q}$$

Par ailleurs, dans le cas où l'on considère le système à l'équilibre (cf. §. C.2.4) et que l'on fait l'analogie entre le CPE et l'impédance de Warburg (éqs. (C.53) et (C.54)), il est possible de déterminer une expression du courant limite de transition $i_{d,s}$ qui induirait une concentration nulle de réactif à l'interface au temps de transition τ_s (éq. C.20) :

$$i_{d,s} = \frac{Q\sqrt{\pi}}{2nf\tau_s^\alpha} \quad (4.3)$$

Cette expression met en évidence la relation inverse entre le courant limite de transition $i_{d,s}$ et le temps de transition τ_s . Si l'on associe le temps de transition τ_s à la durée d'un échelon de courant, l'intensité i de cet échelon doit être inférieure au courant limite de transition $i_{d,s}$. Pour un élément électrochimique soumis à de forts échelons de courant, la relation (4.3) permet dans un premier temps d'évaluer le courant limite de transition en fonction de la durée de l'échelon.

4.2 Applications aux batteries

Les éléments de stockage ou de production électrochimique sont en général modélisés par une source de tension parfaite couplée à une impédance plus ou moins complexe. Dans le cas des batteries, l'état de charge de la batterie est aussi modélisé bien que cette grandeur n'apparaisse pas dans le circuit électrique.

4.2.1 Structure du circuit équivalent

Le circuit équivalent d'une batterie peut s'inspirer du circuit de Randles adapté à une réaction redox sur une électrode plane (Fig. 4.1). Dans le cas des batteries, deux interfaces électrochimiques sont présentes, une à l'électrode positive et une autre à l'électrode négative. Un électrolyte est présent entre ces deux interfaces dans lequel transite les espèces échangées ce qui induit une chute de tension. De plus, les connectiques induisent une résistance ohmique ainsi que des phénomènes d'inductance (cf. §.C.2.5). L'ensemble de ces éléments est représenté Fig. 4.3.

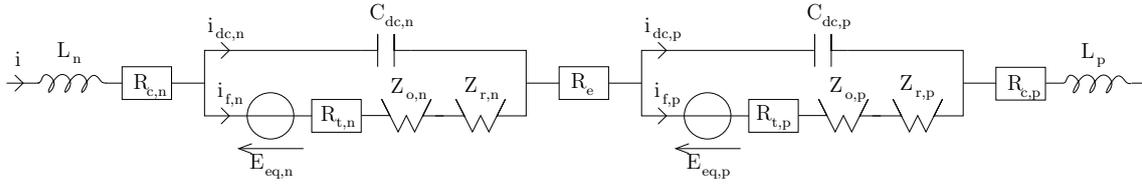


FIG. 4.3 – Circuit électrique équivalent d'une batterie mettant en jeu des réactions rédox aux deux électrodes.

Compte-tenu de la finalité du modèle, il n'est pas apparu nécessaire de conserver une structure aussi complexe ; la mesure de la tension en deux points ne permet pas d'ailleurs de dissocier l'impédance des deux électrodes. Dans le cas le plus simple, l'impédance d'une des deux électrodes est prépondérante sur l'autre. Il est donc possible d'additionner les éléments du circuits comme les sources de tensions parfaites, les résistances ohmiques, et de conserver une seule impédance d'électrode sur les deux.

Pour correspondre au plus proche des mesures d'impédancemétrie, il apparaît nécessaire de remplacer la capacité de double couche C_{dc} ainsi que l'impédance de diffusion par un CPE chacun. Ainsi, le circuit électrique obtenu est représenté Fig. 4.4. Pour des raisons pratiques, le circuit électrique utilisé dans la suite de cette étude est le circuit équivalent équivalent (Fig. 4.5, [BDM01]). Ces circuits ne sont pas équivalents lorsque les coefficients α_2 et α_3 sont différents [BDM01] ; leurs comportements sont cependant très proches. De plus, cette représentation (Fig. 4.5) permet de dissocier visuellement l'impédance $R_2//Z_{C,2}$ de celle de $Z_{C,3}$.

Pour la simulation des modèles dans le domaine temporel, il est envisageable de simplifier la structure du modèle en remplaçant l'impédance $R_2//Z_{C,2}$ par l'impédance $R_2//C_2$ (Fig. 4.6). La capacité C_2 est définie telle que les pulsations caractéristiques des circuits $R_2//Z_{C,2}$ et $R_2//C_2$ soient identiques [DGM07], or :

$$\omega_{c,2} = \frac{1}{R_2 C_2} = \left(\frac{1}{R_2 Q_2} \right)^{1/\alpha_2}$$

soit,

$$C_2 = Q_2^{1/\alpha_2} R_2^{1/\alpha_2 - 1} \quad (4.4)$$

Lorsque la constante de temps de ces circuits est très inférieure à la période d'acquisition, il est possible de négliger complètement la dynamique de l'impédance $R_2//Z_{C,2}$ en supprimant simplement le CPE $Z_{C,2}$ (Fig. 4.7).

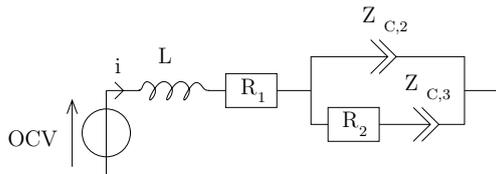


FIG. 4.4 – Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des batteries : structure OCV+L+R+(R+CPE)//CPE.

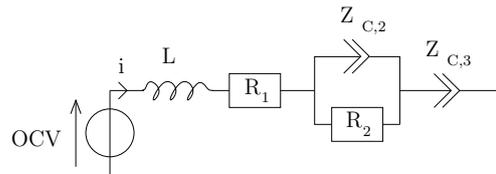


FIG. 4.5 – Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des batteries : structure OCV+L+R+R//CPE+CPE.

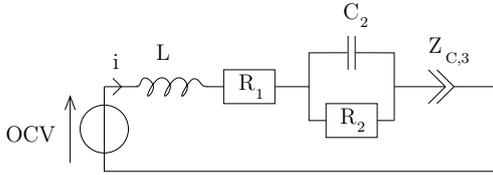


FIG. 4.6 – Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des batteries dans le domaine temporel : structure OCV+L+R+R//C+CPE.

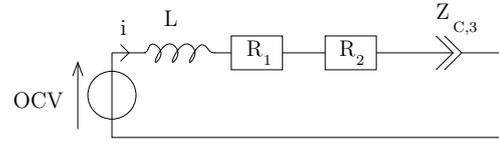


FIG. 4.7 – Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des batteries dans le domaine temporel : structure OCV+L+R+CPE.

4.2.2 Prise en compte de la non-linéarité

Les éléments des différents circuits équivalents dépendent de plusieurs facteurs : l'état de vie, l'état de charge, la température et le courant. Dans un premier temps, les valeurs des paramètres doivent donc être tabulées selon ces différents facteurs. Dans un second temps, il est possible de proposer des lois d'évolution afin de faciliter la comparaison entre deux batteries différentes ou une batterie à deux états différents. Ces lois d'évolutions peuvent être déduites des phénomènes physiques, comme cela a été réalisé pour les lois d'évolution du courant. Le comportement de la résistance R_2 en fonction du courant I est assimilée à celui d'une résistance de transfert d'une réaction redox sans limitation par le transport de matière (éq. C.41, An. C.2.3) :

$$R_2 = a + \frac{1}{b\sqrt{1 + (I/c)^2}} \quad (4.5)$$

Plus simplement, ces lois peuvent aussi être formulées pour correspondre aux valeurs des paramètres [LJNC+05]. Dans cette étude, des interpolations polynomiales sont effectuées pour prendre en compte la variation des paramètres avec l'état de charge.

4.2.3 Prise en compte du rendement faradique

Le rendement faradique intervient pour les batteries à électrolyte aqueux telles que les batteries NiMH et Plomb. La prise en compte du rendement faradique intervient dans la définition de l'état de charge éq. (2.7).

4.2.4 Prise en compte de l'hystérésis de la tension à vide

En plus de présenter des non-linéarités selon l'état de vie, l'état de charge et la température, la tension à vide des batteries peut dépendre de son historique d'utilisation. Ce phénomène a été mis en évidence notamment sur les batteries utilisant des matériaux hydru-rables telles que les batteries NiMH [BBBF+05]. L'appellation d'hystérésis provient de l'évo-lution de la tension à vide en fonction de l'état de charge qui forme une hystérèse (Fig. 4.8). Il est possible de distinguer une hystérèse globale composée de deux courbes. La première représente la tension à vide mesurée après une succession de charge de l'état de charge nul à l'état de charge de 100 %. La deuxième représente, à l'inverse, la tension à vide mesurée après une succession de décharge de l'état de charge de 100 % à l'état de charge nul. Lorsque ces décharges successives sont interrompues par une charge, on observe d'autres hystérèses plus petites dont on a représenté trois exemples Fig. 4.8.

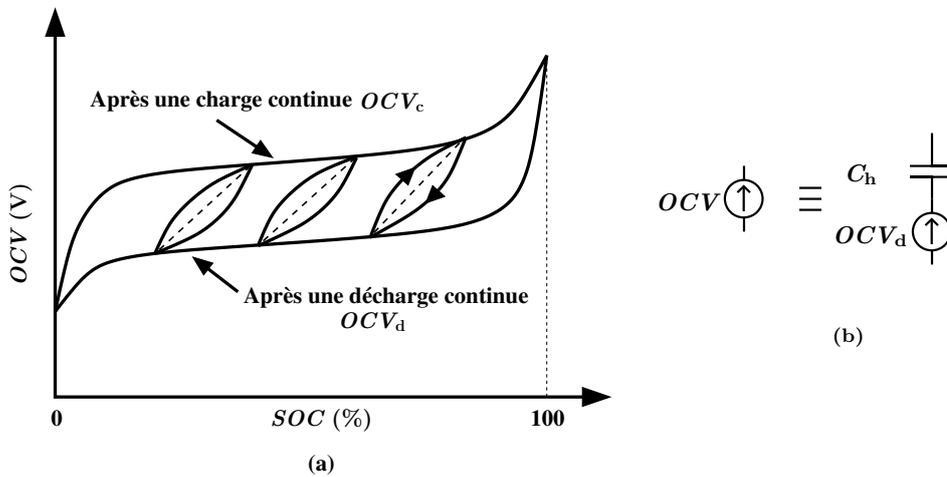


FIG. 4.8 – (a) Représentation schématique du phénomène d'hystérésis ; la tension représentée correspond à la tension à vide mesurée après un long repos, (b) Représentation du circuit électrique utilisé pour la modélisation dans cette étude.

Des approches de modélisation ont été proposées consistant à décrire ce phénomène d'hystérésis par une fonction différentielle du premier ordre de la quantité de charge échangée [TBSK08] ; il semble cependant que l'évolution de la tension à vide en fonction de l'état de charge soit plus complexe [TBSK08]. Dans cette étude, j'ai modélisé l'hystérésis par une source de tension parfaite dont les valeurs représentent la tension à vide obtenue lors d'une succession de décharge OCV_d à laquelle une capacité C_h est mis en série (Fig. 4.8.). Une illustration de ce modèle est représentée en pointillé Fig. 4.8.a. La tension aux bornes de cette capacité est proportionnelle à la quantité de charge Q_h contenu dans la capacité. Cette quantité de charge est nulle lorsque la batterie a été suffisamment déchargée pour être sur la courbe de tension à vide OCV_d et elle est limitée de sorte que la somme de la source de tension parfaite et de la tension de cette capacité reste inférieure ou égale à la tension à vide mesurée lors d'une succession de recharge OCV_c .

Chapitre 5

Méthodes de simulation

Nous avons vu dans la partie précédente les différentes structures de modèles envisageables ainsi que les expressions des différentes impédances qui composent ces structures. Il apparaît que les impédances de diffusion sont des impédances d'ordre non entier. S'il est aisé d'estimer ce type d'impédance dans le domaine fréquentielle, la simulation dans le domaine temporel nécessite une démarche plus complexe. De manière classique, l'évolution de la tension aux bornes d'une impédance soumise à un profil de courant quelconque est déterminé en réalisant la transformée de Laplace inverse du produit $Z(p)I(p)$. Lorsque cela est possible, on exprime de manière analytique la transformée de Laplace inverse du produit $Z(p)I(p)$ à partir des tables de transformées existantes. Pour cela, l'expression de la transformée de Laplace du courant $I(p)$ doit être connue et le produit $Z(p)I(p)$ doit être composé de fonctions de Laplace dont on connaît l'expression analytique de la transformée de Laplace inverse. Si l'une des deux conditions n'est pas réalisée, il est possible de réaliser le calcul de la réponse temporelle de la tension de manière numérique [AV04], méthode appliquée dans divers domaines de l'ingénierie et aussi en électrochimie [Mon08, MD08]. Nous verrons que cette méthode donne de bons résultats lorsque les sollicitations en courant sont simples (échelon, rampe) mais reste toutefois imparfaite pour des profils de courant plus complexes. Une autre méthode consiste à approximer l'impédance par des fonctions de transfert du premier ordre. La simulation dans le domaine temporel est ainsi rendu possible par les outils de simulation tels que Matlab-Simulink permettant ainsi d'inclure le modèle de la batterie dans un modèle d'architecture hybride [TJB04]. Selon l'expression de l'impédance approximée, différentes formulations de l'approximation sont possibles. Les approximations de l'impédance de diffusion de Nernst et de l'impédance de Warburg sont présentées.

5.1 Résolution par transformée de Laplace inverse numérique

5.1.1 Principe

La problématique de la transformée de Laplace numérique consiste à approximer la fonction $f(t)$ pour laquelle l'expression de sa transformée de Laplace $F(p)$ est connue. L'expression théorique de la transformée de Laplace inverse est la suivante.

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}[F(p)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} F(p)e^{pt} dp$$

avec p l'opérateur de Laplace défini comme une valeur complexe. Des centaines d'algorithmes ont été développés dans les dernières décennies [VV01]. Ces algorithmes peuvent être classés selon quatre approches de base [AV04] : le développement en série de Fourier, le développement

en fonction de Laguerre, les combinaisons de fonctions de Gaver et l'approximation du contour de Bromwich. Ces algorithmes sont disponibles dans différents langages de programmation dont Matlab [Kot04].

5.1.2 Description de l'algorithme de Gaver-Stehfest

Dans la famille des algorithmes de Gaver [MD08, MD09], l'algorithme de Gaver-Stehfest donne une formulation simple de l'approximation de la fonction $f(t)$:

$$f(t) \approx \frac{\ln(2)}{t} \sum_{m=1}^{2n_G} \varsigma_m F\left(\frac{m \ln(2)}{t}\right), t > 0 \quad (5.1)$$

avec n_G le nombre de Gaver et ς_m les facteurs de pondération, indépendants de la fonction $F(p)$ et du temps tel que :

$$\varsigma_m = (-1)^{m+n_G} \sum_{k=\lfloor (m+1)/2 \rfloor}^{\min(m, n_G)} \frac{k^{n_G+1}}{n_G!} \binom{n_G}{k} \binom{2k}{k} \binom{k}{m-k}, m = 1, 2, \dots, 2n_G$$

avec $\lfloor z \rfloor$ la partie entière de z . En pratique, ces facteurs sont calculés une fois puis consignés pour être utilisés dans d'autres calculs de $f(t)$ à des temps différents.

Ce type d'algorithme est normalement limité à l'étude de fonctions $f(t)$ monotones. Il est toutefois possible de simuler certains systèmes tel qu'un créneau de durée t_d en additionnant les profils temporels obtenus par deux échelons d'amplitude contraire [MD09] :

$$g(t) = f(t) - u(t - t_d)f(t - t_d)$$

Par ailleurs, l'utilisation de cet algorithme nécessite des précisions importantes sur les nombres. Dans le cas du logiciel Matlab, pour lequel il existe une programmation de cet algorithme [Sri06], il est nécessaire d'utiliser la toolbox multi-précision afin d'obtenir des résultats corrects [Bar07].

5.1.3 Description de l'algorithme de De Hoog

L'algorithme de De Hoog met en oeuvre une approximation trapézoïdale de l'intégrale de Bromwich par série de Fourier [DKS82] :

$$f(t) \approx \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\omega}^{c+i\omega} F(p)e^{pt} dp$$

avec c choisi tel que le contour d'intégration est à droite des singularités de $F(p)$ et ω la pulsation variant de $-\infty$ à $+\infty$. Cette intégrale est par la suite discrétisée par une méthode trapézoïdale :

$$f(t) \approx \hat{f}(t, c, T, M) = \frac{1}{T} \exp(ct) \left[\frac{F(c)}{2} + \sum_{k=1}^{2n_H} \operatorname{Re} \left\{ F\left(c + \frac{ik\pi}{T}\right) \exp\left(\frac{ik\pi}{T}\right) \right\} \right] \quad (5.2)$$

avec c , T et M les paramètres de l'approximation. La série ainsi obtenue est lente a convergée aussi des méthodes d'accélération de convergence sont utilisées [DKS82]. Dans le cadre de cette étude, la programmation de l'algorithme d'approximation est issue de [Hol98].

5.2 Approximation de l'impédance par superposition de fonctions de transfert du premier ordre

Une autre technique, classique dans le domaine de l'automatisme, consiste à approximer une fonction de transfert complexe par une superposition de fonction de transfert du premier ordre. Cette approche présente l'intérêt d'être facilement implémentable dans un programme de simulation représentant des systèmes complexes.

5.2.1 Remarques préliminaires

Les phénomènes de diffusion sont généralement modélisés par l'impédance de Nernst (Tab. C.1) car les relations mathématiques permettant de l'approximer sont connues [MK97, KFLF05]. Cependant, nous n'utilisons pas cette impédance dans notre étude car elle est apparue inadaptée dans certains cas ; notre choix s'est porté sur le CPE qui permet de prendre en compte l'ensemble des cas de figures. Par contre, il est apparu utile de présenter les approximations possibles de l'impédance de Nernst car celles-ci présentent de fortes similitudes avec l'approximation proposée pour le CPE (cf. §. 5.2.2).

L'impédance de Nernst (Tab. C.1) peut être approximée de deux manières différentes [KFLF05]. En notant R et τ les paramètres de l'impédances de Nernst, l'expression de l'impédance de Nernst est :

$$Z(p) = R \frac{\text{th}\sqrt{\tau p}}{\sqrt{\tau p}}$$

La première méthode s'appuie sur le théorème de Mittag-Leffler selon lequel toute fraction rationnelle complexe peut être décomposée en une somme d'éléments simples ; la structure de modèle ainsi obtenue est appelée structure de Foster. La seconde repose sur le résultat d'unicité de l'approximation de Padé et sur le développement en série de Laurent ; la structure de modèle ainsi obtenue est appelée structure de Cauver. Systématiquement dans les deux méthodes, la fonction $p \rightarrow \tanh(p)$ est approximée tandis que la fonction $p \rightarrow 1/\sqrt{p}$ disparaît après simplification. Au final, ces deux structures sont composées de n résistances et de n capacités (Fig. 5.1).

5.2.1.1 Structure de Foster

L'expression de la structure de Foster est :

$$Z(p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{1 + R_n C_n p}$$

avec $R_n = \frac{2R}{(n\pi - \pi/2)^2}$ et $C_n = \frac{\tau}{2R}$ d'où $\tau_n = \frac{\tau}{(n\pi - \pi/2)^2}$.

5.2.1.2 Structure de Cauver

L'expression de la structure de Cauver est :

$$Z(p) = \frac{1}{\frac{1}{C_1 p} + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{\frac{1}{C_2 p} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + \dots}}}}$$

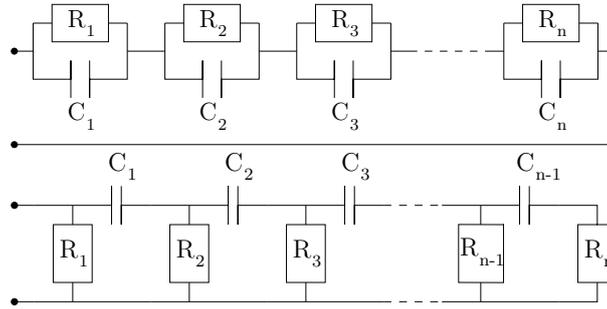


FIG. 5.1 – Structure de Foster (en haut) et de Cauer (en bas).

avec $R_n = \frac{R}{(4n-3)}$ et $C_n = \frac{\tau}{R(4n-1)}$ d'où $\tau_n = \frac{\tau}{(4n-1)(4n-3)}$.

5.2.2 Approximation de l'impédance de Warburg ou d'un CPE

Les méthodes mathématiques utilisées pour approximer l'impédance de Nernst ne s'appliquent pas directement à l'impédance de Warburg ni au CPE.

5.2.2.1 Principe de l'approximation

Le CPE est défini tel que

$$Z_C(j\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

avec Q et α les paramètres du CPE.

Dans le plan de Bode (Fig. 5.2), un CPE est représenté par une droite de pente $-\alpha$:

$$G = \log |Z_C(j\omega)| = -\log Q - \alpha \log(\omega)$$

La méthode présentée ci-dessous repose sur l'approximation géométrique de cette droite par le produit de n fonctions de transfert rationnelles du premier ordre de pulsations caractéristiques ω_k et ω'_k pour $k \in [1, n]$ que l'on multiplie une partie résistive γ [OCL05] telle que :

$$Z_C(p) \approx Z_{C,\text{app}}(p) = \gamma \times \frac{1 + j\omega/\omega'_1}{1 + j\omega/\omega_1} \times \frac{1 + j\omega/\omega'_2}{1 + j\omega/\omega_2} \times \dots \times \frac{1}{1 + j\omega/\omega_n} \quad (5.3)$$

Pour $\omega_k < \omega'_k$, la fonction de transfert rationnelle $(1 + j\omega/\omega'_k)/(1 + j\omega/\omega_k)$ se traduit dans le plan de Bode :

- par une droite horizontale pour les pulsations inférieures à la pulsation caractéristique ω_k ;
- par une droite de pente -1 pour les pulsations comprise entre les pulsations caractéristiques ω_k et ω'_k ;
- et par une droite horizontale pour les pulsations supérieures à la pulsation caractéristique ω'_k .

La superposition de plusieurs de ces fonctions rationnelles permet de décrire n'importe quelle fonction de transfert dont la pente, pour une pulsation donnée, est comprise entre 0 et -1. Dans

le cas de l'approximation d'une droite, les pulsations caractéristiques ω_k et ω'_k de chacune de ces fonctions de transferts sont dépendantes les unes des autres telles que :

$$\log \beta_1 = \log \omega_{k+1} - \log \omega_k$$

$$\log \beta_2 = \log \omega_{k+1} - \log \omega'_k$$

avec β_1 et β_2 deux constantes réelles. Une représentation de cette approximation est proposée pour 5 éléments (Fig. 5.2). Comme il est possible de voir sur cette représentation, l'approximation n'est valable que pour une gamme de pulsation comprise entre ω_{\min} et ω_{\max} ; d'où son appellation de dérivateur borné en fréquence [OCL05]. On définit la pente de l'approximation a de la manière suivante :

$$a = \frac{\log \beta_1 - \log \beta_2}{\log \beta_1} = 1 - \frac{\log \beta_2}{\log \beta_1}$$

L'approximation d'un CPE peut donc être définie par 5 paramètres. Ce jeu de paramètres peut être composé, par exemple, des pulsations caractéristiques minimales et maximales ω_1 et ω_n , du nombre de fractions rationnelles n , du gain γ et de la pente de l'approximation a .

5.2.2.2 Relation entre les paramètres du CPE et de l'approximation

La pente de l'approximation a est égale au facteur $-\alpha$ dans le domaine de validité. Par ailleurs, le paramètre γ est défini tel que :

$$\gamma \approx |Z_C(\omega_d)|$$

avec ω_d la pulsation pour laquelle la droite horizontale de gain γ intercepte la droite représentative du CPE (Fig. 5.2) :

$$\log \omega_d = \log \omega_1 - \frac{\log \beta_2}{2}$$

5.2.2.3 Reformulation de l'approximation

D'un point de vue pratique, il est nécessaire de reformuler l'expression (5.3) pour l'implémenter dans un logiciel de simulation. Deux possibilités se présentent alors : la décomposition en éléments simples qui conduit à un circuit de Foster ou l'utilisation du formalisme d'état couramment utilisé en automatisme.

Décomposition en éléments simples : La décomposition en éléments simples consiste à identifier les paramètres A_k avec $k \in [1, n]$ tel que :

$$Z_{C,\text{app}}(p) = \gamma \times \prod_{k=1}^n \frac{1 + p/\omega'_k}{1 + p/\omega_k} = \sum_{k=1}^n \frac{A_k}{1 + p/\omega_k}$$

La relation entre les paramètres A_k et les paramètres ω_k , ω'_k et γ est déterminée par calcul formel ; la Symbolic Toolbox de Matlab devient nécessaire lorsque le nombre n de fonctions de transfert rationnelles du premier ordre devient trop importante. On retrouve bien un circuit de Foster composé d'une série de fonctions rationnelles du premier ordre assimilable à une série de circuits R/C.

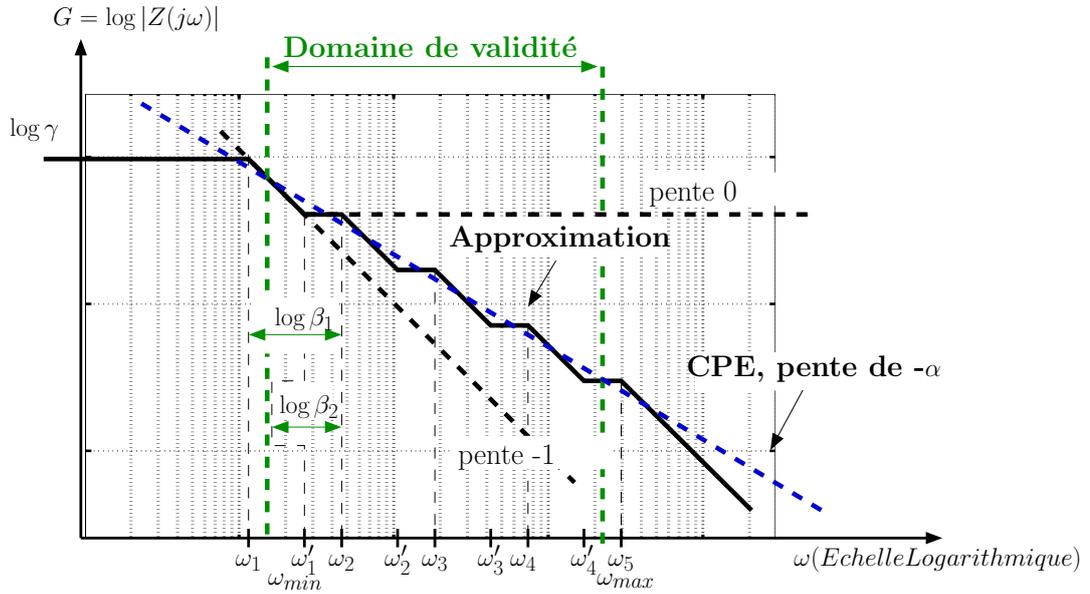
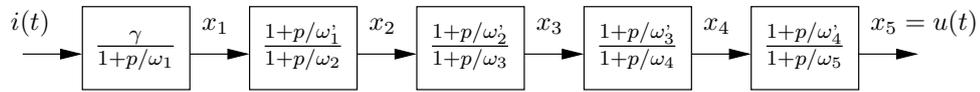


FIG. 5.2 – Diagramme de Bode d'un CPE et de son approximation par 5 fonctions de transfert rationnelles du premier ordre.

Représentation d'états : La mise en équation d'état est exprimée à partir de la fonction de transfert représentée en cascade :



Si l'on transpose cette fonction de transfert dans le domaine temporel, il est possible d'exprimer, à la sortie de chaque bloc, l'équation différentielle des paramètres x_1, x_2, x_3, x_4 et x_5 qui compose le vecteur d'état X soit, pour $\dot{x} = \dot{x}(t) = dx/dt$:

$$x_1 + \frac{\dot{x}_1}{\omega_1} = \gamma i \implies \dot{x}_1 = \gamma \omega_1 i - \omega_1 x_1$$

et pour $k \in [2, n]$:

$$x_k + \frac{\dot{x}_k}{\omega'_k} = x_{k+1} + \frac{\dot{x}_{k+1}}{\omega_{k+1}} \implies \dot{x}_{k+1} - \dot{x}_k \frac{\omega_{k+1}}{\omega'_k} = \omega_{k+1} (x_k - x_{k+1})$$

Or, $\frac{\omega_{k+1}}{\omega'_k} = \beta_2$ et $\omega_{k+1} = \beta_1^{k-1} \omega_1$.

L'équation d'état s'écrit alors pour $n = 5$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\beta_2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\beta_2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta_2 & 1 \end{array} \right) \dot{X} = \left(\begin{array}{ccccc} -\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \omega_1 \beta_1 & -\omega_1 \beta_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1 \beta_1^2 & -\omega_1 \beta_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_1 \beta_1^3 & -\omega_1 \beta_1^3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_1 \beta_1^4 & -\omega_1 \beta_1^4 \end{array} \right) X + \left(\begin{array}{c} \gamma \omega_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) i \\ u(t) = x_5(t) \end{array} \right.$$

avec X le vecteur d'état tel que $X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix}$.

La programmation dans Matlab-Simulink nécessite de mettre cette équation d'état sous la forme classique :

$$\begin{cases} \dot{X} = AX + BU \\ Y = CX \end{cases}$$

avec

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\beta_2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\beta_2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta_2 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} -\omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \omega_1\beta_1 & -\omega_1\beta_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1\beta_1^2 & -\omega_1\beta_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_1\beta_1^3 & -\omega_1\beta_1^3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_1\beta_1^4 & -\omega_1\beta_1^4 \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\beta_2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\beta_2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta_2 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \gamma\omega_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et

$$C = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

À la différence de la méthode de décomposition en éléments simples, l'inverse de la matrice de gauche peut aussi être calculée numériquement. De plus, la formulation d'état ne fait pas apparaître de structure de circuit électrique de type Caueur ou Foster de manière évidente.

5.3 Comparaison théorique des méthodes de résolution

Dans cette partie, la précision des différentes méthodes de résolution est étudiée sur deux structures de circuit, R+R//C et R+R//C+CPE, soumis à un échelon ou un créneau de courant. La première étude permet d'évaluer les performances des deux algorithmes de transformée de Laplace inverse numérique et d'évaluer la précision des résultats fournis par le logiciel de simulation Matlab-Simulink pour un cas simple. La deuxième étude est plus dédiée à l'évaluation de l'approximation du CPE programmée dans le logiciel de Matlab-Simulink.

5.3.1 Étude d'un circuit R+R//C

Afin d'évaluer les performances des deux algorithmes de transformée de Laplace inverse numérique (cf. §. 5.1), les réponses temporelles calculées sont comparées aux profils de tensions obtenus de manière analytique. On étudie ici la réponse temporelle du circuit soumis à un

échelon et un créneau de courant. Les résultats de la simulation de ces cas d'étude avec le logiciel de simulation Matlab-Simulink sont aussi évalués.

La réponse analytique de ce type de circuit est, pour un échelon de courant I commençant à t_d :

$$u(t) = R_1 I + R_2 I (1 - \exp(-\frac{t - t_d}{R_2 C_2}))$$

Pour un créneau de courant I commençant à t_d et se terminant à t_f , l'expression analytique de la tension est :

$$u(t) = R_1 I + R_2 I (1 - \exp(-\frac{t_f - t_d}{R_2 C_2})) \exp(-\frac{t - t_f}{R_2 C_2})$$

La précision des différentes méthodes est évaluée par la fonction d'erreur définie comme :

$$\epsilon(t) = |u(t) - f(t)|$$

avec $u(t)$ la fonction analytique et $f(t)$ la fonction approximée. Les représentations de cette fonction erreur sont réalisées de manière logarithmique pour faciliter les comparaisons (Fig. 5.3 et 5.4).

Les deux méthodes d'approximation proposées dans cette étude sont des séries finies dépendant des paramètres n_G et n_H (éqs. 5.1 et 5.2). Plus ces paramètres sont importants, meilleure est la précision ; le temps de calcul est par contre augmenté (Fig. 5.3.a et .b). La précision est évaluée par la valeur moyenne de la fonction d'erreur qu'il faut comparer avec la tension moyenne qui est de l'ordre de $3.2 \cdot 10^{-3}$ V pour un échelon de courant unitaire ; il n'est pas possible d'utiliser une erreur relative car le signal prend des nulles et proches de 0.

Pour l'algorithme de Gaver-Stehfest, la moyenne des erreurs diminue lorsque le nombre n_G augmente jusqu'à une valeur limite de l'ordre de $3.5 \cdot 10^{-9}$ V dans le cas où le calcul est effectué avec une double précision. Lorsque le calcul est effectué avec une précision multiple, aucune précision limite n'est atteinte. Cependant, le temps de calcul de quelques secondes est multiplié par 30.

Pour l'algorithme de De Hoog, la moyenne des erreurs tend vers une valeur limite correspondant à une excellente précision ($\simeq 10^{-15}$ V). Cette valeur limite n'est pas atteinte pour la même valeur de n_H suivant le type de sollicitation. Il est donc nécessaire d'utiliser une valeur de n_H supérieure à 80 pour garantir la précision limite. Le temps de calcul est très faible pour cette méthode ($\simeq 0.02$ s).

La simulation réalisée dans Matlab-Simulink du circuit R+R//C donne une précision moyenne de l'ordre de $\simeq 10^{-10}$ V. La précision du résultat obtenue par Simulink est meilleure que celle de la méthode de Stehfest en double précision mais nettement inférieure à la méthode de Stehfest en précision multiple ainsi qu'à la méthode de De Hoog.

Le même type de simulation est réalisé avec un créneau de courant (Fig. 5.4). Les précisions de chaque méthode sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la simulation d'un échelon de courant exceptée la méthode de De Hoog qui présentent de fortes divergences lors des fronts de courant. La précision de la simulation par Simulink comprise entre $3.1 \cdot 10^{-7}$ et 10^{-9} V est dans ce cas-ci meilleure que celle obtenue par la méthode de De Hoog et du même ordre que celles obtenues par la méthode de Stehfest en double précision. La méthode de Stehfest en multiple précision reste pour cette étude la méthode la plus précise et la plus stable.

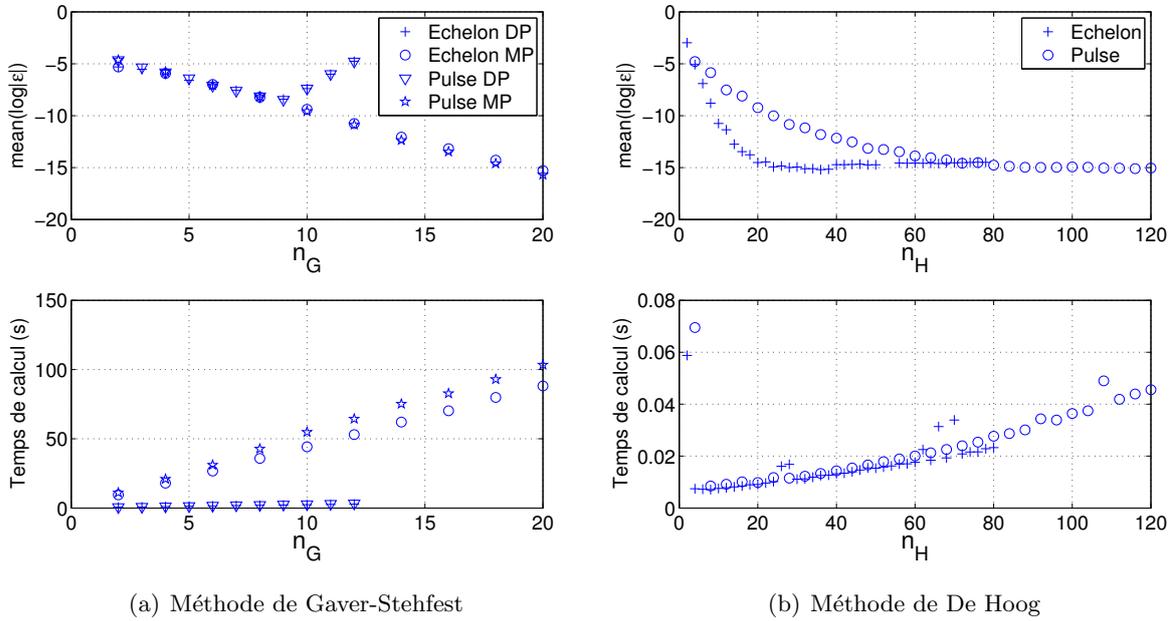


FIG. 5.3 – Influence des paramètres n_G et n_H sur la précision et le temps de calcul de l'approximation de Gaver-Stehfest (a) et, respectivement, de l'approximation de De Hoog (b). Estimation réalisée à partir de la simulation d'un échelon de 30 s et d'un créneau de courant de 15 s avec $R_1 = 2.10^{-3} \Omega$, $R_2 = 2.10^{-3} \Omega$ et $C = 1000 \text{ F}$, $I = 1 \text{ A}$, pour l'échelon $t_d = 0 \text{ s}$, pour le créneau $t_d = 5 \text{ s}$ et $t_f = 20 \text{ s}$. Calcul réalisé en double précision (DP) et en multiple précision (MP).

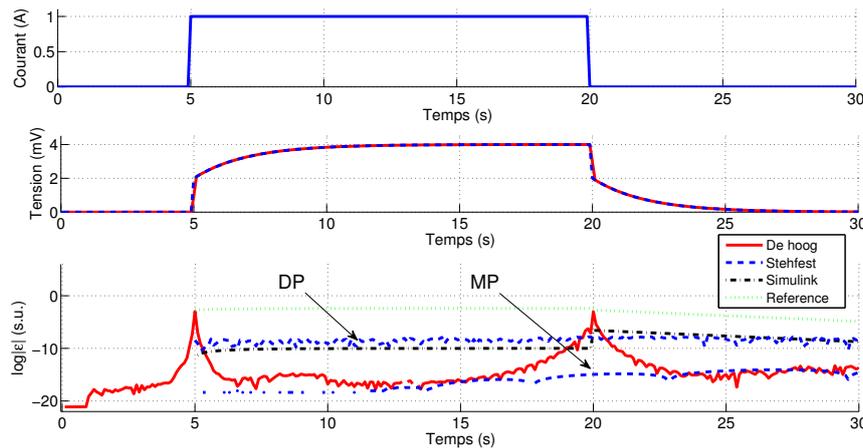


FIG. 5.4 – Représentation d'un créneau de courant, des réponses en tension du circuit R+R//C obtenues par leurs différentes méthodes et leurs précisions : De Hoog, Stehfest en double précision (DP) et multiple précision (MP), Simulink. Le logarithme de la tension du circuit est ajoutée dans le graphe des précisions pour référence.

5.3.2 Étude d'un circuit R+R//C+CPE

L'objectif de cette partie est de quantifier la précision de l'approximation du CPE proposée §. 5.2.2. Pour cela, la réponse de l'approximation est comparée à la réponse théorique du circuit R+R//C+CPE soumis à un créneau et à un échelon de courant ainsi qu'à celles obtenues par les méthodes de De Hoog et de Stehfest. L'impédance de ce circuit s'écrit :

$$Z(p) = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 C_2 p} + \frac{1}{Q p^\alpha}$$

L'expression analytique de la réponse temporelle est pour un échelon [LP06] :

$$u(t) = R_1 I + R_2 I (1 - \exp(-\frac{t - t_d}{R_2 C_2})) + \frac{I (t - t_d)^\alpha}{Q \Gamma(\alpha + 1)} e(t - t_d)$$

avec $\Gamma(x)$ désignant la fonction gamma¹ et $e(t - t_d)$ la fonction échelon unité égale à 0 pour $t < t_d$ et 1 pour $t \geq t_d$.

Pour un créneau de courant de durée $t_f - t_d$, l'expression analytique est :

$$u(t) = R_1 I + R_2 I (1 - \exp(-\frac{t_f - t_d}{R_2 C_2})) \exp(-\frac{t - t_f}{R_2 C_2}) + \frac{I (t - t_d)^\alpha}{Q \Gamma(\alpha + 1)} e(t - t_d) - \frac{I (t - t_f)^\alpha}{Q \Gamma(\alpha + 1)} e(t - t_f)$$

Lors de la présentation de l'approximation du CPE, les relations entre les paramètres Q et α du CPE et les paramètres γ , a , ω_1 , ω_f et n de l'approximation ont été mis en évidence. Dans le cas où l'on fixe le nombre n de fonctions de transfert du premier ordre utilisées dans l'approximation, il reste deux degrés de liberté sur les paramètres de l'approximation. Un moyen de supprimer ces degrés de liberté est de fixer le couple de pulsations caractéristiques ω_1 et ω_n selon le domaine de validité défini par ω_{\min} et ω_{\max} . Cependant, il n'existe pas de relation directe entre les pulsations caractéristiques ω_1 et ω_f et les pulsations limites du domaine de validité ω_{\min} et ω_{\max} . Une optimisation est donc nécessaire pour déterminer quelle couple de pulsations caractéristiques ω_1 et ω_f permet d'augmenter la précision de l'approximation pour un domaine de validité donné. L'optimisation consiste à comparer la réponse temporelle du circuit d'impédance $Z(p)$ soumis à un échelon de courant obtenus théoriquement et à celle obtenue par l'approximation. On fixe le pas de calcul utilisé pour estimer l'erreur à 100 ms ; période d'acquisition minimum sur les bancs de puissance. La durée de l'échelon est fixée à deux valeurs différentes : 30 s et 300 s. Pour chaque valeur du nombre n de fonctions de transfert du premier ordre utilisées dans l'approximation correspond un couple de pulsations caractéristiques qui optimise l'approximation (Fig. 5.5).

Dans le cas où $n = 5$, la précision est en moyenne de $3.1 \cdot 10^{-5}$ V pour un échelon de 30 s et de $1.6 \cdot 10^{-4}$ V pour un échelon de 300 s. Ces valeurs sont à comparer à la tension moyenne du signal qui est de $7.9 \cdot 10^{-3}$ V pour l'échelon de 30 s de $2 \cdot 10^{-2}$ V pour l'échelon de 300 s. L'approximation avec $n = 5$ induit donc une erreur moyenne de 0.4 % pour l'échelon de 30 s de 0.8 % pour l'échelon de 300 s. Il apparaît que la précision augmente avec le nombre n jusqu'à une valeur limite de l'ordre de $3.1 \cdot 10^{-7}$ V. Cette valeur limite n'est pas atteinte pour le même nombre n selon la durée de l'échelon. Il vaut 13 pour un échelon de 30 s qui donne une erreur moyenne de 0.004 % et 20 pour un échelon de 300 s qui donne une erreur moyenne de 0.0016 %.

¹Pour $x \in \mathbb{C}$ tel que $\text{Re}(x) > 0$, la fonction gamma est définie telle que : $\Gamma : x \rightarrow \int_0^{+\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt$

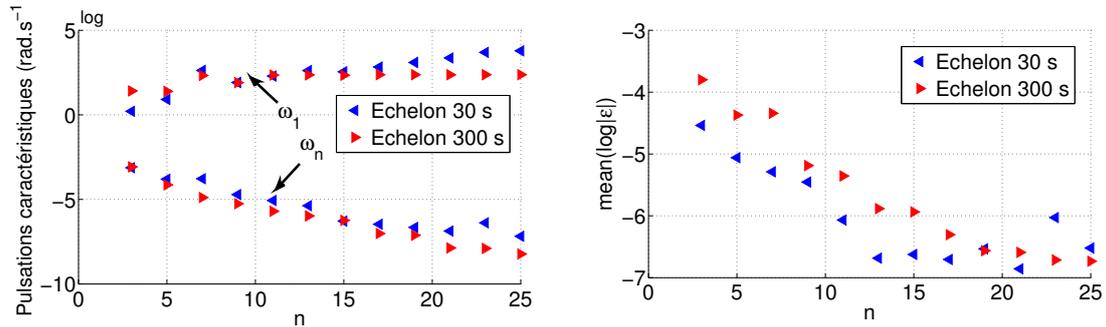


FIG. 5.5 – Représentation des couples de pulsations ω_1 et ω_f optimisés et de la précision de l'approximation de la réponse temporelle du circuit R+R//C+CPE soumis à un échelon de courant de 30 s et 300 s en fonction du nombre de fonction de transfert du premier ordre nb.

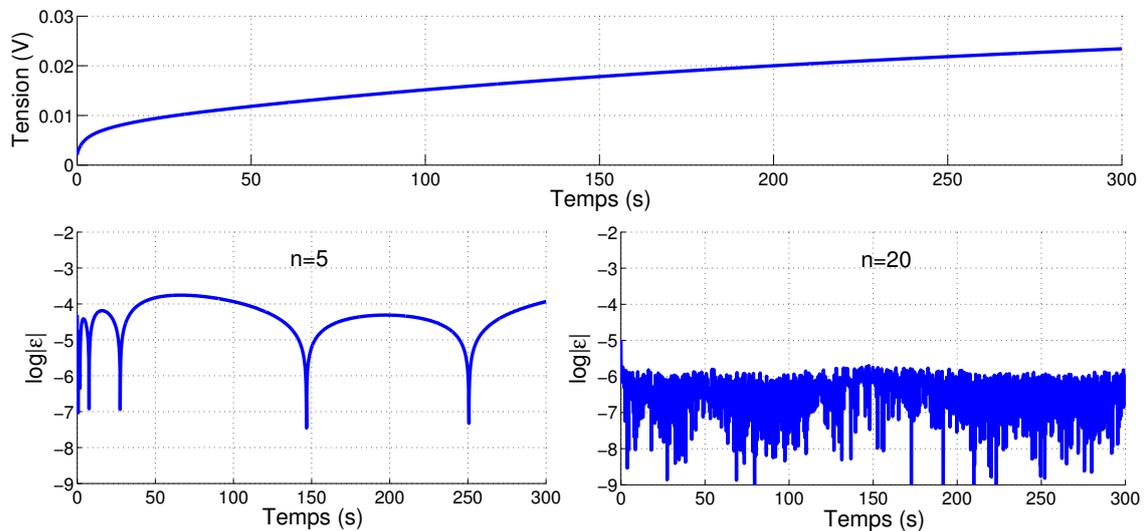


FIG. 5.6 – Approximation de la réponse temporelle du circuit R+R//C+CPE soumis à un échelon de courant de 300 s pour $n = 5$ et $n = 20$.

La représentation de la précision de l'approximation pour un échelon de 300 s est proposée pour $n = 5$ et $n = 20$ (Fig. 5.6). À la différence de la représentation temporelle de la précision obtenue pour $n = 5$ qui fait apparaître l'influence des différentes fonctions de transfert, celle obtenue pour $n = 20$ est relativement constante bien que très bruitée et présente un gain de précision d'un facteur 100. Comme pour l'approximation de Stehfest en double précision, il semblerait qu'une limitation par la précision des calculs soit mis en cause pour $n = 20$.

5.3.3 Synthèse de la comparaison

Le tableau de synthèse (Tab. 5.1) regroupe les précisions moyennes ainsi que les temps de calcul des différentes méthodes utilisées pour estimer la tension aux bornes d'une impédance de structure R+R//C+CPE sollicitée par un échelon de courant de 15 s.

| Réglage | Gaver-Stehfest | | De Hoog $n_H = 80$ | Fonctions de transferts du 1 ^{er} ordre | |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---|---------------------|
| | DP $n_G = 9$ | MP $n_G = 20$ | | $n = 5$ | $n = 20$ |
| Précision moyenne (V) | $1.2 \cdot 10^{-9}$ | $1.6 \cdot 10^{-16}$ | $3.1 \cdot 10^{-15}$ | $3.1 \cdot 10^{-5}$ | $3.5 \cdot 10^{-7}$ |
| Précision moyenne (%) | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-12}$ | 10^{-10} | 0.73 | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| Temps de calcul (s) | 2.1 | 109 | 0.34 | 1.97 | 2.78 |

TAB. 5.1 – Synthèse des méthodes : Précision moyenne, temps de calcul évalués pour la simulation d'une impédance R+R//C+CPE soumis à un créneau de courant de 15 s.

Chacune des méthodes est utilisée avec les réglages donnant la meilleure précision : $n_G = 9$ et $n_G = 20$ pour la méthode de Gaver-Stehfest en double et multiple précision, $n_H = 80$ pour la méthode de De Hoog, $n = 20$ pour l'approximation par fonction de transfert du premier ordre. Cette dernière méthode est aussi utilisée avec $n = 5$, valeur utilisée pour l'ensemble des calculs dans la suite du mémoire. Si ce tableau fait apparaître que la méthode de De Hoog fournit le meilleur rapport entre temps de calcul et précision. La représentation temporelle de la précision met en évidence de forte divergence entre la transformée inverse théorique et celle calculée numériquement lorsque le signal d'entrée présente des discontinuités (Fig. 5.7). En dehors de ces phases de transition, la précision obtenue est excellente. De plus, si le profil d'entrée est un échelon de courant et non un créneau, la précision n'est pas perturbée au début de l'échelon. En ce qui concerne la méthode de Gaver-Stehfest, les précisions obtenues sont aussi satisfaisantes que la méthode de De Hoog lorsque le calcul est réalisé en multiple précision et restent suffisantes lorsque le calcul est réalisé en double précision. Le principal inconvénient de cette méthode lorsque le calcul est réalisé en multiple précision reste le temps de calcul beaucoup plus élevée que ceux obtenus pour les autres méthodes. Pour l'approximation par fonctions de transfert du premier ordre, le calcul réalisé avec $n = 20$ donne une meilleure précision que la méthode de Stehfest en double précision et pour un temps de calcul nettement plus intéressant. Le calcul réalisé avec $n = 5$ donne une précision correcte mais néanmoins moins bonnes que celles obtenues par les autres méthodes.

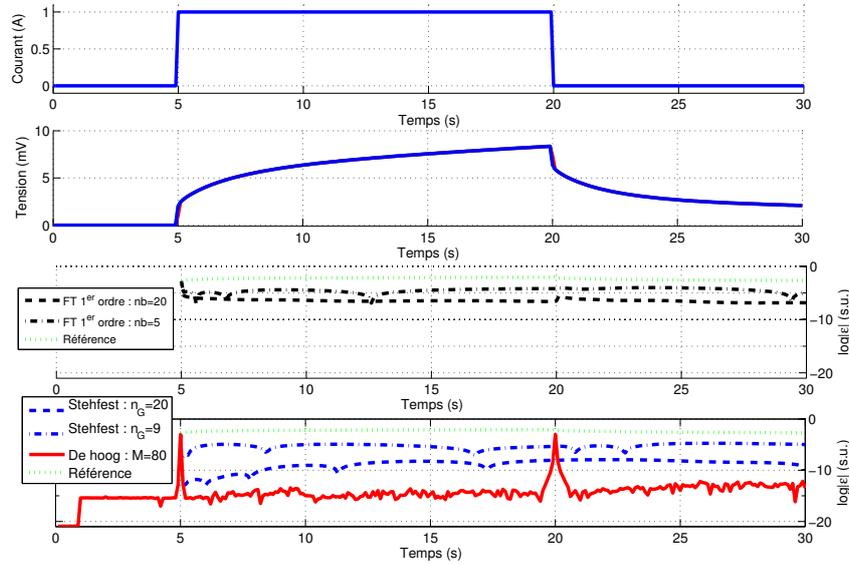


FIG. 5.7 – Approximation de la réponse temporelle du circuit $R+R//C+CPE$ soumis à un créneau de courant de 15 s par les différentes méthodes : De Hoog avec $n_H = 80$, Stehfest en double précision (DP) avec $n_G = 9$ et multiple précision (MP) avec $n_G = 20$, fonctions de transfert (FT) du premier ordre avec $n = 5$ et $n = 20$. Le logarithme de la tension du circuit est ajoutée dans le graphe des précisions pour référence.

Cette partie a permis de mettre en évidence que l'approximation par fonctions de transfert du premier ordre pouvait fournir des résultats très satisfaisants comparés aux méthodes de transformée de Laplace inverse numérique. La comparaison réalisée sur des échelons et des créneaux de courant ont permis aussi de mettre en évidence les limites de la méthode de De Hoog. En effet, la méthode de De Hoog est le meilleur outil de simulation du point de vue du rapport de la précision sur le temps de calcul. Cependant, cette méthode n'est performante que pour des sollicitations du type échelon et n'est pas adaptée aux profils d'entrée présentant des discontinuités. Cette méthode a donc du être écartée pour la suite de cette étude. La méthode de Stehfest est la méthode qui offre la meilleure précision pour les créneaux de courant. Son utilisation avec des profils de courant plus complexes nécessitent cependant des études plus approfondies [MD08, MD09]. Dans la suite du mémoire, nous avons retenu l'approximation par fonctions de transfert du premier ordre plutôt que la méthode de Stehfest pour faciliter l'intégration du modèle dans le logiciel de simulation d'architecture hybride VEHLIB. En ce qui concerne le nombre de fonctions de transfert utilisées dans l'approximation par fonctions de transfert du premier ordre, il a été montré que le nombre 20 donnait les résultats optimaux pour des temps de calcul néanmoins plus importants. Les calculs effectués dans la suite de cette étude ont été réalisés avec le nombre 5. Compte tenu de la précision des mesures, ce réglage est satisfaisant. On recommande cependant d'augmenter le nombre de fonctions de transfert dans le cadre d'études plus précises sur la simulation des phénomènes de diffusion.

Chapitre 6

Méthodes d'identification

Plusieurs étapes sont nécessaire pour identifier les paramètres d'un modèle de batterie. Celle-ci sont détaillées ci-dessous.

6.1 Mesures de la capacité de stockage

La capacité nominale de la batterie est mesurée sur trois cycles charges-décharges à différentes températures. L'évolution de la capacité de stockage en fonction des différentes classes de paramètres (cf. §. 2.1.2.1) n'a pas été évaluée dans ce travail. Le protocole de charge a du cependant être adapté lorsque le fabricant le préconisait notamment pour les batteries NiMH pour lesquelles la tension limite de charge est diminuée avec la température. En général, trois cyclages charge-décharge sont réalisés pour obtenir une indication fiable de la capacité nominale.

6.2 Identification du rendement faradique

D'après la relation (2.4) (cf. §. 2.1.2.2), le rendement faradique instantané est égal au rapport du courant principal I_p sur le courant fourni I . Or, il n'est pas possible de mesurer directement le courant principal I_p . Cependant, l'intégrale de ce courant s'ajoute à la quantité de charge stockée dans la batterie C_s . Par ailleurs, l'intégrale du courant I correspond à la quantité de charge fournie C_c . Il est donc possible de déterminer le rendement faradique η_f à partir de la capacité stockée C_s et la quantité de charge fourni C_c [ANFO05] :

$$\eta_f = \frac{I_p}{I} = \frac{dC_s/dt}{dC_c/dt} = \frac{dC_s}{dC_c} \quad (6.1)$$

D'un point de vue pratique, une recharge partielle, correspondant à une quantité de charge C_c , est réalisée sur une batterie complètement déchargée à courant constant I . La batterie est par la suite ramenée à l'état initial par une décharge à courant nominal ; la capacité déchargée correspond alors à la capacité stockée C_s . Le rendement faradique η_f est alors identifié comme la pente de la capacité stockée C_s en fonction de la capacité fournie en charge C_c , i.e. $\eta_f = f(C_c, I)$.

Dans ces conditions expérimentales, à partir des relations (6.1) et (2.5), il est possible de déduire une relation entre le rendement global $\bar{\eta}_f$ et le rendement instantané η_f :

$$\bar{\eta}_f(C_c) = \frac{C_s}{C_c} = \frac{1}{C_c} \int_0^{C_c} \eta_f \cdot dC_c \quad (6.2)$$

De plus, d'après les relations (2.5) et (2.6), il est possible de déterminer une relation directe entre la capacité fournie en charge C_c et l'état de charge de la batterie SOC :

$$SOC = \bar{\eta}_f \frac{C_c}{C_n} \quad (6.3)$$

On en déduit alors la fonction reliant le rendement faradique η_f en fonction de l'état de charge de la batterie SOC . Ces tests peuvent être réalisés à différentes températures et différents courants. On obtient alors une cartographie du rendement faradique en fonction de l'état de charge, du courant de charge et de la température, c.-à-d. $\eta_f = f(SOC, I, T)$. Dans cette étude, le rendement faradique a été évalué pour une batterie NiMH à trois températures différentes (0, 20 et 40°C) et avec un courant nominal de 1 C. Par contre, le rendement faradique des batteries Li-ion, théoriquement proche de 1, n'a pas été évalué.

6.3 Mesures de la tension à vide

La tension à vide d'une batterie est mesurée à différents états de charge. Pour cela, la batterie, initialement chargée, est déchargée par une succession de décharge interrompue par de longs repos, 1 heure pour les batteries Li-ion et 4 heures pour les batteries NiMH. La tension à vide est mesurée à la fin de ces repos. Le même protocole est réalisé avec une batterie initialement déchargée en réalisant une succession de charge. On obtient alors deux courbes de tensions à vide, en décharge OCV_d et en charge OCV_c , définies en fonction de l'état de charge. Chacune de ces courbes est modélisée par un polynôme.

Pour les batteries Li-ion pour lesquelles le phénomène d'hystérésis est négligé, la tension à vide utilisée est la moyenne de ces deux courbes. La tension à vide est donc définie en fonction de l'état de charge et de la température de la batterie, c.-à-d. $OCV = f(SOC, T)$.

Pour les batteries NiMH pour lesquelles la largeur de l'hystérésis principal est non négligeable (Fig. 4.8), il est possible d'évaluer le comportement de la tension à vide à l'intérieur de cette hystérèse. Pour cela, la batterie, initialement chargée, est déchargée de 40 %. On réalise alors une succession de charge de faible quantité de charge avec de longs repos puis de manière identique une succession de décharge. Il est alors possible d'évaluer la tension à vide en fonction de l'état de charge, la température et la quantité de charge Q_h (cf. §. 4.2.4), c.-à-d. $OCV = f(SOC, T, Q_h)$.

La durée des repos est un paramètre très important sur la précision des résultats et dépend fortement du type de batterie testée mais aussi de son état de charge. Pour les batteries Li-ion, une à deux heures suffisent pour atteindre une tension stable tandis que pour les batteries NiMH, des durées de plus de quatre heures peuvent être nécessaires.

6.4 Identification de l'impédance

Il existe différentes manières d'identifier les paramètres d'un modèle d'impédance d'une batterie. En général, elles s'appuient sur des données expérimentales obtenues par chrono-

tentiométrie¹ ou par spectroscopie d'impédance² [BM05, DGM96]. Deux approches d'études sont alors possibles : l'analyse temporelle et l'analyse fréquentielle. L'analyse temporelle consiste à optimiser les paramètres du modèle en comparant les profils de tension temporels mesurés sur la batterie à ceux simulés par le modèle pour un profil de sollicitation en courant donné (Fig. 6.1.a). L'analyse fréquentielle repose sur la comparaison de l'impédance complexe de la batterie et de celle du modèle pour différentes pulsations ω (Fig. 6.1.b). Nous détaillons ici ces deux approches pour lesquelles on associe une méthode de mesure et un critère de minimisation. Après avoir mis en évidence les limites de ces deux méthodes, nous présentons une méthode d'identification originale qui combine les deux approches.

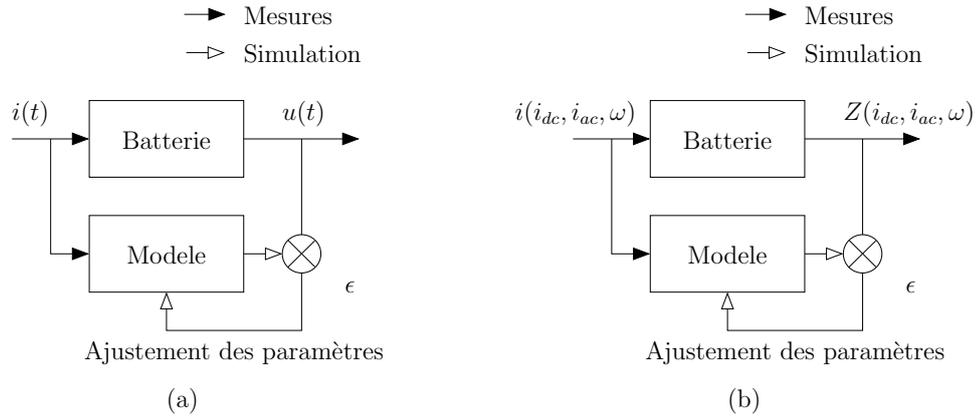


FIG. 6.1 – Procédure d'identification d'un modèle de batterie (a) en analyse temporelle, (b) en analyse fréquentielle.

6.4.1 Analyse temporelle

L'analyse temporelle est couramment utilisée dans les applications de puissance car les profils de courant utilisés sont représentatifs de l'usage [ID03, Joh02]. Les modèles d'impédance utilisés sont composés de résistances et de capacités. Leur structure, en général assez simple, permet de modéliser les phénomènes dynamiques uniquement dans des conditions restreintes [Joh02].

6.4.1.1 Protocole expérimental

L'analyse temporelle repose sur des mesures de chronopotentiométrie. Les profils de courant utilisés sont simples et sont composés d'un ou plusieurs créneaux de courant réalisés en charge et en décharge. Le dimensionnement de ces créneaux est déduit des couples intensité-durée auxquelles la batterie est soumise dans l'application visée. L'analyse de l'usage (cf. Partie III) permet de définir une base de donnée d'où sont extraits un ou plusieurs créneaux de courant représentatifs ; ceux-ci peuvent être volontairement sur-dimensionnés pour

¹La chronopotentiométrie consiste à appliquer à la batterie un courant et à mesurer la tension.

²La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer un signal modulé de pulsation ω avec ou sans composante continu et à mesurer le module et le déphasage du signal de sortie. De ces deux grandeurs, on peut déduire du signal d'entrée et de sortie de l'impédance la valeur de la fonction de transfert représentative du système pour la pulsation ω .

s'assurer que l'élément est bien adapté à l'application. Pour l'application *Power-Assist* du PNGV [ID03], un test spécifique appelé *Hybrid Pulse Power Characterization* (HPPC) est utilisé. Il consiste à appliquer, tous les 10 % d'état de charge, un échelon de courant, en charge et en décharge, de 10 s d'intensité égale à 25 % ou 75 % du courant maximale autorisé par le fabricant. Une autre approche consiste à utiliser un profil de courant similaire à ceux appliqués à la batterie dans l'application visée dans l'objectif d'évaluer l'impédance de la batterie en temps réel [SCLC02].

Dans cette étude, nous évaluons les phénomènes de non-linéarité de l'impédance en fonction du courant. Il est donc nécessaire de simplifier les profils de courant et de dissocier les différentes intensités de courant appliquées. De plus, le modèle doit être valide sur une large fenêtre de temps de l'ordre de quelques dizaines de minutes. C'est pourquoi, deux familles de créneaux sont appliqués. La première est constituée d'une succession de créneaux de courant de 2 s appliqués en charge et en décharge. Les intensités de courant de ces créneaux sont choisies croissantes jusqu'au courant maximale autorisé par le constructeur. Selon l'état de charge auquel la succession de créneau est appliquée, il a parfois fallu limiter ces intensités pour ne pas dépasser les tensions limites autorisées. La deuxième famille comprend deux créneaux de courant, l'un en charge et l'autre en décharge, dont la particularité est leur longue durée, fixée à 5 min. Le courant appliqué est volontairement faible de l'ordre de 1 C. La première famille de créneaux est utilisée pour identifier la non-linéarité de la résistance R_2 tandis que la deuxième famille d'échelon permet d'identifier l'impédance de diffusion représenté par CPE_3 .

6.4.1.2 Critère d'optimisation et algorithme de minimisation

Le critère d'optimisation s'applique sur les profils temporels de la chute de tension due à l'impédance. En effet, la variation d'état de charge induit par ces créneaux de courant influent sur la tension à vide *OCV*. C'est pourquoi, la tension mesurée est corrigée de la variation de la tension à vide *OCV* afin de ne prendre en compte que la chute de tension due à l'impédance :

$$\Delta U_{\text{mes}}(t) = U_{\text{mes}}(t) - OCV(t) \quad (6.4)$$

La chute de tension simulée définie symboliquement par $\Delta U_{\text{sim}}(t) = \mathcal{L}^{-1}(Z(p)I(p))$ est comparée à $\Delta U_{\text{mes}}(t)$ pour optimiser les paramètres de l'impédance Z (Fig. 6.2). Par contre, bien que les variations d'état de charge soit non négligeables, on supposera que les paramètres optimisés sont définis pour l'état de charge moyen mesurés lors des créneaux.

Le critère d'optimisation utilisé est le critère des moindres carrés :

$$\epsilon(X) = \sum_{j=1}^N (\Delta U_{\text{mes}}(t_j) - \Delta U_{\text{sim}}(t_j, X))^2 \quad (6.5)$$

avec X le vecteur regroupant les différents paramètres de l'impédance Z , c.-à-d. R_1 , R_2 , C_2 , Q_3 et α_3 . Les instants t_j choisis pour l'optimisation peuvent être les points de mesures. Cependant, pour que l'optimisation ne soit pas influencée uniquement par les temps de réponse longs, les instants de mesures sont espacés de manière logarithmique à partir de chaque changement de front (Fig. 6.2).

L'algorithme de minimisation utilisé est, dans le cas où l'on souhaite calculer l'incertitudes des paramètres, l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui fait partie de la famille des

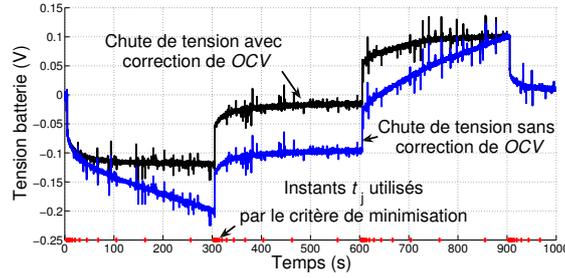


FIG. 6.2 – Chute de tension mesurée sur une batterie lithium avec et sans correction de la tension à vide *OCV*.

algorithmes de Gauss-Newton³. Dans le cas contraire, on utilise un algorithme de simplex⁴.

6.4.1.3 Incertitudes sur les paramètres identifiés

Les incertitudes des paramètres identifiés dépendent de la qualité des mesures caractérisée par les niveaux de bruit et d'offset. En supposant que le modèle choisi est bien adapté, l'estimation de ces incertitudes fait appel à des outils statistiques développés pour la régression linéaire [Sap90] adaptés à la régression non linéaire [SW89, PTVF07]. Bien que les simulations de Monte Carlo permettent de mieux décrire les régions de confiance des paramètres identifiées, nous utilisons ici la méthode de calcul par matrice de covariance qui permet de donner une première indication sur l'incertitude de chaque paramètre pour le jeu de paramètres optimal fourni par l'algorithme de minimisation [SW89]. Les résultats d'incertitude sont fournis avec un intervalle de confiance de 95 %.

6.4.1.4 Limites de l'approche temporelle

Dans notre cas d'étude pour lequel on cherche à identifier les paramètres d'un circuit $R+R//C+CPE$, les incertitudes d'identification peuvent avoir différentes origines. Le facteur le plus évident est caractérisé par le rapport entre la qualité de la mesure et la chute de tension mesurée. De manière plus précise, le rapport entre la fréquence d'acquisition minimum et la constante de temps du circuit RC influence fortement l'identification du circuit $R+R//C$. Enfin, le rapport entre la durée de l'échelon et la constante de temps du circuit RC doit être suffisamment grand pour permettre d'estimer correctement le CPE. Sur les bancs de puissance utilisés dans cette étude, la qualité des mesures de tension est de l'ordre de ± 10 mV et la fréquence maximum d'acquisition est de 10 Hz. À titre d'exemple, on évalue l'influence du bruit de mesure de la tension sur l'identification des paramètres du circuit $R+R//C+CPE$ dont la constante de temps du circuit $R//C$ vaut 2 s. Pour cela, on simule la réponse du modèle d'impédance à un échelon de courant à 5 A de 300 s (Fig. 6.3.a). Des points de mesures synthétiques sont générés en ajoutant un bruit au résultat de la simulation ; le rapport du bruit sur la chute de tension maximale est fixée successivement de 0 à 5 %. Puis, on identifie les paramètres du modèle grâce à l'algorithme de minimisation. Les résultats des identifications

³Les scripts Matlab utilisés sont `nlinfit.m`, `nlparci.m` et `nlpredci.m` disponibles dans la *Statistic Toolbox*.

⁴Le script Matlab utilisé est `fminsearch.m` ne nécessitant pas de *toolbox* particulière.

sont comparées aux paramètres du modèle pour les différents niveaux de bruit (Fig. 6.3.b). La représentation de la tension simulée par les paramètres optimaux obtenus pour un niveau de bruit de 5 % et celle de l'intervalle de confiance montre que le résultat est visuellement très satisfaisant (Fig. 6.3.a). Cependant, à ce niveau de bruit, les paramètres identifiés sont différents des paramètres du modèle et leurs intervalles de confiance sont très médiocres, de l'ordre de 50 à 100 % d'erreur.

L'exemple ci-dessus montre bien que, dans ces conditions expérimentales, l'identification d'un modèle d'impédance de structure $R+R//C+CPE$ par analyse temporelle n'est pas fiable lorsque le niveau de bruit est de l'ordre de quelques pourcents.

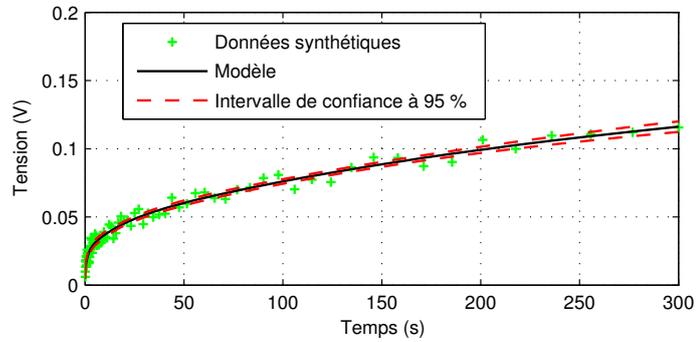
6.4.2 Analyse fréquentielle

6.4.2.1 Principe

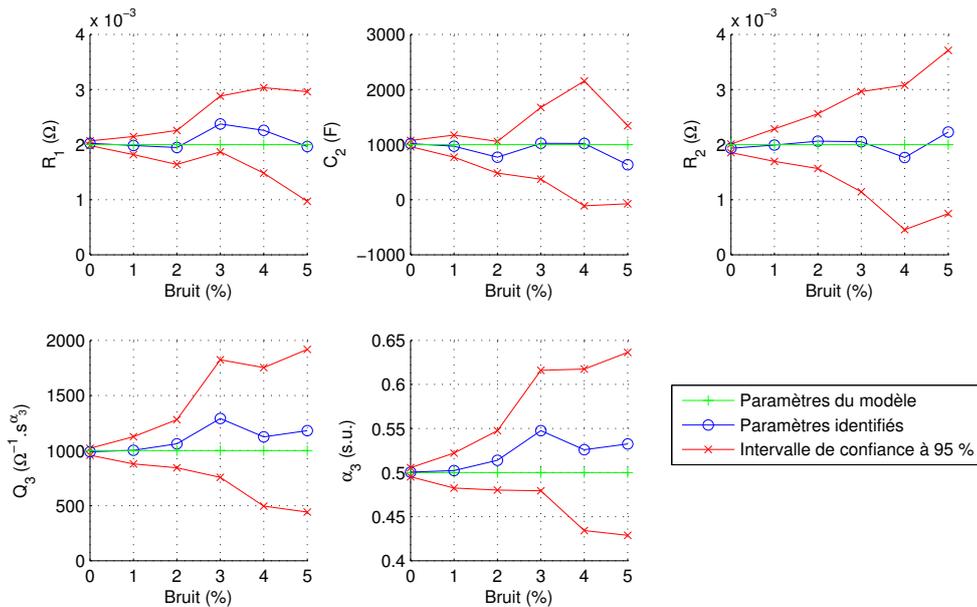
L'analyse fréquentielle permet d'analyser plus finement l'impédance d'une batterie, notamment, parce que cette technique permet de mesurer directement l'impédance dans une large gamme de fréquences. Deux possibilités sont offertes pour obtenir ces points de mesures. La première s'appuie sur des mesures de spectroscopie d'impédance [DGM96, DGLG02, BM05]. La spectroscopie d'impédance est devenue un outil largement utilisé en électrochimie. Dans la plupart des études d'électrochimie, ces mesures sont réalisées en imposant la tension alternative autour de la tension d'équilibre ; cela permet de conserver une même densité de courant sur des échantillons de surfaces différentes. Pour l'étude de cellule batterie complète, la spectroscopie d'impédance peut être réalisée en imposant le courant ou lors d'une décharge sur une charge résistive [DGML96] ; sur ce type d'élément, le courant pourrait devenir trop grand si on contrôlait la tension. Ainsi, il est possible d'imposer différents courants de polarisation de décharge et de mettre en évidence les phénomènes de non-linéarité [Bul03, BKLL98, BBBF+05, TBSK08, KBD02, MK97]. L'autre possibilité pour obtenir des mesures dans le domaine fréquentielle, appelée analyse temps-fréquence, repose sur la réalisation de transformée de Laplace ou de Fourier [BM05] ; cette technique n'a pas été abordée dans cette étude.

6.4.2.2 Protocole expérimental

Les spectres d'impédance sont réalisés avec différents courants de polarisation afin de mettre en évidence les phénomènes de non-linéarité. Pour les spectres réalisés avec un courant de polarisation nul, la gamme de fréquence évaluée est comprise entre 5 kHz et 5 mHz, le courant alternatif imposé est de l'ordre de quelques 100 mA. Pour les spectres réalisés avec un courant de polarisation non nul, la gamme de fréquence est limitée aux basses fréquences à 10 mHz pour réduire la durée de réalisation du spectre de 20 min à 20 s. Le courant alternatif imposé est en général augmenté pour permettre de distinguer correctement la réponse alternative de la tension de la chute de tension due au courant de polarisation (cf. §. 6.4.2.5). De plus, nous supposons qu'un temps de transition de 5 secondes est suffisant pour atteindre un régime stationnaire ; ce temps a été évalué à partir des tensions mesurées lors des échelons du test HPPC. Le balayage en fréquence commence à la fin de ce temps de transition.



(a) Chute de tension pour un échelon de 5 A en fonction du temps pour un bruit sur les mesures de 5 % (≈ 6 mV).



(b) Influence du bruit des mesures sur les paramètres identifiés

FIG. 6.3 – Résultats de l'identification du modèle $R+R//C+CPE$ à partir de données synthétiques (a) chute de tension en fonction du temps des données synthétiques, de la réponse du modèle identifié sur les données synthétiques et de l'intervalle de confiance à 95 % de la réponse du modèle, (b) Comparaison des paramètres du modèle utilisés pour générer les données synthétiques avec les paramètres identifiés sur ces données synthétiques et représentation de leur intervalle de confiance en fonction du niveau de bruit des données synthétiques.

6.4.2.3 Critère d'optimisation

Le critère d'optimisation s'applique sur les spectres d'impédance mesurés, corrigés de l'influence de la tension à vide. En effet, aux basses fréquences, l'état d'équilibre de la batterie évolue pendant la période du signal d'entrée. Ainsi, l'impédance réellement mesurée Z' n'est pas égale à l'impédance Z de la batterie.

Soit la réponse temporelle d'un modèle de batterie composé d'une tension à vide OCV variant avec l'état de charge et d'une impédance Z considérée constante lors des mesures d'impédance :

$$u(t) = OCV(t) + \mathcal{L}^{-1}(Z(p).I(p)) \quad (6.6)$$

On linéarise la variation de la tension à vide ΔOCV en fonction de la variation d'état de charge ΔSOC :

$$\Delta OCV = a \Delta SOC \quad (6.7)$$

avec a la pente de la courbe $OCV = f(SOC)$ à l'état de charge considéré.

Or, d'après la définition de l'état de charge (éq. 2.7) et en négligeant le rendement faradique, la transformée de Laplace de l'état de charge peut se déduire de celle du courant :

$$SOC(p) = \frac{I(p)}{36 C_n p} \quad (6.8)$$

où C_n est la capacité nominale exprimée en Ah et SOC est l'état de charge exprimé en %.

D'après les relations (6.6), (6.7) et (6.8), on déduit la transformée de Laplace de la chute de tension $u(t)$:

$$U(p) = \mathcal{L}(u(t)) = \frac{a}{36 C_n} \cdot \frac{I(p)}{p} + Z(p).I(p) \quad (6.9)$$

qui peut se simplifier sous la forme :

$$U(p) = Z'(p) I(p) \quad (6.10)$$

avec

$$Z'(p) = \frac{1}{C_{ocv} p} + Z(p) \quad (6.11)$$

où

$$C_{ocv} = \frac{36 C_n}{a} \quad (6.12)$$

L'expression de $Z'(p)$ correspond à l'impédance mesurée par l'impédancemètre. La variation de la tension à vide OCV en fonction de l'état de charge se traduit par un effet capacitif de capacité C_{ocv} ; l'effet capacitif est d'autant plus important que la pente de la courbe $OCV = f(SOC)$ est importante. La figure 6.4 représente le diagramme de Nyquist de Z' et Z pour une batterie lithium Kokam de capacité nominale de 12 Ah pour un état de charge de 80 %.

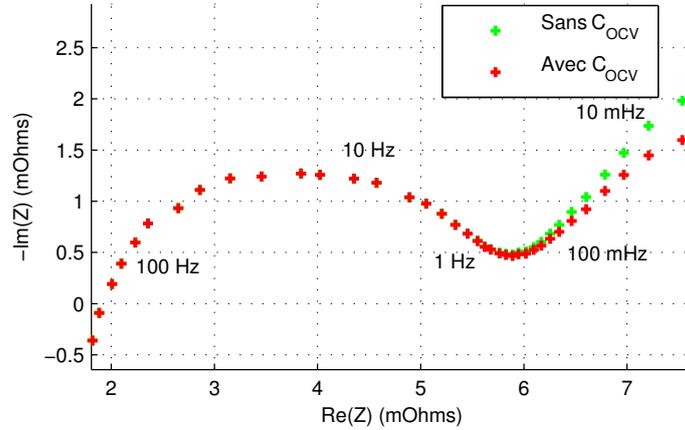


FIG. 6.4 – Diagramme de Nyquist d'une batterie lithium Kokam de capacité nominale de 12 Ah pour un état de charge de 80 %. $I_{dc} = 0$, $I_{ac} = 100$ mA, $f \in [300$ Hz, 10 mHz].

Après correction de l'impédance mesurée, les paramètres du modèle sont optimisés par le critère des moindres carrés défini tel que :

$$\epsilon(X) = \sum_{j=1}^N (\operatorname{Re}(Z_{\text{mes}}(f_j)) - \operatorname{Re}(Z_{\text{sim}}(f_j, X)))^2 + (\operatorname{Im}(Z_{\text{mes}}(f_j)) - \operatorname{Im}(Z_{\text{sim}}(f_j, X)))^2 \quad (6.13)$$

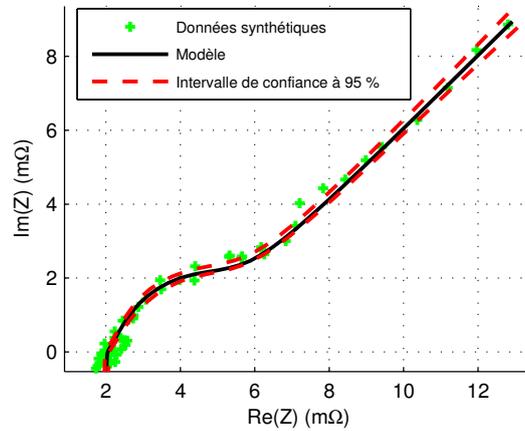
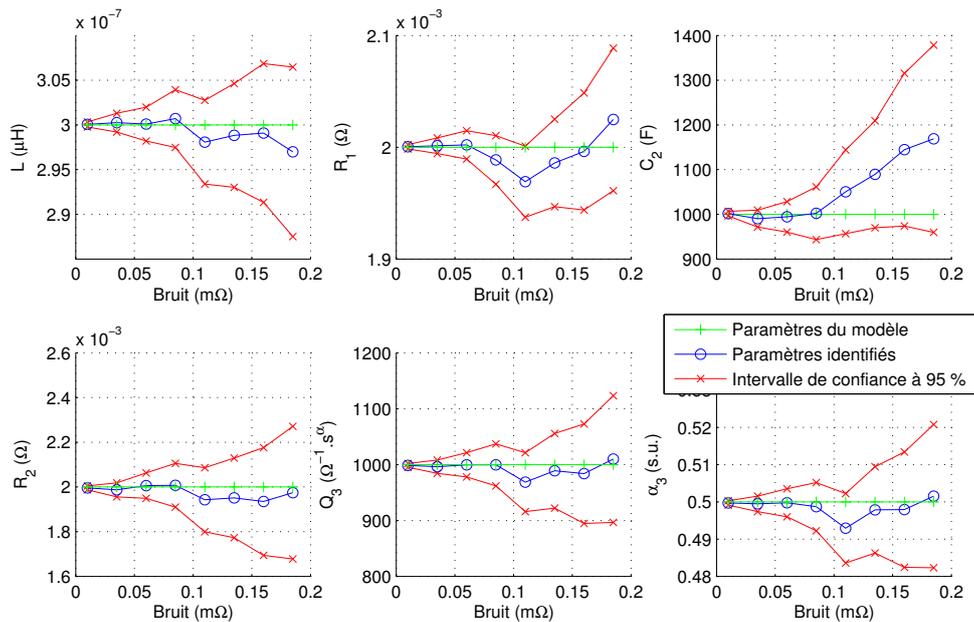
avec X les paramètres du modèle. La pratique montre qu'un deuxième *CPE* doit être utilisé en remplacement de la capacité C_2 pour modéliser correctement l'impédance mesurée. De plus, les phénomènes inductifs doivent être pris en compte au minimum par une inductance L . Les algorithmes d'optimisation utilisés sont les mêmes que ceux présentés pour l'analyse temporelle.

6.4.2.4 Incertitudes sur les paramètres identifiés

Les incertitudes des paramètres du modèle sont calculées avec les mêmes algorithmes que ceux utilisés pour l'analyse temporelle. L'étude de l'impact du bruit sur l'identification des paramètres d'un modèle $R+R//C+CPE$ (Fig. 6.5) montre que l'incertitude des paramètres est nettement plus faible. Ceci provient principalement du niveau de bruit de l'instrumentation utilisé en analyse fréquentielle qui est beaucoup plus petit, de l'ordre de ± 0.1 m Ω comparé à ± 10 mV/5 A = ± 2 m Ω en analyse temporelle.

6.4.2.5 Limites de l'approche fréquentielle

Pour mesurer l'impédance d'un système, par spectroscopie d'impédance, il faut que le comportement du système soit celui d'un système linéaire et invariant dans le temps (SLIT) et que son état stationnaire de fonctionnement soit atteint [DGM96]. L'hypothèse de linéarité n'est pas remise en cause lors de mesures de spectroscopie d'impédance notamment parce que le courant de sollicitation alternatif est faible. Cependant l'hypothèse d'invariance dans le temps n'est pas rempli lorsque la batterie se décharge. Or, les constantes de temps d'une batterie

(a) Diagramme de Nyquist pour un bruit sur les mesures de $0.16 \text{ m}\Omega$.

(b) Influence du bruit des mesures sur les paramètres identifiés

FIG. 6.5 – Résultats de l'identification en analyse fréquentielle du modèle $R+R//C+CPE$ à partir de données synthétiques (a) Diagramme de Nyquist des données synthétiques, du modèle et de l'intervalle de confiance à 95 %, (b) Comparaison des paramètres du modèle utilisés pour générer les données synthétiques avec les paramètres identifiés sur ces données synthétiques et représentation de leur intervalle de confiance en fonction du niveau de bruit des données synthétiques.

peuvent être de l'ordre de plusieurs heures à plusieurs jours. Il est donc intéressant d'utiliser une méthode de compensation de dérive qui permet de dissocier la dérive de tension due à la relaxation de la composante alternative [DP08].

Dans le cas où le courant de polarisation est non nul, on considère que l'hypothèse de linéarité est tout de même vérifiée autour du point de fonctionnement caractérisé par le courant de polarisation. Par ailleurs, la charge (ou la décharge) de la batterie induit une dérive de tension permanente. La méthode de compensation doit alors aussi être utilisée. Dans ces conditions expérimentales, la dérive de la tension à vide *OCV* s'ajoute à la dérive de tension due à l'impédance Z . Si l'on reprend la relation 6.10 et que l'on remplace la transformée de Laplace du courant $I(p)$ par l'expression d'une sinusoïde de pulsation ω et d'amplitude i_{ac} superposée à un échelon d'intensité i_{dc} , on obtient :

$$U(p) = Z'(p) \left(\frac{i_{dc}}{p} + i_{ac} \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \right)$$

soit,

$$U(p) = Z'(p) \frac{i_{dc}}{p} + Z'(p) i_{ac} \frac{\omega}{p^2 + \omega^2}$$

Le terme $Z'(p) \frac{i_{dc}}{p}$ traduit la dérive de la tension due à l'échelon de courant i_{dc} et le terme $Z'(p) i_{ac} \frac{\omega}{p^2 + \omega^2}$ traduit la réponse de la batterie à la sollicitation alternative. Le spectre fréquentiel du premier terme est large et produit une contribution dans le spectre de la réponse qui va s'ajouter à la réponse à la sinusoïde de commande. La qualité des mesures d'impédance repose donc sur la possibilité de dissocier ces deux termes. Pour limiter cet effet, une durée arbitraire de 5 s est imposée systématiquement avant chaque balayage de fréquences. De plus, le courant alternatif est augmenté pour obtenir des mesures exemptes de bruits. Cependant, aux basses fréquences, la méthode de compensation atteint ses limites et ne peut pas dissocier ces deux composantes. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible d'identifier les lois d'évolution de l'impédance de diffusion en fonction du courant à partir de mesures de spectroscopie d'impédance.

6.4.3 Combinaison des deux méthodes

Nous avons vu précédemment que l'approche d'identification temporelle ne permettait pas d'identifier de manière précise les paramètres du modèle R+RC+CPE. Cette incapacité s'explique principalement par les performances insuffisantes des bancs d'essais dits de cyclage ; on entend par performance la fréquence d'acquisition et la précision des mesures de courant et de tension. En ce qui concerne l'identification fréquentielle, les résultats obtenus montrent que cette méthode est bien adaptée pour l'identification de modèles d'impédance. Les mesures à courant de polarisation non nul sont cependant problématiques aux basses fréquences. Compte tenu des limitations propres à chaque moyen d'essais, nous avons décidé de réaliser l'identification du modèle d'impédance en deux étapes. La première étape consiste à identifier les paramètres R_1 , R_2 et $Z_{c,2}$ par la méthode fréquentielle pour différents courants de polarisation ; le CPE $Z_{c,3}$ est identifiée uniquement lors des mesures d'impédance à courant de polarisation est nul lors desquelles la gamme de fréquences est suffisamment large. Par ailleurs, le courant de polarisation est limitée à 20 A sur l'impédancemètre utilisé. Des mesures complémentaires sont donc réalisées sur le banc de puissance pour identifier R_2 à des forts courants. Lorsque la réponse du modèle à un échelon de courant avec les paramètres

identifiés lors de cette première étape est comparée à la chute de tension mesurée, il apparaît que la réponse du modèle au temps de réponse supérieurs à 1 s ne représente pas correctement la chute de tension. La deuxième étape consiste donc à ajuster le CPE $Z_{c,3}$ par la méthode temporelle en fixant les autres paramètres identifiés aux valeurs obtenues à la première étape ; la variation de ce paramètre avec le courant n'a pas été évaluée dans cette étude.

6.4.3.1 Protocole expérimental

Identification de R_1 , R_2 et $Z_{c,2}$: Dans un premier temps, l'identification de R_1 , R_2 et $Z_{c,2}$ est réalisée à partir de mesures de spectroscopie d'impédance à différents courants de polarisation inférieurs à 20 A (cf. §. 7.1.1). À courant de polarisation nul, la gamme de fréquence balayée est comprise entre 5 kHz à 10 mHz et la composante alternative est de l'ordre de $C/10$; la durée du balayage de fréquence est de 20 min. À courant de polarisation non nul, la gamme de fréquence balayée est limitée aux basses fréquences à 500 mHz. Les mesures d'impédance débutent 5 s après le début de l'échelon et durent un peu moins de 35 s ; l'impédance est considérée comme constante lors du balayage du spectre. Les courants de polarisation de 6, 12 et 18 A, limités par l'impédancemètre utilisé, sont appliqués en charge et en décharge et un repos de 1 min est imposé entre chaque échelon de courant. La structure du modèle d'impédance choisie pour l'ensemble des batteries modélisées dans cette étude est la structure $L+R+R//CPE+CPE$. L'algorithme de minimisation utilisé est celui présenté §. 6.4.2. Après analyse des résultats d'identification, il apparaît que la résistance R_1 ne dépend pas du courant contrairement au circuit $R_2//Z_{c,2}$. Par ailleurs, la dynamique du circuit $R_2//Z_{c,2}$ est très rapide ; la constante de temps τ_2 est de l'ordre de quelques millisecondes pour les batteries Li-ion à quelques centaines de millisecondes pour les batteries NiMH. Il est donc possible de simplifier la structure du modèle pour les simulation dans le domaine temporel en supprimant le CPE $Z_{c,2}$ dans le cas des batteries Li-ion (Fig 4.6) et le remplaçant par la capacité C_2 dans le cas des batteries NiMH (Fig 4.7).

Dans un deuxième temps, pour compléter les mesures d'impédance réalisés sur l'impédancemètre pour des courant inférieurs à 20 A (cf. §. 7.1.1), les valeurs de R_2 sont identifiées pour des courants de polarisation supérieurs à 20 A. Pour cela, une succession de créneaux de courant de 2s est appliquée en charge et en décharge ; l'intensité de ces créneaux couvre l'ensemble de la gamme de fonctionnement de la batterie. La chute de tension mesurée après une durée de $5\tau_2$ est corrigée de la chute de tension due à la résistance R_1 et de la variation de la tension à vide due à l'état de charge. Cette méthode est contestable pour deux raisons. D'une part, la fréquence d'acquisition est limitée à 10 Hz sur les moyens d'essais. Il n'est pas donc pas possible d'interpoler correctement la chute de tension lorsque la durée $5\tau_2$ est inférieure à 0.1 s. D'autre part, lorsque cette durée est plus grande, le CPE $Z_{c,3}$ contribue à la chute de tension ; nous avons cependant considéré que cette contribution était négligeable. Bien que plutôt imprécise, cette méthode permet de donner une estimation de la résistance R_2 pour les courants supérieurs à 20 A.

Par la suite, le comportement de la résistance R_2 en fonction du courant I est assimilée à celui d'une résistance de transfert d'une réaction redox sans limitation par le transport de matière (éq. C.41) :

$$R_2 = a + \frac{1}{b\sqrt{1 + (I/c)^2}} \quad (6.14)$$

avec a , b et c les paramètres du modèle. Dans certains cas, il apparaît nécessaire de prendre en compte la non-symétrie de R_2 en fonction du courant. Pour cela, un deuxième jeu de paramètres est utilisé ainsi qu'une relation de continuité au voisinage de 0 ; 5 paramètres sont donc nécessaires dans ce cas.

Cette procédure est appliquée à chaque état de charge testé ; soit dans cette étude $SOC = 20, 40, 60$ et 80% . Pour faciliter la comparaison des jeux de paramètres identifiés aux différents états de charge, les paramètres b et c sont identiques aux différents états de charge ; seul le paramètre a est variable d'un état de charge à l'autre.

Identification de $Z_{c,3}$: Le CPE $Z_{c,3}$ est identifié sur un profil de courant comprenant deux créneaux en charge et en décharge de 5 min et d'intensité égale à 1 C. Le protocole d'identification utilisé est celui présenté §. 6.4.1.

6.4.3.2 Incertitudes sur les paramètres identifiés

Le protocole proposé pour l'identification des paramètres permet de bénéficier de la précision de l'analyse fréquentielle pour l'estimation des éléments R_1 , R_2 et $Z_{c,2}$. L'estimation du CPE $Z_{c,3}$ gagne alors en précision. En réalisant une simple analyse temporelle, l'incertitude sur les paramètres R_1 et R_2 était de l'ordre de $\pm 50\%$ tandis que l'incertitude sur le paramètre Q_3 était de l'ordre de $\pm 75\%$. Avec le protocole proposé, l'incertitude sur les paramètres de R_1 et R_2 est nettement diminuée ; de l'ordre de respectivement $\pm 1.2\%$ et $\pm 15\%$. Le paramètre Q_3 gagne aussi en précision avec une incertitude de $\pm 15\%$.

Chapitre 7

Résultats d'identification

7.1 Matériels & éléments testés

7.1.1 Bancs d'essais

Trois bancs d'essais dédiés à l'étude des batteries ont été utilisés dans cette étude. Deux bancs sont dédiés à des essais de fortes intensités tandis que le troisième permet de réaliser des mesures de spectroscopie d'impédance. Un tableau de synthèse donne les différents éléments de comparaison entre les différents bancs (Tab. 7.1).

7.1.1.1 Bancs de puissance

Le banc de tests EVT 150A-300V-25kW de Digatron est un banc développé pour tester des éléments de traction électrique utilisés dans les voitures électriques ou hybrides. Les éléments testés peuvent être des batteries ou des moteurs électriques à courant continu. Ce banc permet de réaliser des charges et des décharges à des niveaux de courant pouvant aller jusqu'à 75 A en charge et 150 A en décharge lorsque le banc est calibré à une tension maximale de 30V.

Le banc de tests Delta&HH est composé d'une alimentation Delta SM 30-200 et d'une charge Höcherl & Hackl ZS4206 branchées en parallèle. Ces deux éléments n'ont pas les mêmes caractéristiques techniques. L'alimentation Delta permet de réaliser des charges jusqu'à 250 A pour une tension maximale de 30 V tandis que la charge H&H permet d'atteindre des courants de 450 A pour une tension maximale de 60 V.

La valeur mesurée du courant sur le banc Delta&HH est réalisée par soustraction du courant fourni par le banc HH à celui fourni par le banc Delta. Le bruit mesuré est compris entre 50 mA et 70 mA. De plus, nous avons remarqué des problèmes de fluctuation du courant imposé de l'ordre de 150 mA pour la charge HH et de l'ordre de 50 mA dans le cas de l'alimentation Delta. La précision des mesures annoncée par le constructeur est annoncée à

| Banc | Digatron | Delta&HH | VSP + Boost 20 A |
|--------------------------|---------------|---------------|------------------|
| I_{\min}, I_{\max} (A) | -75, 150 | -200, 250 | -20, 20 |
| U_{\max} (V) | 30 | 30 | 20 |
| Temps d'acquisition | ≥ 100 ms | ≥ 100 ms | ≥ 0.5 ms |
| Impédancemétrie | non | non | oui |

TAB. 7.1 – Caractéristiques techniques des bancs de tests.

± 0.05 % de la gamme de courant soit ± 223 mA d'incertitude pour la charge HH. En ce qui concerne le banc Delta, le constructeur annonce une incertitude de 60 mA sur la valeur de courant mesurée.

Un logiciel de commande a été développé au LTE sur le logiciel Labview spécifiquement pour ce banc de test offrant les mêmes fonctionnalités que les bancs d'essais commercialisés. En particulier, il est possible de programmer des critères d'arrêt particuliers tels que ceux utilisant des variations de température ou de tension. Ce développement a permis aux membres de l'équipe de développer des contrôles et des commandes spécifiques telles que des profils de courant caractéristiques de l'usage de la batterie dans un véhicule hybride. La vitesse d'acquisition est limitée par la vitesse de la boucle au minimum égale à 100 ms.

7.1.1.2 Impédancemètre

Le banc d'essais utilisé pour réaliser des spectres d'impédance est un impédancemètre VSP de Bio-logic couplé avec un amplificateur de courant de 20 A. La bande de fréquence de l'appareil est comprise entre 10 μ Hz to 1 MHz et la gamme de tension que peut accepter l'appareil, désignée aussi comme la compliance, est de 20 V. Cet appareil permet aussi de réaliser des mesures de chronopotentiométrie. L'impédancemètre VSP et l'amplificateur de 20 A sont commandés par le logiciel EC-Lab V4.1 développé par Biologic. Grâce à un système de mémoire déporté dans l'impédancemètre, il est possible de réduire le temps d'acquisition jusqu'à 0.5 ms. La mesure de courant sur l'impédancemètre est réalisée par un capteur à effet Hall de LEM. Le bruit mesuré est de l'ordre de 0,2 mA. Une dérive de 0.5 mA/h a été observée lors des recharges complètes des batteries NiMH.

7.1.2 Batteries testées

Nous présentons dans cette étude les résultats d'identification réalisés sur 4 batteries : Trois batteries Li-ion de Kokam de 12, 40 et 100 Ah et une batterie NiMH de Panasonic de 6.5 Ah. Les données fabricants sont regroupées dans le tableau 7.2 ainsi que les températures pour lesquelles ces batteries ont été évaluées.

7.2 Résultats d'identification des batteries Li-ion Kokam

7.2.1 Mesures des capacités disponibles

Les mesures de capacité à 1 C réalisées sur les batteries Li-ion sont regroupées dans le tableau 7.3. Les capacités mesurées en décharge à 20°C sont supérieures à celles annoncées par le fabricant pour les batteries 12 et 40 Ah exceptées pour la batterie de 100 Ah qui présente un déficit de près de 4 Ah. Pour chaque batteries, les capacités mesurées en charge sont plus faibles que celles récupérées en décharge. Ceci peut s'expliquer par plusieurs raisons. D'une part, le rendement faradique des batteries Li-ion est proche de 1 et l'incertitude du courant mesuré est de ± 200 mA. Une incertitude de ± 0.2 Ah. D'autre part, la température des éléments est plus élevée lors des phases de décharge de l'ordre de 5°C. Cet échauffement

| Batterie | Li-ion | | | NiMH |
|---|----------------------------------|----------------------------|-----------|-------------------------------|
| Fabricant | Kokam | | | Panasonic |
| Dénomination commerciale | Ultra High Power, Large Capacity | High Power, Large Capacity | | Plastic Case Prismatic Module |
| Géométrie | Prismatique | | | |
| Référence fabricant | 70205130P | 100216216H | 80460330H | |
| Capacité (Ah) | 12 | 40 | 100 | 6.5 |
| Courant maximal en continu en charge et en décharge | 3 C - 5 C | 2 C - 5 C | 2 C - 5 C | 2.5 A - N.C. |
| Courant maximal en pic en charge et en décharge | N.C. - 20 C | N.C. - 10 C | N.C.- 8 C | N.C. - N.C. |
| U_{\min} , U_{nom} , U_{\max} (V) | 2.7 - 3.7 - 4.2 | | | N.C. - N.C. - N.C. |

TAB. 7.2 – Données fabricant des batteries testées.

| Capacité commerciale (Ah) | 12 | 40 | | | 100 |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Température de cyclage (°C) | 20 | 20 | 40 | 20 | 40 |
| Capacités en charge (Ah) | 12.32±0.03 | 39.76±0.02 | 41.31±0.01 | 95.48±0.08 | 108.67±0.06 |
| Phase à courant constant | 10.86±0.02 | 33.94±0.01 | 38.5±0.01 | 81.0±0.4 | 98.6±0.02 |
| Phase à tension constante | 1.46±0.02 | 5.82±0.03 | 2.8±0.001 | 14.5±0.04 | 10.06±0.06 |
| Capacités en décharge (Ah) | 12.33±0.01 | 40.27±0.27 | 41.65±0.07 | 96.27±0.25 | 109.6±0.25 |

TAB. 7.3 – Mesures de capacité des batteries Li-ion à différentes températures.

peut être à l'origine de ce gain de capacité. On peut cependant s'interroger sur le déséquilibre d'état de charge que ce déficit peut causer.

Par ailleurs, il apparaît des différences notoires entre les capacités mesurées à 20 et 40°C. Les capacités disponibles sont en effet plus élevées. De plus, les phases de charge à courant constant représentent une part plus importante de la quantité de charge totale à une température de 40°C. Là encore, on peut justifier cette différence par la diminution de l'impédance des batteries à 40°C; la phase de recharge à courant constant est plus longue avant que la tension de l'élément atteigne la tension de 4.2 V.

La capacité mesurée en décharge à 20°C est désignée comme la capacité nominale de référence pour le calcul de l'état de charge dans la suite de l'étude. Il est donc possible d'obtenir des états de charge négatifs notamment lorsque le courant de décharge est plus faible que le courant nominal 1 C ou lorsque la température de l'élément est plus élevée offrant une capacité en décharge plus importante.

7.2.2 Tension à vide en fonction de l'état de charge

La tension à vide est mesurée après un repos de 1 h tous les 20 % d'état de charge de 0 à 100 % lors d'une succession de décharges et une succession de charges. Un point supplémentaire est réalisé à 10 % d'état de charge afin de mieux décrire la chute de tension dans cette zone (Fig. 7.1). Le phénomène d'hystérésis, de l'ordre de 20 mV, est négligé. Pour les batteries de 40 et de 100 Ah, des points de mesures apparaissent à des états de charge négatifs car les décharges successives sont réalisées à l'aide de l'impédancemètre. Le courant étant limité à 20 A, la décharge est réalisée à un courant inférieur à 1 C ; C/2 pour la batterie de 40 Ah et C/5 pour la batterie de 100 Ah. La capacité déchargée est donc supérieure à la capacité nominale utilisée comme référence dans le calcul d'état de charge. Un polynôme d'ordre 7 est utilisé pour modéliser l'évolution de la tension à vide en fonction de l'état de charge. Ce polynôme est extrapolé aux valeurs d'état de charge extérieures à l'intervalle de mesures.

La température influence peu les courbes de tension à vide en fonction de l'état de charge. La courbe obtenue à 40°C est légèrement au-dessus de celle obtenue à 20°C, de l'ordre de 10 mV. Pour la batterie de 40 Ah, on observe un croisement des courbes obtenues à 20 et 40°C aux faibles états de charge. Ce phénomène provient de la tension à vide mesurée au plus petit état de charge. Alors qu'à 20°C, pour une heure de repos, l'état d'équilibre est atteint. À 40°C, pour le même temps de repos, la tension ne converge pas vers une valeur stable.

7.2.3 Identification de l'impédance

La modélisation de l'impédance est réalisée dans un premier temps à partir de mesures de spectroscopie d'impédance à courant de polarisation nul (Fig. 7.2). Les résultats d'identification montrent que le circuit $L + R_1 + R_2 // Z_{c,2} + Z_{c,3}$ est parfaitement adapté à la modélisation de l'impédance des batteries Li-ion étudiées. Le paramètre α_3 du CPE $Z_{c,3}$ est fixé à 0.5 lors de l'identification pour les mesures réalisées à 20°C. Il est par contre laissé libre lorsque ce sont les mesures réalisées à 40°C qui sont modélisées. Par ailleurs, le demi-cercle caractéristique du circuit $R // Z_{c,2}$ qui se distinguent nettement à 20°C devient très petit à 40°C ; l'influence de l'inductance rend plus incertaine l'identification de R_1 et $R_2 // Z_{c,2}$.

Dans un deuxième temps, les paramètres du circuit $R_2 // Z_{c,2} + Z_{c,3}$ sont identifiés sur des mesures d'impédancemétrie à courant de polarisation non nul (Fig. 7.3). D'une part, les paramètres du CPE $Z_{c,3}$ ne sont pas identifiables à partir de ces mesures parce que la gamme de fréquence est limitée à 100 mHz. D'autre part, l'inductance L et la résistance R_1 varient très peu avec le courant et les valeurs identifiées s'apparentent plus à du bruit. Ces valeurs sont donc fixées aux valeurs moyennes de celles obtenues lors de l'identification à partir des mesures d'impédancemétrie à courant de polarisation nul. Alors que le paramètre R_2 présente une forte variation avec le courant, les variations des paramètres Q_2 et α_2 avec le courant sont relativement faibles. La constante de temps τ_2 du circuit $R_2 // Z_{c,2}$ est calculée à partir des paramètres identifiés et présente donc aussi une variation similaire à celle de R_2 . Cette variation n'a cependant pas été prise en compte dans la suite de l'analyse. Compte tenu des faibles valeurs de τ_2 . À titre indicatif, les valeurs moyennes de l'inductance L , de la résistance R_1 et de la constante de temps τ_2 sont comparées selon le type de batterie et la température de l'essai (Tab. 7.4).

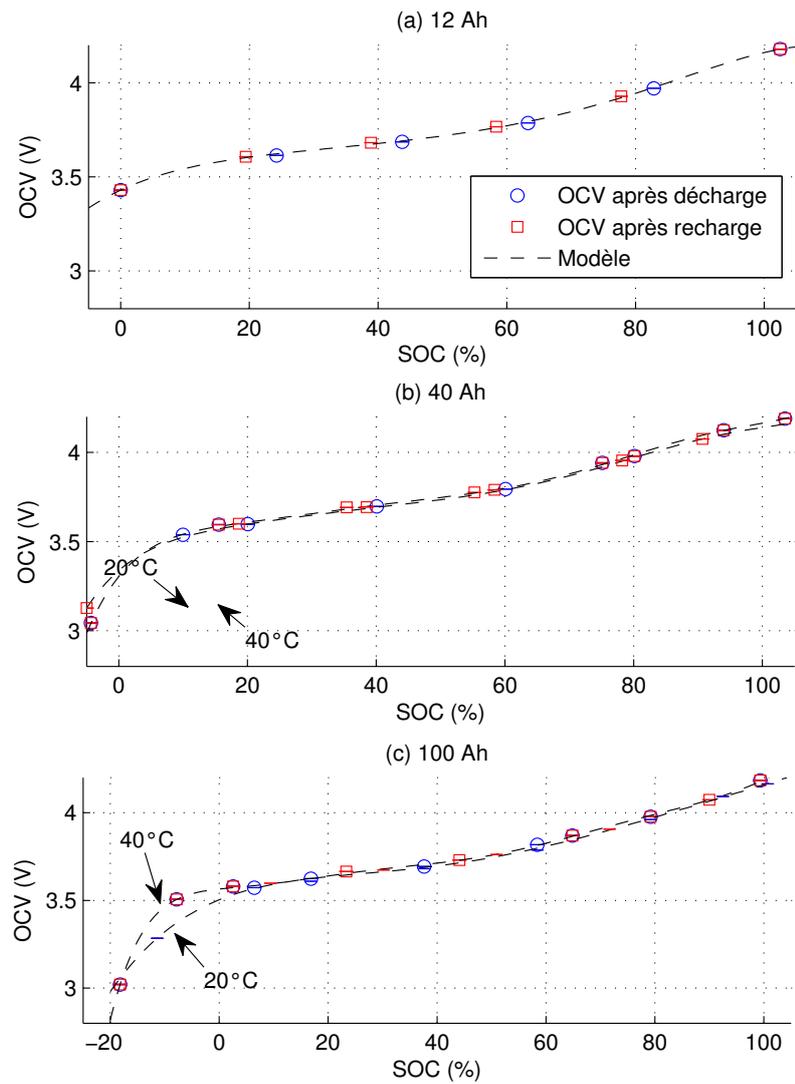


FIG. 7.1 – Tension à vide en fonction de l'état de charge des batteries Li-ion à différentes températures : (a) 12 Ah, (b) 40 Ah, (c) 100 Ah.

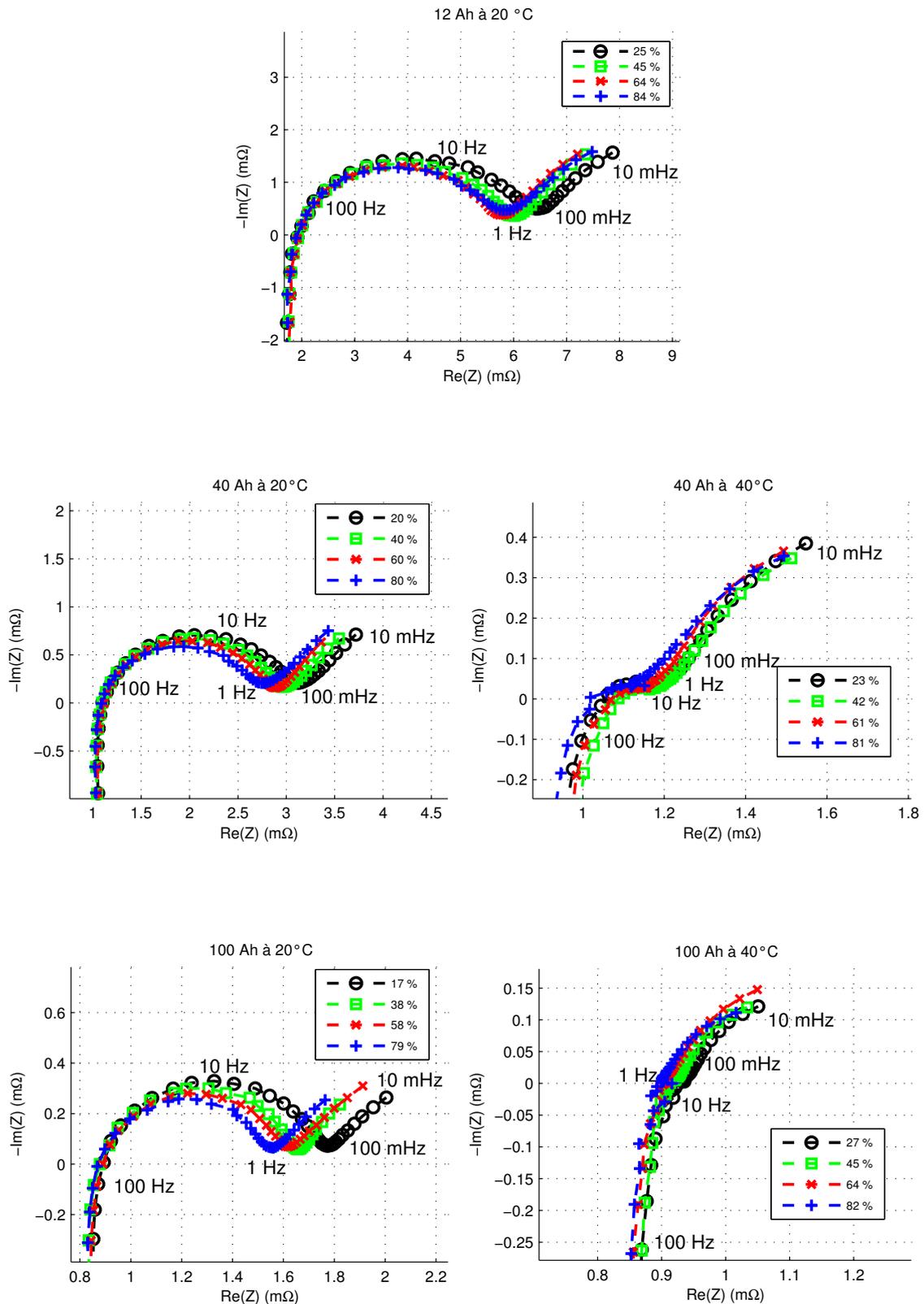


FIG. 7.2 – Représentation des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées à courant de polarisation nul sur les batteries Li-ion à différentes températures et à différents états de charge.

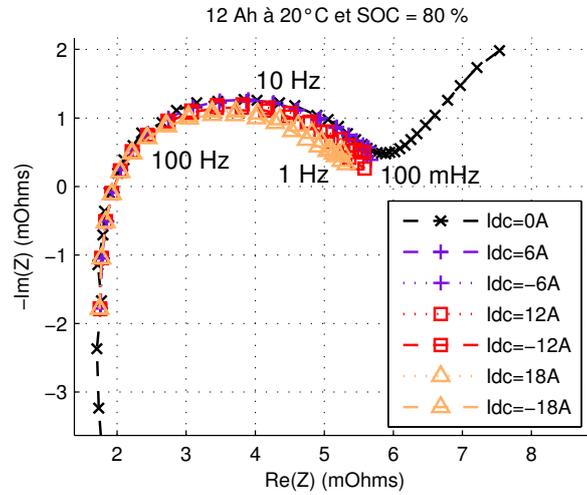


FIG. 7.3 – Représentation des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées à différents courants de polarisation sur la batterie Li-ion 12 Ah à 80 % d'état de charge et 20°C.

| Batteries Li-ion | 12 Ah | 40 Ah | | 100 Ah | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Température (°C) | 20 | 20 | 40 | 20 | 40 |
| L (μH) | 0.32 ± 0.01 | 0.17 ± 0.01 | 0.26 ± 0.02 | 0.28 ± 0.01 | 0.37 ± 0.02 |
| R_1 ($\text{m}\Omega$) | 1.60 ± 0.03 | 1.00 ± 0.05 | 0.92 ± 0.03 | 0.80 ± 0.03 | 0.83 ± 0.03 |
| τ_2 (ms) | 7.2 ± 0.1 | 8.6 ± 0.1 | 7.2 ± 0.1 | 10 ± 0.1 | 3.4 ± 0.1 |

TAB. 7.4 – Valeurs moyennes de l'inductance L , de la résistance R_1 et de la constante de temps τ_2 des batteries Li-ion aux différentes températures d'essai.

Les mesures d'impédance sont complétées par des mesures de chronopotentiométrie pour déterminer la variation de la résistance R_2 en fonction du courant. Le modèle choisi pour modéliser la variation de R_2 avec le courant (éq. (6.14)) est bien adapté (Fig. 7.4.a). Contrairement à la batterie de 12 Ah, cette variation est asymétrique pour les batteries de 40 et 100 Ah (Fig. 7.4.b).

Le paramètre Q_3 est par la suite ajusté sur les mesures de chronopotentiométrie constituées d'un échelon de décharge et d'un échelon de charge (Fig. 7.5). Bien que ces échelons durent 5 min et balayent plus de 8 % d'état de charge, l'erreur relative instantanée est comprise entre $\pm 1\%$ dans la majeure partie des cas. Cependant, aux faibles états de charge, pour les batteries Li-ion 40 Ah et 100 Ah à 20°C, l'erreur relative instantanée est plus importante : $\pm 2\%$. En effet, la tension à vide évolue fortement dans cette zone. De plus, l'hypothèse qui consiste à négliger les variations du paramètre Q_3 lors de l'identification n'est plus vérifiée.

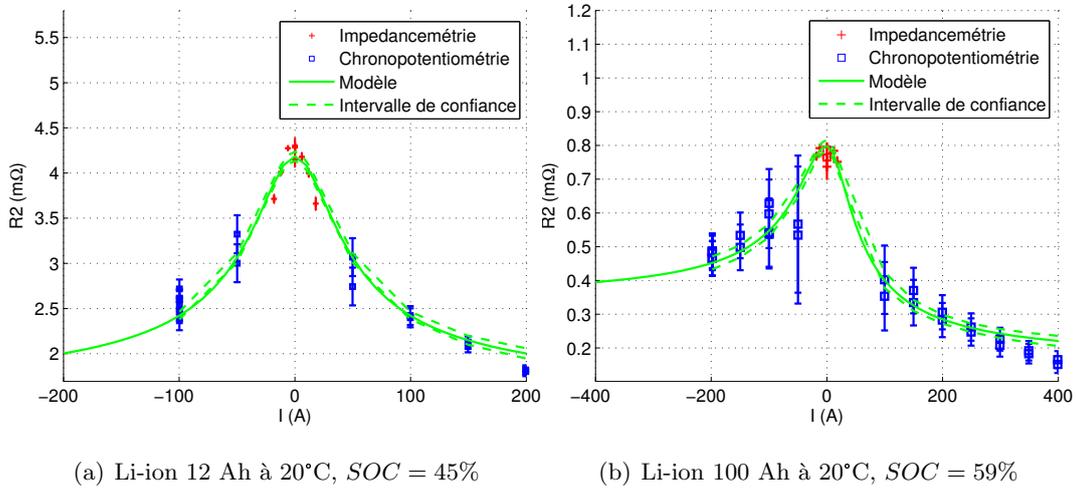


FIG. 7.4 – Représentation des mesures de résistances R_2 et de leurs incertitudes obtenues par impédancemétrie et par chronopotentiométrie pour différents courants et représentation du modèle $R_2 = f(I)$: (a) Batterie 12 Ah à 20°C et 45 % de SOC, (b) Batterie 100 Ah à 20°C et 59 % de SOC.

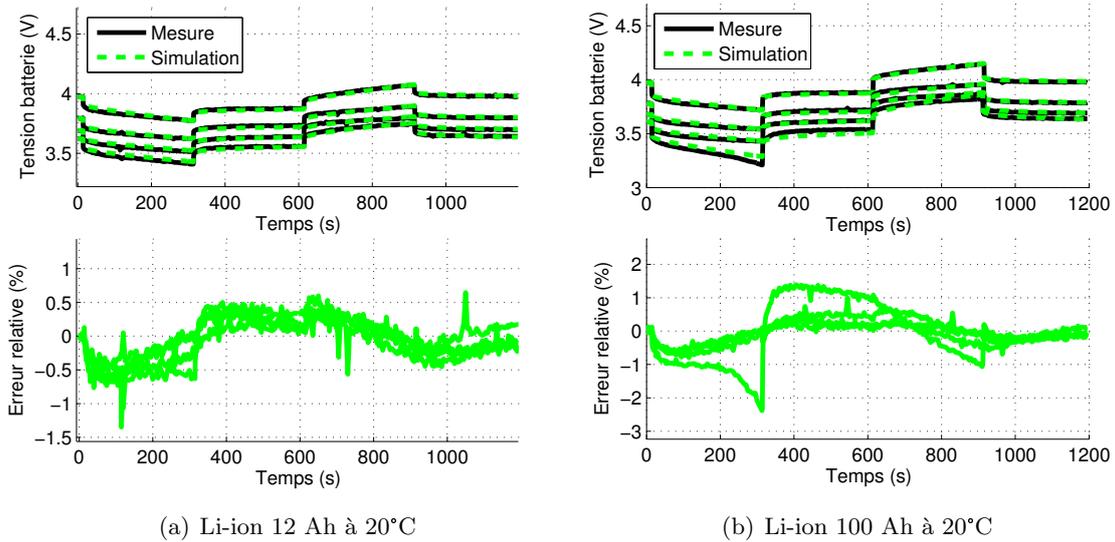


FIG. 7.5 – Ajustement de Q_3 sur des échelons de courant de 1C de 5 min à différents états de charge : (a) Li-ion 12 Ah à 20°C, (b) Li-ion 40 Ah à 20°C.

7.2.4 Validation du modèle

Les batteries Li-ion sont sollicitées par un profil de courant représentatif de l'usage dans un véhicule hybride. Ce profil de courant, mesuré sur la Toyota Prius, est adapté à chaque batterie en prenant en compte les limitations de courant propres à chaque élément (Tab. 7.5). Il est appliqué aux états de charge de 40 % et 60 % sur les trois batteries Li-ion pour les différentes températures d'essai. La fenêtre d'état de charge balayée est identique pour chaque batterie, c.-à-d. 2 %. Ces mesures sont comparées à la réponse du modèle soumis à la même sollicitation (Fig. 7.6). Les erreurs relatives, comprises entre -0.5 et 0.6 %, montrent que les modélisations réalisées sur les batteries Li-ion de Kokam sont tout à fait satisfaisantes (Tab. 7.5).

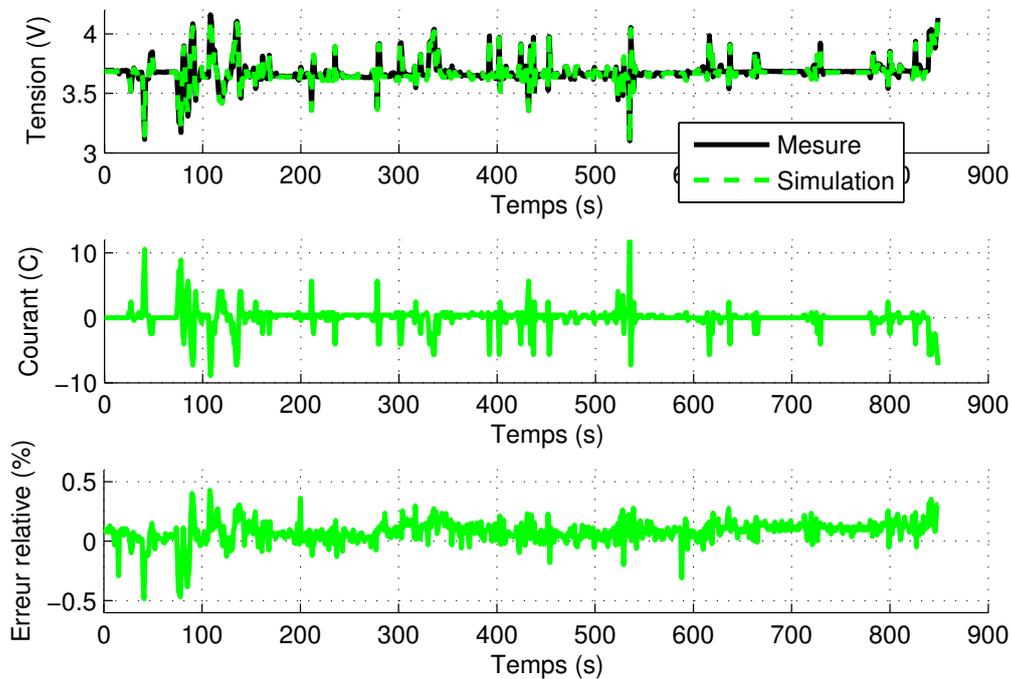


FIG. 7.6 – Validation du modèle Li-ion de la batterie Kokam 12 Ah à 20°C sur un profil d'usage type.

| Batterie | 12 Ah | 40 Ah | | 100 Ah | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Température (°C) | 20 | 20 | 40 | 20 | 40 |
| Courant maximal (C) | 12 | 7 | 6.5 | 4 | 4 |
| Courant minimal (C) | 9 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| Erreur relative min/max (%) | | | | | |
| Pour $SOC_{ini} = 60\%$ | x | -0.4/+0.6 | -0.4/+0.5 | -0.4/+0.6 | -0.2/+0.4 |
| Pour $SOC_{ini} = 40\%$ | -0.5/+0.4 | -0.2/+0.6 | -0.3/+0.4 | -0.5/+0.2 | -0.2/+0.4 |

TAB. 7.5 – Synthèse des résultats de validation sur un profil d'usage réel.

7.3 Résultats d'identification de la batterie NiMH

7.3.1 Mesures des capacités disponibles

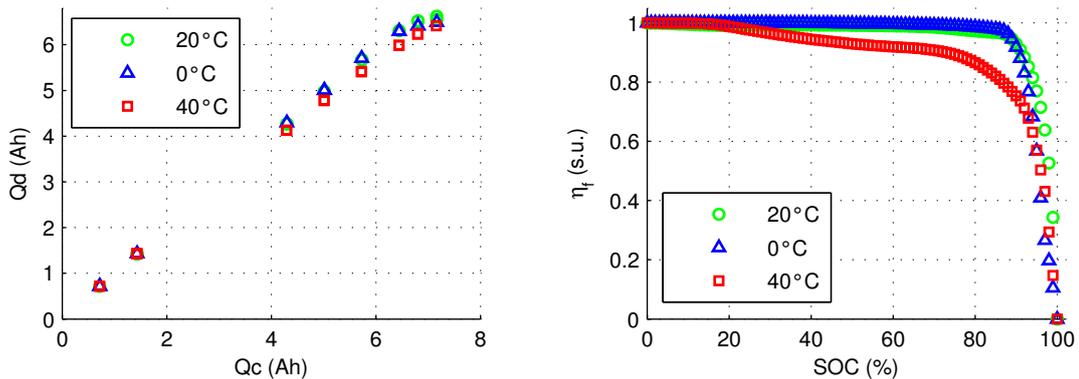
Les mesures de capacité à 1 C réalisées sur la batterie NiMH sont regroupées dans le tableau 7.6. À 20°C, la capacité disponible en décharge est légèrement supérieure à celle annoncée par le constructeur tandis qu'à 0°C et 40°C, la capacité disponible est légèrement inférieure. Le rendement global du cycle charge décharge est compris entre 0.89 et 0.92.

| | | | |
|-----------------------------|------|------|------|
| Capacité commerciale (Ah) | 6.5 | | |
| Température de cyclage (°C) | 0 | 20 | 40 |
| Capacités en charge (Ah) | 7.16 | 7.16 | 7.16 |
| Capacités en décharge (Ah) | 6.49 | 6.58 | 6.41 |
| Rendement global (s.u.) | 0.91 | 0.92 | 0.89 |

TAB. 7.6 – Mesures de capacité de la batterie NiMH à différentes températures.

7.3.2 Rendement faradique

La figure 7.7 représente pour différentes températures de la quantité de charge récupérable Q_d en fonction de la quantité de charge fournie Q_c . D'après la relation (6.1), le rendement faradique est déterminé en fonction de l'état de charge. Dans la gamme d'état de charge de 50 à 70 % qui correspond à la gamme d'utilisation de ce type de batterie dans la Toyota Prius 2, le rendement faradique est de l'ordre de 98 % à 20°C alors qu'à 40°C, il n'est plus que de 92 %. Ces valeurs ne sont qu'une estimation puisque déterminées pour un régime de charge de 2.5 A (C/2.6). On peut s'attendre à une diminution de la valeur de ces rendements avec l'augmentation du régime.



(a) Quantité de charge déchargée en fonction de la quantité de charge de la recharge précédente.

(b) Rendement faradique moyen en fonction de la quantité de charge utilisée lors de la recharge.

FIG. 7.7 – Représentation pour différentes températures de la quantité de charge récupérable Q_d en fonction de la quantité de charge fournie Q_c (à gauche) et du rendement faradique η_f en fonction de l'état de charge (à droite).

7.3.3 Tension à vide en fonction de l'état de charge

Les mesures de tension à vide sont réalisées à 0, 20 et 40°C après une succession de décharge de 20 % puis une succession de charge de 20 % suivi d'un repos de 2 h 30 (Fig. 7.8.a). Le phénomène d'hystérésis apparaît nettement avec une hauteur de l'ordre de 350 mV entre la courbe basse et haute soit environ 4.8% de la tension nominale égale à 7.2 V. Les différences entre les courbes $OCV = f(SOC)$ mesurées à différentes températures interviennent aux états de charge élevés. Les courbes obtenues à 0 et 40°C sont au-dessus de celle obtenue à 20°C. Il apparaît nettement que les durées de repos ne sont pas suffisamment longues pour mesurer une tension stable dans ces conditions de température et d'état de charge. Par ailleurs, la courbe basse de l'hystérèse globale est plus élevée de 60 mV sur toute la gamme d'état de charge à 40°C.

Les hystérèses contenues dans l'hystérèse globale sont analysées pour une température de 20°C (Fig. 7.8.b). Le comportement de la tension à vide a la forme d'une ellipse rendant sa modélisation complexe. Dans la suite de l'étude, elles sont approximées par une droite de pente égale à 10.3 mV/%. L'incertitude sur la tension à vide est alors réduite à 1 %.

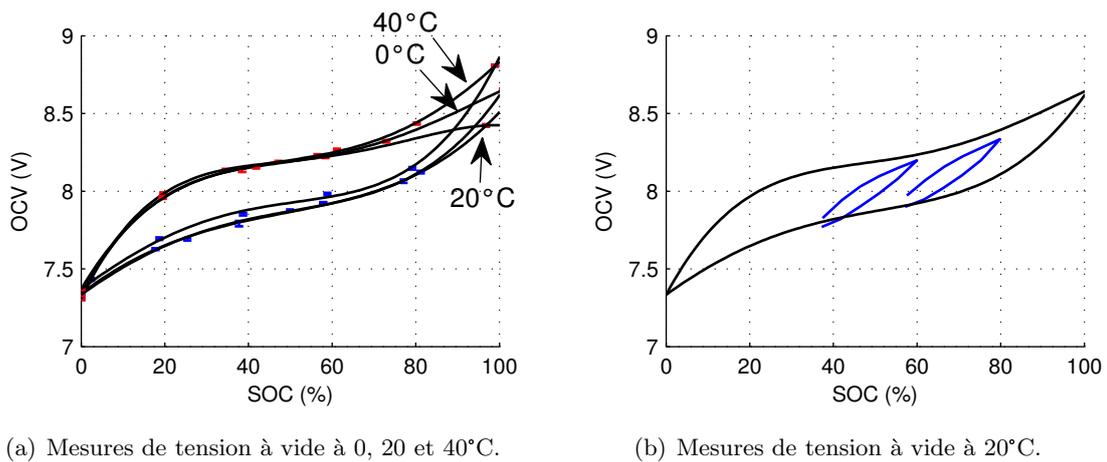


FIG. 7.8 – Représentation de la tension à vide OCV en fonction de l'état de charge de la batterie NiMH pour : (a) 0°C, 20°C et 40°C, (b) 20°C avec inclusion dans le cycle d'hystérésis. Temps de repos : 2 h 30.

7.3.4 Identification de l'impédance

Les mesures d'impédance réalisées sur la batterie NiMH permettent d'identifier correctement les paramètres du modèle complet R+R//CPE+CPE (Fig. 7.9). Le paramètre α_3 du CPE $Z_{c,3}$, laissé libre pendant l'identification, est compris entre 0.7 et 0.8. À titre indicatif, les valeurs moyennes de l'inductance L et de la constante de temps τ_2 sont comparées selon la température de l'essai (Tab. 7.7). Les constantes de temps τ_2 sont comprises entre 70 ms et 240 ms pour le NiMH. Pour les simulations dans le domaine temporel, le circuit $R_2//Z_{c,2}$ est donc approximé par le circuit $R_2//C_2$ (Fig. 7.9).

| Batterie NiMH | 6.5 Ah | | |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Température (°C) | 0 | 20 | 40 |
| L (μH) | 0.35 ± 0.01 | 0.27 ± 0.02 | 0.39 ± 0.06 |
| τ_2 (ms) | 200 ± 15 | 70 ± 10 | 170 ± 70 |

TAB. 7.7 – Valeurs moyennes de l'inductance L et de la constante de temps τ_2 de la batterie NiMH aux différentes températures d'essai.

Les spectres d'impédance mesurés aux différentes températures sur la batterie NiMH ont une évolution avec la température similaire à celle observées sur les batteries Li-ion. L'arc de cercle caractérisé par le circuit $R_2//Z_{c,2}$ est d'autant plus petit que la température est élevée. Cependant, il semble qu'un autre arc de cercle se superposent au circuit $R_2//Z_{c,2}$ à 0°C. Ce phénomène n'a pas été pris en compte dans la structure du modèle ce qui induit des problèmes d'identification. Bien que le spectre d'impédance soit correctement modélisé, la résistance R_2 a tendance à être surévaluée. Ceci ne poserait pas de problème si le CPE $Z_{c,2}$ était modélisé dans le domaine temporel. Seulement, nous avons choisi de le remplacer par un circuit R//C pour ne pas complexifier encore plus le modèle. Cela cause un décalage de la droite du CPE $Z_{c,3}$ lorsque l'on représente le diagramme de Nyquist de l'impédance approximée (Fig. 7.10).

Par ailleurs, les variations de la résistance R_1 avec l'état de charge sont non négligeables comparées à celles mesurées sur les batteries Li-ion. Une valeur de résistance R_1 est donc assignée à chaque état de charge dans la suite de l'étude.

Les essais de chronopotentiométrie sont constitués d'échelons de 10 s en charge et en décharge d'intensité au maximum égale à 12 C. Les estimations de R_2 par les mesures de chronopotentiométrie concordent bien avec les valeurs identifiées par impédancemétrie. Ici encore, le modèle proposé pour modéliser les variations de la résistance R_2 avec le courant est bien adapté. Ces variations sont cependant très faibles à 40°C et donc négligées.

Le paramètre Q_3 est par la suite ajusté sur les échelons de courant de 5 min à 1 C. Par contre, le paramètre α_3 du CPE $Z_{c,3}$ est fixé aux valeurs identifiées par les mesures d'impédance. De plus, le phénomène d'hystérésis est pris en compte dans la boucle d'identification car la pente de l'approximation de l'hystérésis évaluée à 10.3 mV/% ne convient pas à tous les états de charge. Cette imprécision est visible à certains états de charge lors des phases de repos pendant lesquelles la chute de tension change de signe. L'identification de la capacité de l'hystérésis permet de corriger la chute de tension et ainsi d'éviter ce type d'aberration.

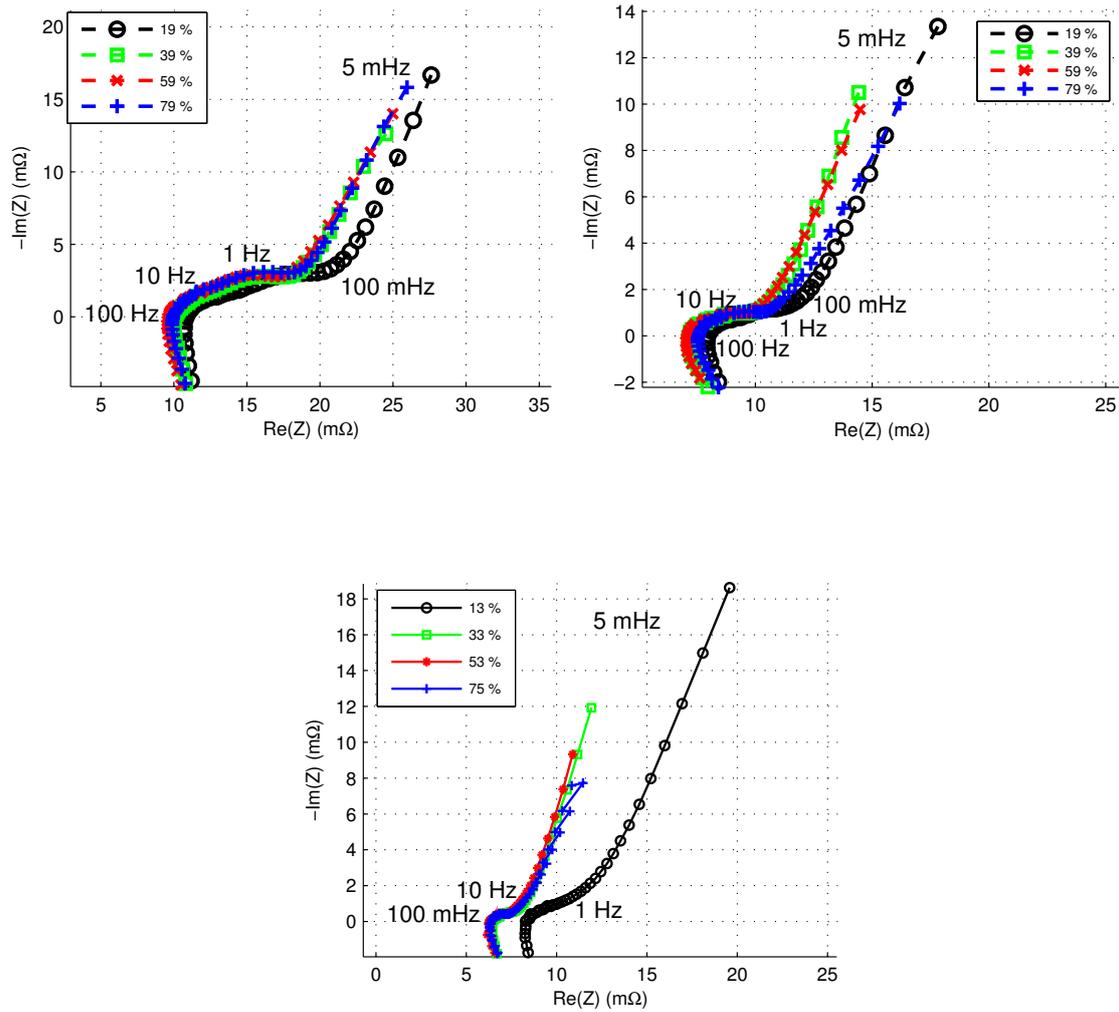


FIG. 7.9 – Représentation des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées à courant de polarisation nul sur les batteries NiMH à différents états de charge à : (a) 0°C, (b) 20°C et (c) 40°C.

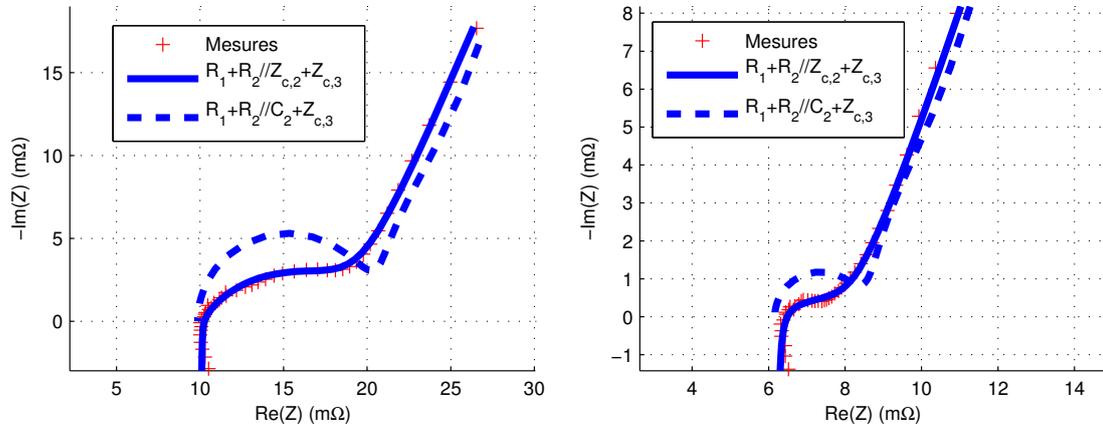


FIG. 7.10 – Modélisation d'un spectre d'impédance mesuré sur la batterie NiMH à : (a) 0°C et (b) 40°C.

7.3.5 Validation du modèle

Comme les batteries Li-ion, la batterie NiMH est sollicitée par un profil de courant représentatif de l'usage dans un véhicule hybride. Ce profil de courant, mesuré sur la Toyota Prius, est adapté aux différentes températures pour éviter d'atteindre les tensions limites de fonctionnement (Tab. 7.8). La validation est réalisée à l'état de charge de 50 % pour les différentes températures d'essai. La fenêtre d'état de charge balayé est de l'ordre de 2 %. Ces mesures sont comparées à la réponse du modèle soumis à la même sollicitation (Fig. 7.11). Les erreurs relatives, comprises entre -1 et 2 %, sont plus élevées que dans le cas des batteries Li-ion (Tab. 7.5). L'écart du modèle aux mesures intervient majoritairement pour des régimes de décharge supérieures à 12 C. À 20°C, l'impédance est sous-évaluée tandis que, pour 40°C, celle-ci est trop importante. Les résultats de validation restent cependant tout à fait acceptable.

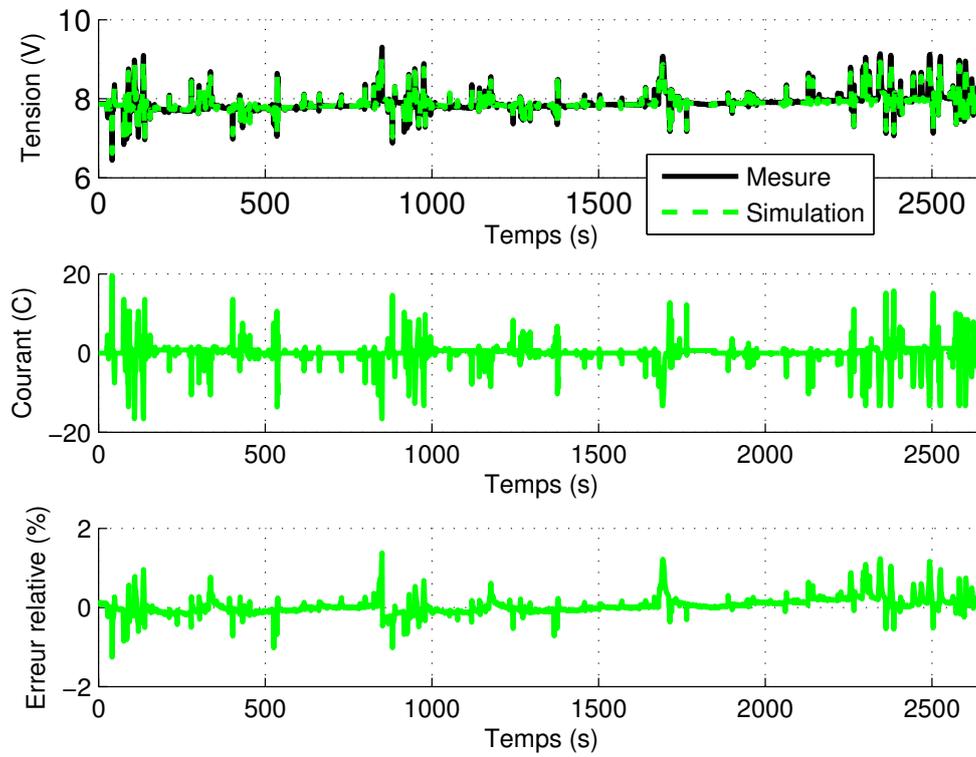


FIG. 7.11 – Validation du modèle de la batterie NiMH 6.5 Ah à 20°C sur un profil d'usage type.

| Batterie | 6.5 Ah | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|
| Température (°C) | 0 | 20 | 40 |
| Courant maximal (C) | 8.5 | 20 | 20 |
| Courant minimal (C) | 8 | 17 | 17 |
| Erreur relative min/max (%) | | | |
| Pour $SOC_{ini} = 50\%$ | -1/+0.3 | -1/+1.5 | -0.7/+2 |

TAB. 7.8 – Synthèse des résultats de validation sur un profil d'usage réel de la batterie NiMH aux différentes températures d'essai.

Chapitre 8

Discussion

Le modèle développé dans cette étude cherche à répondre à la fois aux besoins des essais de vieillissement accéléré, aux besoins d'établir des indices pour la gestion d'état de charge et aux besoins de déterminer les grandeurs caractéristiques utiles au dimensionnement et à la simulation dans une architecture électrifiée. Les essais de vieillissement accéléré et les indices de gestion d'état de charge nécessitent un outil de modélisation suffisamment précis pour détecter les variations des paramètres avec l'état de charge et le vieillissement. Cet outil doit surtout permettre de distinguer les variations dues effectivement à l'état de charge et au vieillissement d'autres variations parasites induites par l'intensité du courant et la température de la batterie. Pour la simulation dans une architecture de véhicule, le modèle doit représenter correctement le comportement de la batterie pour estimer les grandeurs utiles aux dimensionnements de la batterie telles que les puissances et énergies disponibles en décharge et l'acceptabilité de recharges rapides.

8.1 Évolution des paramètres du modèles

Cette partie tente de donner les éléments nécessaires pour établir des indices pertinents de l'état de charge et du vieillissement. Il est mis en évidence que la variabilité des différents paramètres avec l'intensité du courant et la température peut rendre difficile l'élaboration de tels indices.

8.1.1 La tension à vide *OCV*

Pour les batteries Li-ion Kokam, la tension à vide varie peu avec la température mais présente une évolution significative avec l'état de charge (Fig. 7.1). Cette évolution peut se décomposer en trois phases qui s'articulent autour de deux points d'inflexion à 10 et 60 % d'état de charge. La première phase, observée au dessus de 60 % d'état de charge, peut être approchée par une droite de pente de l'ordre de 10 mV/% d'état de charge. La deuxième phase, comprise entre 10 et 60 %, présente de très faibles variations dont la pente moyenne est égale à 4.5 mV/% d'état de charge. Enfin, la troisième phase est significative par la chute de tension importante observée en dessous de 10 %. Pour ces batteries, la tension à vide est sans doute le paramètre le plus fiable pour déterminer l'état de charge.

Pour les batteries NiMH, la tension à vide est caractérisée par un phénomène d'hystérésis important. Les profils d'évolution des courbes hautes et basses de l'hystérésis peuvent aussi être décomposés en trois phases qui s'articulent autour de deux points d'inflexion à 30 et 70 % d'état de charge. Les pentes moyennes de ces phases sont égales à 11.6 mV/% pour les

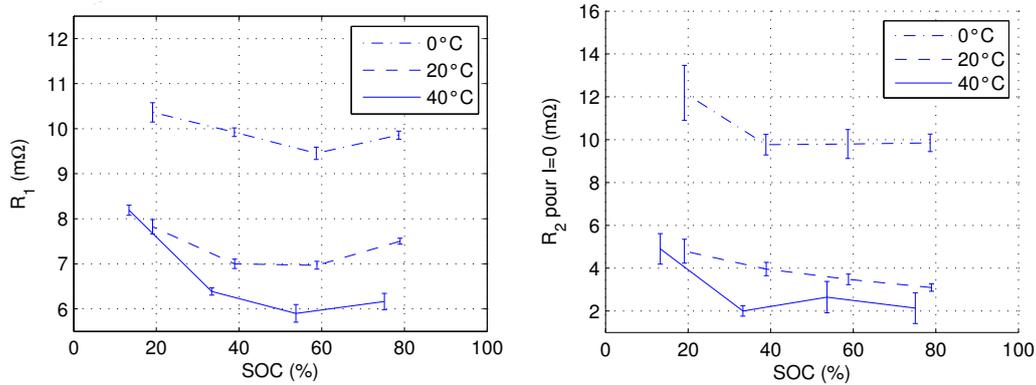


FIG. 8.1 – Représentation de la résistance R_1 et de la résistance R_2 à courant nul identifiées sur la batterie NiMH 6.5 Ah à différents états de charge et différentes températures.

états de charges inférieurs à 30 %, à 6.2 mV/% dans la gamme d'état de charge comprise entre 30 et 70 %, et à 13.3 mV/% pour les états de charge supérieurs à 70 %. Une approche de détection d'état de charge en fonction de la mesure de tension à vide est tout de même possible si la batterie est suffisamment chargée (resp. déchargée) pour rammener la tension à vide sur la courbe haute (resp. basse) de l'hystérésis [UFS04]. Pour la batterie NiMH étudiée, il est nécessaire de charger (resp. décharger) plus de 30 % d'état de charge pour atteindre la courbe de tension à vide haute (resp. basse). Si cette méthode est facilement applicable aux véhicules électriques et hybrides plugs-in pour lesquels la gamme d'utilisation de l'état de charge de la batterie est large, son application dans un véhicule hybride en mode *sustaining* reste difficilement réalisable.

8.1.2 L'inductance L et la résistance R_1

Pour les batteries Li-ion, les variations avec l'état de charge de l'inductance L et de la résistance R_1 sont négligeables. Cependant, on observe une influence de la température et de la capacité de la batterie (Tab. 7.4). D'une part, l'inductance L augmente de 50 % lorsque la température passe de 20°C à 40°C. D'autre part, à 20°C, la batterie 12 Ah présente une inductance L deux fois plus importante que celle de la batterie 40 Ah et 1,5 fois celle de la batterie 100 Ah. La résistance R_1 varie très peu avec la température. Sinon, elle est deux fois plus importante que celle mesurée sur la batterie 100 Ah.

En ce qui concerne la batterie NiMH, la valeur d'inductance la plus faible est obtenue à 20°C tandis que celle obtenue à 0 et 40°C sont du même ordre de grandeur (Tab. 7.7). À la différence des batteries Li-ion, la résistance R_1 varie avec l'état de charge et la température (Fig. 8.1). Bien que les variations dues à la température soient plus importantes sur la gamme d'état de charge étudiée, on observe à 40°C une augmentation importante de la résistance R_1 à l'état de charge de 10 %.

8.1.3 La résistance R_2 et la constante de temps τ_2

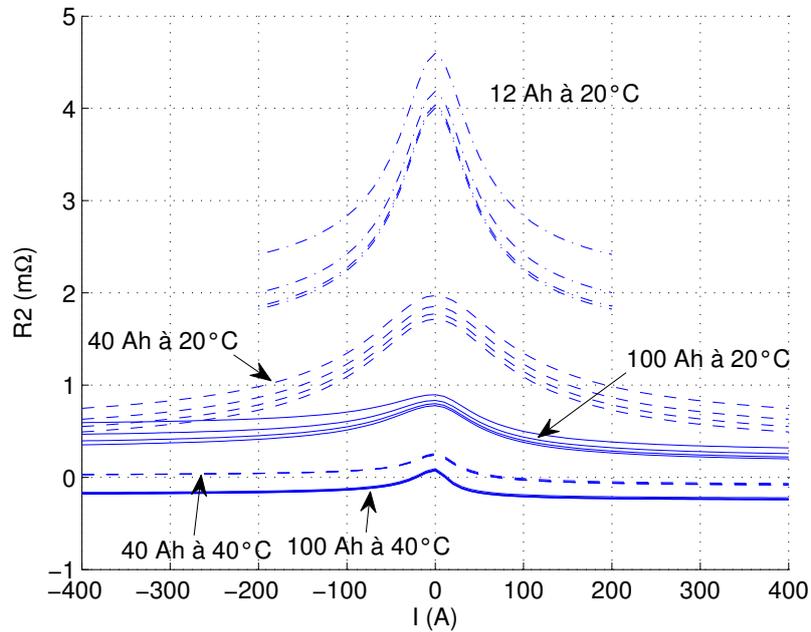
Sur les deux technologies de batteries, la résistance R_2 dépend du courant, de l'état de charge, de la température et de la capacité de la batterie (Fig. 8.2). La représentation de la résistance R_2 en fonction du courant I proposée permet de mettre en évidence que, pour les batteries Li-ion, chaque facteur a un impact important sur ce paramètre excepté l'état de charge qui est le paramètre le moins influent. Pour la batterie NiMH, l'influence de l'état de charge sur la résistance R_2 reste très faible au-dessus de 20 % d'état de charge mais augmente fortement en-dessous (Fig. 8.1). Par ailleurs, pour les deux technologies, l'influence du courant sur la résistance R_2 est d'autant plus faible que la température est élevée ; ces variations sont mêmes négligées dans le cas de la batterie NiMH 6.5 Ah à 40°C.

La constante de temps τ_2 est considérée comme invariante avec le courant I bien qu'on observe un comportement similaire à celui de la résistance R_2 . Ces valeurs étant faibles pour les batteries Li-ion (Tab. 7.4) et compte tenu des performances du banc d'essai Delta-HH et Digatron, cette approximation n'est pas abusive. Par contre, pour les batteries NiMH dont les valeurs de la constante de temps τ_2 sont de l'ordre de quelques centaines de millisecondes (Tab. 7.7), cette approximation peut apporter un biais dans l'estimation de la résistance R_2 lors des essais de chronopotentiométrie.

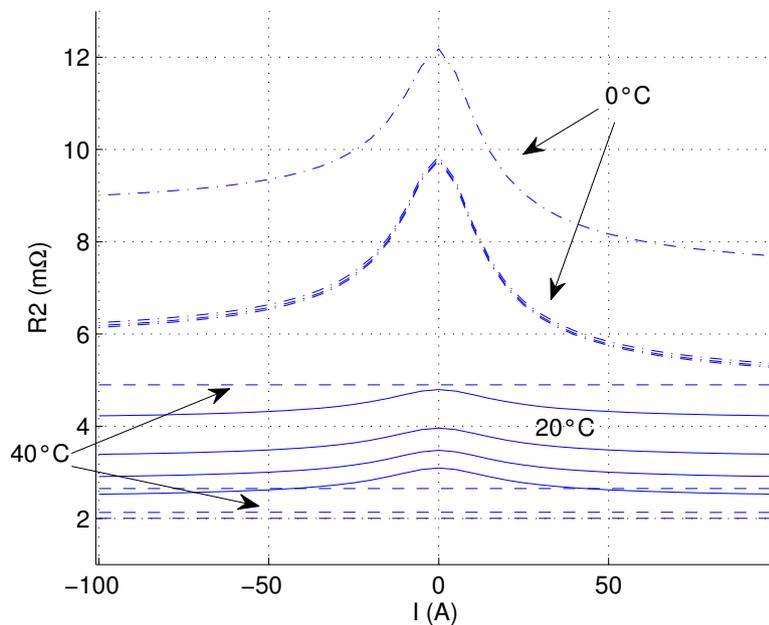
8.1.4 Le CPE $Z_{c,3}$

Les paramètres du CPE $Z_{c,3}$, c.-à-d. Q_3 et α_3 , sont identifiés dans un premier temps par mesures de spectroscopie d'impédance puis le paramètre Q_3 est ajusté par l'identification temporelle. Le paramètre α_3 varie peu avec l'état de charge pour les batteries Li-ion à 20°C et oscille autour de la valeur 0.5. Dans ces conditions, ce paramètre est fixé à une valeur fixe de 0.5. À 40°C et pour les batteries NiMH, le paramètre α_3 doit être identifié pour modéliser correctement les spectres d'impédance. Les valeurs obtenues aux différentes températures sont comprises entre 0.5 et 0.6 pour les batteries Li-ion et entre 0.7 et 0.8 pour la batterie NiMH. Ce paramètre ne fait apparaître aucune évolution caractéristique avec l'état de charge et la température.

Les valeurs identifiées pour le paramètre Q_3 sont très différentes selon la méthode d'identification utilisée (Fig. 8.3). L'identification fréquentielle a tendance à sous-évaluer le paramètre Q_3 comparée à l'identification temporelle. En ce qui concerne l'évolution de ce paramètre avec l'état de charge, on observe, pour les batteries Li-ion, une tendance de ce paramètre à croître avec l'état de charge. Pour la batterie NiMH, il n'est pas possible d'identifier un comportement caractéristique du paramètre Q_3 à partir des résultats de l'identification temporelle sans doute à cause de la trop grande simplification du phénomène d'hystérésis. Cependant, l'identification fréquentielle met en évidence qu'un maximum est obtenu pour les états de charge moyens. Par ailleurs, la température est le facteur qui influence le plus le paramètre Q_3 tout comme elle est également pour R_2 . Il est donc important de bien maîtriser ce facteur notamment lors des essais de caractérisation.



(a) Batteries Li-ion 12, 40 et 100 Ah



(b) Batterie NiMH 6.5 Ah

FIG. 8.2 – Représentation des valeurs de résistance R_2 en fonction de l'intensité du courant pour différentes températures, pour chaque température un faisceau de courbe est obtenu en fonction de l'état de charge : (a) Batteries Li-ion, (b) Batterie NiMH 6.5 Ah.

8.1.5 Indices pertinents pour la détection de l'état de charge

Pour les batteries Li-ion Kokam, l'indice le plus pertinent pour déterminer l'état de charge est la tension à vide (cf. §. 8.1.1). D'un point de vue pratique, cette tension n'est accessible à la mesure qu'après 1 h de repos ce qui rend son utilisation possible uniquement en dehors des phases de fonctionnement. Cependant, il doit être possible d'établir une corrélation entre la moyenne des tensions mesurées et la tension à vide lors des phases de fonctionnement. Le paramètre Q_3 , lorsqu'il est identifié à partir de mesures temporels, peut aussi dans une certaine mesure fournir une indication sur l'état de charge. Sa forte dépendance à la température risque cependant d'être source d'erreur. En ce qui concerne le paramètre R_2 , celui-ci présente une forte variabilité avec le courant et avec la température. Il n'est donc pas possible d'établir une méthode de détermination d'état de charge fiable à partir de ce paramètre.

Pour les batteries NiMH, la détermination de l'état de charge par la tension à vide n'est pas possible à cause du phénomène d'hystérésis exceptée aux faibles et hauts états de charge. Dans ces zones, la tension à vide présente des variations importantes. De plus, si une charge ou une décharge de 20 % est réalisée, la tension à vide est ramenée soit sur la courbe haute de l'hystérèse ou, respectivement, sur la courbe basse. Il est alors possible de donner une indication de l'état de charge après un long repos [UFS04]. Les paramètres R_1 , R_2 et Q_3 évoluent de manière parabolique avec l'état de charge et peuvent donner une indication approximative de l'état de charge. Cependant, la température influence énormément ces paramètres ce qui rend peu fiable ces indicateurs. L'algorithme d'identification d'état de charge pour ce type de batterie doit donc reposer sur les corrélations entre les différents paramètres.

En ce qui concerne l'identification de l'état de vie des batteries testées, il n'est pas possible de savoir à ce jour quels sont les paramètres qui évolueront significativement avec l'état de vie. Cependant, les résultats présentés ici montre qu'un certain nombre de précautions doivent être prises pour identifier correctement les paramètres du modèle. Tout d'abord, la température doit être rigoureusement contrôlée avant chaque mesure de tension à vide et d'impédance. D'autre part, l'état de charge doit être systématiquement recalculé sur l'ensemble de l'essai pour limiter l'influence de la perte de capacité de l'élément.

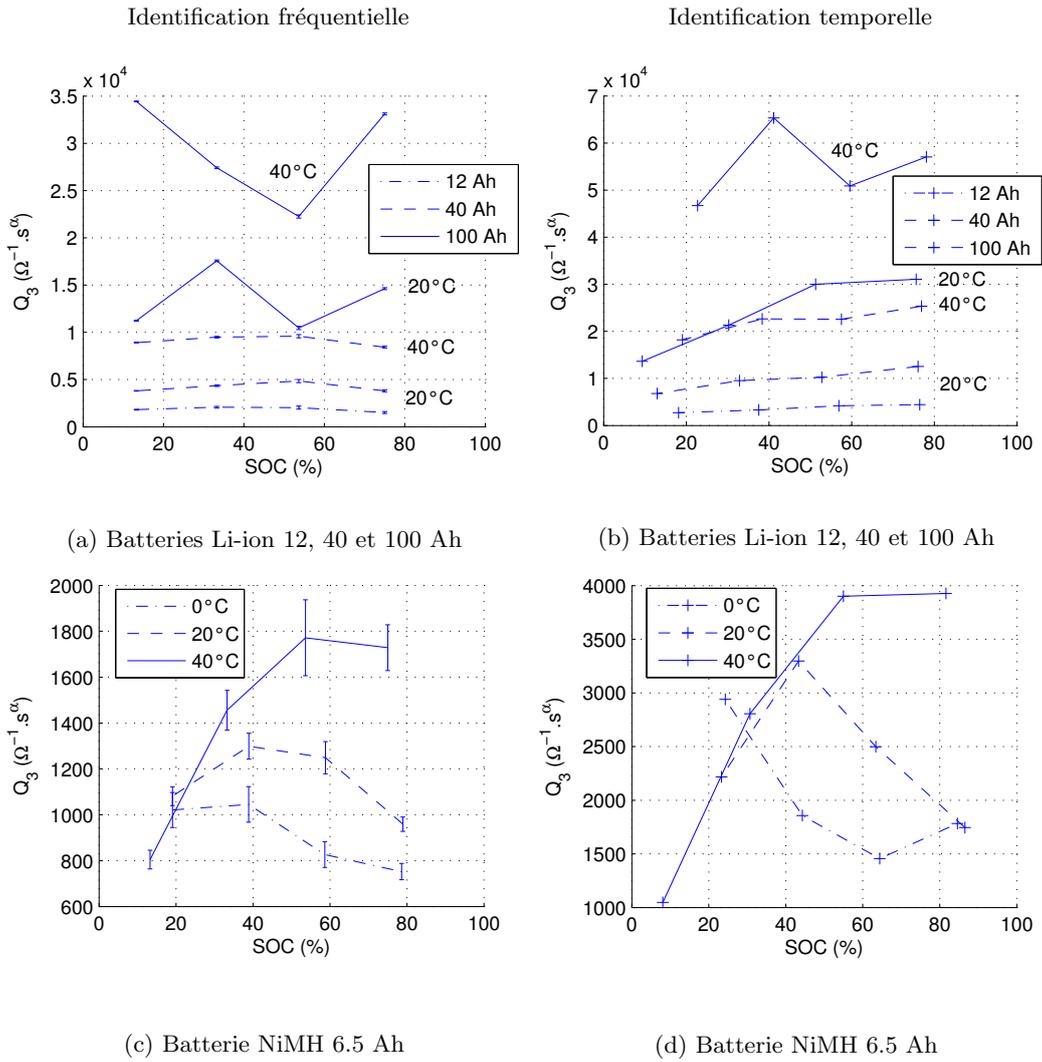


FIG. 8.3 – Représentation du paramètre Q_3 identifié sur les batteries Li-ion et la batterie NiMH à différents états de charge et différentes températures : (a) et (c) identification fréquentielle, (b) et (d) identification temporelle.

8.2 Calcul des grandeurs de dimensionnement

8.2.1 Puissances et énergies disponibles

8.2.1.1 Diagrammes de Ragone

Le diagramme de Ragone représente les couples de puissance-énergie disponibles en décharge d'une batterie initialement chargée. Les points de cette courbe sont calculés en simulant un créneau de puissance. La batterie est déchargée jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt soit atteint; le critère d'arrêt peut être soit un courant maximal, soit la tension minimum autorisée. Ce diagramme est intéressant car il permet de donner les premiers éléments de comparaison entre différentes batteries (Fig. 8.4.a). Ainsi, ce diagramme montre que la batterie Li-ion 12 Ah et la batterie NiMH 6.5 Ah ont des performances tout à fait comparables. Les batteries 40 Ah et 100 Ah ont des performances beaucoup plus élevées à la fois aussi bien en puissance qu'en énergie. Il est aussi possible d'évaluer l'impact de la température sur les performances de la batterie. Dans le cas de la batterie NiMH, les performances à 20 et 40°C sont tout à fait comparables, tandis qu'à 0°C, les puissances disponibles sont diminuées de plus de 25 % (Fig. 8.4.b).

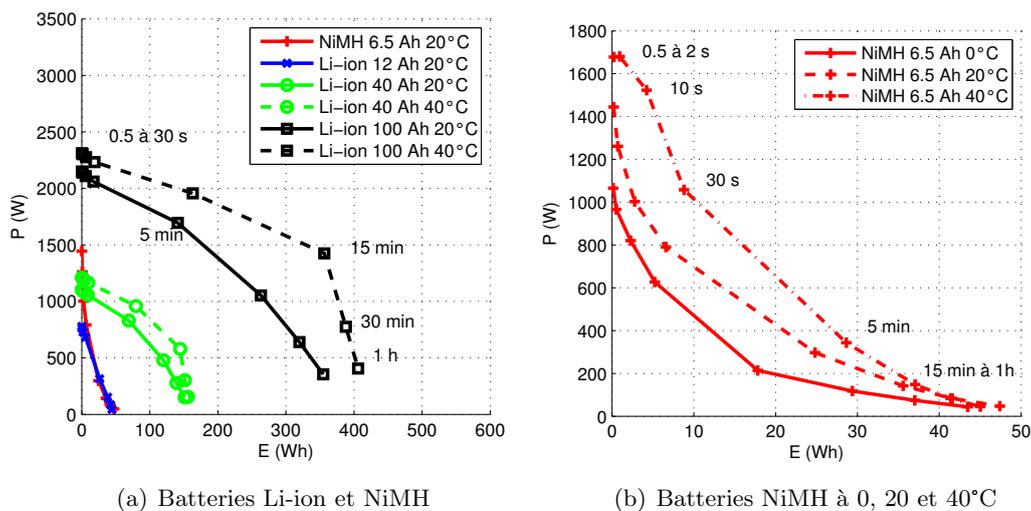


FIG. 8.4 – Diagramme de Ragone des couples puissance-énergie : (a) des batteries Li-ion à 20 et 40°C et NiMH à 20°C, (b) de la batterie NiMH à 0, 20 et 40°C.

Il faut cependant interpréter avec précaution ce diagramme car il ne prend pas en compte la masse de l'élément. En effet, si l'on représente dans le diagramme de Ragone les puissances et les énergies spécifiques (Fig. 8.5), il apparaît que l'élément Li-ion de 12 Ah présente des densités de puissance nettement plus élevées que les autres batteries Li-ion pour des densités d'énergie tout à fait comparable. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la batterie NiMH présente des densités de puissance et d'énergie plus élevées que les batteries Li-ion de 40 et 100 Ah pour des durées de décharge inférieures à quelques dizaines de secondes. Les densités de puissance et d'énergie sont cependant inférieures pour des durées de décharge plus longues.

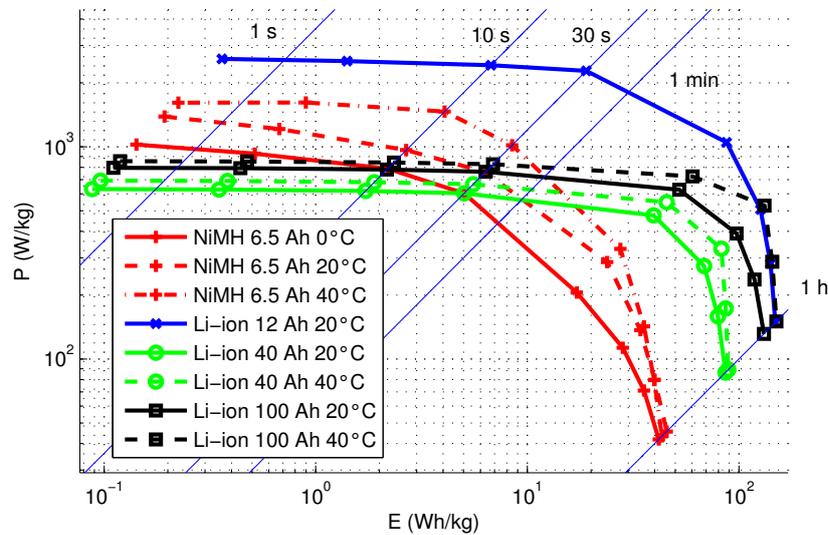


FIG. 8.5 – Diagramme de Ragone spécifique des couples puissance-énergie spécifiques des batteries Li-ion à 20 et 40°C et NiMH à 20°C.

8.2.1.2 Diagrammes des puissances disponibles en fonction de l'état de charge

Pour les applications dans les véhicules hybrides, la batterie est rarement utilisée sur la gamme d'état de charge complète, c.-à-d. de 0 à 100 % d'état de charge. D'une part, il est indispensable de disposer d'une puissance en décharge suffisante pour *a minima* démarrer le moteur thermique. Pour les véhicules hybrides autorisant le mode tout électrique, la batterie doit être capable de fournir l'intégralité de la puissance utile à la traction et une quantité d'énergie suffisante pour assurer l'autonomie fixée. Les diagrammes de Ragone, tels qu'ils ont été présentés, ne permettent pas de donner les éléments nécessaires pour répondre à ces questions. C'est pourquoi, il est indispensable d'introduire un autre diagramme utilisé par le PNGV [ID03] représentant la puissance disponible en décharge et en charge en fonction de l'état de charge (cf. §. 2.2.1). Cette représentation permet de déterminer la gamme d'état de charge pour laquelle la batterie satisfait les objectifs de puissance en charge et en décharge. La durée, fixée à 10 s pour l'application *Power Assist*, peut être adaptée selon les spécifications de l'application. Le modèle utilisé par le PNGV [ID03] pour établir ce diagramme est un circuit électrique composé d'une source de tension et d'une résistance. Lors des tests de performance de référence, cette résistance est calculée à partir de la chute de tension obtenu après 10 s de décharge ou de charge à un courant égal à 25 % du courant maximal autorisé. On observe une très nette différence avec les résultats obtenus par la méthode développée dans cette étude (Fig. 8.6). La méthode du PNGV a en effet tendance à sous-évaluer les puissances disponibles à cause de la non prise en compte de la non-linéarité de R_2 .

Ce diagramme permet aussi de quantifier la puissance maximale admissible en charge. Ces informations permettent de dimensionner correctement le moteur électrique pour les phases de récupération et peuvent être utilisées dans le système de contrôle d'énergie pour limiter la puissance récupérée et ainsi éviter les risques de surcharges [BGSB+06].

8.2.2 Acceptabilité de la recharge rapide

Les diagrammes de Ragone sont en général utilisés pour quantifier les couples puissances-énergies disponibles en décharge. Cependant, dans le domaine d'application des véhicules hybrides et électriques, l'acceptabilité de recharges rapides est un critère indispensable. Or, l'application du diagramme de Ragone à la recharge des batteries ne permet pas de dissocier l'énergie réellement stockée dans la batterie de celle dissipée par les chutes ohmiques et celle perdue lorsque le rendement faradique n'est pas de 100 %. On propose donc d'adapter le diagramme de Ragone à la recharge en représentant la quantité d'état de charge ΔSOC récupérée au lieu de la quantité d'énergie récupérée (Fig. 8.7). Il est alors possible d'évaluer la puissance maximale applicable pour recharger la batterie d'un ΔSOC donné. Ce diagramme met en évidence que la température influence fortement les capacités de recharge de la batterie NiMH. D'une part, les chutes ohmiques sont plus importantes à 0°C qu'à 20°C. D'autre part, bien que les chutes ohmiques soient plus faibles à 40°C, le rendement faradique, médiocre (cf. §. 7.7), réduit fortement les possibilités de recharge.

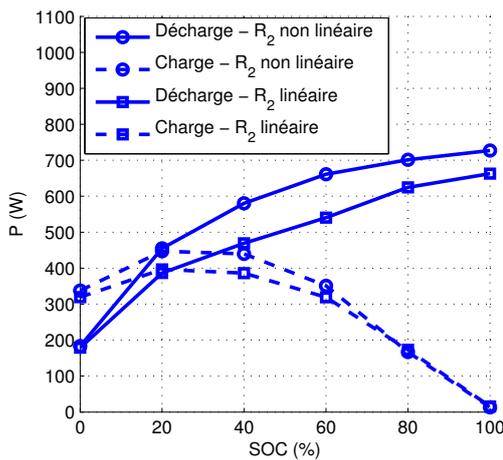


FIG. 8.6 – Diagramme de puissances disponibles en charge et en décharge en fonction de l'état de charge de la batterie Li-ion 12 Ah à 20°C.

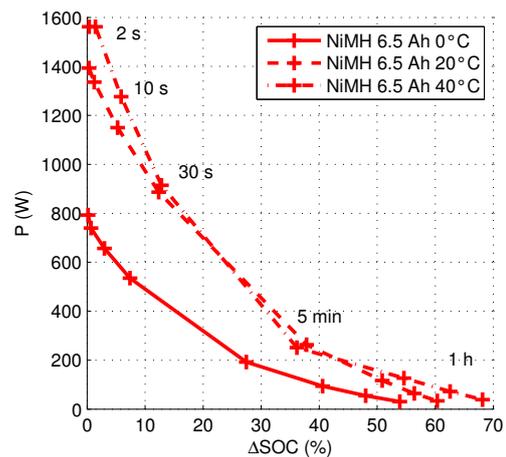


FIG. 8.7 – Diagramme des puissances maximales applicables en charge en fonction de la quantité de charge effectivement stockée pour un état de charge initial de 40 %.

8.2.3 Apport de la complexité du modèle pour la simulation dans une architecture de véhicule électrifiée

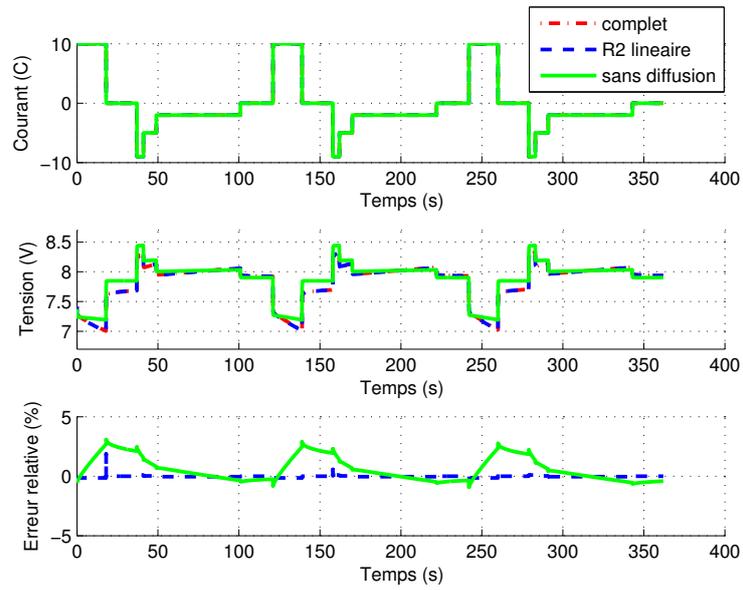
On propose ici d'étudier l'impact de la complexité du modèle sur la réponse en tension du modèle. Le modèle de référence est le modèle proposé dans cette étude comprenant le phénomène de non-linéarité de la résistance R_2 en fonction du courant et l'impédance de diffusion. Dans un cas, la non-linéarité de R_2 est supprimée et la valeur de R_2 est interpolée pour un courant égal à 25 % du courant maximum (cf. §. 2.3.3.5). Dans l'autre cas, c'est le CPE $Z_{c,3}$ qui est supprimé et remplacé par une résistance dont la valeur est déduite de la réponse du CPE à un échelon unitaire¹ de 2 s. Les modèles de la batterie NiMH 6.5 Ah et de la batterie Li-ion 12 Ah à 20°C sont évalués sur deux profils de sollicitations. Le premier est un profil de courant utilisé par le groupe EUCAR pour l'étude du vieillissement des batteries dans un véhicule hybride *power assist* (Fig. 2.18). Le deuxième est le profil de puissance DST extrait du manuel d'évaluation des batteries pour voitures électriques proposé par le consortium USABC [USABC96]. Pour le deuxième profil, la puissance maximale est fixée à 300 W pour l'élément Li-ion de 12 Ah et à 400 W pour l'élément NiMH de 6.5 Ah.

Ces simulations mettent en évidence que les effets diffusifs contribuent jusqu'à 4 % de la tension simulée pour les deux profils d'usage et les deux technologies. Si pour l'usage type *power assist*, le décalage entre le modèle de référence et le modèle sans diffusion s'annule lors des phases de charge à 2 C. Pour l'usage type véhicule électrique, ce décalage s'accroît pour atteindre près de 3 % lors de la phase de repos à la fin du profil.

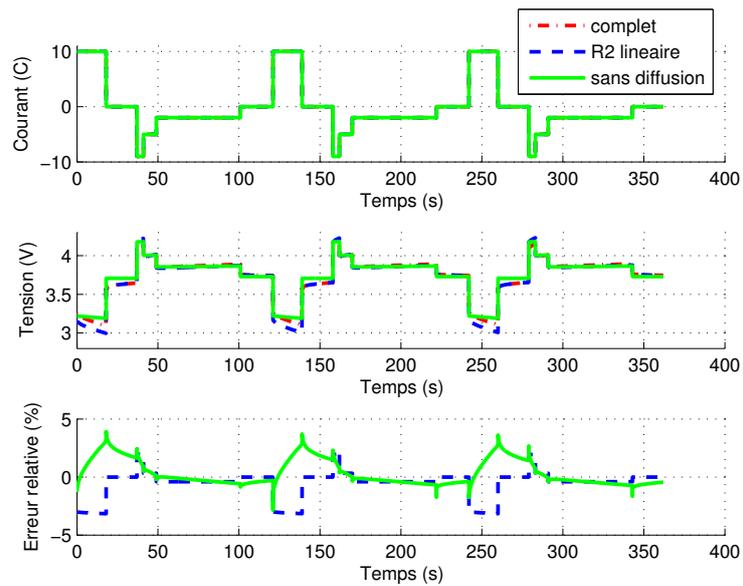
En ce qui concerne la non-linéarité de la résistance R_2 , les résultats de simulation montrent que l'impact de ce phénomène sur la tension mesurée est du même ordre de grandeur que les effets diffusifs pour la technologie Li-ion. Pour la batterie NiMH, la résistance R_2 est relativement faible comparée aux autres effets résistifs. La prise en compte de sa variation avec le courant n'est donc pas indispensable.

¹La réponse d'un CPE soumis à un échelon de courant unitaire à $t = 0$ induit la chute de tension [LP06] :

$$u(t) = \frac{t^\alpha}{Q\Gamma(\alpha+1)}$$

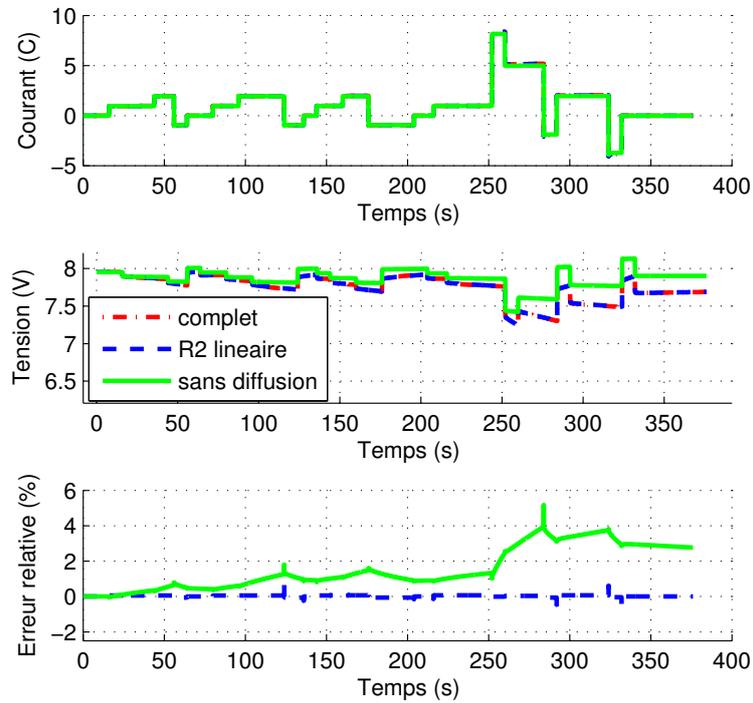


(a) NiMH 6.5 Ah à 20°C

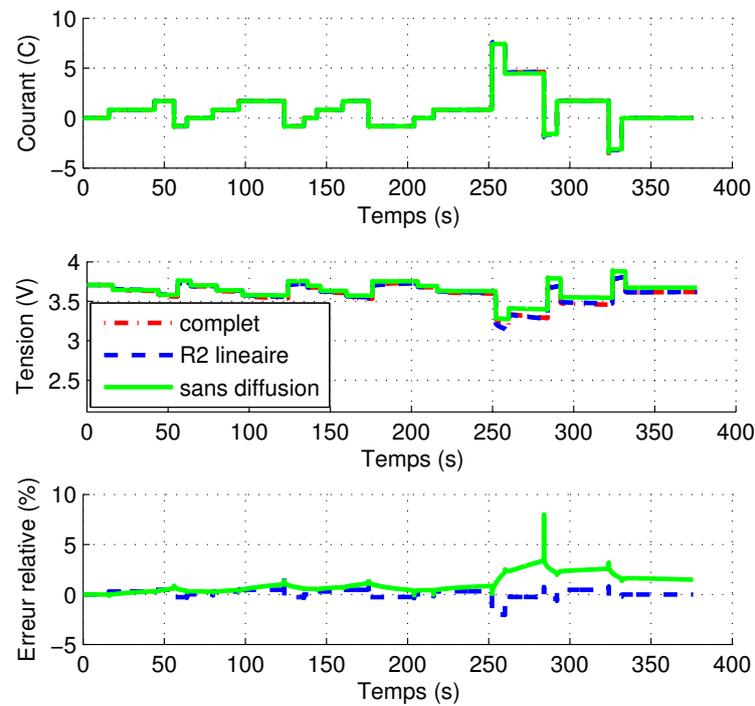


(b) Li-ion 12 Ah à 20°C

FIG. 8.8 – Comparaison du modèle complet, du modèle sans non-linéarité et du modèle sans prise en compte des phénomènes de diffusion sur un profil d'usage type véhicule hybride *power assist*.



(a) NiMH 6.5 Ah à 20°C



(b) Li-ion 12 Ah à 20°C

FIG. 8.9 – Comparaison du modèle complet, du modèle sans non-linéarité et du modèle sans prise en compte des phénomènes de diffusion sur un profil d'usage type véhicule électrique.

8.3 Limites de la méthode et perspectives

La méthode d'identification présentée dans cette étude contient certaines limitations. Ces limitations sont discutées et des perspectives d'amélioration sont proposées.

Phénomènes thermiques : Les phénomènes thermiques de la batterie ne sont pas intégrés dans ce modèle. Or, les échauffements occasionnés par l'utilisation des batteries sont non négligeables notamment lorsqu'elles sont soumises à de fortes intensités. Il peut être alors envisageable de limiter les performances électriques de la batterie pour réduire ces phénomènes d'échauffements.

Influence du courant sur les paramètres du modèle : Par ailleurs, les résultats de cette étude montrent que les paramètres du modèle d'impédance sont sensibles à l'intensité du courant. Or, seule la variation de la résistance R_2 a été étudiée. Il conviendrait dans les prochaines études de prendre en compte l'influence du courant sur la constante de temps τ_2 d'une part, et de l'impédance de diffusion modélisée par le CPE $Z_{c,3}$ d'autre part. L'interprétation physique de ces variations pourra aussi être plus approfondie. Ceci permettra d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension des phénomènes limitants. Par exemple, dans le cadre des réactions redox, la relation (4.3) (cf. §. 4.1.4) exprime le lien entre l'impédance de diffusion et le courant limite au-delà duquel la concentration interfaciale en réactif deviendrait nulle. Ce courant limite pourrait servir de référence pour l'étude de l'impact de l'intensité du courant sur le vieillissement des batteries.

Structure de modèle et choix des composants : En ce qui concerne la structure du modèle et le choix de ces composants, il est nécessaire de les adapter aux différentes technologies. Par exemple, pour les batteries NiMH, l'apparition d'un deuxième arc de cercle aux hautes fréquences aurait pu être pris en compte dans cette étude. De plus, l'approximation du CPE $Z_{c,2}$ par la capacité C_2 peut être évitée en réalisant l'approximation de cet élément par la même méthode que celle utilisée pour le CPE $Z_{c,3}$. Ceci est pertinent si l'on souhaite simuler dans le domaine temporel le comportement haute fréquence de la batterie ou si la constante de temps τ_2 devient trop importante.

Méthode d'identification du rendement faradique : Pour les études concernant le rendement faradique, le protocole proposé doit être modifié pour étudier l'influence de l'intensité du courant. Les résultats obtenus à 40°C montrent que ce paramètre n'est pas négligeable. Or, ce paramètre peut avoir un impact important sur le suivi d'état de charge. De plus, l'étude systématique du rendement faradique devrait être réalisée lors des tests de performances qui précèdent et suivent les tests de vieillissement accéléré afin d'évaluer correctement le rendement énergétique de la batterie à chaque état de vie. En effet, dans le cas où les résistances de polarisation aux électrodes augmentent et induisent des chutes de tension plus importantes aux interfaces électrode-électrolyte, le phénomène d'électrolyse devrait être accru notamment pour les états de charge hauts et les forts courants.

Méthode d'identification de la tension à vide : Le phénomène d'hystérésis est modélisé par une simple capacité dans cette étude. Un modèle plus approprié serait appréciable d'autant plus que la méthode proposée utilise une correction de la chute de tension par la tension à vide dans le domaine temporel. Si cette grandeur est mal identifiée, l'identification de l'impédance de diffusion peut être fortement perturbée. Les temps de repos devront aussi être augmenté pour s'assurer que l'état d'équilibre soit bien atteint. Il serait aussi intéressant de multiplier les points de mesures lors des fortes variations de la tension à vide avec l'état de charge notamment aux faibles états de charge.

Méthode d'identification dans le domaine fréquentiel : Les phénomènes inductifs peuvent fortement perturber l'identification des parties hautes fréquences du modèle d'impédance. Il n'existe cependant aucun moyen de contourner ce problème.

Méthode d'identification des phénomènes de diffusion : La méthode d'identification de l'impédance de diffusion dans le domaine temporel pourrait aussi être améliorée. En effet, il serait préférable de considérer que l'impédance de diffusion varie avec l'état de charge notamment aux faibles états de charge.

Partie III

Analyse de l'usage en vue de l'élaboration de tests de vieillessement accéléré

L'élaboration de profils de vieillissement utilisables lors de tests de vieillissement accéléré nécessite d'avoir des outils adaptés pour analyser les sollicitations exercées en usage réel. Cette analyse doit permettre d'identifier un nombre limité de profils de sollicitations représentatifs ainsi que leur fréquence d'apparition.

Avant d'introduire plus en détail l'approche adoptée dans cette étude, il est important de bien redéfinir ce qu'est l'usage d'un véhicule. L'usage d'un véhicule peut être défini par le type de trajet effectué, les performances dynamiques du véhicule, le comportement du conducteur, les conditions de circulation et les conditions climatiques. Le type de trajet traduit le parcours effectué et prend en compte la distance parcourue, l'infrastructure utilisée (milieu urbain, routier ou autoroutier) ainsi que la topologie de la route. Les performances dynamiques sont fortement variables suivant la classe de véhicule utilisée n'offrant pas les mêmes possibilités d'accélération, de vitesse maximum et de puissance notamment en montée. Le comportement du conducteur influence aussi fortement l'usage du véhicule et peut se décliner sous différentes formes entre la conduite agressive et la conduite souple. Les conditions de circulation traduisent les conditions de trafic ainsi que toutes les interactions avec les autres véhicules présents sur la voie. Enfin, les conditions climatiques telles que la pluie, le vent, le gel ou la neige peuvent influencer le comportement de conduite. La température ambiante peut aussi avoir un impact important sur les performances des différents éléments de la chaîne de traction. Par exemple, lorsqu'il fait chaud, le système de climatisation s'il est mis en route prélève une quantité d'énergie importante à la chaîne de traction. Toutes ces conditions d'usages vont influencer le profil de puissance demandée à la motorisation. D'autres paramètres technologiques, cette fois-ci, peuvent modifier les conditions d'utilisation d'un composant. Dans le cas de motorisation hybride, on peut citer l'architecture du véhicule, le dimensionnement des différents éléments (moteur thermique, machine électrique et pack batterie) et la loi de gestion d'énergie.

L'ensemble de ces paramètres va influencer plus ou moins les conditions d'utilisation des éléments de la motorisation et donc le vieillissement des composants. Dans le cadre de notre étude qui porte sur les batteries, les facteurs de vieillissement retenus sont le profil de sollicitation, la gamme d'état de charge balayée et la température. L'objectif de cette partie consiste donc à extraire et analyser les informations nécessaires pour établir l'intensité de ces facteurs de vieillissement. Une méthode a été spécialement développée pour analyser les profils de sollicitations exercées sur la batterie dans un véhicule hybride. De manière plus générale, cette méthode peut être appliquée à l'ensemble des cas où sont mis en jeu des flux de charges électriques ou des flux d'énergie.

Pour évaluer les gains en consommation des véhicules hybrides, on utilise en général les cycles de conduites homologués mais aussi les cycles HYZEM ou ARTEMIS lorsque l'on souhaite être plus représentatifs des usages réels [CE07b, And97b, And04]. Ces cycles d'usages, mis au point de manière à représenter statistiquement l'usage moyen des voitures de tourisme européennes, peuvent être utilisés aussi pour étudier comment les différents composants de l'architecture hybride sont utilisés. En étudiant l'usage de ces composants, il est possible de générer des profils d'utilisation type qu'il est possible d'appliquer dans le cadre de tests de vieillissement accéléré. Cependant, les cycles d'usage réel représentent des conditions d'utilisation moyennes qui masquent des conditions d'utilisation plus extrêmes (cf. §. 9.2.1). Il est donc normal de se demander si, dans cet objectif de créer des protocoles de vieillissement, les cycles de conduite d'usages réels sont bien adaptés.

À partir des mesures réalisées sur la Toyota Prius au banc à rouleau sur ces cycles d'usages réels mais aussi sur route dans des conditions normales d'utilisation, nous allons pouvoir mettre en évidence, à l'aide de la méthode proposée, si les différences d'utilisation sont importantes.

Chapitre 9

Analyse d'usages et cycles de conduite

Ce chapitre de la thèse utilise des données issues du travail de l'équipe Pollution de l'Air et Énergie du Laboratoire Transport et Environnement de l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité [And04, And97a, And97b, Rou00, Rou06]. L'un des thèmes de recherche développé par cette équipe concerne l'évaluation des émissions unitaires de polluants des voitures particulières. Leur intérêt s'est notamment porté sur la réalisation de cycles de conduite représentatifs du parc automobile permettant d'évaluer la consommation et les émissions de polluants atmosphériques des véhicules particuliers sur un banc à rouleau. Les programmes de recherche qui ont permis l'élaboration de ces cycles sont, par ordre chronologique, les projets EUREV, DRIVE-MODEM, HYZEM et ARTEMIS. L'analyse des conditions de trafic est réalisée à partir des mesures de données cinématiques de véhicules particuliers ainsi que du rapport de boîte, du régime moteur, des conditions thermiques (températures eau et huile) et de la consommation des accessoires. Les mesures ont été effectuées de 1990 à 1995 dans plusieurs pays européens : France, Allemagne, Grèce, Suisse et Italie. En tout, plus de 153 000 kilomètres de trajet, soit 3860 heures de conduite, ont été enregistrés à bord de 120 voitures privées ; soit en moyenne un mois par véhicule.

Avant de détailler la méthode d'élaboration des cycles de conduite, il convient de présenter quelques statistiques d'usages des voitures particulières, caractérisés par les distances et les durées des trajets.

9.1 Statistiques sur les usages des véhicules particuliers

9.1.1 Distances journalières

Le trajet désigne l'usage du véhicule entre deux arrêts prolongés lors duquel le moteur est arrêté. D'après les données de DRIVE-MODEM, le nombre moyen de trajets par jour est de l'ordre de 5 en semaine et de 5.6 le samedi alors qu'il n'est que de 3.3 le dimanche. Les européens passent en moyenne une heure par jour dans leur voiture et parcourent en moyenne des distances de l'ordre de 30 à 60 km suivant le jour de la semaine¹. Sans distinction du jour de la semaine, la figure 9.1 présente l'histogramme des distances journalières.

Pour information, ces distances journalières montrent qu'un véhicule électrique aurait pu théoriquement satisfaire 49 % des journées avec une autonomie de 40 km, 67 % des journées avec une autonomie de 60 km et 83.3 % des journées avec une autonomie de 100 km (Tab. 9.1).

¹Valeurs moyennes : 57 min - 32 km (lundi au vendredi), 66 min - 43 km (samedi) et 67 min - 59 km (dimanche).

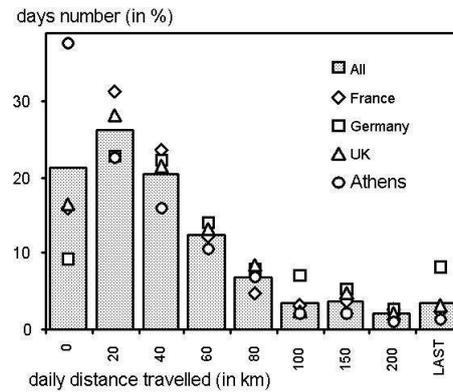


FIG. 9.1 – Histogramme des distances journalières et données associées [FJM+97].

| Distance (km) | <20 | <40 | <60 | <80 | <100 | >100 |
|------------------------------------|------|------|-----|------|------|------|
| Pourcentage de journées (%) | 21.4 | 27.6 | 18 | 12.8 | 3.5 | 16.7 |
| Pourcentage cumulé de journées (%) | 21.4 | 49 | 67 | 79.8 | 83.3 | 100 |

TAB. 9.1 – Représentativité des distances journalières parcourues en voiture par les européens

9.1.2 Durée des trajets et influence sur la consommation

La représentation des durées des trajets et la température de l'air au début des trajets (Fig. 9.2) est intéressante car coupler ces informations avec la température d'huile du moteur et celle du circuit d'eau donne une indication sur la durée de fonctionnement avec un moteur "froid". En effet, la température de fonctionnement optimal d'un moteur thermique se situe entre 60 et 80°C. Or, cette température n'est atteinte qu'après un certain temps de fonctionnement. Les effets sur la consommation peuvent être importants selon l'usage. Par exemple, lors de mesures réalisées lors du suivi d'un enchainement de 10 cycles NEDC, les surconsommations engendrées sont supérieures à 100 % lors des 15 premières minutes [Rou00]. Des modèles de surconsommation dus au démarrage à froid ont été réalisés en prenant aussi en compte la durée d'arrêt du véhicule entre deux usages ; ceci, afin de prendre en compte les situations où le moteur n'est pas totalement refroidi [AJ05, KA98].

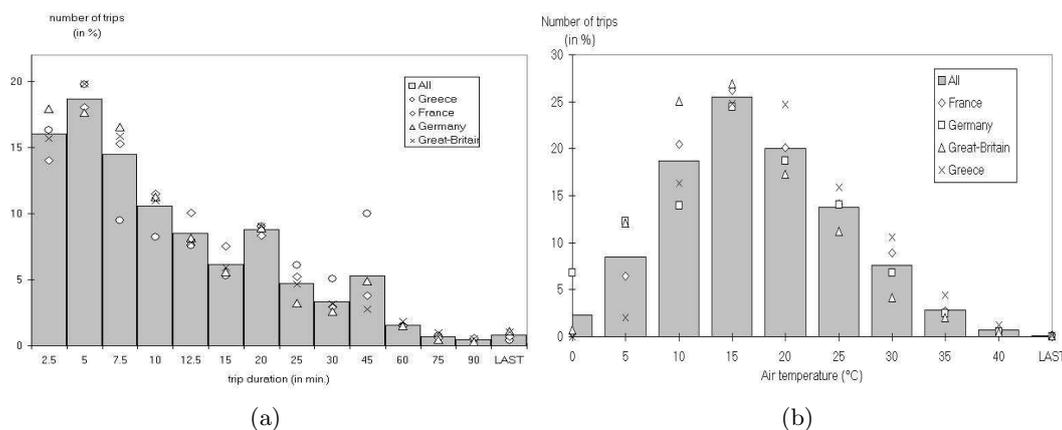


FIG. 9.2 – Histogrammes : (a) des durées des trajets et (b) de la température de l'air au début du trajet [FJM+97].

9.2 Méthodes de création des cycles de conduite représentatifs de l'usage

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour générer des cycles de conduite représentatifs de l'usage réel. La première a été appliquée aux véhicules conventionnels tandis que la deuxième a été développée pour les poids-lourds. Il y a deux raisons de présenter ces méthodes. La première est que ces cycles de conduite sont utilisés pour évaluer et dimensionner les architectures hybrides. Dans notre problématique, ces cycles conditionnent l'usage de la batterie et peuvent biaiser les résultats d'analyse qui seront utilisés pour des études de vieillissement. Il est donc important de savoir d'où sont issus ces cycles de conduite et de connaître aussi bien leurs avantages que leurs inconvénients. La deuxième raison est que la démarche employée pour l'analyse des sollicitations des batteries dans une architecture hybride s'est fortement inspirée de la méthode d'analyse qui est à l'origine des cycles HYZEM et ARTEMIS.

9.2.1 Méthodes basées sur l'étude de profils cinématiques

Ces méthodes permettent à partir de données cinématiques enregistrées sur des véhicules dans différents pays européens de fournir des cycles représentatifs de l'usage réel. L'INRETS a proposé 2 méthodes de construction de cycles (Fig. 9.3.a) qui sont décrites ci-dessous [And97a, And97b, And04, FJM+97].

Dans un premier temps, des segments vitesse-temps sont extraits des profils d'usage vitesse-temps ; ils représentent le profil de vitesse du véhicule entre deux arrêts. Ils sont par la suite regroupés en classes en comparant leur distribution croisée accélération-vitesse. Les trajets sont eux aussi regroupés en classes par la même méthode. Ces classes de trajets sont caractérisés par un certain nombre de variables d'observation telles que : taux d'arrêts par kilomètre, vitesse moyenne, distance parcourue, temps du trajet, distribution croisée vitesse-accélération², mais aussi la représentativité des classes de segments. Deux méthodes

²Un tableau croisé représente la fréquence d'apparition d'un phénomène dans les différentes classes des deux variables considérées.

de détermination de cycles de conduite sont alors possibles. La première consiste à choisir un trajet réel dont les caractéristiques sont proches du centre des classes (méthode HYZEM). La deuxième consiste à reconstituer les profils d'usages à partir de segments représentatifs des classes de segment (méthode ARTEMIS).

Pour limiter le nombre de cycles à réaliser sur le banc à rouleau, trois cycles de conduite sont synthétisés traduisant l'usage autoroutier, routier et urbain. Cependant, la méthode HYZEM est susceptible de fournir 8 cycles de conduite représentatifs de l'usage afin de mieux décrire les différentes conditions d'usage. Les caractéristiques des cycles HYZEM et ARTEMIS sont regroupées (cf. An. A.8, Tab. A.3).

9.2.2 Méthode basée sur l'étude de profils dynamiques

Cette méthode, développée au LTE en partenariat avec Renault Trucks [Rou06], est employée pour optimiser des moteurs thermiques de camions sur banc d'essai par un cycle de durée restreinte traduisant la diversité des conditions d'usage (Fig. 9.3.b). Cette technique consiste à mesurer la dynamique des véhicules en usage en comptabilisant le temps passé dans différentes classes de régime moteur, couple moteur et vitesse véhicule. Ce système d'acquisition développé en série sur les camions produits par Renault Trucks et commercialisé depuis plusieurs années sous le nom d'Infomax a permis de récupérer une base de données conséquente. À la différence des méthodes HYZEM et ARTEMIS qui analysent la vitesse en fonction du temps, le profil analysé est le profil de puissance demandé au moteur thermique couplé à la vitesse du véhicule. Les profils d'usages sont décomposés en plusieurs cycles élémentaires de manière à ce que les distributions croisées reconstituées à partir de ces cycles élémentaires soient au plus proche de celles des profils mesurés. Les cycles de conduite se présentent comme une succession de balises entre lesquelles le véhicule a pour objectif d'atteindre la vitesse imposée. Des pentes fictives sont ajoutées sur ce trajet balisé pour balayer l'ensemble des classes des régimes-couples. Le véhicule doit alors parcourir la distance totale du trajet en s'adaptant aux consignes de vitesse. À la différence des cycles HYZEM et ARTEMIS, cette approche prend en compte les performances techniques de la motorisation mais aussi le comportement du conducteur. De plus, lors des expérimentations, les informations nécessaires à la création de ces cycles de conduite sont stockées dans des histogrammes de distributions croisées, moins riches en informations que des profils temporels, mais nécessitant un système d'acquisition plus léger notamment au niveau de la capacité de stockage d'informations.

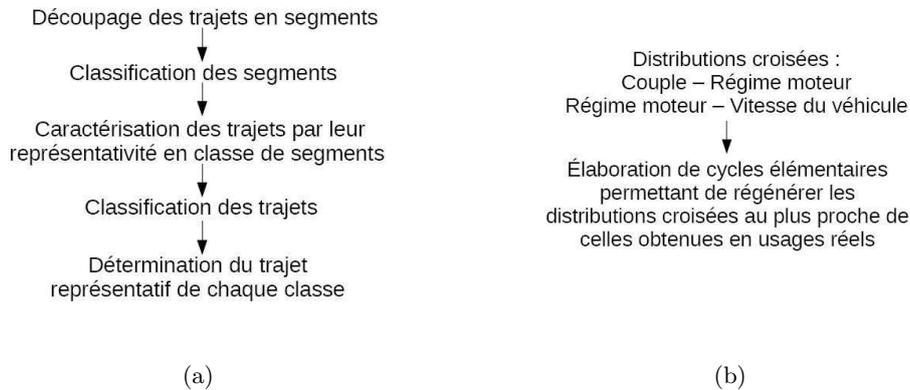


FIG. 9.3 – Étapes d'élaboration de cycles de conduite : (a) pour véhicules conventionnels, (b) pour camions.

9.3 Limites des cycles de conduite pour l'étude des flux énergétiques

Un certain nombre d'inconvénients surviennent lorsque l'on étudie les flux d'énergie dans la chaîne de traction mis en jeu lors des cycles d'essais NEDC, HYZEM et ARTEMIS. Tout d'abord, par nature, ces cycles d'essais sont caractéristiques de l'usage moyen dans des conditions urbaines, routières et autoroutières. À partir des résultats présentés dans l'annexe A.9, les puissances massiques mises en jeu lors de ces cycles sont inférieures à 50 kW/t pour le véhicule de référence de 1 t et à 35 kW/t pour celui de 2 t. Pourtant, la puissance massique moyenne des véhicules vendus en France est, en 2007, de 59 kW/t pour les motorisations essence et 64 kW/t pour les motorisations diesel. Plusieurs raisons peuvent être données.

D'une part, la chaîne de traction est dimensionnée par des critères de performance dynamique d'un véhicule. Les critères retenus pour la conception d'un véhicule pouvant être, selon [Ass00], la vitesse maximale sur route avec une certaine pente, le temps d'accélération de 0 à 100 km/h, etc. Or, ces performances maximales ne sont pas utilisées de manière représentatives dans l'usage réel et n'apparaissent donc pas dans les cycles d'essais.

D'autre part, les caractéristiques de la route telles que la pente, l'état de la chaussée et les virages n'ont pas été prises en compte dans les analyses d'usage. Lors des campagnes d'essais, aucun moyen précis n'a été trouvé pour mesurer la pente du trajet. La topologie influence pourtant fortement la résistance à l'avancement et donc les besoins énergétiques du véhicule. Les influences de la pente lors du suivi de cycle sur les flux énergétiques, les consommations et les émissions de CO₂ du véhicule de référence sont présentées en annexe A.11. Pour des suivis de cycles parfaitement réalisés par le véhicule, on observe des variations de consommation énergétique de 20 Wh/km à 200Wh/km lors du cycle NEDC pour une variation de pente de -10 % à 10 %; ce qui correspond à une variation de consommation de 1.8 l/100km à 7.5 l/100km. La méthode proposée par [Rou06] permet de prendre en compte la notion de puissance au niveau du moteur thermique. Cependant, l'acquisition des données sous forme statistique ne permet pas de restituer le profil temporel de la puissance. De plus, cette méthode n'a pas été appliquée aux véhicules particuliers.

Enfin, l'attitude du conducteur peut avoir aussi un impact important sur l'usage du véhicule. Celui-ci peut, ou non, utiliser pleinement les performances de son véhicule quel que soit l'usage. Les usages moyens représentés par les cycles d'essais ne traduisent donc pas l'influence de ce critère.

Malgré les limites évoquées ci-dessus, les cycles d'essais HYZEM et ARTEMIS représentent mieux que les cycles NEDC les conditions réelles d'utilisation d'un véhicule en balayant plus largement les différents couples vitesses-accélération observées. Ils sont donc plus à même d'évaluer les consommations des véhicules que le cycle NEDC. Cependant, ces cycles représentent un usage moyen ; les résultats obtenus lors de l'évaluation des véhicules doivent donc être interprétés comme une indication de consommation.

Chapitre 10

Méthode d'analyse des sollicitations électriques

10.1 Démarche de l'étude

10.1.1 Objectifs de l'analyse pour l'élaboration de cycles de vieillissement

La finalité de l'analyse des sollicitations électriques est de fournir les éléments nécessaires pour la construction de profils de cyclage représentatifs de l'usage. Cette analyse repose sur l'étude des impulsions qui composent les profils de courant (cf. §. 10.2.1). Il s'agit d'extraire de l'ensemble de ces impulsions un nombre restreint d'impulsions représentatives qui pourront être utilisées lors de tests de vieillissement accéléré. Ces impulsions représentatives peuvent être choisies différemment pour s'adapter aux approches de tests de vieillissement A et B (cf. §. 2.3.3.4). L'impact de ces impulsions représentatives sur l'endommagement pourra être évalué lors de tests de vieillissement spécifiques. Ces tests de vieillissement utiliseraient un profil de cyclage contenant un seul pulse représentatif. Dans le cas où ce pulse représentatif serait un pulse de décharge, la recharge serait réalisée à faible courant pour ne pas impacter sur le vieillissement. L'impact du profil d'usage complet serait alors calculé en combinant l'impact de chacun des profils représentatifs. Pour cela, il est nécessaire d'évaluer la fréquence d'apparition des impulsions représentatives.

10.1.2 Étapes de l'analyse

L'analyse proposée dans cette étude consiste donc à réaliser une classification des impulsions de courant extraites de profils de sollicitations mesurés en usage réel. Chaque classe d'impulsions représente une part plus ou moins importante de la quantité de charge dépensée lors de l'usage. La classification permet donc, au travers de la fréquence d'apparition de chaque classe, de décrire l'usage réel. On propose d'aborder l'étude des sollicitations de la manière suivante :

Étape 1 : Analyse et classification des impulsions de courant

Les profils de courant issus des différents essais sont tout d'abord scindés en impulsions de courant (cf. §. 10.2.1). Déterminer comment sont dimensionnées ces impulsions, quantifier leur représentativité dans chaque essai, telle est la problématique de cette première étape. Pour cela, nous avons choisi de regrouper les impulsions en classes selon leurs similitudes. La similitude traduit la ressemblance entre 1 pulse et un groupe d'une ou plusieurs impulsions. Il s'agit donc :

- de les comparer à l'aide des grandeurs les caractérisant au mieux ;
- de trouver une méthode de classification adéquate.

De par l'allure multiforme d'une impulsion, il est nécessaire de trouver les variables adaptées qui permettront de mettre en évidence les dissimilarités entre les différentes impulsions. Dans ce contexte multi-variables, il devient problématique de classifier les impulsions. Comment mesurer leur similitudes ? Quel(s) paramètre(s) doit on privilégier ? La classification ne va-t-elle pas induire des séparations malencontreuses ? Dans quelle mesure ces classes vont-elles être homogènes et représentatives ? Toutes ces questions sont liées et vont dépendre de la méthode de classification utilisée et des variables choisies. La méthode de classification s'appuie sur les méthodes employées en statistique exploratoire [Sap90].

Afin de discerner correctement les impulsions de charge et les impulsions de décharge, la classification est effectuée en distinguant les impulsions de charge des impulsions de décharge.

Étape 2 : Proposition d'impulsions caractéristiques

Une fois que les classes de pulse ont été définies, il s'agit de choisir les impulsions qui représenteront chacune d'entre elles. Ce pulse représentatif peut être défini comme le centre de la classe ou le pulse le plus contraignant. Nous verrons au travers de la distribution de courant reconstituée à partir de celle des impulsions représentatives quel choix permet de s'adapter au mieux à la distribution de courant issue directement des profils d'usage.

10.2 L'impulsion de courant : un élément caractéristique du profil de sollicitation

10.2.1 Définition des impulsions de courant

Afin de mettre en évidence plus finement les conditions de fonctionnement de la batterie, le signal du courant en fonction du temps a été analysé de la manière suivante. Les phases successives de recharge et de décharge de la batterie ont été dissociées en une succession d'impulsions de courant. Une **impulsion de courant** est défini comme le profil de courant entre 2 passages successifs à zéro (Fig. 10.1).

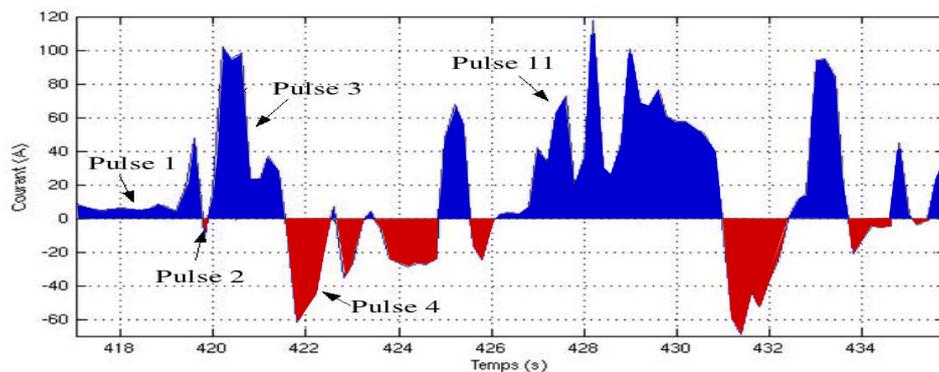


FIG. 10.1 – Définition de l'impulsion sur un profil de courant.

Chaque profil d'usage peut être décomposé en impulsions de courant P_n dont l'ensemble est représenté par $P = \{P_n \mid n \in N\}$ avec N le nombre d'impulsions recensées lors de la décomposition de l'ensemble des profils d'usage étudiés.

10.2.2 Grandeurs caractéristiques des impulsions

Les impulsions sont multiformes et difficiles à caractériser. Pour pouvoir les comparer entre elles, il est nécessaire d'introduire un certain nombre de grandeurs caractéristiques qu'il est possible de classer selon leur nature, i.e. le temps, l'intensité et l'aire. Par exemple, on peut citer la durée du pulse, les intensités moyennes et maximales, la quantité de charge échangée. Ces grandeurs ne donnent qu'une information macroscopique sur les impulsions et ne permettent pas de caractériser correctement leur forme.

Pour décrire de manière plus précise la forme de ces impulsions, la distribution de l'intensité du profil apparaît plus adaptée. Cette distribution peut comptabiliser soit les temps passés dans les classes de courant, soit les quantités de charge dépensées dans les classes de courant. Les histogrammes qui représentent ces distributions sont très différents selon le choix de la grandeur comptabilisée. En effet, lorsque c'est le temps passé qui est comptabilisé, les classes à fortes intensités peuvent apparaître négligeables devant les classes à plus faibles intensités. Or, les quantités de charge échangées dans chacune des classes peuvent être tout à fait comparables. Nous préférons donc utiliser la quantité de charge comme grandeur comptabilisée car cela permet d'équilibrer les distributions.

Par ailleurs, une représentation a tout particulièrement retenu notre attention car elle permet de comparer facilement deux impulsions de manière visuelle. Celle-ci consiste à utiliser la distribution cumulée du courant en prenant le temps comme grandeur comptabilisée. Cependant, au lieu de la représenter de manière classique dans un histogramme, on préférera mettre en abscisse le temps et en ordonnée les classes de courant (Fig. 10.2). En prenant des classes de courant suffisamment petites et en considérant que le pas de temps est constant, ceci revient à "trier" les valeurs de courant des plus grandes aux plus petites. Cette représentation permet de mettre en évidence la durée des impulsions au-dessus d'une certaine intensité. Elle peut aussi être utilisée pour comparer plusieurs impulsions de différentes formes. Dans la suite de cette étude, on désignera le profil de courant ainsi obtenu par "profil de courant transformé".

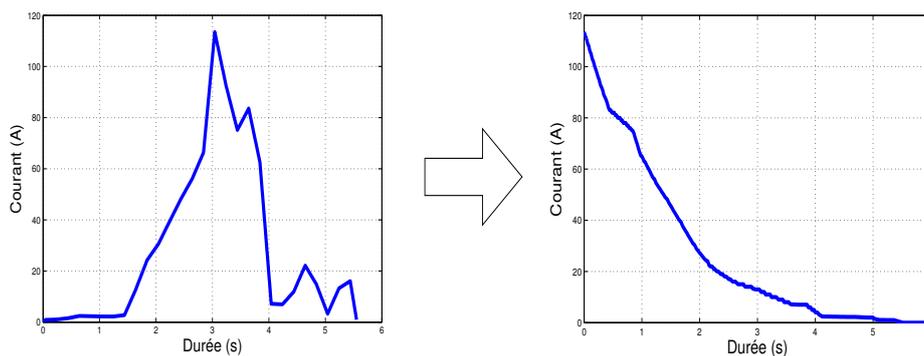


FIG. 10.2 – Représentation de la transformation d'un pulse de courant

10.3 Classification des impulsions

Les classes d'impulsions sont définies à partir des caractéristiques des différentes impulsions présentes dans la base de données. Dans un premier temps, on définit la matrice individus-variables qui regroupe l'ensemble des valeurs caractéristiques des N impulsions. Ensuite, la notion de distance entre deux impulsions, ou individus pour les statisticiens, est abordée. Puis, selon le critère retenu pour déterminer la distance entre deux classes, on détermine les classes d'impulsions à l'aide d'une classification hiérarchique. Cette méthode de classification consiste à regrouper les impulsions, distinctes au départ, en groupes d'impulsions qui deviennent alors de plus en plus représentatifs - mais de plus en plus hétérogènes.

10.3.1 Création des matrices individus-variables : le tableau des données

Comme indiqué au § 10.2.1, les impulsions peuvent être caractérisées par de nombreuses variables telles que leur durée, leur courant max, leur courant efficace, leur distribution de courant, etc. Cependant, il n'est pas nécessaire d'utiliser l'ensemble de ces caractéristiques pour réaliser une classification. Les variables sont donc considérées soit comme variables d'analyse soit comme des variables descriptives. Les variables d'analyse sont utilisées pour la classification et les variables descriptives sont utilisées en complément d'information.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons la distribution de l'intensité du courant de chaque pulse comme variable d'analyse. L'ensemble de ces valeurs sont regroupées dans la matrice appelée matrice individus-variables qui regroupe les observations de p variables pour les n individus :

$$X = n \text{ individus} \left\{ \underbrace{\begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1p} \\ \vdots & \vdots & p_{ij} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ p_{n1} & p_{n2} & \dots & p_{np} \end{bmatrix}}_{p \text{ classes de courant}} \right. \quad (10.1)$$

avec p_{ij} la quantité de charge échangée par le pulse i dans la classe de courant j .

Dans notre cas, 2 matrices individus-variables sont créées dont l'une contient toutes les impulsions de recharge et l'autre toutes les impulsions de décharge (cf. § 11.1).

10.3.2 Distances entre individus

L'espace des individus est un espace vectoriel constitué d'une multitude de points représentant les individus définis par p coordonnées correspondant aux p variables. L'ensemble des individus peut donc être représenté comme un "nuage" de points. Cet espace vectoriel est muni d'une structure euclidienne (ou norme) afin de définir les distances entre les individus. La distance d entre deux individus i et j est définie de manière générale par :

$$d^2(x_i, x_j) = (x_i - x_j)^t M (x_i - x_j)$$

où x_i et x_j représentent les vecteurs regroupant les valeurs des variables des impulsions i et j et M est une matrice symétrique de taille p définie positive qui définit l'espace métrique. L'espace des individus est donc muni du produit scalaire suivant : $\langle x_i, x_j \rangle = x_i^t M x_j$.

Il existe plusieurs manières de définir la métrique d'un espace vectoriel [Sap90], dont :

- $M = I$, la distance euclidienne classique qui s'apparente à la distance des moindres carrés sans la racine carrée, c.-à-d. $d(i,j) = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2$;
- $M = D_{1/s^2}$, appelée la métrique diagonale des inverses des variances¹. Elle donne à chaque variable la même importance quelle que soit sa dispersion.

Le choix de la métrique dépend de l'ordre de grandeur et de la dispersion des différentes variables utilisées. En analyse en composantes principales² [Sap90], la métrique la plus utilisée est la métrique diagonale des inverses des variances. Dans notre étude, les variables sont de même nature mais présentent des ordres de grandeurs très différents d'une classe de courant à une autre. En effet, les variables définissant les classes de courant de fortes intensités représentent peu de quantité de charge comparées aux autres classes. Utiliser la métrique diagonale aurait tendance à augmenter la distance entre les individus ayant des fortes valeurs de courant ce qui n'est pas souhaitable car on souhaite justement les regrouper. C'est pourquoi la métrique euclidienne est utilisée dans cette étude.

10.3.3 Méthode de classification

La méthode de classification utilisée dans cette étude fait partie des méthodes de classification ascendante hiérarchique. Pour l'étude de grands ensembles d'individus, ce qui est le cas dans notre étude, il est possible d'utiliser l'algorithme du *kmeans* [Sap90]. Il réalise :

- un premier partitionnement à partir d'individus choisis aléatoirement ; chacun de ces individus est considéré comme le centre de la classe ;
- la réallocation des individus les plus éloignés du centre des classes à d'autres classes de manière à réduire au maximum les inerties intra-classe (cf. An. C.5.6).

La qualité de la classification est évaluée en réalisant la somme des inerties intra-classes ; plus cette somme a une valeur faible, meilleur est le partitionnement. Cette méthode a l'inconvénient d'être fortement influencée par les individus choisis initialement qui sont choisis aléatoirement. C'est pourquoi cette procédure est effectuée plusieurs fois, 10 dans notre cas ; c'est le meilleur partitionnement qui est alors retenu. De plus, lors de la deuxième étape, il peut arriver que la réallocation conduise à vider complètement une classe. Le partitionnement ainsi obtenu n'est alors pas retenu. L'intérêt majeur de cet algorithme est de limiter fortement

¹La matrice diagonale des inverses des variances D_{1/s^2} est définie telle que :

$$D_{1/s^2} = \begin{bmatrix} 1/s_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1/s_2^2 & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1/s_n^2 \end{bmatrix}$$

où s_1, s_2, \dots, s_n sont les écarts-types des variables 1, 2, ..., n définie telle que $s_j = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_j)^2}$.

²L'analyse en composantes principales est une méthode mathématique d'analyse de données permettant d'évaluer les corrélations entre les différentes variables.

le temps de calcul, mais aussi la mémoire vive nécessaire pour le calcul ; l'algorithme de Lance et Williams, méthode classique de classification, n'a pas pu être appliqué pour cette raison.

10.4 Éléments représentatifs des classes

Une fois la classification réalisée, nous cherchons à représenter les différentes classes par un élément représentatif. Cet élément représentatif doit prendre en compte la diversité des impulsions contenues dans la classe. Il peut être défini comme l'impulsion la plus proche du centre de gravité de la classe ou reconstitué à partir des impulsions contenues dans la classe. Cette dernière approche est fondée sur la notion de profil transformé (cf. §. 10.2.2). Par la suite, on évalue la pertinence de la classification et des éléments représentatifs en comparant la distribution de courant du profil originel à celle, fictive, reconstituée en cumulant les distributions de courant des éléments représentatifs des classes, pondérées par leur représentativité dans le profil originel.

Il existe différentes manières de déterminer l'impulsion représentative d'une classe d'impulsions (Fig. 10.3).

10.4.1 Centres de la classe d'impulsion

La classe \mathcal{A} obtenue par la classification représente un ensemble de $n_{\mathcal{A}}$ impulsions. Le centre de gravité de cette classe est égal au vecteur des moyennes arithmétiques de chaque variable :

$$g_{\mathcal{A}} = X'D1 = (\bar{x}^1; \bar{x}^2; \dots; \bar{x}^p)$$

où 1 désigne le vecteur de \mathbb{R}^n dont toutes les composantes sont égales à 1 et D une matrice diagonale dont toutes les composantes sont égales à $1/n_{\mathcal{A}}$. D'après la définition de la matrice individus-variables choisie (éq. 10.1), le centre de gravité correspond à la moyenne des distributions en courant des impulsions de la classe \mathcal{A} .

Par la suite, deux solutions sont possibles :

- le profil de l'impulsion représentative est construit directement à partir de la distribution en courant du centre de gravité de la classe ;
- l'impulsion représentative est l'impulsion la plus proche du centre gravité.

10.4.2 Profils enveloppes

Le concept du profil enveloppe permet de prendre en compte l'ensemble des impulsions d'une classe. Ainsi, on s'assure que l'impulsion caractéristique obtenue est la plus contraignante. Le profil de l'impulsion enveloppe est déterminé à partir de la représentation des impulsions transformées (Fig. 10.2). À chaque pas de temps, la valeur de courant maximale est retenue. Le profil ainsi obtenu est un profil fictif dont le profil transformé englobe l'ensemble des pulses de la classe. Une autre alternative est envisageable en prenant, à chaque instant, le 95^{ème} percentile au lieu de la valeur de courant maximale.

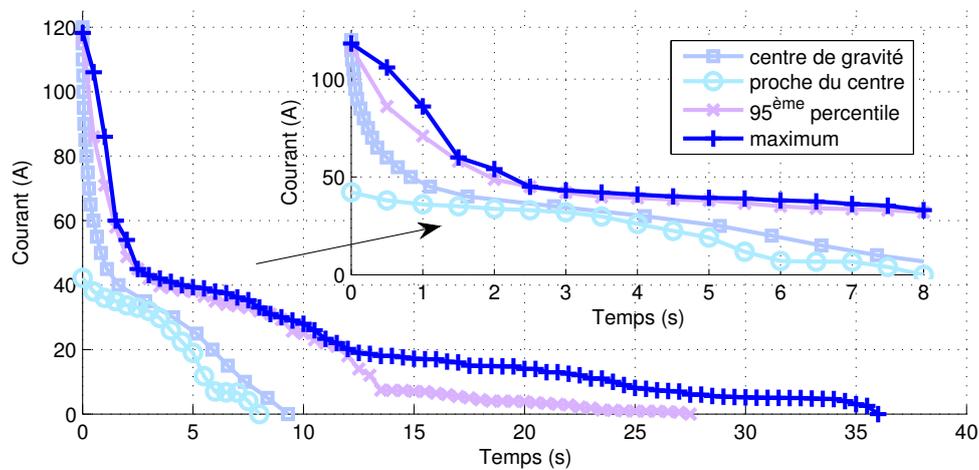


FIG. 10.3 – Impulsions représentatives possibles pour une classe d'impulsions.

10.4.3 Comparaison

Le choix entre les différentes impulsions représentatives envisagées doit être justifié au regard de l'utilisation finale de l'analyse. Si l'objectif est de décrire des tests de vieillissement du type robustesse (Approche A), l'utilisation de l'impulsion maximale est la plus adaptée car elle englobe l'ensemble des impulsions de la classe. Si, au contraire, l'objectif est de créer des tests de vieillissement représentatifs de l'usage (Approche B), le choix des impulsions déterminées par le centre de la classe est le plus judicieux car ces impulsions représentent l'usage moyen de la classe.

Chapitre 11

Analyse de l'utilisation de la batterie de la Prius 2

11.1 Présentation et analyse macroscopique de la base de données

11.1.1 Instrumentation du véhicule

L'instrumentation de la Toyota Prius 2 dans le cadre du projet EVALVH a permis de relever les conditions d'usage du pack batterie [VBVM+06]. Le pack batterie de la Toyota Prius 2 a été instrumenté par des capteurs de courant, de tension et de température. Le système d'acquisition, spécifiquement développé pour l'acquisition de mesures embarquées, permet d'enregistrer ces grandeurs à une fréquence d'acquisition de 10 Hz. De plus, l'appareil de diagnostic de la Prius 2004, acheté chez Toyota, a permis d'enregistrer un certain nombre d'informations pendant les tests. Entres autres, cet appareil de diagnostic nous a permis de relever l'indication d'état de charge de la batterie utilisée dans l'algorithme de gestion de l'énergie. Cependant, il peut arriver qu'un recalage de l'état de charge intervient lors d'une expérimentation ; l'algorithme d'évaluation de l'état de charge de la Prius n'est pas connu mais doit intégrer une méthode de coulométrie avec une prise en compte de facteurs correctifs en temps réel. Aussi, c'est l'indication d'état de charge à la fin du cycle ainsi que le courant mesuré par nos capteurs qui sont utilisés pour calculer l'état de charge lors de la totalité des expérimentations.

11.1.2 Essais sur cycles de conduite d'usages réels HYZEM

11.1.2.1 Pré-conditionnement de la batterie

Les mesures des consommations et des émissions produites par la Toyota Prius 2 ont été réalisées à l'aide d'un banc à rouleau et d'un analyseur de gaz au LTE de l'INRETS (Fig. 11.1). Les cycles de conduite simulés par le banc à rouleau sont les cycles homologués ainsi que les cycles d'usages réels du type urbain, routier et autoroutier proposés par le consortium HYZEM (cf. §. 1.1.3 et Chap. 9). Plusieurs essais ont été réalisés pour un même cycle de conduite afin de mesurer l'influence de la variation d'état de charge du pack batterie sur les émissions générées par le véhicule. En effet, l'estimation de la consommation d'un véhicule hybride est donnée pour un bilan batterie nul, i.e. pour un état de charge de la batterie égal au début et à la fin du cycle de conduite. Expérimentalement, ceci n'est pas réalisable car il n'est pas possible de contrôler l'évolution de l'état de charge. C'est pourquoi, pour un cycle de conduite donné, la consommation du véhicule est mesurée plusieurs fois, pour différentes variations d'état de charge du pack batterie. La consommation du véhicule



FIG. 11.1 – Toyota Prius sur le banc à roulement avec système de récupération des gaz d'échappement de l'analyseur de gaz.

est alors interpolée à partir de la droite consommation en fonction de la variation d'état de charge, pour une variation d'état de charge nulle [VBVM+06]. Dans le cas où le rendement faradique n'est pas unitaire, c.-à-d. lorsqu'une partie de la quantité d'électricité fournie à la batterie lors de la recharge est perdue dans des réactions secondaires, la consommation est interpolée pour un bilan batterie décalé vers la recharge [SNO06].

Afin d'influencer le bilan d'état de charge, le pack batterie est conditionné à un état chargé ou à un état déchargé avant de réaliser le cycle de conduite. Pour décharger le pack batterie, le véhicule est utilisé en traction à petite vitesse de manière à déclencher le mode électrique. Pour charger le pack batterie, le banc à roulement simule au véhicule une descente dans laquelle le véhicule est entraîné par son propre poids, un des moteurs électriques fonctionnant en génératrice et fournissant du courant à la batterie qui se recharge.

11.1.2.2 Descriptif des essais retenus

En tout, 9 essais sur cycles de conduite HYZEM sont retenus pour l'étude des contraintes des sollicitations du pack. Pour chaque type de cycle d'usages, autoroutier, routier et urbain, 3 essais ont été choisis de manière à ce que le bilan d'état de charge soit positif, quasi-nul et négatif. Les caractéristiques de ces essais sont reportées Tab. 11.1.

Quantité de charge fournie en décharge par kilomètre : Une représentation de la quantité de charge fournie en décharge par le pack de batterie lors des cycles HYZEM ainsi que lors des différents trajets réalisés sur route est proposée Fig. 11.4. La quantité de charge fournie lors des cycles HYZEM pour un bilan batterie nul ($\Delta\text{SOC} = 0$) est interpolée entre les deux points situés de part et d'autre de l'axe des ordonnées ; nous verrons par la suite que les essais mettant en jeu de fortes recharges (CA1, CR1 et CU1) ne sont pas représentatifs des usages sur route. On remarque distinctement que cette quantité de charge (*charge throughput* en anglais), noté CT, est 1.5 fois et 3 fois plus importante lors de l'usage urbain que, respectivement, en usage routier et autoroutier. Cela correspond à des sollicitations de l'ordre de 4.56 % de quantité de charge déchargé par km lors d'un usage urbain, 3.09 %/km en usage routier,

| Référence de l'essai | ΔSOC (%) | $\text{SOC}_{\text{max}} - \text{SOC}_{\text{min}}$ (%) | Consommation (l/100 km) / Charge Throughput (%/km) | Consommation (l/100 km) / Charge Throughput (%/km) pour $\Delta\text{DOD} = 0$ |
|----------------------|------------------------|---|--|--|
| CA1 | 46.6 | 46.7 | 5.98 / 1.02 | |
| CA2 | 7.5 | 11.8 | 5.51 / 1.23 | 5.49 / 1.57 |
| CA3 | -9.2 | 23.9 | 5.45 / 1.99 | |
| CR1 | 42.6 | 42.9 | 6.00 / 1.5 | |
| CR2 | 7.6 | 10.4 | 4.56 / 2.55 | 4.23 / 3.09 |
| CR3 | -8.8 | 17.8 | 3.88 / 3.71 | |
| CU1 | 33.9 | 34.4 | 8.82 / 2.07 | |
| CU2 | 6.2 | 7.3 | 4.55 / 3.51 | 3.88 / 4.56 |
| CU3 | -10.6 | 12.6 | 2.59 / 6.37 | |

TAB. 11.1 – Fenêtre d'état de charge ($\text{SOC}_{\text{max}} - \text{SOC}_{\text{min}}$), consommation d'essence et quantité de charge fournie par la batterie mesurées lors des cycles de conduite d'usages réels HYZEM (CA : autoroutier, CR : routier, CU : urbain) réalisés sur le banc à rouleau pour différents bilans d'état de charge (ΔSOC).

1.57 %/km en usage autoroutier. On remarque que, pour les différents essais, plus la quantité de charge fournie par la batterie est importante plus la consommation du véhicule est faible.

À partir de la pondération en distance de chaque cycle d'usages HYZEM dans l'usage moyen (Tab. A.3), il est possible de donner une estimation de la quantité de charge moyenne fournie par la batterie par kilomètre de trajet Q_{CT} :

$$Q_{\text{CT}} = 27.6\% \times 1.57 + 44.5\% \times 3.09 + 27.9\% \times 4.56 = 3.08\%/\text{km} \quad (11.1)$$

Pour indication, il est alors possible d'extrapoler ce résultat à la durée de vie souhaitée du véhicule prise égale à 200 000 km. Soit, pour un usage moyen, selon les critères du programme HYZEM, la batterie d'une Prius doit fournir 6160 fois sa capacité nominale pour parcourir 200 000 km. Dans le cas où le véhicule est utilisé exclusivement dans des conditions urbaines, la batterie doit pouvoir fournir 9120 fois sa capacité nominale.

Fenêtre d'état de charge balayée : La représentation par *boxplot* (An. E) de la distribution de l'état de charge permet de représenter la gamme d'état de charge balayée (Fig. 11.2). On peut ainsi voir sur la représentation que la valeur moyenne de l'état de charge pour l'ensemble des essais est proche de 60%. La gamme d'état de charge correspondant à 50% du temps passé est comprise entre 55 et 62.5%. Celle représentative de près de 98% du temps est comprise entre 45 et 72.5%.

Intensités du courant : Pour visualiser l'intensité des courants mesurés sur le pack batterie lors des différents essais, la représentation par *boxplot* a l'avantage de faire apparaître les valeurs extrêmes alors que l'histogramme aurait tendance à les masquer. Ceci permet notamment de comparer les distributions de courant d'un essai à un autre comme représenté

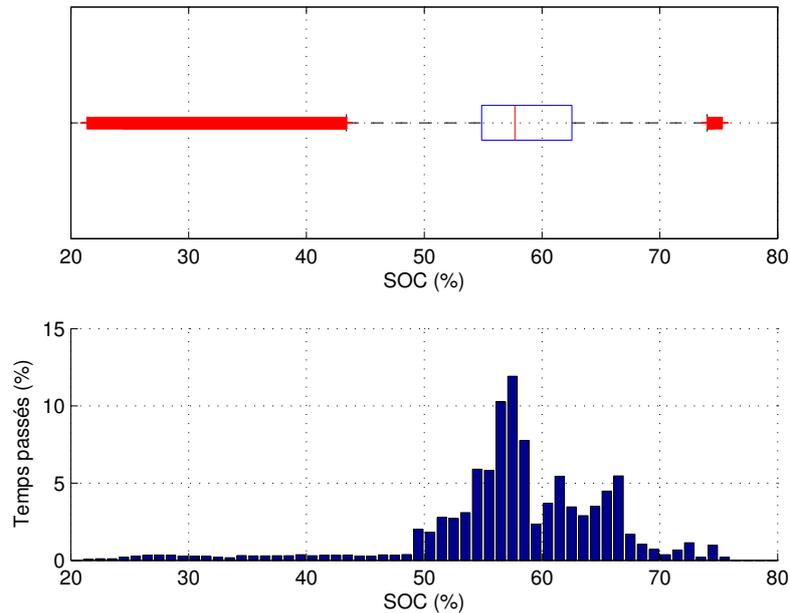


FIG. 11.2 – Représentation par boxplot et par histogramme de la distribution de l'état de charge lors des cycles HYZEM

Fig. 11.3. Cependant, l'analyse doit être réalisée avec précaution. En effet, les cycles d'usage autoroutier et routier durent plus longtemps que le profil urbain (Tab. A.3). Le nombre de points de mesures par cycle est donc plus important lors des cycles longs. Aussi, un plus grand nombre de points extrêmes dans les représentations n'indique pas forcément une plus grande fréquence mais plutôt une plus grande diversité des conditions d'usage.

Les valeurs de courant mesurées sont comprises entre 100 A en recharge et 150 A en décharge. De manière générale, la majorité des points de mesures sont compris entre 0 et 25 A en recharge et en décharge pour l'ensemble des essais ; la valeur haute de la gamme de courant en décharge oscille plus qu'en charge entre 20 et 50 A. Cependant, les valeurs extrêmes des courants mesurées lors des différents cycles sont plus faibles lors du cycle urbain que lors des cycles routier et autoroutier. Par ailleurs, on remarque que les médianes se déplacent vers des valeurs de courant plus importantes lorsque les valeurs de ΔDOD sont importantes, i.e. vers la droite lorsque le pack se décharge et vers la gauche lorsqu'il se recharge.

On constate au travers de cette première analyse que les sollicitations sont dépendantes de l'usage du véhicule et du bilan batterie lors des essais. D'un point de vue global, les points forts qui ressortent de cette analyse sont que :

- le pack est sollicité beaucoup plus fréquemment en usage urbain qu'en usage routier et autoroutier (cumul de quantité de charge par kilomètre plus important dans le cas de l'urbain) ;
- les valeurs maximales de courant sont plus faibles en usage urbain qu'en usage routier et autoroutier ;
- pour chaque type de cycle, les valeurs de courant sont faiblement influencées par le bilan d'état de charge ; on peut penser qu'elles sont liées au dimensionnement du pack

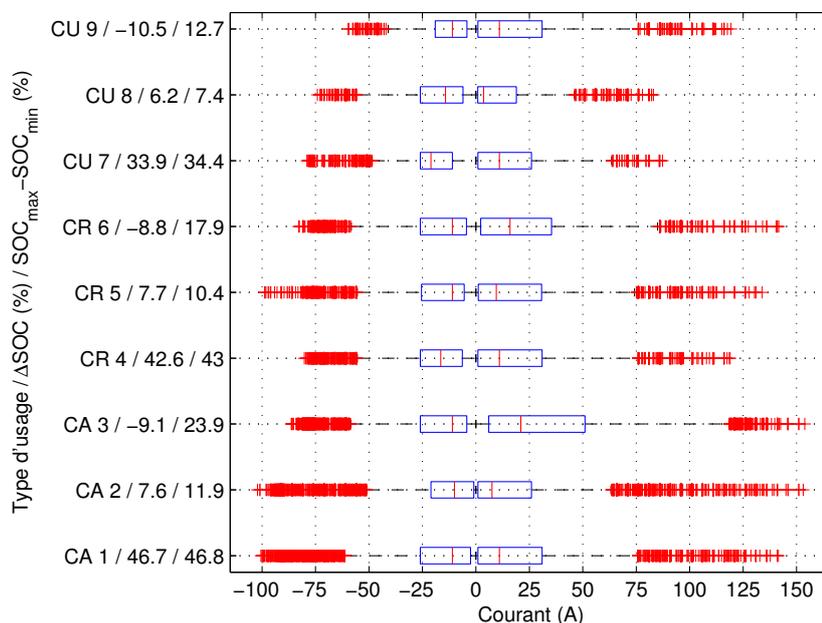


FIG. 11.3 – Boîtes à “Moustaches” des valeurs de courants (>0 décharge, <0 charge) mesurées lors des cycles HYZEM urbain CU, routier CR et autoroutier CA pour différents bilans d’état de charge ΔSOC et fenêtres d’état de charge balayée $\text{SOC}_{\text{max}} - \text{SOC}_{\text{min}}$.

et au système de management de la batterie ou BMS.

11.1.3 Essais sur route

Les essais sur route ont été réalisés sur plusieurs parcours autour du site de l’INRETS à Bron. Des trajets types urbain, routier et autoroutier ont été identifiés permettant de les dissocier facilement. Ces parcours ont été réalisés plusieurs fois dans différentes conditions représentant plus de 1000 km. Les grandeurs caractéristiques mesurées lors de ces trajets, c.-à-d. la distance parcourue, la vitesse moyenne hors arrêt, le bilan d’état de charge, la fenêtre d’état de charge et la charge consommée par km, sont regroupées en annexe (An. F).

Comparaison des profils de vitesse : Les essais réalisés sur route ont des vitesses moyennes hors arrêt plus faibles que celles imposées par les cycles de conduite HYZEM :

- 90.6 km/h comparé à 98 km/h pour les usages autoroutiers ;
- 55.7 km/h comparé à 55 km/h pour les usages routiers ;
- 26.3 km/h comparé à 31 km/h pour les usages urbains.

Ces vitesses sont tout de même du même ordre de grandeur notamment pour l’usage routier pour lequel les valeurs sont quasiment identiques.

Quantité de charge fournie en décharge par kilomètre : Les quantités de charge consommée en décharge par kilomètre mesurées sur route sont fortement corrélées au type

d'usage du véhicule et présentent une forte dispersion (Fig. 11.4). La comparaison avec la charge consommée lors des cycles réalisés au banc montre une différence importante notamment pour l'usage urbain. Les valeurs mesurées sur les trajets sur route sont en effet plus grandes. Si la charge consommée pour un bilan d'état de charge nul est évaluée à partir des essais sur route pour l'usage urbain, on obtiendrait 5.5 %/km au lieu des 4.5 %/km estimé à partir des mesures sur cycles. Dans le cas des usages routiers et autoroutiers, les essais sur cycles HYZEM ont tendance à sous-évaluer la charge consommée de 0.2 %/km.

Si l'on reprend la relation (11.1) et que l'on considère que les trajets réalisés sur route sont représentatifs de l'usage, la charge consommée moyenne est plutôt de l'ordre de 3.46 %/km au lieu des 3.08 %/km estimés à partir des mesures sur cycles. Pour 200 000 km, la batterie devrait donc fournir plus de 6900 fois sa capacité.

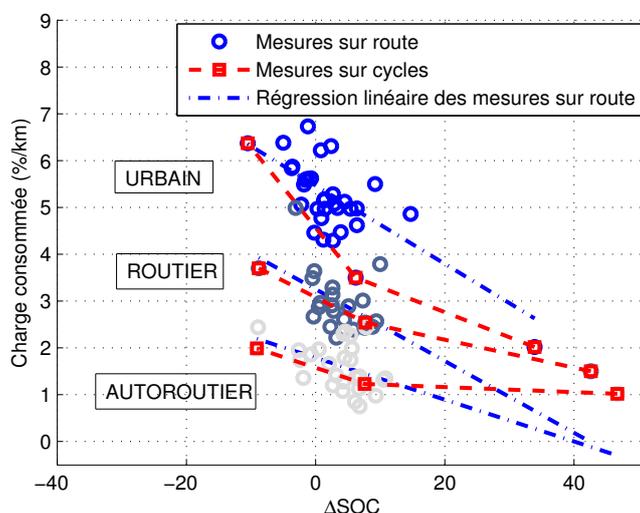


FIG. 11.4 – Charge consommée par km lors des cycles d'usage HYZEM et lors des trajets sur route.

Fenêtre d'état de charge balayée : La représentation de la distribution de l'état de charge par histogramme et par boxplot pour l'ensemble de la base de données, c.-à-d. les essais au banc et sur route, met en évidence que la gamme d'état de charge balayée est comprise entre 40 et 70 % pendant 99 % du temps ; dont 50 % du temps est passé entre 51 et 59 % (Fig. 11.5).

Intensités du courant : De manière globale, la représentation de la distribution de la charge consommée par classe de courant par kilomètre (Fig. 11.6) permet de mettre en évidence l'importance des intensités de courant du point de vue de la quantité de charge échangée. On peut aussi ressortir de ce type d'analyse que près de 2/3 de la charge consommée en décharge est inférieure à 50 A et près de 75 % de la charge consommée en charge est inférieure à 50 A.

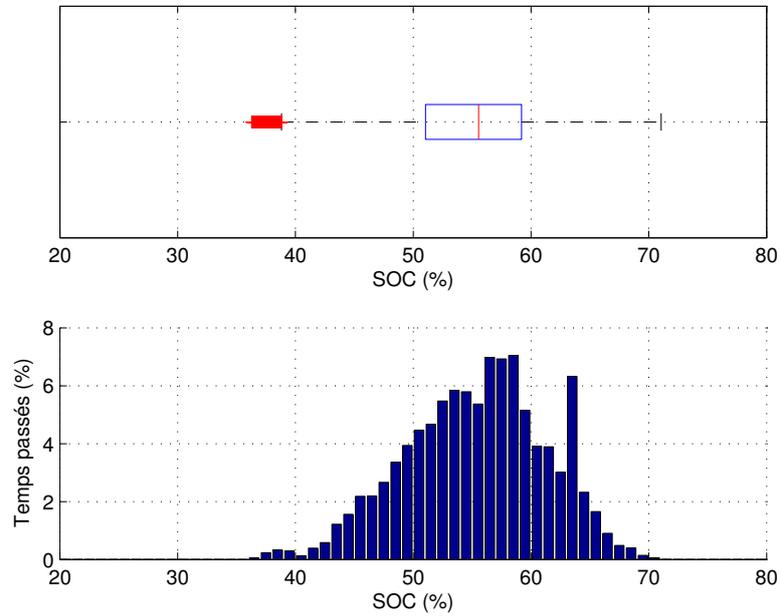


FIG. 11.5 – Représentation par boxplot et par histogramme de la distribution de l'état de charge lors de l'ensemble des essais sur route.

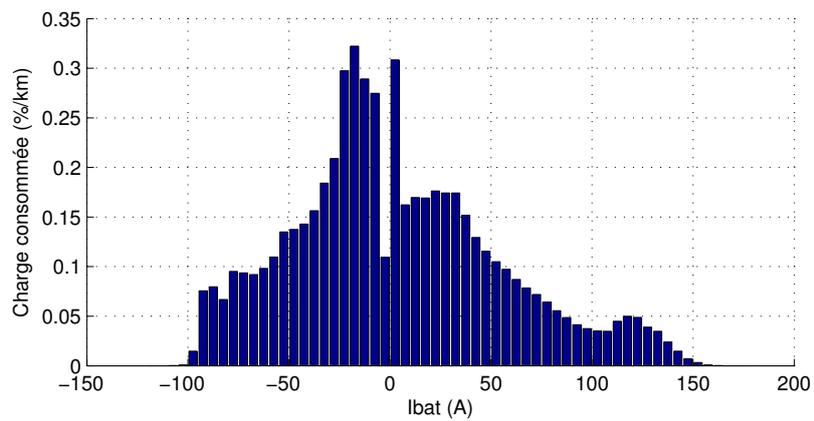


FIG. 11.6 – Histogramme des courants mesurés sur banc et sur route exprimé en pourcent d'état de charge par km.

Pour un type d'usage donné, les intensités de courant sont assez variables d'un trajet à l'autre (Fig. F.1, F.2 et F.2, An. F). Pour l'usage urbain, les intensités, comprises entre -100 et 160 A, ont des amplitudes beaucoup plus élevées que celle relevées lors des cycles Hyzem, comprises entre -75 et 120 A. Cependant, l'analyse visuelle proposée reste délicate et elle est difficilement interprétable ce qui justifie la recherche de classes d'impulsions représentatives.

11.2 Analyse par l'étude des impulsions

Le traitement des 9 profils de courant issus des essais HYZEM donne 15 000 impulsions de décharges et de charge. Pour les essais réalisés sur route, on comptabilise près de 100 000 impulsions de décharge et de charge. La méthode d'analyse proposée Chap. 10 est appliquée aux impulsions de décharge de l'ensemble de la base de données puis aux impulsions de charge.

11.2.1 Classification des impulsions de courant

La classification des impulsions de courant fournit 6 classes d'impulsions de charge et 6 classes d'impulsion de charge. Le tableau 11.2 regroupe le nombre d'impulsions et la charge consommée dans les différentes classes. La charge consommée est exprimée en pourcentage ; ainsi, la somme des charges consommées en charge est égale à 100 % et de même pour la décharge. Ce tableau met en évidence que les 6^{ème} classes des impulsions de charge et de décharge représentent la grande majorité des impulsions ; leur part relative dans la charge consommée reste pourtant relativement modérée : 10.9 % pour les charges et 40 % pour les décharges. Ces classes représentent l'ensemble des impulsions contenant une très faible quantité de charge (Fig. F.4). La classification a donc permis de filtrer les impulsions qui peuvent être définies comme parasites. On peut d'ailleurs se demander si les résultats de l'analyse macroscopique présentée au paragraphe précédent sont pertinents puisqu'ils ne dissocient pas ces faibles sollicitations de l'ensemble des sollicitations. À l'inverse, la 3^{ème} classe des impulsions de charge et la 5^{ème} classe des impulsions de décharge ne représente qu'un nombre restreint d'impulsions mais représente une part relative de charge consommée non négligeable soit 7.2 % pour la charge et 2.5 % pour la décharge. Par ailleurs, les 1^{ère} classes des impulsions de charge et de décharge sont les classes qui représentent la part de charge consommée la plus importante. Leurs distributions en courant moyennes mettent en évidence que l'ensemble des classes de courant sont représentées en annexe (Fig. F.4, An. F).

| Classes d'impulsions | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|-------|------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Nombre d'impulsions | 537 | 733 | 8 | 81 | 136 | 62669 | 2485 | 634 | 254 | 244 | 15 | 46927 |
| Charge consommée (%) | 50.6 | 8.4 | 7.2 | 0.9 | 22 | 10.9 | 40.4 | 7.6 | 2.9 | 6.5 | 2.5 | 40.1 |

TAB. 11.2 – Tableau de synthèse des classes d'impulsions de charge (C) et de décharge (D) : nombre d'impulsions par classe, pourcentage de charge consommée par classe d'impulsions.

11.2.2 Détermination des impulsions caractéristiques

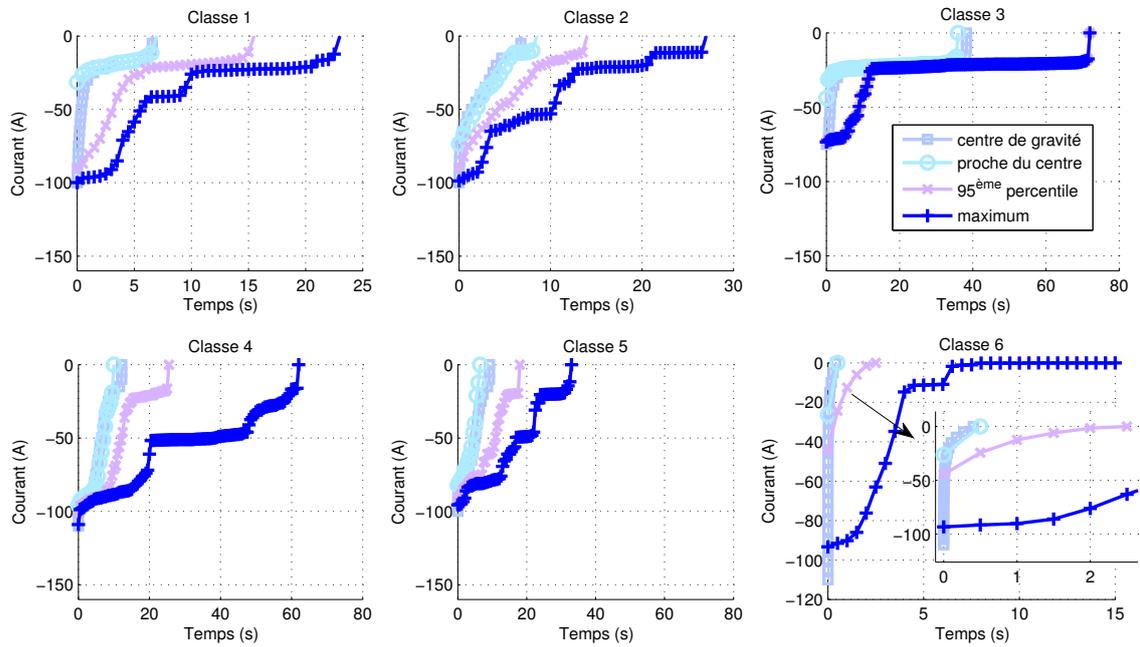
Les impulsions caractéristiques sont déterminées selon les méthodes évoquées §. 10.4. La figure 11.7 rassemble les profils transformés (cf. §. 10.2.2) de ces impulsions caractéristiques pour les différentes classes.

Description des impulsions caractéristiques : Cette représentation permet d'interpréter plus facilement les différentes classes, comparée à la représentation des distributions moyennes (Fig. F.4). Notamment, elle permet d'évaluer facilement combien de temps telle intensité est imposée et fournit donc une représentation plus réaliste. Si l'on regarde les profils transformés générés par le centre de gravité, on remarque que les classes sont bien discernables (Fig. 11.8) ; ce qui n'est pas le cas lorsque l'on regarde les profils enveloppes maximum (Fig. 11.9). La méthode de classification permet de bien discerner les impulsions de fortes intensités, de faibles durées, de ceux de faibles intensités et de longues durées. De plus, cette représentation permet d'évaluer si le profil caractéristique d'une classe peut être appliqué sur un banc d'essai dont le temps de réponse minimum est de 100 ms. Par exemple, pour les classes relativement hétérogènes telles que les 6^{ème} classes ainsi que les 2^{ème} et 4^{ème} classes d'impulsions de décharge, les centres des gravités décrivent un profil transformé dont les durées à un courant donné sont très faibles. Il n'est donc pas possible d'imposer ce profil de courant au banc d'essai dans l'état. Le profil transformé devra donc être simplifié pour s'adapter aux limitations techniques des bancs de cyclage.

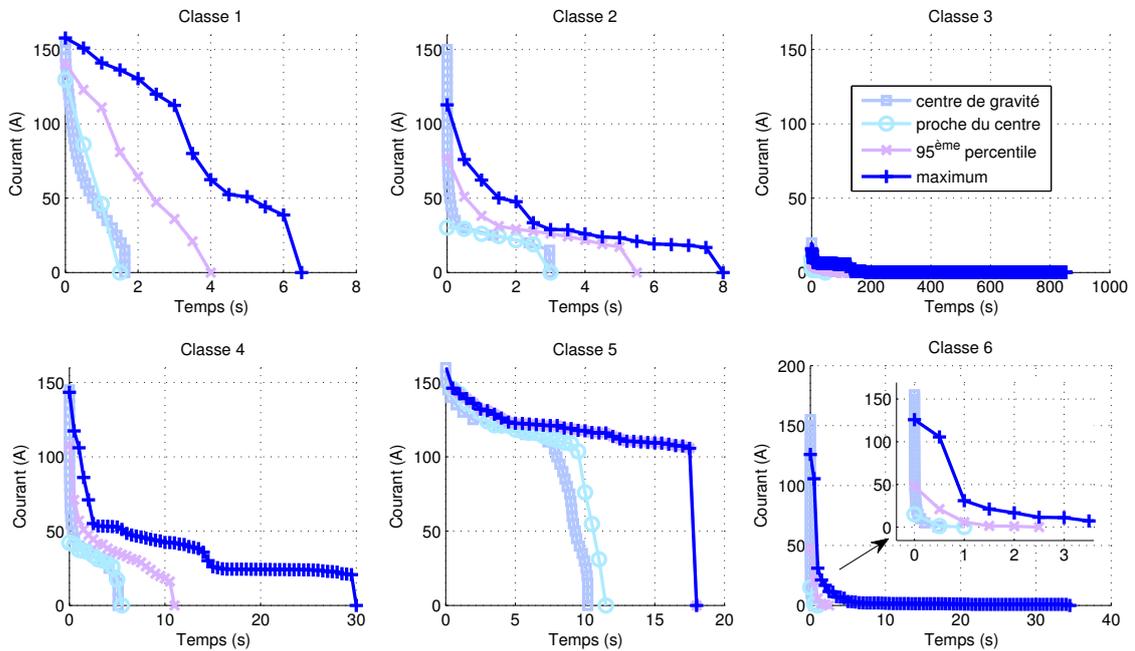
Représentativité des impulsions caractéristiques : Les charges consommées par chaque classe d'impulsions sont comptabilisées dans les différents profils de courant originels. Le nombre d'impulsions caractéristiques utiles pour décrire le profil de courant originel est alors déduit du rapport de cette valeur à la charge consommée par l'impulsion caractéristique. Pour vérification, les distributions de courant des profils originaux comptabilisées en quantité de charge sont comparées à celles reconstituées à partir des distributions des profils représentatifs pondérés par la représentativité de leur classe (Fig. 11.10). L'écart entre ces deux distributions est évalué en pourcentage de la manière suivante :

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_i (P_i - R_i)^2} / \sum_i P_i$$

avec P_i et R_i la charge consommée dans la classe de courant i du profil originel (P) et du profil recomposé (R). Ces écarts sont compris entre 10 et 33 % sur l'ensemble des profils, soit une erreur moyenne de 20 %. Bien que ces distributions ne soient pas équivalentes, la méthode présentée ici a l'intérêt de conserver la charge consommée globale en décharge et en charge. C'est la manière dont est consommée cette quantité de charge qui est approximée par un nombre restreint d'impulsions et c'est donc la source des erreurs.

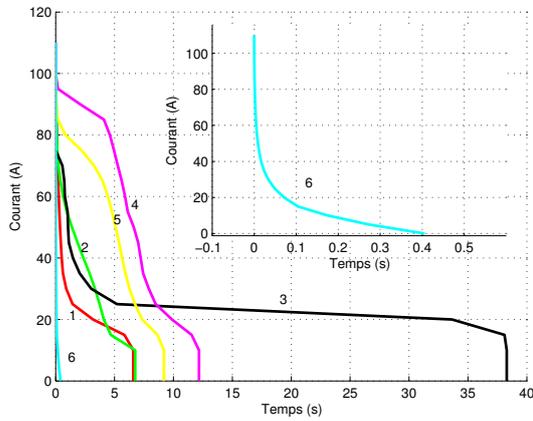


(a) Charge

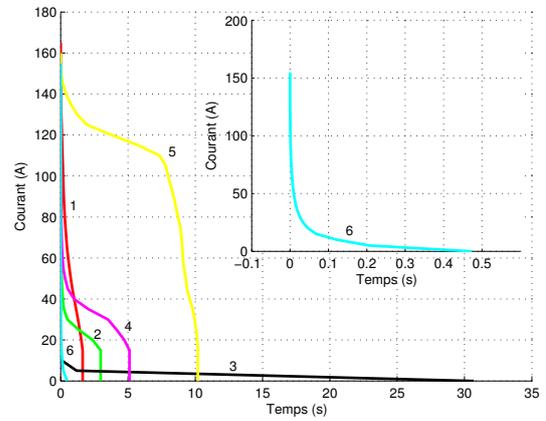


(b) Décharge

FIG. 11.7 – Représentation des profils transformés des impulsions représentatives des classes d'impulsions de charge (a) et de décharge (b).

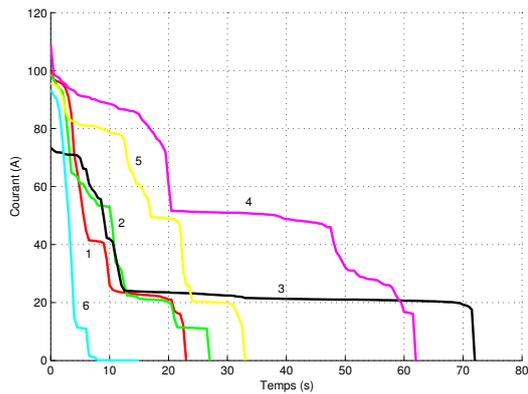


(a) Charge

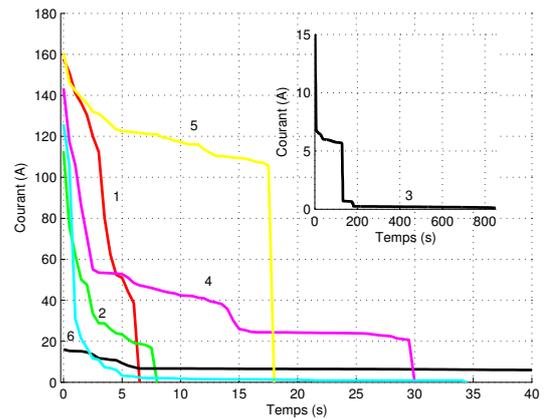


(b) Décharge

FIG. 11.8 – Représentation des profils transformés des impulsions moyennes représentatives des classes d'impulsions de charge (a) et de décharge (b).



(a) Charge



(b) Décharge

FIG. 11.9 – Représentation des profils transformés des impulsions maximums représentatives des classes d'impulsions de charge (a) et de décharge (b).

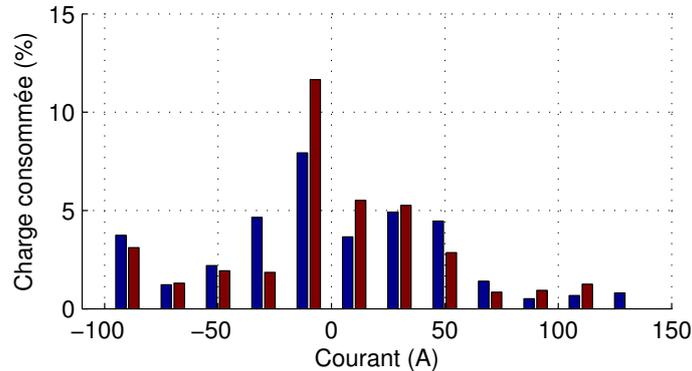


FIG. 11.10 – Histogrammes de courant avec des intervalles de 20 A exprimés en pourcentage d'état de charge issus directement du profil RA 3 et de la recomposition des distributions des pulses caractéristiques.

11.2.3 Comparaison des impulsions mesurées sur cycles Hyzem et en usage sur route

Les sollicitations électriques exercées sur le pack batterie de la Toyota Prius lors de différents trajets peuvent être comparées en évaluant le nombre d'impulsions caractéristiques nécessaire pour reconstituer les profils d'usages. Pour faciliter la comparaison entre différents trajets de distance variable, ce nombre d'impulsions est donné pour 100 km. Les sollicitations mesurées lors des cycles Hyzem sont comparées à celles mesurées en usage normal sur route. Pour faciliter la comparaison, on compare la moyenne du nombre d'impulsions caractéristiques par 100 km des essais urbain, routier et autoroutier évalué lors des cycles HYZEM et lors des essais sur route (Tab. 11.3).

Cette synthèse fait apparaître qu'en décharge les classes 3 et 5 n'ont été observées qu'en usage sur route. Ces deux classes correspondent à deux types d'impulsions très différentes : la 3^{ème} classe correspond à de longues décharges de faibles intensités tandis que la 5^{ème} classe regroupe les impulsions à fortes intensités imposées (> 100 A) pendant près de 8 s. De plus, il apparaît que le taux de pulses par 100 km évalué dans les autres classes est systématiquement plus élevé lors de l'usage sur route que lors des cycles d'essais, excepté pour certains cas comme la classe D6 en usage autoroutier ou la classe D3 en usage routier. Les cycles d'essais ont donc tendance à sous-estimer le nombre d'impulsions par kilomètre comme la charge consommée (Fig. 11.4). Un certain nombre de paramètre peut être en partie responsable de cette différence tel que les différences d'usage, la topologie de la route mais aussi le surpoids dû à l'instrumentation du véhicule pourrait être en partie responsable.

En ce qui concerne les impulsions de charge, la classe C3 qui représente les longues impulsions de recharge à courant modéré apparaît principalement sur le cycle HYZEM urbain et seulement 1 seule fois sur le cycle autoroutier en usage sur route. Cette classe traduit la recharge de la batterie par flux série lorsque celle-ci est fortement déchargée. Les pré-conditionnements du pack batterie influencent donc les résultats de l'analyse ; notamment, les situations où le pack batterie est fortement déchargé n'ont pas été observées en usage normal. Ce type d'essai devrait donc être exclu si l'on souhaite réaliser des cycles de vieillissement. La classe C4 qui est représentée par le profil de courant caractéristique le plus sévères, est

identifiée avec des occurrences très proches en usage autoroutier. Elle n'est par contre pas du tout représentée par le cycle routier HYZEM alors que son occurrence est importante lors des mesures sur route. À la différence des impulsions de décharge, les essais à partir de cycles ont tendance à sur-évaluer le nombre d'impulsions de charge comparés aux essais sur route. Ceci peut s'expliquer par le bilan d'état de charge lors des cycles HYZEM qui est en moyenne de 12 % en charge.

| Nombre d'impulsions caractéristiques moyen par 100 km | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 |
|---|-------------|-----|----|----|----|-------|-----|-----|----|----|----|-------|
| | Autoroutier | | | | | | | | | | | |
| Cycle HYZEM | 30 | 11 | 0 | 10 | 12 | 6305 | 203 | 15 | 0 | 6 | 0 | 6677 |
| Sur route | 33 | 33 | 1 | 9 | 7 | 6817 | 281 | 18 | 14 | 12 | 4 | 4622 |
| Routier | | | | | | | | | | | | |
| Cycle HYZEM | 136 | 54 | 0 | 0 | 71 | 7803 | 461 | 111 | 0 | 21 | 0 | 7674 |
| Sur route | 51 | 85 | 0 | 24 | 18 | 7331 | 447 | 57 | 19 | 56 | 0 | 9585 |
| Urbain | | | | | | | | | | | | |
| Cycle HYZEM | 352 | 232 | 15 | 0 | 16 | 12325 | 587 | 131 | 0 | 36 | 0 | 15101 |
| Sur route | 42 | 276 | 0 | 0 | 9 | 19159 | 835 | 184 | 70 | 35 | 0 | 16607 |

TAB. 11.3 – Nombres d'impulsions caractéristiques moyens par 100 km identifiés lors des usages autoroutiers, routiers et urbains.

Chapitre 12

Conclusions et perspectives

12.1 Construction de tests de vieillissement accéléré représentatifs de l'usage

La méthode présentée dans ce mémoire a permis de décomposer les profils d'usages réels en un nombre restreint d'impulsions représentatives. Ces impulsions peuvent être utilisées lors de tests de vieillissement accéléré pour étudier la vitesse de dégradation de la batterie. La dégradation de la batterie en usage normal est alors estimée en combinant les dégradations propres à chaque impulsion caractéristique pondérées par la représentativité de ces impulsions dans le profil d'usage.

Les résultats de la classification combinés au choix du type d'élément caractéristique permettent d'établir la fréquence d'apparition des éléments caractéristiques dans les différents usages (cf. §. 11.2.2), sur cycle HYZEM et sur route. Or, les cycles d'usages HYZEM représentent chacun une part relative des kilomètres parcourus en usage moyen (Tab. A.3). Le nombre d'impulsions sur 100 kilomètres de l'usage réel est donc déduit des valeurs estimées dans les différents cycles d'usages HYZEM, c.-à-d. urbain, routier et autoroutier, pondérées par la représentativité de ces cycles d'usages (Tab. 12.1).

Si l'objectif du test de vieillissement est d'estimer la durée de vie de la batterie (Approche B, cf. §. 2.3.3.1), le type d'éléments caractéristiques choisi est le profil reconstitué par le centre de gravité des classes car il représente l'élément moyen de la classe. Si l'objectif du test de vieillissement est de vérifier la fiabilité de l'élément (Approche A, cf. §. 2.3.3.1), on utilisera plutôt le profil enveloppe maximum qui englobe l'ensemble des impulsions contenues dans la classe.

L'influence de ces impulsions caractéristiques, moyennes ou maximales, sur la dégradation de la batterie doit être évaluée lors d'essais de vieillissement spécifiques faisant intervenir uniquement une impulsion caractéristique. Pour cela, le profil de cyclage doit être composé d'une impulsion caractéristique suivie d'une compensation de la variation d'état de charge à faible courant ; des temps de repos doivent aussi être insérés. À partir des dégradations

| Type d'impulsions | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 |
|---------------------|-----|----|----|----|----|------|-----|----|----|----|----|------|
| Centres des classes | 167 | 92 | 4 | 3 | 39 | 8651 | 425 | 90 | 0 | 21 | 0 | 9471 |
| Enveloppe maximum | 25 | 19 | 2 | 1 | 10 | 102 | 43 | 22 | 0 | 3 | 0 | 136 |

TAB. 12.1 – Nombres d'impulsions caractéristiques moyens par 100 km estimés pour l'usage moyen d'après les cycles HYZEM, selon le type d'impulsion caractéristique.

observées pour les profils de vieillissement et des valeurs de pondération des impulsions caractéristiques (Tab. 12.1), il est alors possible de donner la dégradation de la batterie pour 100 km parcourus. L'ensemble des impulsions caractéristiques ne doivent pas être utilisées pour ce type d'essai. Typiquement, la réalisation d'essais de vieillissement avec les impulsions caractéristiques des classes C6 et D6 ne présente pas d'intérêt car ces impulsions représentent de très faibles sollicitations.

12.2 Limites de la méthode

12.2.1 L'influence des cycles de conduite

Cette étude a permis de mettre en évidence que les sollicitations exercées sur le pack de batterie de la Prius 2 lors des cycles de conduite HYZEM sont dans la majeure partie des cas similaires à celles observées en usage normal sur route. Cependant, il est apparu que des impulsions de décharge (classe 3 et 5) n'apparaissent pas lors des cycles HYZEM (Tab. 11.3). Or, la 5^{ème} classe d'impulsions représente les impulsions les plus contraignantes, c.-à-d. de fortes intensités sur de longues durées. Même si cette classe n'a qu'une part relative faible dans la charge consommée en décharge, son influence sur le vieillissement peut être très importante. L'utilisation des cycles HYZEM pour générer les profils d'usage moyens peut donc introduire un biais en ne faisant pas apparaître ce type d'impulsions extrêmes.

Par ailleurs, la dérive d'état de charge lors des mesures au banc influence la représentativité des classes. Pour s'affranchir de ce phénomène, il serait intéressant de maîtriser ce paramètre ce qui peut être le cas lors de simulation. Il serait alors possible de générer des profils d'usage dont le bilan d'état de charge est maîtrisé de sorte que la moyenne des bilans d'état de charge soit nul pour un cycle d'usage donné.

12.2.2 Le critère de similarité entre distributions

La méthode de classification peut être améliorée notamment en étudiant de manière plus approfondie les notions de distance entre distributions. Ce critère influence directement le résultat de la classification et le choix de la distance euclidienne peut être contesté pour la simple raison qu'aucune interaction n'est prise en compte entre deux classes voisines des distributions. Cependant, les résultats obtenus montrent tout de même des résultats satisfaisants car les classes d'impulsions sont homogènes.

12.2.3 L'impulsion est-il le meilleur élément représentatif?

12.2.3.1 Les limites de l'étude par impulsions

L'étude des sollicitations électriques par l'étude des impulsions peut être contestée pour plusieurs raisons. La première est qu'il n'est pas possible de distinguer deux pics de courant dans une impulsion, car seule la distribution en courant de cette impulsion est utilisée pour la décrire. La seconde est que l'impulsion est définie par le profil de courant entre deux valeurs de courant nulles. Or, le profil de courant est fortement perturbé et présente des pics de courants. Il peut arriver qu'une impulsion soit scindée en deux à cause de quelques points de

mesures situés dans le cadran opposé. C'est pourquoi il apparaît intéressant d'introduire une autre entité que l'impulsion, qui correspond à une phase de fonctionnement.

12.2.3.2 Introduction aux phases de fonctionnement

Les phases de charge et de décharge sont définies comme des phases de fonctionnement lors desquelles la batterie a tendance soit à se recharger, soit à se décharger, soit à maintenir son état de charge (Fig. 12.1). Ces phases de fonctionnement sont détectées en analysant l'évolution de l'état de charge par une méthode semblable à la méthode de comptage *Rainflow* utilisée classiquement pour l'étude de fatigue en mécanique (An. D.3).

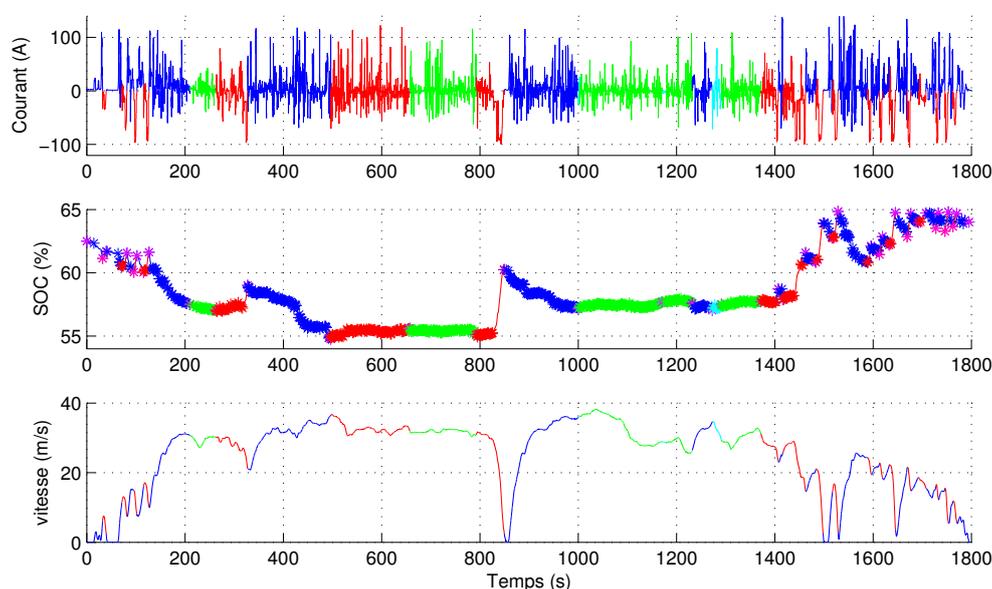


FIG. 12.1 – Représentation d'un profil réel de courant, de l'état de charge associé et de la vitesse du véhicule

12.3 Perspectives

Une amélioration peut être permise par l'étude des phases de fonctionnement dont on propose ici le déroulement.

Analyse des phases de fonctionnement

Les phases de fonctionnement sont extraites des profils d'usage (An. D.3). Ces phases de fonctionnement sont caractérisées par :

- la variation d'état de charge qu'elles induisent,
- leur composition en classes d'impulsions,
- la séquence d'enchaînement des classes d'impulsions dont les symboles sont des entiers compris entre 1 et 6, correspondant au numéro de la classe d'impulsions, positifs pour les impulsions de décharge et négatifs pour les impulsions de charge.

La classification des phases de fonctionnement est réalisée indépendamment pour chaque type de phase. Deux solutions de classification sont alors possibles :

- Les phases sont regroupées selon leur composition en classes d’impulsions ;
- Chaque phase de fonctionnement est modélisée par une chaîne de Markov cachée [Fra02, Rab89, Dap06, Mur98, Bil02]. Une classification hiérarchique peut alors être réalisée en prenant comme indice de proximité δ , la pseudo distance traduisant la vraisemblance des modèles vis à vis des séquences.

Proposition de phases de fonctionnement caractéristiques

Pour chaque classe de phases de fonctionnement, une phase caractéristique peut être déterminée en choisissant la phase la plus proche du centre de gravité de la classe ou par l’intermédiaire d’un modèle de Markov caché selon la méthode de classification choisie. Dans le cas des chaînes de Markov, l’apprentissage du modèle serait réalisée à partir de l’ensemble des phases de fonctionnement contenues dans la classe. Le modèle, ainsi identifié, serait simulé afin de générer des séquences de faibles durées, semblables à celles utilisées lors de l’apprentissage. Cette séquence sera considérée comme une phase de fonctionnement caractéristique si :

- elle traduit correctement la répartition des impulsions dans les phases contenues dans la classe ;
- la variation d’état de charge induite par la séquence est en accord avec celle des séquences de la classes.

Réalisation de profils de vieillissement

Différents profils de vieillissement peuvent être déduits des étapes précédentes. Ils respectent un balayage de la fenêtre d’état de charge (macrocycle). Le principe de base est, qu’ à partir de la recombinaison des profils de vieillissement, il est possible de reconstituer les différents usages - d’un point de vue proportionnalité des impulsions caractéristiques.

Les phases de fonctionnement caractéristiques induisent des variations d’état de charge limitées. Or, d’après la distribution de l’état de charge, l’état de charge est balayé dans une certaine gamme de manière non équiprobable (cf. Fig. 11.2). Il est nécessaire de déterminer dans quel ordre les phases de fonctionnement doivent être agencées de manière à reconstruire une distribution d’état de charge aussi proche que celle mesurée. Un modèle de Markov caché pourrait aussi être testé.

Conclusion générale

Le travail effectué dans cette thèse s'inscrit dans la démarche de l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisés dans les véhicules hybrides. La présentation du contexte et de la problématique permet de redéfinir les objectifs des essais de vieillissement accéléré et les approches de modélisation du vieillissement utilisées jusqu'à maintenant. Les deux volets de cette étude portent sur les outils indispensables à la réalisation d'une étude de vieillissement pertinente à savoir les essais de caractérisation qui permettent d'identifier les performances de la batterie évaluée à un instant de vie donné et la méthode d'élaboration des profils de cyclage à utiliser lors des tests de vieillissement.

L'approche de modélisation proposée s'est attachée à proposer un modèle et une méthode d'identification applicable à l'ensemble des technologies de batteries. D'une part, le modèle de l'impédance de diffusion représentée par un élément à phase constante permet de modéliser correctement les phénomènes de diffusion avec un nombre restreint de paramètres. D'autre part, la prise en compte des phénomènes de non linéarité de l'impédance de la batterie en fonction du courant permet un net gain sur la précision du modèle. Par ailleurs, la méthode d'identification proposée permet de réduire significativement les incertitudes des paramètres identifiés. Enfin, cette approche de modélisation est validée sur deux technologies de batteries, NiMH et Li-ion, pour différents états de charge et différentes températures. Les améliorations possibles de l'approche proposée sont évoquées.

Cette approche de modélisation peut être utilisée pour la caractérisation des performances d'une batterie lors de tests de performances de référence réalisés par intermittence lors des tests de vieillissement accéléré ou lors du suivi du vieillissement d'une batterie en usage normal. Elle peut aussi donner les informations nécessaires pour établir des lois de gestion de la batterie comme celles utilisées pour le suivi de l'état de charge, de l'état de vie et de l'état de fonction ainsi que pour dimensionner de manière optimale un pack de batterie pour une application donnée.

Pour que cette modélisation soit complète, les phénomènes d'échauffement interne doivent être intégrés de manière à représenter complètement le comportement d'une batterie dans une application de type véhicule hybride ou électrique.

L'estimation de la durée de vie d'une batterie à l'aide de tests de vieillissement accéléré nécessite l'utilisation de profils de cyclage représentatifs de l'usage réel. Pour cela, une méthode d'analyse est proposée pour caractériser les sollicitations exercées sur une batterie utilisée dans un véhicule hybride. Cette méthode consiste à classer les impulsions de charge et de décharge issues des profils de sollicitation en un nombre limité de classes. La classification de ces impulsions repose sur la notion de distance entre les distributions de courant. Pour chaque classe, un profil d'impulsion caractéristique est établi à l'aide d'une représentation originale des impulsions ; ce sont ces impulsions caractéristiques qui pourraient être utilisées comme profil de vieillissement. Pour chaque profil de sollicitation originel, la proportion des classes d'impulsions en quantité de charge échangée est obtenue directement à partir des

résultats de la classification. Ensuite, à partir de la quantité de charge échangée par les impulsions caractéristiques, il est possible de déduire le nombre d'impulsions caractéristiques nécessaires pour représenter chaque profil originel. Ainsi, cette méthode permet d'identifier un nombre d'impulsions caractéristiques permettant de décrire les différents profils de sollicitation originels.

La méthode d'analyse des sollicitations est appliquée aux mesures de courant réalisées sur la Toyota Prius 2. Ces mesures ont été réalisées lors de l'évaluation de ses consommations et de ses émissions sur les cycles d'usages réels HYZEM mais aussi en usage normal autour du site de Bron. Les cycles de conduite HYZEM sont des cycles cinématiques constitués de trois profils de vitesse représentatifs de la diversité des usages d'un véhicule particulier ; ces trois profils d'usage représentent une moyenne des usages urbains, routiers et autoroutiers. Or, le fonctionnement des composants des véhicules hybrides est en général évalué en simulant l'ensemble de la chaîne de traction sur ces cycles de conduite. Dans l'objectif d'établir des cycles de vieillissement, nous avons évalué si cette pratique ne tend pas à masquer des sollicitations extrêmes qui pourrait fortement endommager l'état de la batterie. Il apparaît qu'une classe d'impulsions de décharge de fortes intensités n'est pas représentée dans les profils mesurés lors des cycles HYZEM. Bien que ce nombre d'impulsions soit relativement faible, seul des tests de vieillissement accéléré permettront de dire si l'influence de cette classe sur l'endommagement global est significative.

Cette méthode peut s'appliquer à diverses situations mettant en jeu un élément de stockage réversible soumis à des profils de sollicitations complexes. Les possibilités d'évolution de cette approche reposent sur la prise en compte des successions d'impulsions de charge et de décharge pour créer des profils de vieillissement encore plus représentatif de l'usage. L'adaptation de la méthode *Rainflow* utilisée en mécanique est introduite en utilisant l'état de charge comme profil d'entrée ; cette méthode permet d'identifier des phases de fonctionnement de la batterie constituées de plusieurs impulsions de charge et de décharge. Une piste proposée consiste à étudier la constitution de ces phases de fonctionnement en classes d'impulsions définies précédemment. Ces phases de fonctionnement pourraient alors être comparées entre elles puis classifiées. Les éléments représentatifs de ces classes pourraient alors être utilisés comme cycles de vieillissement.

Bibliographie

- [A07] ANDERMAN, M. Gap Analysis for Li-Ion Batteries in Automotive Applications. *Advanced Automotive Batteries Conference 2007*, Long Beach, California, 14-18 Mai 2007.
- [Ade03] ADEME, *La climatisation automobile - Impact énergétique et environnemental*, mai 2003, ref. 4183.
- [ABK08] AXSEN J., BURKE A., KURANI K. *Batteries for Plug-in Hybrid Electric Vehicles (PHEVs) : Goals and the State of Technology circa*. Institute of Transportation Studies. University of California. Davis, CA. UCD-ITS-RR-08-14. Mai 2008.
- [ABLK+05] AMINE K., LIU J., BELHAROUAK I., KANG S.-H., BLOOM I., VISSERS D., HENRIKSEN G. Advanced cathode materials for high-power applications. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, p.111-115.
- [AJLH98] AKINC M., JONGEN N., LEMAITRE J., HOFMANN H. Synthesis of nickel hydroxide powders by urea decomposition. *J. of the European Ceramic Society*, 1998, vol.18, p.1559-1564.
- [AJ05] ANDRÉ J.-M. et JOUMARD R., *Modelling of cold start excess emissions for passengers cars*, Bron : INRETS, Avril 2005, LTE 0509.
- [Ali08] ALIX, G.
Comparaison de concepts de moteur diesel en vue de leur hybridation : Bilan des émissions de CO2 suivant l'usage en véhicule. Thèse de doctorat : Thermique et Énergétique : École centrale de Lyon : École doctorale MEGA : 2008, 159 p.
- [ALCH+03] ABRAHAM D.P., LIU J., CHEN C.H., HYUNG Y.E., STOLL M., ELSEN N., MACLAREN S., TWESTEN R., HAASCH R., SAMMANN E., PETROV I., AMINE K., HENRIKSEN G. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119-121, p.511-516.
- [And97a] ANDRÉ M. *Usage réel des véhicules : vers la définitions de cycles caractéristiques*. Congrès Environnement, Véhicules et mobilité urbaine, 1997, n° 59, pp. 11-23.
- [And97b] ANDRÉ M. *European Development of Hybrid Technology approaching efficient Zero Emission Mobility (HYZEM) : Driving patterns analysis and driving cycles*, Bron : INRETS, 1997, LEN 9709.
- [And04] ANDRÉ M. *Real-world driving cycles for measuring cars pollutant emissions - Part A : The ARTEMIS European driving cycles*, Bron : INRETS, 2004, LTE 0411.
- [ANFO05] ARAKI T., NAKAYAMA M., FUKUDIA K., ONDA K. Thermal Behavior of Small Nickel/Metal Hydride Battery during Rapid Charge and Discharge Cycles. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol.152, A1128-A1135.

- [ASAD+03] ACHARYA R., SUBBAIAH T., ANAND S., DAS R.P. Effect of preparation parameters on electrolytic behaviour of turbostratic nickel hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol.81, p.45-49.
- [Ass00] ASSANIS D., DELAGRAMMATOKAS G., FELLINI R., FILIPI Z., LIEDTKE J., MICHELENA N., PAPALAMBROS P., REYES D., ROSENBAUM D., SALES A., SASENA M. An Optimization Approach to Hybrid Electric Propulsion System Design. *Mechanics of Structures and Machines*, Automotive Research Center Special Edition, 1999.
- [AV04] ABATE J., VALKÓ P.P. Multi-precision Laplace transform inversion. *Int. J. Numer. Eng.*, 2004, vol. 60, p.979-993.
- [AWD98] ARORA P., WHITE R.E., DOYLE M. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol.145, n°10, p.3647-3666.
- [BAJO99] BOUDIN F., ANDRIEU X., JEHOULET C., OLSEN I.I. Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1999, vol. 81-82, p.804-807.
- [BALK08] BÄUERLEIN P., ANTONIUS C., LÖFFLER J., et KÜMPERS J. Progress in high-power nickel-metal hydride batteries. *J. Power Sources*, 2008, vol. 176, pp. 547-554.
- [Bar07] BARROWES B. Multiple Precision Toolbox for MATLAB. Mathworks. 1 Décembre 2004. Disponible sur : <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6446>.
- [Bar08] BARNITT R. *In-Use Performance Comparison of Hybrid Electric, CNG, and Diesel Buses at New York City Transit*, Presentation 2008 SAE International Powertrains, Fuels & Lubricants Conference, June 2008, Shanghai, China.
- [BBBB+05] BROUSSELY M., BIENSAN PH., BONHOMME F., BLANCHARD Ph., HERREYRE S., NECHEV K., STANIEWICZ R.J. Main aging mechanisms in Li ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, p.90-96.
- [BBBF+05] BOHLEN O., BLANKE H., BULLER S., FRICKE B., HAMMOUCHE A., LINZEN D., THELE M., DE DONCKER R.W., SAUER D.U. Battery Monitoring for Automotive Batteries is not a Miracle - Some practicable algorithms to identify state-of-function parameters. *21st Electric Vehicle Symposium (EVS21)*, Monaco, 2005.
- [BC06] BARNITT R. et CHANDLER K. *New York City Transit Hybrid and CNG Transit Buses : Final Evaluation Results*, Rapport Technique NREL/TP-540-40125, Novembre 2006.
- [BDM01] BERTHIER F., DIARD J.-P., MICHEL R. Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs. Part I. Theoretical part. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol.510, p.1-11.
- [BDRT+04] BADIN F., DESBOIS-RENAUDIN M., TRIGUI R., JEANNERET B., MALAQUIN B. *Véhicules hybrides, quels choix pour quels gains d'émission de gaz à effet de serre*, Congrès Alternatives énergétiques dans l'automobile, Poitiers, 7 et 8 avril 2004.
- [BF01] BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2^eed. USA : John Wiley & Sons, 2001, 833 p.

- [BG03] BARBUSSE S., GAGNEPAIN L. *La climatisation automobile, Impact énergétique et environnemental*, ADEME Département Technologies des Transports, Mai 2003.
- [BG04] BITSCHKE O., GUTMANN G. Systems for hybrid cars. *J. Power Sources*, 2004, vol. 127, p. 8-15.
- [BGSB+06] BOHLEN O., GERSCHLER J.B., SAUER D.U., BIRKE P., KELLER M. Robust Algorithms for a Reliable Battery Diagnosis - Managing Batteries in Hybrid Electric Vehicles. *The 22nd International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium & Exposition EVS-22*, Yokohama, Japan, Oct. 23-28, 2006.
- [Bil02] BILMES J. What HMMS Can Do. Rapport de l'université de Washington, UWEETR-2002-0003, Jan. 2002.
- [BJTH+00] BADIN F., JEANNERET B., TRIGUI R., HAREL F., JULLIEN A., HANNEBIQUE M., VAN BERTEN M., METKEMEIJER R., MAYER D., SMAHA M., VERDIER L., BERETTA J., PORCELATO M., PARMENTIER M., DURAND M., D'USSEL L., BARIAND M., BISCAGLIA S. SIVTHEC, a research program to evaluate high power batteries ageing in actual use. Conference Electric Vehicle Symposium n°17, 15-18 Octobre 2000, Montreal Canada.
- [BKLL98] BUNDY K., KARLSSON M., LINDBERGH G., LUNDQVIST A. An electrochemical impedance spectroscopy methode for prediction of the state of charge of a nickel-metal hydride battery at open circuit and during discharge. *J. Power Source*, 1998, vol. 72, p. 118-125.
- [BKN99] BERGVELD H.J., KRUIJT W.S., NOTTEN P.H.L. Electronic-network modeling of rechargeable NiCd cells and its application to the design of battery management systems.
- [BM05] BARSOUKOV E., MACDONALD J.R. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*, 2^eed. USA : John Wiley & Sons, 2005, 616 p.
- [BPJG+06] BLOOM I., POTTER B.J., JOHNSON C.S., GERINF K.L., CHRISTOPHERSEN J.P. Effect of cathode composition on impedance rise in high-power lithium-ion cells : Long-term aging results. *J. Power Sources*, 2006, vol. 155, p.415-419.
- [Bos04] BOSH. *Mémento de technologie automobile*, 3^{me} édition, 2004.
- [BR98] BOCKRIS J.O'M. et REDDY A.K.N. *Modern Electrochemistry 1 : Ionics*, 2^eed. USA : Plenum, 1998.
- [Bra99] BRADLEY M.J. *Advance Battery Management and Technology Project*. Vermont Electric Vehicle Demonstration Project, 1999, 51.p.
- [Bri02] BRIAT O. *Contribution à la conception et à l'intégration d'un accumulateur cinétique d'énergie dans une plate-forme de test pour véhicules électriques à source hybride*. Laboratoire IXL UMR CNRS. 2002, Bordeaux.
- [Bul03] BULLER S. Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications. *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, p.422-430.
- [Bur07] BURKE A.F. *Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles*, Proceedings of the IEEE, Vol.95, n°4, Avril 2007.
- [C00] CHARENTENAY F. *Problématique de la durée de vie du produit automobile. Entretiens Physique-Industrie n°6*. EDP Sciences, 2000.

- [C07] CHU, A. Nanophosphate Lithium-Ion Technology for Transportation Applications. *23rd International Electric Vehicle Symposium and Exposition (EVS 23)*, Anaheim, California, 2-5 Décembre, 2007.
- [Cai07] CAICEDO E. *Le transport de marchandises en ligne avec la croissance en 2006*, SESP en bref, Mai 2007.
- [Car03] CARUBELLI S.
Contribution à l'identification et à l'estimation des contraintes de fatigue thermique des convertisseurs intégrés pour la traction électrique. Thèse de doctorat, 2003.
- [Car08] CARBALLE S. *Les véhicules particuliers en France, données et références*. Département Transports et Mobilité, ADEME, Avril 2008.
- [CE07a] DIRECTIVE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL relative à la promotion de véhicules de transport routier propres et économes en énergie, Bruxelles, COM(2007) 817, Décembre 2007.
- [CE07b] Règlement no 101 de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies (CEE/ONU) — Prescriptions uniformes relatives à l'homologation des voitures particulières mues uniquement par un moteur à combustion interne ou mues par une chaîne de traction électrique hybride en ce qui concerne la mesure des émissions de dioxyde de carbone et de la consommation de carburant et/ou la mesure de la consommation d'énergie électrique et de l'autonomie en mode électrique, et des véhicules des catégories M1 et N1 mus uniquement par une chaîne de traction électrique en ce qui concerne la mesure de la consommation d'énergie électrique et de l'autonomie, 19 Juin 2007.
- [CE08a] Règlement no 83 de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies (CEE-ONU) — Prescriptions uniformes relatives à l'homologation des véhicules en ce qui concerne l'émission de polluants selon les exigences du moteur en matière de carburant, 6 Mai 2008.
- [CE08b] Communication sur l'application et l'évolution future de la législation communautaire relative aux émissions des véhicules légers et aux informations sur la réparation et l'entretien (Euro 5 et 6), 2008/C 182/08, 19 Juillet 2008.
- [CE08c] RÈGLEMENT (CE) No 692/2008 DE LA COMMISSION du 18 juillet 2008 portant application et modification du règlement (CE) n° 715/2007 du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules.
- [CE58] Règlement no 84 de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies (CEE-ONU) — Prescriptions uniformes relatives à l'homologation des véhicules à moteurs équipés d'un moteur à combustion interne en ce qui concerne la mesure de consommation de carburant, 20 Mars 1958.
- [CG05] CABAL C. et GATIGNOL C., *Rapport sur la définition et les implications du concept de voiture propre*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Annexe au procès-verbal du 14 Décembre 2005 n°125 au Sénat.

- [CHGP05] CHRISTIDIS P., HERNANDEZ H., GEORGAKAKI A. et PETEVES S.D. *Hybrids for road transport Status and prospects of hybrid technology and the regeneration of energy in road vehicles*. Rapport technique de "Institute for Prospective Technological Studies", Février 2005, EUR 21743 EN.
- [CHHH+07] CHRISTOPHERSEN J.P., HUNT G.L., HO C.D., HOWELL D. Pulse resistance effects due to charging or discharging of high-power lithium-ion cells : A path dependence study. *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p.998-1005.
- [CHMH+06] CHRISTOPHERSEN J.P., HO C.D., MOTLOCH C.G., HOWELL D., HESS H.L. Effects of Reference Performance Testing During Aging Using Commercial Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol.153, p.1406-1416.
- [CIT08] CITEPA, *Substances relatives à l'accroissement de l'effet de serre : émissions dans l'air en France*, 2008.
- [CL02] CHOI S.S., LIM H.S. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO₂. *J. Power Sources*, 2002, vol. 111, p.130-136.
- [Com91] COMPAGNONE N.F. A new equation for the limiting capacity of the lead/acid cell. *J. Power Sources*, 1991, vol.35, p. 97-111.
- [Coo04] COOPER A. Development of a lead-acid battery for a hybrid electric vehicle. *J. Power Sources*, 2004, vol.133, p.116-125.
- [CP05] CONTE F.V., PIRKER F. Voltage Depression Growth Assessment on Ni-MH Batteries for HEV Application. 21^{ème} *Conférence Electric Vehicle Symposium*, 2005.
- [CPS05] Image en ligne <http://www.cellpacksolutions.co.uk/battery-information/Primary-and-Secondary-Batteries.asp> [consulté le 1 Décembre 2008].
- [CSBB06] COUSSEAU J.F., SIRET C., BIENSAN P., BROUSSELY M. Recent developments in Li-ion prismatic cells. *J. Power Sources*, 2006, vol.162, p.790-796.
- [CYIH+03] CAPIGLIA C., YANG J., IMANISHI N., HIRANO A., TAKEDA Y., YAMAMOTO O. DSC study on the thermal stability of solid polymer electrolyte cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119-121, p.826-832.
- [Dap06] DAPZOL N. *Analyse de l'activité de conduite par les chaînes de Markov cachées et les modèles de ruptures multi-phasiques : méthodologie et applications*. Th : Math. appliquée, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006.
- [DGM96] DIARD J.-P., LE GORREC B., MONTELLA C. *Cinétique électrochimique*. Paris : Hermann, 1996, 373 p.
- [DGM07] DIARD J.-P., LE GORREC B., MONTELLA C. Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy : Electrical Circuits Containing CPEs. 2007, Disponible sur <http://www.bio-logic.info/potentiostat/notes.html>.
- [DGML96] DIARD J.-P., LE GORREC B., MONTELLA C. et LANDAUD P. Impédance de générateur débitant sur une charge constante. 10^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 3 Déc. 1996, p. 155-164.

- [DGLG02] DIARD J.-P., GLANDUT N., LANDAUD P. et LE GORREC B. Modélisation de piles à combustibles par spectroscopie d'impédance électrochimique. 5^{ème} colloque C-VELEC, Véhicules électriques et hybrides, Enjeux technologiques et perspectives, Grenoble, 25 et 26 Juin 2002.
- [DJ97] DROUILHET S., JOHNSON B.L. *A battery life prediction method for hybrid power applications*. Rapport NREL/CP-440-21978, Janvier 1997.
- [DKS82] DE HOOG F.R., KNIGHT J.H., STOKES A.N. An improved method for numerical inversion of Laplace transforms. *J. Sci. Stat. Comput.*, 1982, vol. 3, p. 357-366.
- [DP07] DIDER M. et R. PRUD'HOMME. *Infrastructures de transport, mobilité et croissance*. Rapport du Conseil d'Analyse Économique, 2007, ISBN : 978-2-11-006855-2.
- [DP08] DIARD J.-P., PETRESCU B. Méthode de compensation de dérive lors d'une mesure d'impédance électrochimique. *Matériaux & Techniques*, 2008, vol. 95 Hors Série, p. 427-433.
- [DRB04] DESBOIS-RENAUDIN M., BADIN F. *Les véhicules hybrides, une alternative viable aux véhicules classiques*. Colloque Énergie électrique : besoins, enjeux , technologies et applications, Belfort UTBM, 18 Juin 2004.
- [DRCN+05] DOUGHTY D.H., ROTH P., CRAFTS C.C., NAGASUBRAMIAN G., HENRIKSEN G., AMINE K. Effects of additives on thermal stability of Li ion cells. *J. Power Sources*, 2005, vol.146, p.116-120.
- [DS06] DODSON B., SCHWAB H. *Accelerating Testing : A Practitioner's Guide to Accelerated and Reliability Testing*. USA : SAE International, 2006, 256 p.
- [DSHL06] DUBARRY M., SVODOBA V., HWU R., LIAW B.Y. Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, p. A454-A457.
- [DSHL07] DUBARRY M., SVODOBA V., HWU R., LIAW B.Y. A roadmap to understand battery performance in electric and hybrid vehicle operation. *J. Power Sources*, 2007, vol.174, p.366-372.
- [DSTB+04] DESBOIS-RENAUDIN M., SCORDIA J., TRIGUI R., BADIN F., JEANNERET B., PLASSE C. et SARRAU J-F. Véhicules Hybrides Thermiques-Electrique : Etude paramétrique de l'architecture hybride parallèle. Rapport technique, vol.1 et vol. 2, Ref. Ademe 01 66 072, Ref. Inrets C02-15, Septembre 2004.
- [DVF87] DELAHAYE-VIDAL A., FIGIARZ M. Textural and structural studies on nickel hydroxide electrodes. II : Turbostratic nickel (II) hydroxide submitted to electrochemical redox cycling. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987, vol.17, p.589-599.
- [EKNF+00] ENDO M., KIM C., NISHIMURA K., FUJINO T., MIYASHITA K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, 2000, vol.38, p.183-197.
- [Eli04] ELICHEGARAY C. *La pollution, Données générales sur les émissions et la physico-chimie des polluants de l'air, leurs effets, la réglementation*, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, 2004.

- [FJM+97] FRIEDMAN S., JONES C., MESITI R.D., ANDRÉ M., CARMINOT P., AUDINET M., KÜNZER A. Hybrid Vehicle Technology : A sustainable development for efficient zero emission mobility?. 6ème conférence internationale EAEC : *Lightwright and small Cars : the answer to futur needs*, 1997.
- [FKHT06] FRANCFORT J., KARNER D., HARKINS R., TARIDILOLO J. Hybrid Electric Vehicle End-of-Life Testing On Honda Insights, Honda Gen I Civics and Toyota Gen I Priuses. Rapport technique INL/EXT-06-01262, Février 2006.
- [FOR+07] FETCENKO M.A., OVSHINKSY S.R., REICHMAN B., YOUNG K., FIERRO C., KOCH J., ZALLEN A., MAYS W., OUCHI T. Recent advances in NiMH battery technology. *J. Power Sources*, 2007, vol.165, p.544-551.
- [FP08] FILIPI Z., KIM Y.J. Hydraulic Hybrid Propulsion for Heavy Vehicles : Combining the Simulation and Engine-in-the-Loop Techniques to Maximize the Fuel Economy and Emission Benefits. *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - Advances in Hybrid Powertrains* - 25-26 November 2008.
- [Fra02] FRANCKE S. et WEYMANS L. *Étude sur les modèles de Markov cachés et les applications à la bioinformatique*. Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, Paris, Stage, 2002.
- [GCKP+04] GUERFI A, CHAREST P, KINISHITA K, PERRIER M, ZAGHIB. K. Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode. *J. Power Sources*, 2004, vol.126, p.163-168.
- [Hue98] HUET F. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *J. Power Sources*, 1998, vol.70, p.59-69.
- [Hol98] HOLLENBECK, K. J. INVLAP.M : A matlab function for numerical inversion of Laplace transforms by the de Hoog algorithm. 1998. Disponible sur <http://cambridge.org/us/engineering/author/nellisandklein/downloads/invlap.m>.
- [HBCB+05] HASKINS H., BATTAGLIA V., CHRISTOPHERSEN J, BLOOM I., HUNT G., THOMAS E. *Battery Technology Life Verification Test Manual*. Rapport INEEL/EXT-04-01986. Fevrier 2005.
- [HGNB+06] HUA W.K., GAOB X.P., NORÉUS D., BURCHARDT T., NAKSTAD N.K. Evaluation of nano-crystal sized-nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells. *J. Power Sources en ligne*, 2006, vol. 160, issue 1, p.704-710.
- [HJ07] HELLGREN J. et JONASSON E. Maximisation of brake energy regeneration in a hybrid electric parallel car. *Int. J. Electric and Hybrid Vehicles*, 2007, vol.1, n°1.
- [HLCJ+05] HE X., LI J., CHENG H., JIANG C., WAN C. Controlled crystallisation and granulation of nano-scale $\beta - Ni(OH)_2$ cathode materials for high power Ni-MH batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol.152, p.285-290.
- [HMMK+05] HORIBA T., MAESHIMA T., MATSUMURA T., KOSEKI M., ARAI J., MURANAKA Y. Applications of high power density lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol. , 146, p.107-110.

- [Hong01] HONG K. Method for preparing materials for hydrogen storage and for hydride electrode applications. US Patent 5006328, 1991.
- [HS07] HAJIMIRI M.H. et SALMASI F.R. A Fuzzy Energy Management Strategy for Series Hybrid Electric Vehicle with Predictive Control and Durability Extension of the Battery. *Electric and Hybrid Vehicles*, 2006. IEEE Conference, 18-20 Décembre 2006, p.1-5.
- [ID03] INEEL et DOE. *FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles*. US Department of Energy, 2003, DOE/ID-11069.
- [ID03b] INEEL et DOE. *FreedomCAR 42V Battery Test Manual*. US Department of Energy, 2003, DOE/ID-11070.
- [INSEE08a] INSEE, Transport intérieur de voyageurs selon le mode de transport utilisé, Tableaux de l'Économie Française, www.insee.fr.
- [INSEE08b] INSEE, Transport intérieur de marchandises selon le mode de transport, Tableaux de l'Économie Française, www.insee.fr.
- [IO03] ITO K., OHNISHI M. Development of Prismatic Type Nickel / Metal-Hydride Battery for HEV. Conference *Electric Vehicle Symposium* n°20, Long Beach, California, 16-19 Novembre 2003.
- [JNCL+03] JUNGST R.G., NAGASUBRAMANIAN G., CASE H.L., LIAW B.Y., URBINA A., PAEZ T.L., DOUGHTY D.H. Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells. *J. Power Sources*. 2003, vol. 119-121, p. 870-873.
- [Jos06] JOSSEN A. Fundamentals of battery dynamics. *J. Power Sources*, 2006, vol. 154, p.530-538.
- [Joh02] JOHNSON V. H. Battery performance models in advisor. *J. Power Sources*, 2002, vol.110, iss. 2, p.321-329.
- [JVRR05] JAYALAKSHIM M., VENUGOPAL N., RAMACHANDRA REDDY B. et MOHAN RAO M. Optimum conditions to prepare high yield, phase pure $\alpha - Ni(OH)_2$ nanoparticles by urea hydrolysis and electrochemical ageing in alkali solutions. *J. Power Sources*, 2005, vol.150, p.272-275.
- [K07] KOHLER, M. Lithium Phosphate Batteries used Successfully in PHEV Applications. *Advanced Automotive Batteries Conference 2007*, Long Beach, California, 14-18 Mai 2007.
- [KA98] KYRIAKIS N.A. et ANDRÉ M. Cold start of passenger cars. *International Journal of Vehicle Design*, 1998, vol. 20, n°1-4.
- [KAB04] KOHLER U., ANTONIUS C., BAURLEIN P. Advances in Alkaline Batteries. *J. Power Sources*, 2004, vol. 127, p.45-52.
- [KANE07] KOLTYPIN M., AURBACH D., NAZAR L., ELLIS B. More on the performance of LiFePO4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p.1241-1250.
- [KBD02] KARDEN E., BULLER S., DE DONCKER R.W. A frequency-domain approach to dynamical modelling of electrochemical power sources. *Electrochim. Acta*, vol. 47, p. 2347-2356.
- [KF06] KARNER D., FRANCFORT J. US Department of Energy Hybrid Electric Vehicle Battery and Fuel Economy Testing. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p.1173-1177.

- [KF07] KARNER D., FRANCFORT J. Hybrid and plug-in hybrid electric vehicle performance testing by the US Department of Energy Advanced Vehicle Testing Activity. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 69-75.
- [KFLF05] KUHN E., FORGEZ C., LAGONOTTE P., FRIEDRICH G. Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p.1490-1497.
- [KH07] KROMER, M. et HEYWOOD J. *Electric Powertrains : Opportunities and Challenges in the U.S. Light-Duty Vehicle Fleet*. Rapport LFEE 2007-03, 2007, Sloan Automotive Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- [KK06] KIM D. et KIM H. Vehicle stability control with regenerative braking and electronic brake force distribution for a four-wheel drive hybrid electric vehicle. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D : Journal of Automobile Engineering, 2006, vol.220, p.683-693.
- [KKK07] KIMBALL JW., KUHN BT., KREIN PT. Increased Performance of Battery Packs by Active Equalization. *IEEE VPPC*, 2007, Arlington.
- [KKS+07] KALHAMMER F.R., KOPF B.M., SWAN D., ROAN V.P. et WALSH M.P. *Status and Prospects for Zero Emissions Vehicle Technology*. Rapport du ARB Independent Expert Panel 2007, préparé pour State of California Air Resources Board, Sacramento, California, 13 Avril 2007.
- [Kop05] KOPERA J.C. Considerations for the Utilization of NiMH Battery Technology in Stationary Applications. Conférence Battcon, Miami Beach, 2005. Disponible sur www.cobasys.com/pdf/presentations/Considerations_for_NiMH_in_Stationary_Apps_TechPaperFormat.pdf [consulté le 1 Décembre 2008].
- [Kos06] KOSHIRO F. Development of IMA system for the 2006 Civic Hybrid, *22nd International Electric Vehicle Symposium*, 2006.
- [Kot04] KOTYK J. Matlab algorithms for the Laplace transform inversion. Articles scientifiques de l'université de Pardubice. Series A. Faculté de génie chimique. 2004, vol. 10, p. 339-368.
- [KPFM+07] KARDEN E., PLOUMEN S., FRICKE B., MILLER T., SNYDER K. Energy storage devices for future hybrid electric vehicles. *J. Power Sources*, 2007, vol.168, Issue 1, p.2-11.
- [KPOC+99] KEYSER M., PESARAN A., OWEIS S., CHAGNON G., ASHTIANI C. Thermal Evaluation and Performance of High-Power Lithium-Ion Cells. *16^{ème} conférence sur les véhicules électriques*, Beijing, Chine, 1-3 Octobre 1999.
- [KWCS+01] KLEPERIS J., WOJCIK G., CZERWINSKI A., SKOWRONSKI J., KOPCYK M., BELTOWSKA-BRZENINSKA M. Electrochemical Behavior of metal hydrides. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2001, vol.5, p.229-249.
- [KZRK+01] KOSTECKI R., ZHANG X., ROSS P.N., KONG F., SLOOP S., KERR J.B., STRIEBEL K., CAIRNS E., McLARNON F. Failure modes in high-power lithium-ion batteries for use in hybrid electric vehicles. *Lawrence Berkeley National Laboratory*. Paper LBNL-48359. 22 Juin 2001.
- [Lac04] LACHAISE, *Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinée à la traction*,

- Thèse de doctorat : École doctorale : Systèmes - Spécialité Automatiques. EN-SEEIHT - Toulouse, 2004.
- [LGYS+05] LIUA W.R., GUOB Z.Z., YOUNGA W.S., SHIEHB D.T., WUB H.C., YANGB M.H., WUA N.L. Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries : Si particle size and conductive additive. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, p.139–144.
- [Lia04] LIAW B.Y. A Combinatorial, Concurrent Approach to Predict Battery End-of-Life End-of-Life - Complex impacts on battery performance as a result of environmental and operating conditions : A neural network approach. Presentation au TU Clausthal Workshop. 28-29 Janvier 2004. Disponible sur : <http://www.benchmarking.eu.org/Seminars/Clausthal04/>
- [LJNC+05] LIAW B.Y., JUNGST R.G., NAGASUBRAMANIAN G., CASE H.L., DOUGHTY D.H. Modeling capacity fade in lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2005, vol. 140, p.157-161.
- [LL03] LARMINIE J., LOWRY J. *Electric Vehicle Technology Explained*. USA : John Wiley & Sons, 2003, ISBN : 0-470-85163-5.
- [LP06] LARIO-GARCÍA J. et PALLÀS-ARENY R. Constant-phase element identification in conductivity sensors using a single square wave. *Sens. and Actuators*, 2006, vol. A 132, p.122–128.
- [LPGK+04] LY P., PLASSE C., FORGEZ C., KONIECZKA A., VILAIN J.-P. et BIEDINGER J.-M. Optimal control of an integrated induction starter generator. Congrès IEEE-Vehicle Power and Propulsion, Paris, Octobre 2004.
- [LRJN+03] LIAW B.R., ROTH E.P., JUNGST R.G., NAGASUBRAMANIAN G., CASE H.L., DOUGHTY D.H. Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2003, vol.119–121, p.874-886.
- [LR02] LINDEN R., REDDY T.B. *Handbook of Batteries*. USA : McGraw Hill Companies, 2002, 3rd Edition.
- [LS97] LYNCH W.A., SALAMEH Z.M. Realistic Electric Vehicle Battery Evaluation. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 1997, vol.12, n°4, p.407-412.
- [LY01] LIAW B.Y., YANG X.G. Limiting mechanism on rapid charging Ni-MH batteries. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p.875-884.
- [Mon08] MONTELLA C. LSV modelling of electrochemical systems through numerical inversion of Laplace Transforms. I - The GS-LSV algorithm. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 614, p. 121-130.
- [MBGO+06] MARKEL T., BROOKER A., GONDER J., O'KEEFE M., SIMPSON A., THORNTON M. *Plug-In Hybrid Vehicle Analysis*. Rapport du NREL, Novembre 2006, NREL/MP-540-40609.
- [MBM04] MIERLO J.V., BOSSCHE P.V.d., MAGETTO G. Models of energy sources for EV and HEV : fuel cells, batteries, ultracapacitors, flywheels and engine-generators. *J. Power Sources*, 2004, vol. 128, p.76-89.
- [MD08] MONTELLA C., DIARD J.-P. New approach of electrochemical systems dynamics in the time-domain under small-signal conditions. I. A family of algorithms

- based on numerical inversion of Laplace transforms. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 623, p.29-40.
- [MD09] MONTELLA C., DIARD J.-P. New approach of electrochemical systems dynamics in the time domain under small-signal conditions : II. Modelling the responses of electrochemical systems by numerical inversion of Laplace transforms. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 625, p.156-164.
- [MDG05] MONTELLA C., DIARD J.-P., LE GORREC B. Exercices de cinétique électrochimique. II. Méthode d'impédance. Paris : Hermann, 2005.
- [MGSH+04] MILLER J.M., GLOMSKI B., SILKOWSKI C., HUGETT S., HEATH M., SHOLTES P., WALKER S., XU C., CHEW J., WIXOM M. Ultra-high-rate batteries based on nanostructured electrode materials. *41^{ème} Conférence de Power Sources*, Juin 2004, p.393-396.
- [MH05] MILLS A. et AL-HALLAJ S. Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs. *J. Power Sources*, 2005, vol. 141, p.307-315.
- [Mic03] *Le pneu : Résistance au roulement et basse consommation*, Société de Technologie Michelin, ISBN 2-06-710175-7, 2003.
- [MK97] MAURACHER P., KARDEN E. Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. *J. Power Sources*, 1997, vol. 67, p. 69-84.
- [MLDL+98] MARQUET A., LEVILLAIN C., DAVRIU A., LAURENT S., JAUD P. Stockage d'électricité dans les systèmes électriques. *Techniques de l'Ingénieur*. 1998, ref. D 4030.
- [MP08] MONTARU M., PELISSIER S. Frequency and Temporal Identification of a Li-ion Polymer Battery Model Using Fractional Impedance. *Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - Advances in Hybrid Powertrains*, 25-26 Novembre 2008, Paris.
- [MPS05] MARKEL T., PESARAN A. SPRIK S. Analysis of Ultracapacitor-VRLA Energy Storage Systems for Mild Hybrids. Conférence 5th Advanced Automotive Battery Conference, Honolulu, Hawaii, Juin 13-15, 2005.
- [MR03] MEISSNER E., RITCHER G. Battery Monitoring and Electrical Energy Management Precondition for future vehicle electric power systems. *J. Power Sources*, 2003, vol. 116, p.79-98.
- [MR05] MEISSNER E., RITCHER G. The challenge to the automotive battery industry : the battery has to become an increasingly integrated component within the vehicle electric power system. *J. Power Sources*, 2005, vol. 144, p.438-460.
- [MSAM+05] MIOMANDRE F., SADKI S., AUDEBERT P., MÉALLET-RENAULT R.. *Électrochimie : Des concepts aux applications*. Paris : Dunod, 2005, 418 p.
- [MSCS05] MASSART D.L., SMEYERS-VERBEKE J., CAPRON X., SCHLESSER K. Visual Presentation of Databy Means of Box Plots. *LCGC Europe*, 2005, vol. 18, iss. 4, p.215-218.
- [Mul99] MULTON B., Motorisation des véhicules électriques, *Techniques de l'Ingénieur*, E 3996, 1999.
- [Mur98] MURPHY K.K. Hidden Markov Model (HMM) Matlab Toolbox. Disponible sur : <http://www.cs.ubc.ca/~murphyk/Software/HMM/hmm.html>.

- [NARY07] NELSON P., AMINE K., ROUSSEAU A. et YOMOTO H. *23rd International Electric Vehicle Symposium and Exposition (EVS 23)*, Anaheim, California, 2-5 Décembre, 2007.
- [NJD99] NAGASUBRAMANIAN G., JUNGST R.G., GOUGHTY D.H. Impedance, power, energy, and pulse performance characteristics of small commercial Li-ion cells. *J. Power Sources*, 1999 ,vol. 83, p.193-203.
- [NWP06] NING G., WHITE R.E., POPOV B.N. A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, vol.51, p.2012-2022.
- [Obes07] *Basic Research Needs For Electrical Energy Storage. Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Electrical Energy Storage*. Office of Basic Energy Sciences Department of Energy, July 2007. Disponible sur : http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/EES_rpt.pdf [consulté le 15 Novembre 2008].
- [OCL05] OUSTALOUP A., COIS O., LE LAY L. *Représentation et identification par modèle non entier*. Paris : Lavoisier, 2005, 269 p.
- [Ple04a] PLETT, G.L. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs : Part 2. Modeling and identificationL *J. Power Sources*, 2004, vol. 134, p.262-276.
- [Ple04b] PLETT, G.L. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs : Part 3. State and parameter estimation *J. Power Sources*, 2004, vol. 134, n°2, p.277-292.
- [PBNR05] POP V., BERGVELD H.J., NOTTEN P.H.L, REGTIEN P.P.L. State-of-the-art of battery state-of-charge determination. *Measurement Science and Technology*, 2005, vol.16, p.R93-R110.
- [Pop07] POP, Valer. *Universal state-of-charge estimator indication for portable applications*. Thèse : Twente : 2007, 262 p.
- [PG06] PESARAN A. et GONDER J. Recent Analysis of UCAPs in Mild Hybrids. Conférence 6th Advanced Automotive Battery Conference, Baltimore, Maryland, May 17-19, 2006.
- [PMZS05] PESARAN A., MARKEL T., ZOLOT M. et SPRIK S. Ultracapacitors and Batteries in Hybrid Vehicles. Conference Advanced Capacitors conference, San Diego, California, July 11-13, 2005.
- [PR07] PACHAURY R.K., REISINGER A. *Bilan 2007 des changements climatiques*. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième. Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, GIEC 2007.
- [PRCR+98] PESARAN A., RUSSEL D.J., REHN T. et LEWIS E.A. A unique calorimeter-cycler for evaluating high-power battery modules. 13ème conférence annuelle sur les batteries : Applications et avancées à Long Beach, Californie, Janvier 13-16, 1998.
- [PTVF07] PRESS W.H., TEUKOLSKY S.A., VETTERLING W.T., FLANNERY B.P. *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*. Cambridge : Cambridge University Press, 2007.

- [PVS03] PESARAN A., VLAHINOS A., STUART T. Cooling and preheating of batteries in hybrid electric vehicle. *6th ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference*, 16-20 Mars 2003.
- [Rab89] RABINER L.R. A tutorial on hidden Markov models and selected applications in speech recognition. *Proceedings of the IEEE*, 1989, vol. 77, p. 257–286.
- [RB00] ROUAULT H., BLOCH D. LE STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ : LES BATTERIES Batteries au lithium : les enjeux scientifiques et technologiques d'un marché d'avenir. Clefs CEA n°44, Hiver 2000-2001.
- [Rou00] ROUMEGOUX J-P. Un modèle semi-empirique de la surconsommation instantanée de carburant d'une voiture lors du démarrage à froid. 9e Colloque Transports et pollution de l'air, Avignon, France, 5-8 juin 2000.
- [Rou06] ROUMEGOUX J-P. Cycles d'essai de véhicules industriels. Méthodologie de construction à partir de données statistiques. INRETS, 2ème conférence Environnement&Transport, 15ème colloque Transports et pollution de l'air, Reims, France, 12-14 juin 2006.
- [RH06] RITCHIE A., HOWARD W. Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol.162, p.809-812.
- [RWP05] RAMASAMY R.P., WHITE R.E., POPOV B.N. Calendar life performance of pouch lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2005, vol.141, p.298-306.
- [Sap90] SAPORTA G. *Probabilités, analyse de données et statistique*. Paris : éditions Technip, 1990.
- [SCGR05] SERRAO L., CHEHAB A., GUEZENNEC Y., RIZZONI G. An aging Model of Ni-MH Batteries for Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, Chicago, Septembre 2005.
- [SCLC02] SHEN W.X., CHAN C.C., LO E.W.C., CHAU K.T. Estimation of battery available capacity under variable discharge currents. *J. Power Sources*, 2002, vol. 103, p. 180-187.
- [Sco04] SCORDIA J. *Approche systématique de l'optimisation du dimensionnement et de l'élaboration de lois de gestion d'énergie de véhicules hybrides*, Thèse de doctorat : École doctorale IAEM - Spécialité Génie Electrique. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 232 p, 2004.
- [SCW05] SRINIVASSAN V., CORNILSEN B. C., WEIDNER J.W. A Nonstoichiometric Structural Model To Characterize Changes in the Nickel Hydroxide Electrode During Cycling. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2005, vol.9, p.61-74.
- [She02] SHEN W.X. Estimation of battery available capacity under variable discharge currents. *J. Power Sources*, 2002, vol. 103, p. 180-187.
- [SHOS+01] SAITO F., HIRATA N., OGATA S., SAKAI K., MIYAMOTO T. Verifications of the Battery Adaptation in the Market and Estimation of Battery Life for EV, HEV. Electric Vehicle Symposium, 2001, vol.18.
- [SKSA08] SABBAH R., KIZIKEL R., SELMAN J.R. et AL-HALLAJ S. Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs : Limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution. *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, iss. 2, pp. 630–638.

- [SMAK+05] SHINYAMA K., MAGARI Y., AKITA H., KUMAGAE K., NAKAMURA H., MATSUTA S., NOHMA T., TAKEE M. et ISHIWA K. Investigation into the deterioration in storage characteristics of nickel-metal hydride batteries during cycling. *J. Power Sources*, 2005, vol.143, p.265-269.
- [Smet02] SMETS S. Energy storage for HEV. Paris : IEA, 2002, 30 p.
- [SMKM+05] SHINYAMA K., MAGARI Y., KUMAGAE K., NAKAMURA H., NOHMA T., TAKEE M., ISHIWA K. Deterioration mechanism of nickel metal-hydride batteries for hybrid electric vehicle. *J. Power Sources*, 2005, vol. 141, p. 193-197.
- [SMM06] SAKAMOTO T., MATSUDA T., MINAMI T. Evaluation of hybrid electric vehicle battery life in north american market. Conference Electric Vehicle Symposium n°22. Yokohama, Japan, Oct. 23-28, 2006.
- [SNO06] SHIMIZU K.-I., NIHEI M., OKAMOTO T. Guidelines for Measurement of Quantity-of-Electricity in Fuel Consumption Test for HEVs. Conference Electric Vehicle Symposium n°22. Yokohama, Japan, Oct. 23-28, 2006.
- [Sri06] SRIGUTOMO W. Gaver-Stehfest algorithm for inverse Laplace transform. Mathworks. 15 Février 2006. Disponible sur : <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/9987>.
- [SSSY+05] STRIEBEL K., SHIM J., SIERRA A., YANG. H., SONG X., KOSTECKI R., McCARTHY K. The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol.146, p.33-38.
- [STK01] SATO Y., TAKEUCHI S., et KOBAYAKAWA K. Cause of the memory effect observed in alkaline secondary batteries using nickel electrode. *J. Power Sources*, 2001, vol. 93, p.20-24.
- [SW06] SMITH K., WANG C.-Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, p.662-673.
- [SW08] SAUER D.U., WENZL H. Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems - Using lead-acid batteries as example. *J. Power Sources*, 2008, vol.176, p.534-546.
- [SW89] SEBER G.A., WILD C.J. *Non linear Regression*. New York : John Wiley & Sons, 1989.
- [SWN01] SRINIVASSAN V., WEIDNER J.W., NEWMANN J. Hysteresis during Cycling of Nickel Hydroxyde Active Material. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, p. 969-980.
- [SWS05] SAAKES M., WOORTMEIJER R., SCHMAL D. Bipolar lead-acid battery for hybrid vehicles. *J. Power Sources*, 2005, vol.144, p.536-545.
- [TA01] TARASCON J.-M. , ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable Li batteries. *Nature*, vol. 414, p. 359-367.
- [TBCB08] THOMAS E.V., BLOOM I., CHRISTOPHERSEN J.P., BATTAGLIA V.S. Statistical methodology for predicting the life of lithium-ion cells via accelerated degradation testing. *J. Power Sources*, 2008, vol.184, p.312-317.
- [TBSK08] THELE M., BOHLEN O., SAUER D.U., KARDEN E. Development of a voltage-behavior model for NiMH batteries using an impedance-based modeling concept. *J. Power Sources*, 2008, vol. 175, p.635-643.

- [TCDJ+03] THOMAS E.V., CASE H.L., DOUGHTY D.H., JUNGST R.G., NAGASUBRAMANIAN G., ROTH E.P. Accelerated power degradation of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 124, p. 254-260.
- [TFIO1] TANIGUCHI A., FUJIOKA N., IKOMA M. et OHTA A.. Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs. *J. Power Sources*, 2001, vol. 100, p.117-124.
- [Til00] TILLAART E. MATADOR, Task 2 : Testing methods for vehicles with conventional and alternative drivelines, Subtask 2.4 : Δ SOC correction methods for HEVs, TNO Automotive.
- [TJB04] TRIGUI R., JEANNERET B., BADIN F. Modélisation systémique de véhicules hybrides en vue de la prédiction de leurs performances énergétiques et dynamiques - Construction de la bibliothèque de modèles VEHLIB. *Recherche Transports Sécurité*, 2004, vol.83, p.129-150.
- [TKWO05] TANAKA T., KUZUHARA M., WATADA M. et OSHITANI M. Effect of rare oxide additives on the performance of NiMH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 408-12, p. 323-326.
- [UFS04] ULLRICH M., FOLGE H.W, SCHMITS C. Method for determining state of charge of rechargeable batteries by integration of the amount of current flowing during charging and discharging. Brevet américain déposé pour Varta Automotive System GmbH. U.S. Patent n°6,777,914 B2.
- [USABC96] *Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual*. United States Advanced Battery Consortium, 1996. Disponible sur : <http://www.uscar.org/> [consulté le 12 Novembre 2008].
- [USABC99] *Electrochemical Storage System Abuse Test Procedure Manual*. United States Advanced Battery Consortium, 1999. Disponible sur : http://www.uscar.org [consulté le 12 Novembre 2008].
- [UGS99] D'USSEL L., CHAGNON G., SCHULTZE J.P. Adapting the EV Battery Technology to new hybride vehicle requirements. Conference EVS-16, EVAAP, Beijing, China, October 1999.
- [V08] VIDALENC E. *Efficacités énergétique et environnementale des modes de transport*. Étude de Deloitte pour le compte de l'ADEME, Janvier 2008.
- [VBVM+06] VINOT E., BADIN F., VIDON R., MALAQUIN B., PERRET P. et TASSEL P. *Évaluation du véhicule hybride Toyota Prius 2004 et de ses composants*. Rapport final INRETS LTE, 2006, LTE 0626.
- [VNWV+05] VETTER J., NOVAK P., WAGNER M.R., VEITB C., MOLLER K.-C., BENSENHARD J.O., WINTER M., WOHLFAHRT-MERHENS M., VOGLER C., HAMMOUCHED A. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol.147, p.269-281.
- [VTJS+07] VINOT E., TRIGUI R., JEANNERET B., SCORDIA J., BADIN F. HEVs Comparison and Components Sizing Using Dynamic Programming. Conference IEEE, VPPC 07, Arlington, Texas, Septembre 2007.
- [VV01] VALKÓ P.P., VOJTA B.L. The List [en ligne]. 2001. Disponible sur <http://www/pe.tamu.edu/valko/>.

- [Wal01] WALKIEWICZ S. Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Rapport DEA Electrochimie : INPG cohabilité UJFG. 2001.
- [W05] WENZL H. Development of test procedures for benchmarking components in RES applications, in particular energy storage systems. Rapport final du programme européen Benchmarking. Avril 2005.
- [W06] WEMELBEKE G. *Transports de voyageurs, Évolution contrastée de la mobilité des Français en 2005*. Communication du Service Économie, Statistiques et Prospective, ISSN : 1776-2626, 2006.
- [WBGK+05] WENZL H., BARING-GOULD I., KAISER R., LIAW B.Y., LUNDSAGER P., MANWELL J., RUDELL A., SVODOBA V. Life prediction of batteries for selecting the technically most suitable and cost effective battery. *J. Power Sources*, 2005, vol.144, p.373-384.
- [WLPM+03] WANG X., LUO H., PARKHUTIK P.V., MILLAN A., MATVEEVA E. Studies of the performance of nanostructural multiphase nickel hydroxide. *J. Power Sources*, 2003, vol.115, p.153.
- [WMBC+02] WRIGHT R.B., MOTLOCH C.G., BELT J.R., CHRISTOPHERSEN J.P., HO C.D., RICHARDSON R.A., BLOOM I., JONES S.A., BATTAGLIA V.S., HENRIKSEN G.L., UNKELHAEUSER T., INGERSOLL D., CASE H.L., ROGERS S.A., SUTULA R.A. Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2002, vol.110, p.445-470.
- [WTHY06] WU J.B., TU J.P., HAN T.A., YANG Y.Z., ZHANG W.K., ZHAO X.B. High-rate dischargeability enhancement of Ni/MH rechargeable batteries by addition of nanoscale CoO to positive electrodes. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, p.667-672.
- [YKNK+06] YANG C.M., KIM H.S., NA B.K., KUM K.S., CHO B.W. Gel-type polymer electrolytes with different types of ceramic fillers and lithium salts for lithium-ion polymer batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, Issue 2, p.574-580.
- [YL01] YANG X.G., LIAW B.Y. In situ electrochemical investigations of the kinetic and thermodynamic properties of nickel-metal hydride traction batteries. *J. Power Sources*, Avril 2001, vol.102, p.186-197.
- [Yan98] YANG Y. F. Measurement of the maximum charge and discharge powers of a nickel-metal hydride battery for hybrid electric vehicles. *J. Power Sources*, 1998, vol.75, p. 19-27.
- [Zha06] ZHANG S.S. The effect of the charging protocol on the cycle life of e Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2007, vol. 161, p. 1385-1391.
- [Zol03] ZOLOT M. Dual-Source Energy Storage - Control and Performance. Advantages in Advanced Vehicles, EVS-20 Proceedings, November 2003.
- [ZWCP+04] ZHAO Y.L., WANG J.M., CHEN H., PAN T., ZHANG J.Q. et CAO C.N. Al-substituted α -nickel hydroxide prepared by homogeneous precipitation method with urea. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, vol.29, p.889-896.
- [ZWWW+06] ZENG Y., WU K., WANG D., WANG Z., CHEN L. Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, p.1302-1307.

Annexes

Annexe A : Homologation des véhicules particuliers

A.1 Transport routier et mobilité

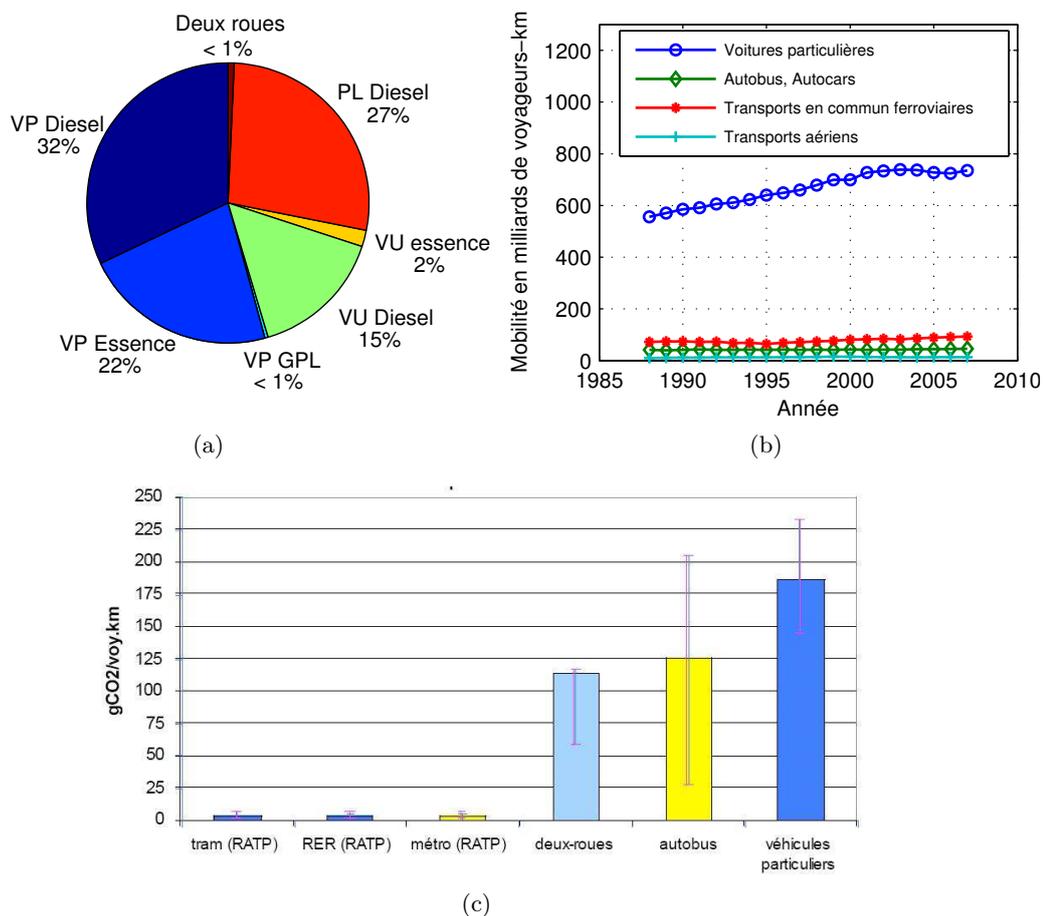


FIG. A.1 – (a) Parts des émissions de CO₂ du transport routier français en 2006 selon le type de véhicule et le type de carburant [CIT08], (b) Transport intérieur de voyageurs selon le mode de transport utilisé de 1988 à 2007 [INSEE08a], (c) Émission de GES selon le mode de transport et son taux d'occupation en zones urbaines et périurbaine en France [V08].

A.2 Normes EURO 4, 5 et 6

| Type de motorisation | NO _x | CO | HC | PM |
|----------------------|-----------------|------|-------|-------|
| | mg/km | g/km | mg/km | mg/km |
| Essence : | | | | |
| EURO 4 | 80 | 1 | 100 | - |
| EURO 5 | 60 | 1 | 100 | - |
| EURO 6 | 60 | 1 | 100 | - |
| Diesel : | | | | |
| EURO 4 | 250 | 0.5 | - | 25 |
| EURO 5 | 180 | 0.5 | - | 5/4.5 |
| EURO 6 | 80 | 0.5 | - | 5/4.5 |

TAB. A.1 – Valeurs limites d'émissions fixés par les normes EURO 4, 5 et 6 pour les automobiles de poids total ≤ 3.5 t [CE08a, CE08c].

A.3 Évolution de la masse et de la puissance massique des véhicules commercialisés

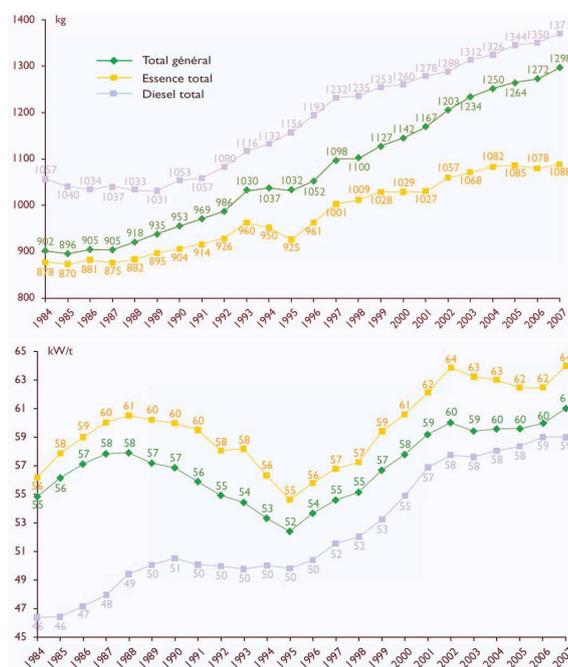


FIG. A.2 – Evolution de la masse moyenne et de la puissance massique moyenne des véhicules de 1984 à 2007.

A.4 Types d'essais pour l'homologation de véhicules particuliers

Les véhicules à moteur à allumage commandé et les véhicules électriques hybrides équipés d'un moteur à allumage commandé sont soumis aux épreuves suivantes [CE58, CE07b, CE08a] :

- Type I, contrôle des émissions moyennes à l'échappement après un démarrage à froid,
- Type II, contrôle des émissions de monoxyde de carbone au régime de ralenti,
- Type III, contrôle des émissions de gaz de carter,
- Type IV, émissions par évaporation,
- Type V, durabilité des dispositifs antipollution,
- Type VI, contrôle des émissions moyennes à basse température de monoxyde de carbone/d'hydrocarbures à l'échappement après un démarrage à froid.

A.5 Relation entre consommation et émission de CO₂

Les informations fournies dans cette annexe sont issues de l'Annexe 10 de [CE08a] et de l'annexe 6 de [CE07b].

La consommation du véhicule, noté *Conso*, est calculée par la méthode du bilan carbone fondées sur les émissions de HC, CO et CO₂ mesurées à l'échappement lors du cycle d'essai :

$$Conso = \frac{C}{10 D_c} \left(\frac{1}{C} m_{HC} + \frac{M_C}{M_C + M_O} m_{CO} + \frac{M_C}{M_C + 2M_O} m_{CO_2} \right) \quad (A.1)$$

avec

- Conso la consommation en carburant exprimé en L/100 km ;
- M_C , M_O , M_H , les masses molaires en g.mol^{-1} du carburant, du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ;
- m_{HC} , m_{CO} , m_{CO_2} , les quantités d'émission de gaz en g/km ;
- C le pourcentage massique de carbone dans le combustible et D_c la densité du carburant en kg/L :
 - Pour les véhicules à moteur à allumage commandé alimentés à l'essence, $C = \frac{M_{CH_{1.85}}}{M_C} = 1.154$ et $D_c = [0.740, 0.754]$ kg/L à 15°C.
 - Pour les véhicules à moteur à allumage par compression type diesel, $C = \frac{M_{CH_{1.86}}}{M_C} = 1.155$ et $D_c = [0.833, 0.837]$ kg/L à 15°C (Dans cette étude, la densité du diesel est prise égale à 0.830 kg/L).

Soit, après application numérique :

$$Conso = \frac{C}{10 D_c} \left(\frac{1}{C} m_{HC} + 0.429 m_{CO} + 0.273 m_{CO_2} \right) \quad (A.2)$$

Dans le cadre des simulations sous VEHLIB, l'estimation des émissions de CO₂ émis est déduit de la consommation en négligeant les émissions de HC et de CO :

$$m_{CO_2} = \left(0.273 \times \frac{C}{10 D_c} \right)^{-1} \times Conso \quad (A.3)$$

avec m_{CO_2} exprimé en g/km.

A.6 Caractéristiques du véhicule de référence

Le véhicule de référence choisi pour réaliser les simulations est une Clio 1,5L HDI dont les paramètres dynamiques sont reportés dans le tableau A.2.

| | |
|---|---|
| Poids à vide M_{veh} | 920 kg |
| Rayons des pneus R_{roue} | 28,36 cm |
| Résistances aux roulements et aérodynamique a , b et c | $a=85 \text{ kg.m.s}^{-2}$ $b=1.38 \text{ kg.s}^{-1}$ $c=0.402 \text{ kg.m}^{-1}$ |
| Rapports de réduction de la boîte de vitesse et du pont différentiel (r_{BV} , r_{P}) | I : 3.73, II : 2.05, III : 1.32, IV : 0.97, V : 0.76 Pont : 3.29 |
| Rendement de boîte de vitesse et du pont différentiel (η_{bv} , η_{p}) | I : 0.9, II : 0.97, III : 0.98, IV : 0.98, V : 0.98 Pont = 0.97 |
| Puissance maximale en traction | 54,5 kW à 4000 tr/min |
| Couple maximum en traction | 177 Nm à 1750 tr/min |
| Charge passager M_{p} | 100 kg |
| Coefficient d'adhérence | 0.6 |
| Puissance accessoires | 300 W |
| Inertie moteur thermique J_{MTH} | 0.15 kg.m ² |
| Inertie roue J_{roue} | 0.7 kg.m ² |

TAB. A.2 – Paramètres dynamiques de la Clio 1.5L HDI de référence

A.7 Calcul de la puissance du véhicule

La puissance du véhicule ramenée aux roues prend en compte l'inertie du véhicule et de ses parties tournantes ainsi que les forces de frottement dues au roulement et à l'aérodynamique du véhicule :

$$P_{\text{veh}} = V_{\text{veh}} \left(M_i \frac{dV_{\text{veh}}}{dt} + a + b V_{\text{veh}} + c V_{\text{veh}}^2 + M_{\text{veh}} g \sin(\arctan(\alpha)) \right) \quad (\text{A.4})$$

où,

- P_{veh} est la puissance du véhicule, positive dans les phases d'accélération et négative dans les phases de décélération, sous réserve que les forces d'inertie lors de la décélération soient plus importantes que les forces de frottement ;
- V_{veh} représente la vitesse du véhicule ;
- M_i représente la masse du véhicule et l'inertie des parties tournantes ramenées aux

roues soit :

$$M_i = M_{\text{veh}} + M_p + \frac{J_{\text{roue}}}{R_{\text{roue}}^2} + \frac{r_{\text{BV}}^2 r_{\text{P}}^2 J_{\text{MTH}}}{R_{\text{roue}}^2} \quad (\text{A.5})$$

- g est l'accélération de la pesanteur ;
- α traduit la pente exprimée en %.

A.8 Comparaison des cycles d'essais NEDC, HYZEM et ARTEMIS

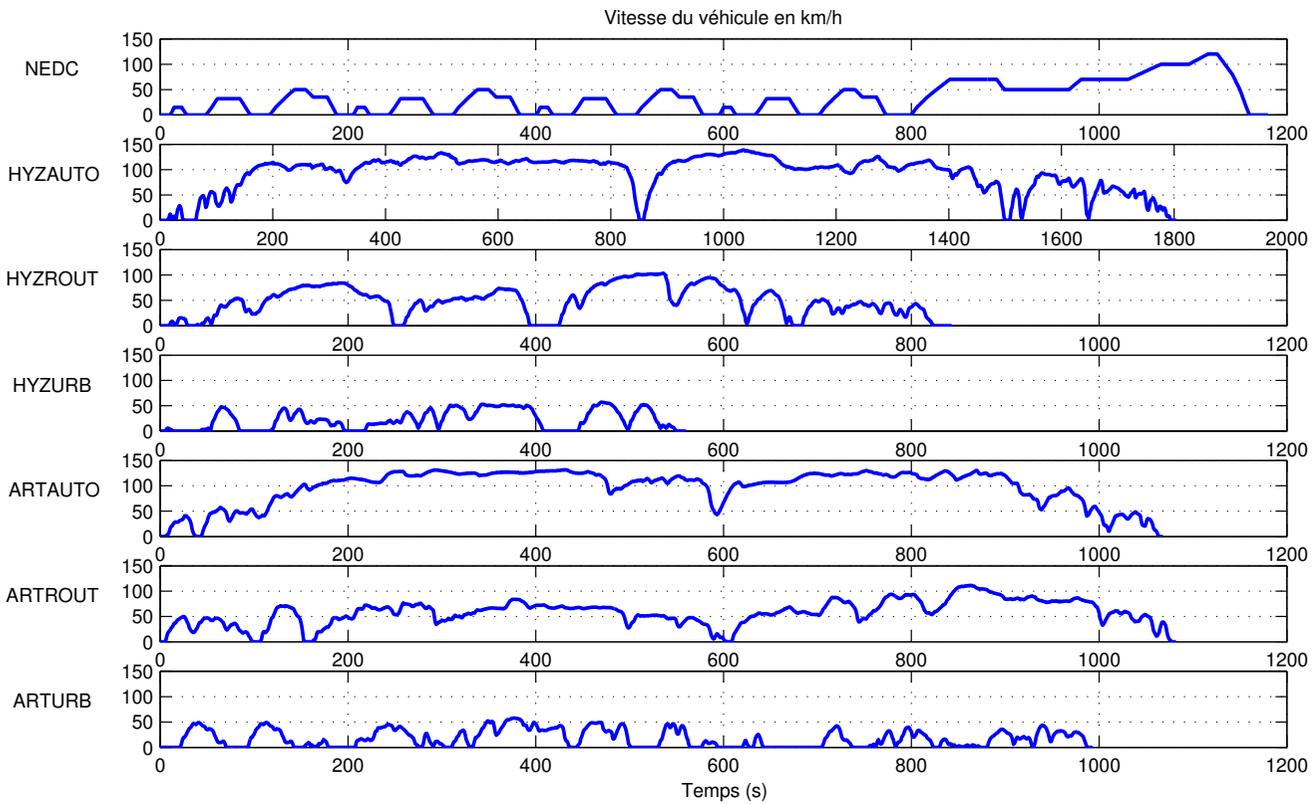


FIG. A.3 – Profils de vitesse des différents cycles d'essais NEDC, HYZEM (autoroutier, routier et urbain) et ARTEMIS (autoroutier, routier et urbain).

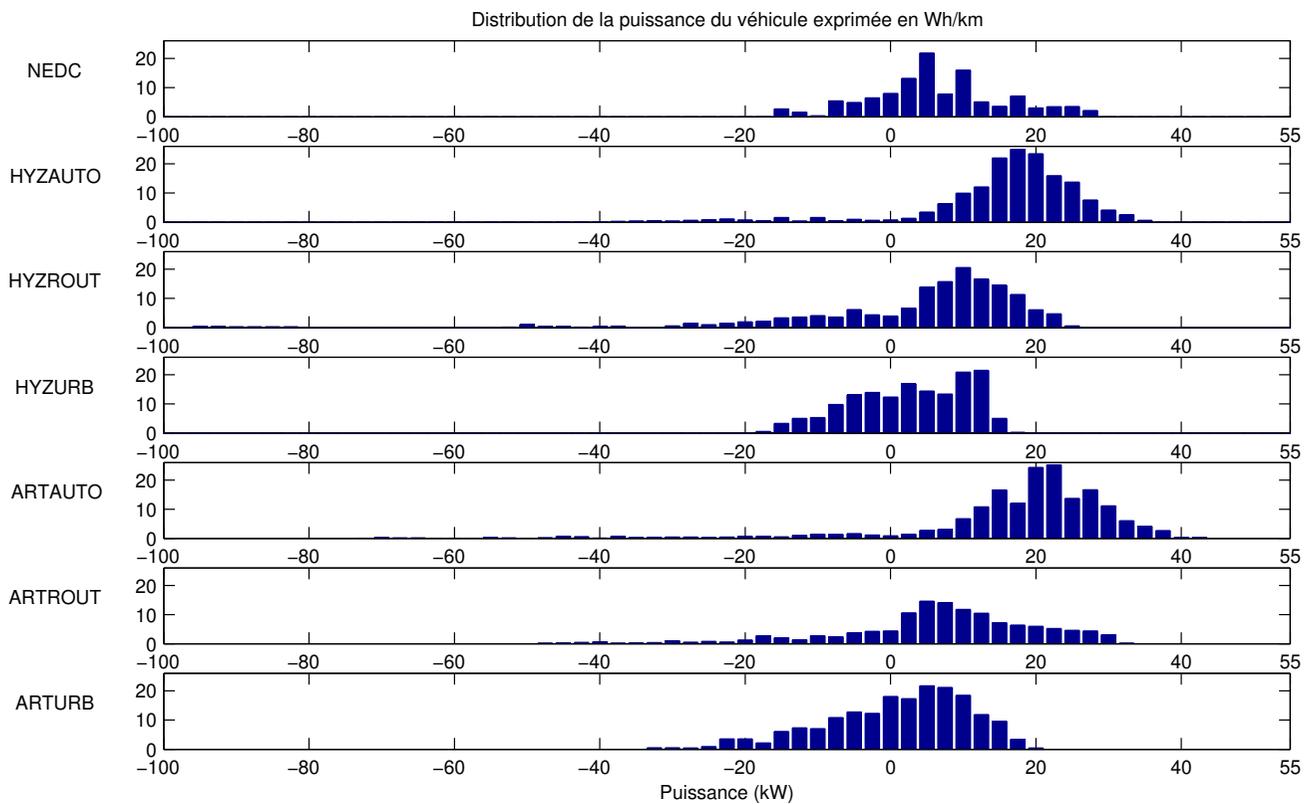


FIG. A.4 – Diagramme de puissance à la roue du véhicule de référence pour différents cycles d'essais NEDC, HYZEM (autoroutier, routier et urbain) et ARTEMIS (autoroutier, routier et urbain).

TAB. A.3 – Synthèse des caractéristiques des cycles d'usages ARTEMIS.

| | NEDC | | | HYZEM | | | ARTEMIS | | |
|--|-------|-------------|---------|--------|-------------|---------|---------|--|--|
| | | Autoroutier | Routier | Urbain | Autoroutier | Routier | Urbain | | |
| Coefficients de pondération de l'usage moyen (%) | - | 27.6 | 44.5 | 27.9 | 27.6 | 44.5 | 27.9 | | |
| Distance (km) | 11.1 | 46.3 | 11.3 | 3.5 | 28.8 | 17.3 | 4.9 | | |
| Durée (min) | 19.7 | 30.1 | 14.1 | 9.4 | 17.8 | 18.1 | 16.6 | | |
| Vitesse moyenne (km/h) | 33.6 | 92.2 | 48 | 22.4 | 96.8 | 57.5 | 17.7 | | |
| Vitesse moyenne hors arrêt (km/h) | 44.8 | 95.5 | 53.6 | 29.6 | 98.4 | 59.3 | 24.7 | | |
| Taux d'arrêt (% de la durée) | 24.7 | 3.6 | 10.8 | 24.9 | 1.8 | 3.4 | 29.2 | | |
| Énergie utile à la traction (Wh/km) | 94.6 | 148.8 | 114.1 | 100.2 | 157.7 | 101.4 | 115.2 | | |
| Énergie récupérable (Wh/km) | 23.6 | 12.7 | 41.4 | 57.7 | 14.1 | 27.1 | 76.20 | | |
| Consommation carburant (L/100km) ¹ | 4.2 | 4.7 | 4.3 | 5.1 | 4.9 | 3.8 | 6 | | |
| Emission de CO ₂ (g/km) ¹ | 109.8 | 123.2 | 111.9 | 133.3 | 128.6 | 98.4 | 156.3 | | |
| Consommation carburant moyenne pondérée (L/100km) ¹ | - | | 4.6 | | | 4.7 | | | |
| Emission moyenne pondérée de CO ₂ (g/km) ¹ | - | | 121 | | | 122.9 | | | |

¹ Estimation à partir du véhicule de référence avec le moteur chaud

A.9 Comparaison des flux énergétiques mis en jeu lors des cycles cinématiques

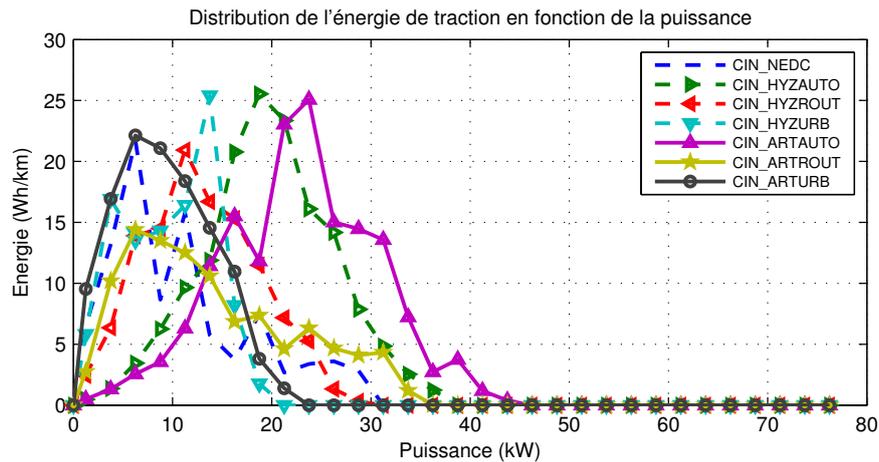
Afin de mettre en évidence les différences entre le cycle NEDC et les cycles issus des programmes HYZEM et ARTEMIS, on a simulé le suivi de cycle d'un véhicule particulier de référence dont les caractéristiques sont fournies à l'annexe A.6. Les puissances mises en jeu lors des phases d'accélération et de décélération ont été calculées. Ces puissances traduisent les besoins en traction et les potentialités maximales de récupération du véhicule.

L'annexe A.8 contient, d'une part, la représentation des profils de vitesse des différents cycles NEDC, HYZEM et ARTEMIS, d'autre part, regroupe des données cinématiques des cycles telles que la distance, la durée, la vitesse moyenne hors arrêt et le taux d'arrêt ainsi que l'énergie dépensée par cycle et celle récupérable exprimées en Wh/km. Les estimations de la consommation et des émissions de CO₂ sont aussi données pour le véhicule de référence. La relation entre émissions de CO₂ et consommation est rappelée à l'annexe A.5. Les énergies mises en jeu lors de la traction varient de 94.6 à 157.7 Wh/km selon le cycle d'essai ; le cycle NEDC étant le cycle le moins demandeur d'énergie et le profil autoroutier le plus demandeur. La consommation de carburant lors du cycle NEDC, égale à 4.2 L/100km, traduit bien ce faible besoin d'énergie. À l'inverse, les consommations de carburant lors des cycles autoroutiers, 4.7 L/100km pour HYZEM et 4.9 L/100km pour ARTEMIS, sont plus faibles que lors des usages urbains, 5.1 L/100km pour HYZEM et 6 L/100km pour ARTEMIS. Ceci peut s'expliquer par des taux d'arrêt importants dans les usages urbains, de l'ordre de 25 à 29 %, lors desquels le moteur tourne et consomme du carburant sans fournir d'énergie à la traction.

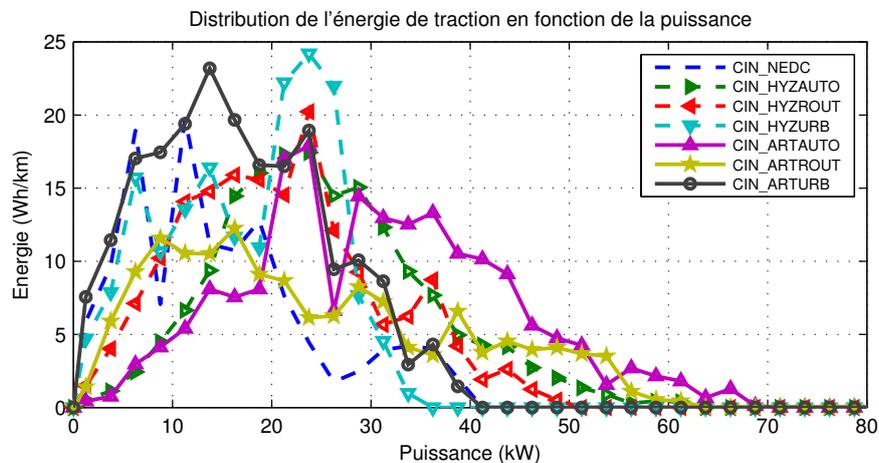
Afin de mettre en évidence les différences entre les puissances utiles aux véhicules lors des différents cycles, on représente l'histogramme de l'énergie utile à la traction du véhicule en fonction du niveau de puissance pour des masses référentes de 1 et 2 tonnes (Fig. A.5). L'énergie est exprimée en Wh/km afin de faciliter la comparaison entre les différents cycles. On a choisi de représenter l'histogramme par des points plutôt que par des barres afin d'améliorer la visibilité des résultats, la largeur des classes est de 2.5 kW et le point représentatif est situé au centre de la classe.

Pour les simulations réalisées avec la masse référente de 1 tonne, il apparaît que les demandes en puissance sont croissantes lorsqu'on passe des cycles urbains, aux cycles routiers puis aux cycles autoroutiers. Cette représentation met en évidence la forte similitude des distributions des puissances mesurées lors des cycles urbains ARTEMIS et HYZEM ; ce qui n'est pas le cas pour les cycles autoroutiers et routiers. Les cycles autoroutiers HYZEM et ARTEMIS présentent des pics à des puissances différentes, resp. 19 et 24 kW pour une masse de véhicule égale à 1 t. Il en est de même pour les cycles routiers pour lesquels le pic de puissance du cycle HYZEM est situé à 14 kW à la différence de celui d'ARTEMIS situé à 6 kW. Si l'on s'intéresse au cycle d'homologation NEDC, on remarque trois pics de puissance à 6, 12 et 18 kW qui correspondent aux paliers de vitesse du cycle. La distribution en puissance du NEDC est très semblable à celle des cycles urbains pour les puissances inférieures à 7 kW et se rapproche de celle des cycles routiers pour les puissances supérieures. D'ailleurs, les consommations calculées sur les cycles routiers et NEDC sont relativement proches ; cela correspond bien à ce que l'on voit sur les profils temporels (Fig. A.3) où le NEDC ressemble beaucoup à un cycle urbain avec une dernière phase qui est elle du type routier. Cependant, il n'est pas possible de relier la distribution en puissance et la consommation car les fluctuations de vitesse, présentes dans les cycles d'usages réels, induisent des surconsommations.

Si l'on compare les puissances mises en jeu par un véhicule de 2 t à celles présentées précédemment, on distingue nettement qu'une grande quantité d'énergie est consommée à un niveau de puissance supérieur compris entre 35 et 70 kW ; la quantité d'énergie dépensée par le véhicule de 1 t étant faible entre 35 et 45 kW et inexistante entre 45 et 70 kW. Comme on pouvait s'y attendre, pour des performances égales, un véhicule plus lourd devra donc être aussi plus puissant. On constate donc que les usages moyens peuvent être réalisées avec une motorisation de 45 kW pour le véhicule de 1 t et de 70 kW pour celui de 2 t.



(a) Masse de 1000 kg



(b) Masse de 2000 kg

FIG. A.5 – Distribution de l'énergie de traction en fonction de la puissance utile lors des phases de traction du véhicule de référence avec une masse de véhicule fixée à (a) 1 t et (b) 2 t.

A.10 Influence de la masse du véhicule sur les flux énergétiques lors du suivi des cycles d'essai NEDC, HYZEM et ARTEMIS

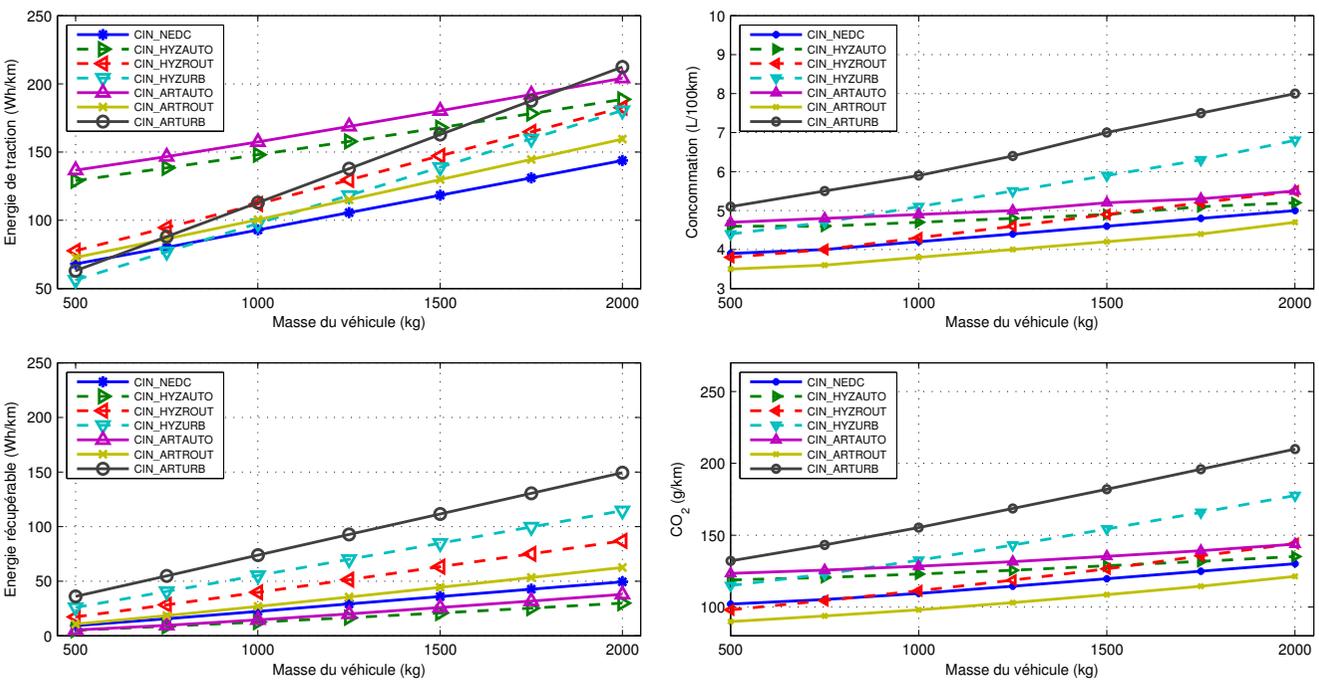


FIG. A.6 – Influence de la masse du véhicule sur l'énergie utile à la traction, l'énergie récupérable, la consommation et les émissions de CO₂ du véhicule de référence pour les cycles d'essais NEDC, HYZEM et ARTEMIS.

A.11 Influence de la pente du trajet sur les flux énergétiques lors du suivi des cycles d'essai NEDC, HYZEM et ARTEMIS

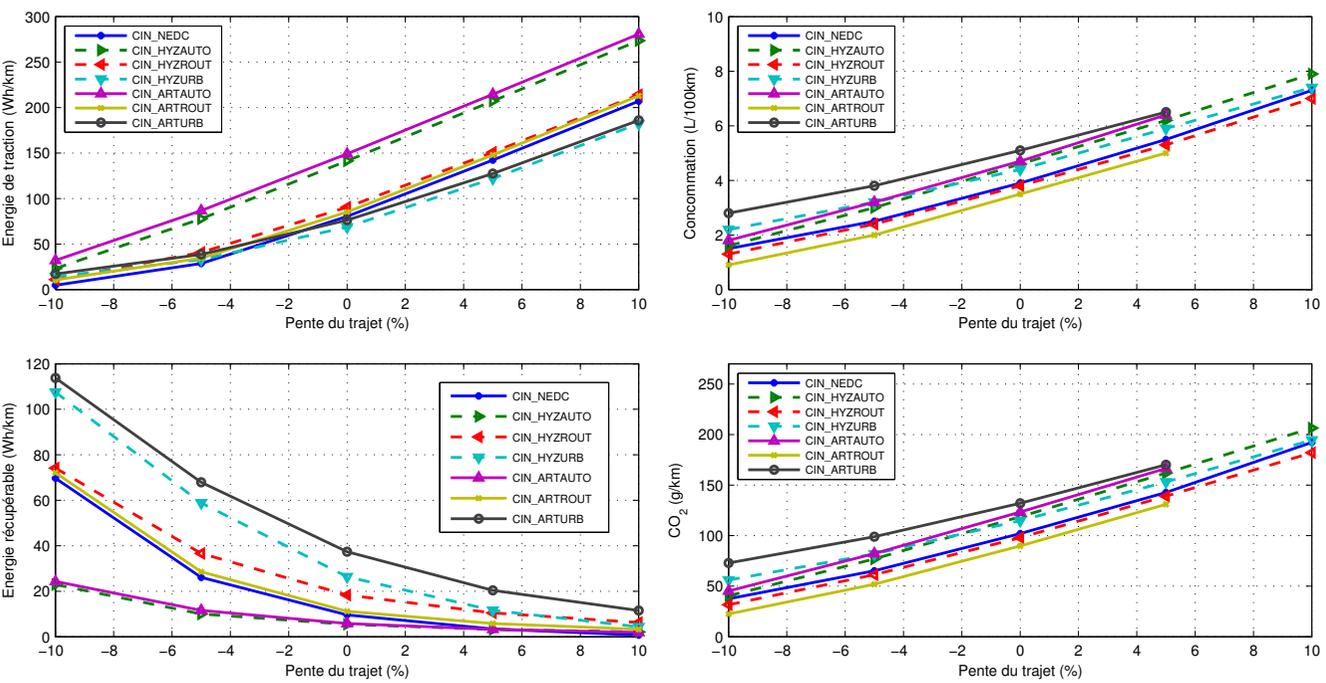


FIG. A.7 – Influence de pente du trajet sur l'énergie utile à la traction, l'énergie récupérable, la consommation et les émissions de CO₂ du véhicule de référence pour les cycles d'essais NEDC, HYZEM et ARTEMIS.

A.12 Démarrage à froid et surconsommation

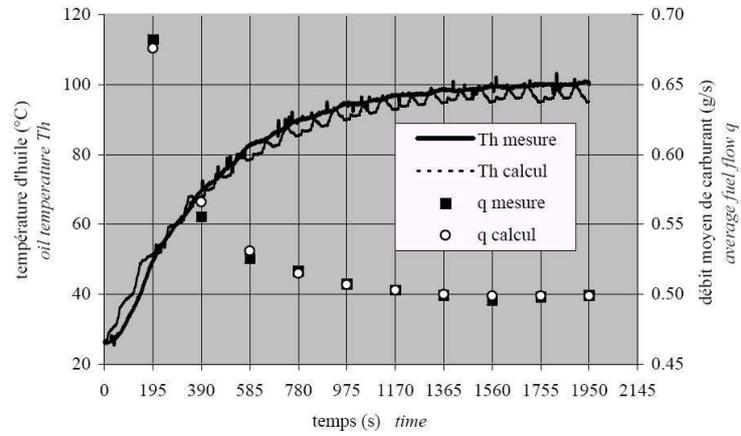


FIG. A.8 – Comparaison entre calcul et mesure de la température d'huile et du débit de carburant (valeur moyenne du débit sur chaque cycle d'une durée de 195 s) pour un enchaînement de 10 cycles urbains ECE15 [Rou00].

Annexe B : Gains de l'hybridation

B.1 Système global et architectures

Il existe différentes manières d'agencer les composants décrits ci-dessus. On appelle ces différentes configurations architectures. L'architecture hybride consiste à combiner une architecture conventionnel et une architecture électrique (Fig. B.1). Il est possible de discerner 4 familles d'architectures hybrides qui sont l'architecture série, parallèle, série-parallèle et l'architecture à motorisation répartie (B.2).

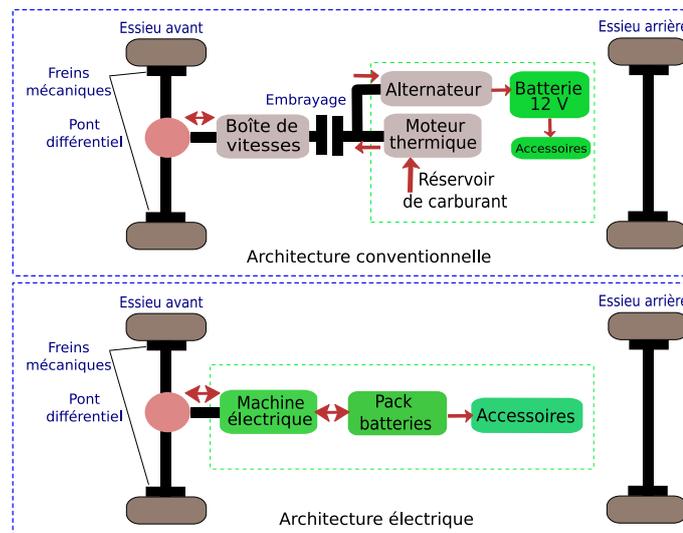


FIG. B.1 – Représentations schématiques des architectures conventionnelles et électriques.

Architecture série : Le couplage en série place le moteur électrique comme l'unique composant relié aux roues. Celui-ci est alimenté par un pack batterie qui sert de tampon d'énergie entre le moteur thermique et le moteur électrique. Le lien entre le moteur thermique et la batterie est assuré par une génératrice dont le courant alternatif est redressé par des onduleurs pour devenir du courant continu. Comme dans les véhicules électriques, la batterie est l'élément fournissant quasiment toute la puissance nécessaire à la traction, notamment les pics de puissances transitoires.

Le principal avantage de cette architecture est d'utiliser le moteur thermique dans sa meilleure zone de rendement et de supprimer la plus grande partie de ses transitoires dynamiques. De plus, il est possible de diminuer le dimensionnement en énergie du pack batterie permettant de réduire le coût du stockage réversible par rapport à un véhicule électrique. Cependant, le fait de mettre les machines en cascade diminue le rendement global de la chaîne de traction. Par ailleurs, cette architecture nécessite deux moteurs et une génératrice de même puissance, d'où un encombrement et un coût élevé.

Cette architecture a quand même montré qu'elle pouvait être très intéressante pour des applications urbaines notamment par retour d'expérience du bus hybride Orion 7 de Daimler Chrysler, équipés du moteur hybride HybriDrive de la compagnie britannique BAE System

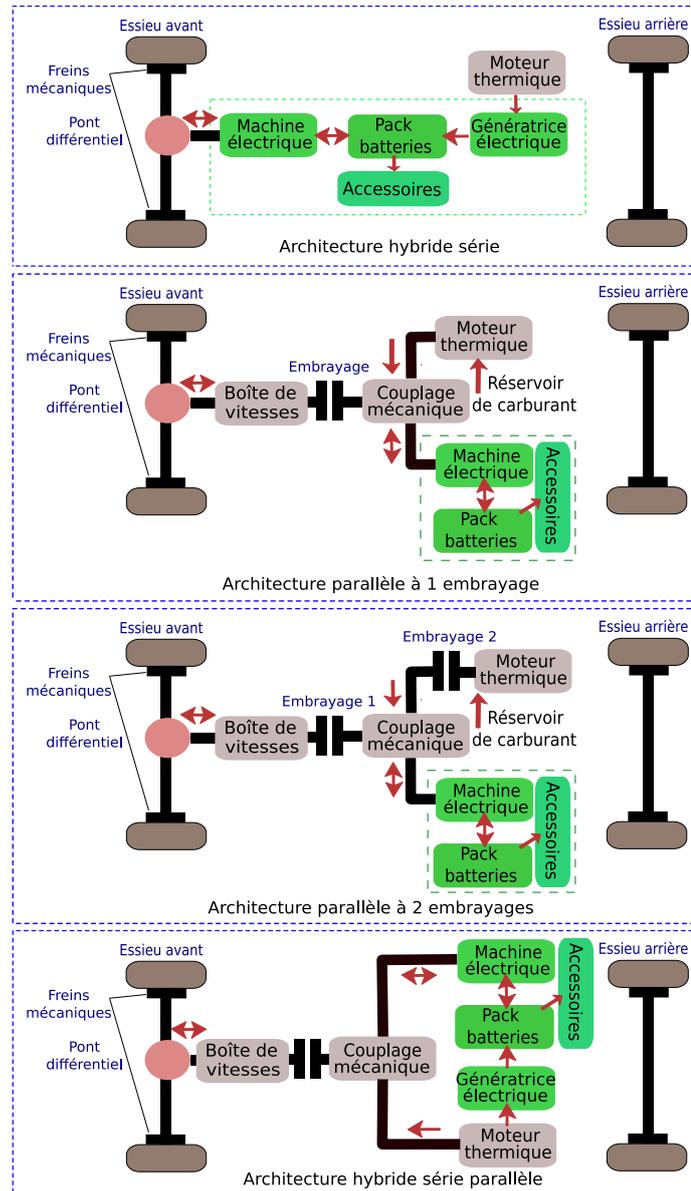


FIG. B.2 – Représentations schématiques d'architectures hybrides : série, parallèle à 1 embrayage côté roue, parallèle à 2 embrayages et série-parallèle.

[BC06, Bar08]. Dix bus hybrides sur une flotte de 125 mis en circulation ont été étudiés par le service des transports en commun à New York. Les avantages notamment retenus par cette expérience sont :

- l'économie de combustible pouvant aller jusqu'à 25 % par jour dans les conditions d'exploitation normales ;
- la plus faible périodicité des révisions (11300 km contre 8000 km et 6500 km pour les bus roulant respectivement au gaz naturel et au diesel) principalement du fait que les bus hybrides séries n'ont pas de transmission mécanique.

La réduction des coûts d'exploitation liée à cette technologie reste cependant discutable puisque l'étude porte sur le suivi de ces bus pendant une seule année. Le coût du changement des batteries n'est donc que partiellement pris en compte.

Architecture parallèle : Dans une architecture hybride parallèle, le couplage entre les différentes sources d'énergie est de nature mécanique. À la différence du couplage série, il n'est pas possible de choisir les conditions de fonctionnement du moteur thermique de façon complètement indépendante de la dynamique du véhicule. Cependant, grâce à l'addition de couple avec le moteur électrique, il est possible de choisir dans une certaine mesure son couple de fonctionnement. Cette structure peut aussi être appelée architecture "parallèle à addition de couple". Le couple résultant aux roues est la somme des couples fournis par les moteurs thermique et électrique. Le moteur électrique peut simplement faire de l'assistance au moteur thermique ou assurer seul les démarrages à basse vitesse et être secondé par le moteur thermique si l'appel de puissance est trop important (grande puissance, forte accélération, pentes, etc.). Mécaniquement, l'implantation est un peu plus compliquée car l'ensemble doit être très compact pour entrer dans le compartiment moteur. Le couplage peut être assuré par des pignons, un ensemble poulie-courroie ou un train épicycloïdal à addition de vitesse.

Ce type d'architecture offre un grand nombre de possibilités de couplage des composants, nous ne détaillerons que deux types d'architecture : la structure avec un embrayage entre moteur thermique et moteur électrique et la structure avec deux embrayages.

L'architecture à un embrayage a été choisie par Honda pour l'intégration d'un moteur d'assistance électrique (Integrated Motor Assist ou IMA). Les versions hybrides de l'Insight, la Civic et l'Accord utilisent cette technologie. Des fonctionnalités comme le mode tout électrique ne sont pas possibles avec ce type d'architecture, par ailleurs lors des récupérations d'énergie au freinage, l'efficacité est réduite du fait des frottements et du pompage sur le moteur thermique (effet que Honda cherche à réduire par une commande appropriée des soupapes).

En comparaison à l'architecture à un embrayage, celle à deux embrayages permet de désolidariser le moteur thermique lors des phases de récupération d'énergie. Le couple résistant du moteur thermique est alors supprimée et permet d'optimiser la récupération au freinage. Ces architectures ont été comparées dans l'étude PARAVH [DSTB+04].

Architecture série-parallèle : Comme son nom l'indique, l'architecture série-parallèle permet de profiter des avantages des deux couplages définis précédemment. Le constructeur japonais Toyota a utilisé ce principe dans les différents modèles de Prius qu'il a commercialisé. Grâce à cette architecture et à l'utilisation du train épicycloïdal, la vitesse du moteur thermique est décorréllée de la vitesse du véhicule. Cela permet, pour une puissance demandée

au moteur thermique, de choisir un point de fonctionnement couple-régime le plus optimal possible en autorisant des recharges de la batterie en flux série. De plus, il est possible de réaliser des modes tout électriques. Le seul point négatif de ce type d'architecture est le nombre important de composants rendant la fabrication onéreuse.

Architecture à motorisation répartie : Ce type d'architecture consiste à implémenter sur l'essieu arrière du véhicule un moteur électrique. Les deux essieux disposent donc chacun d'un système de propulsion propre. Cette configuration à l'avantage de ne pas modifier la disposition du bloc moteur. Cependant, la tenue de route notamment lors de phases de transition nécessite des études approfondies.

B.2 Les potentialités de récupération d'énergie au freinage

Dans une architecture conventionnel, l'énergie cinétique normalement dissipée lors des phases de décélération par les freins mécaniques et le frein moteur est potentiellement récupérable dans une architecture hybride. La représentation des bilans énergétiques lors des phases de traction, de récupération et d'arrêt permet de dissocier les parts d'énergie utilisées et dissipées dans le véhicule de référence (Fig. B.3).

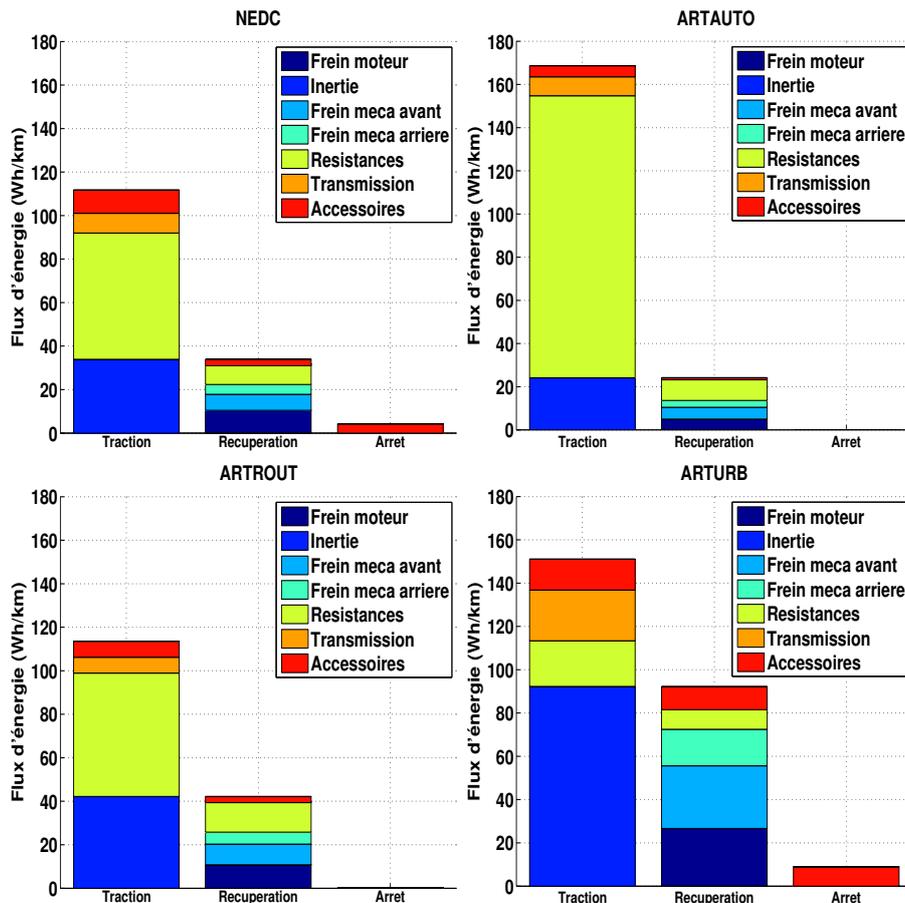


FIG. B.3 – Flux d'énergie lors d'un cycle d'usage

Les énergies sont ramenées au kilomètre pour faciliter la comparaison. Lors des phases de traction, l'énergie est utilisée pour accélérer le véhicule (Inertie), pour lutter contre les forces de résistances de roulement et aérodynamique (Résistances), pour vaincre les forces résistantes de la transmission (Transmission), et pour alimenter les accessoires (Accessoires). Lors des phases de récupération, l'énergie est dissipée par les résistances à l'avancement (Résistances), les frottements dans la transmission (Transmission), par le frein moteur (Frein moteur), les freins mécaniques de l'essieu avant (Frein meca avant) et de l'essieu arrière (Frein meca arrière) et une partie est consommée par les accessoires (Accessoires). À la différence des puissances calculées pour comparer les cycles d'usage, on prend en compte ici les pertes dans la transmission et la consommation des accessoires mécaniques ce qui tend à augmenter l'énergie nécessaire à la traction et à diminuer l'énergie récupérable. Pour le calcul de la puissance de la motorisation, il faut corriger la puissance du véhicule calculée prédominamment de la puissance dissipée dans la transmission et de la puissance consommée par les accessoires. Il faut aussi prendre en compte l'inertie des parties tournantes de la transmission et de la motorisation. En définitif, la somme des énergies utiles à la traction et dissipée dans la transmission correspond à l'énergie que doit fournir la motorisation. Pour la récupération, cette représentation met en évidence que l'énergie cinétique du véhicule n'est pas complètement récupérable notamment à cause des pertes dans la transmission et du frein moteur. Les bilans énergétiques entre la phase de traction et de récupération sont satisfaisants car la somme des énergies lors des phases de récupération correspond à l'énergie cinétique cumulée lors du cycle. Une synthèse des résultats est proposée dans le tableau B.1.

| Cycles d'usage | NEDC | Autoroutier | Routier | Urbain |
|---|-------|-------------|---------|--------|
| Energie motorisation en traction (Wh/km) | 111.7 | 168.7 | 113.6 | 151.1 |
| Energie utile à la traction (Wh/km) | 91.9 | 154.8 | 98.9 | 113.4 |
| Energie récupérable sur 2 essieux sans pertes de transmission (Wh/km) | 33.9 | 24.2 | 42.2 | 92.3 |
| Energie récupérable sur 2 essieux (Wh/km) | 25.3 | 14.6 | 28.6 | 83.2 |
| Rapport Energie récupérable sur 2 essieux sur énergie motorisation (%) | 22.6 | 8.7 | 25.2 | 55.1 |
| Energie récupérable sur essieu avant (Wh/km) | 20.8 | 11.4 | 23.1 | 66.3 |
| Rapport Energie récupérable sur essieu avant sur énergie motorisation (%) | 18.6 | 6.8 | 20.3 | 43.9 |
| Gain potentiel de la récupération au freinage sur essieu avant avec un rendement de la chaîne réversible de 90% (%) | 16.7 | 6.1 | 18.3 | 39.5 |

TAB. B.1 – Gains potentiels dus à la récupération au freinage calculés pour le véhicule de référence et différents usages.

Suivant le cycle d'essai simulé, les besoins énergétiques sont très différents comme vu précédemment lors de la comparaison des cycles d'essais. Il en est de même pour la répartition des

perdes. Alors que la principale source de pertes d'énergie lors de phases de traction du cycle ARTEMIS autoroutier est due à la résistance à l'avancement (135 Wh/km sur 170 Wh/km). Dans le cycle urbain, c'est l'inertie qui est le plus consommateur d'énergie (92 Wh/km sur 146 Wh/km).

L'énergie récupérable est défini comme la somme de l'énergie dissipée par le frein moteur et l'énergie dissipée par les freins mécaniques ; on retranche donc à l'énergie cinétique emmagasinée par le véhicule les pertes de la transmission. Les ordres de grandeurs sont respectivement pour les cycles NEDC, autoroutier, routier et urbain, 25.3, 14.6, 28.6 et 83.2 Wh/km. La part d'énergie récupérable sur celle dépensée lors de la traction est, pour les mêmes cycles, de l'ordre de 22.6%, 8.7%, 25.2% et 55.1%. Dans le cas où l'énergie peut être récupérée uniquement sur l'essieu avant, l'énergie récupérable n'est plus que de 15.9, 9.2, 18.1 et 53.8 Wh/km. Dans ce cas, la part d'énergie récupérable sur celle dépensée lors de la traction est, pour les mêmes cycles, de l'ordre de 14.2%, 5.5%, 15.9% et 35.6%. Le gain théorique de la récupération au freinage est donc plus intéressant lorsque les deux essieux sont équipés d'un système de récupération et pour les usages dont la part d'énergie dépensée pour l'inertie est grande comme le cycle urbain. Dans le cas où l'énergie cinétique est récupérée uniquement sur l'essieu avant et si l'on fait l'hypothèse que l'énergie récupérée est réutilisée pour la traction du véhicule avec un rendement global de 90%, le gain énergétique obtenu est sensible pour l'usage autoroutier (6%), moyen pour le cycle NEDC et l'usage routier (18-20%) et important pour l'usage urbain (39%). Ces résultats donnent une indication de la récupération au freinage.

En conclusion, la récupération d'énergie lors des décélérations permet d'obtenir des gains énergétiques notables dans les véhicules hybrides, surtout en usage urbain. Une part importante est cependant perdue, environ 20%, lorsque seul l'essieu avant est équipé d'un système de récupération d'énergie. De plus, il est nécessaire de diminuer au maximum le couple résistant du moteur thermique soit en le désolidarisant de la transmission par un embrayage comme sur l'architecture parallèle à deux embrayages, soit en réduisant les forces de frottement dans le moteur par l'ouverture des soupapes d'admission [Kos06]. Les gains potentiels annoncés ne prennent pas en compte les pertes décrites ci-dessus et sont donc donnés à titre indicatif.

Annexe C : Présentation détaillée des batteries NiMH et Li-ion

C.1 Phénomènes physico-chimiques rencontrés dans les systèmes électrochimiques

Les piles sont des générateurs d'énergie qui délivrent de l'électricité. Durant leur fonctionnement, des réactions chimiques d'oxydoréduction ou d'insertion ont lieu au cours desquelles des électrons sont soit captés, soit libérés ; l'énergie chimique de la réaction est alors "récupérée" sous forme électrique par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. La réaction qui a lieu dans une pile est spontanée ($\Delta_r G < 0$). Les générateurs électrochimiques rechargeables, appelés aussi batteries ou accumulateurs, sont des dispositifs dont les systèmes redox ou d'insertion sont réversibles. À l'aide d'une alimentation extérieure, il est possible d'inverser le sens des réactions spontanées et ainsi recharger les batteries.

Les phénomènes physiques présents dans les batteries, et de manière plus générale dans les systèmes électrochimiques, sont présentés dans cette partie [DGM96, MSAM+05, BF01, BM05]. On présente ici particulièrement la cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction réversible ; on considère une réaction réversible lorsque celle-ci peut se dérouler dans le sens de la réduction et de l'oxydation. La démarche utilisée peut aussi être appliquée à des réactions d'oxydo-réduction irréversibles, à des mécanismes d'électrosorption, à des réactions d'insertion, réactions se déroulant dans les batteries Li-ion, mais aussi à des mécanismes réactionnels mettant en jeu plusieurs étapes [DGM96]. Les notations utilisées et les relations présentées dans cette partie sont issues de [DGM96].

C.1.1 La tension d'électrode

Dans un système thermodynamique faisant intervenir des phénomènes chimiques, le **potentiel chimique** μ_i de l'espèce i est défini par :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

avec :

- μ_i^0 le potentiel chimique propre du constituant i dans l'état standard à la température T ;
- a_i l'activité¹ de l'espèce i ;
- R la constante de Boltzmann ;
- T la température.

Dans le cas où les éléments mis en jeu ne sont pas électriquement neutre, tels que les ions en solutions, et qu'ils sont sensibles à l'effet du champ électrique, il est nécessaire de définir le **potentiel électrochimique** $\bar{\mu}_i(T)$. Celui-ci est défini par :

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

avec :

¹Pour une espèce i en solution, l'activité vaut $a_i = \gamma_i C_i / C^0$ avec C_i la concentration de l'espèce i , C^0 la concentration standard (usuellement 1M), et γ_i le coefficient d'activité (sans unité) égal à l'unité dans le cas d'une solution idéale. Pour un constituant d'un mélange solide, l'activité vaut x_i fraction molaire du constituant.

- z_i le nombre de charge de l'espèce ;
- F la constante de Faraday ;
- ϕ le potentiel électrostatique de la phase où se trouve l'élément i appelé aussi potentiel de Galvani.

On se place dans le cas général d'une réaction d'oxydo-réduction se déroulant à une électrode M de la batterie pour laquelle les espèces Ox et Red sont en solution.



L'énergie thermodynamique du système peut être définie par l'enthalpie libre. Or, dans un système thermodynamique, l'enthalpie libre du système est défini tel que :

$$G = U + PV - TS$$

Comme l'expression de la variation d'énergie interne vaut :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i$$

l'expression de la variation de l'enthalpie libre vaut :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i$$

À l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre est minimale et sa dérivée est nulle soit $dG=0$. Dans le cas où la pression et la température sont constantes, on en déduit la relation de Gibbs-Duheim : $\sum_i \bar{\mu}_i dn_i = 0$. Or $dn_i = \nu_i d\xi$, d'où $\sum_i \bar{\mu}_i \nu_i = 0$. En utilisant les expressions des potentiels thermodynamiques des différents éléments impliqués dans la réaction d'oxydo-réduction, on en déduit :

$$\sum_i \bar{\mu}_i \nu_i = \sum_i \mu_i \nu_i + F \left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i z_i \phi_S + n \phi_M \right) = 0$$

avec ϕ_S et ϕ_M les potentiels de la solution et du métal.

Or, la conservation de la charge au cours de la réaction électrochimique impose :

$$\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i z_i \right) + n = 0$$

D'où,

$$\sum_i \mu_i \nu_i = -nF(\phi_M - \phi_S)_{\text{eq}}$$

Le premier terme de l'équation correspond à la variation d'enthalpie molaire de réaction $\Delta_r G$ et si l'on définit la tension E comme la différence de potentiel entre le métal et la solution. On en déduit la relation de Nernst :

$$\Delta_r G = -nFE_{\text{eq}} \quad (\text{C.2})$$

À l'équilibre thermodynamique, la variation d'énergie électrostatique ($-nFE_{\text{eq}}$) compense exactement la variation d'énergie chimique ($\Delta_r G$). En développant l'expression de $\Delta_r G$, on en déduit l'expression du potentiel de Nernst d'une réaction d'oxydo-réduction :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} \quad (\text{C.3})$$

avec

$$E^0 = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{nF} = \frac{\Delta_r G^0}{nF}$$

C.1.2 Le phénomène de double couche

L'existence d'un champ électrique à l'interface électrode | électrolyte induit un excès de charge positif d'un côté de l'interface et négative de l'autre côté. Les porteurs de charges sont généralement les électrons dans l'électrode et les ions dans l'électrolyte. Suivant que cette double couche est considérée compacte ou diffuse, la répartition des charges et du potentiel électrique selon la distance à l'interface s'expriment de manière différente. Différents modèles ont été proposés comme le modèle d'Helmoltz, de Gouy-Chapman et de Stern. Hors équilibre, lorsque la tension à l'interface de l'électrode évolue pour des raisons de modification de l'activité des espèces par exemple, les excès de charge de part et d'autre de l'interface sont modifiés induisant un courant. Il est possible de faire l'analogie de ce phénomène au comportement d'une capacité qui se chargerait ou se déchargerait. C'est pourquoi, on évoque ce phénomène par le terme de double couche électrochimique ; le courant induit étant appelé le courant capacitif. La densité du courant de charge ou de décharge de ce condensateur i_c s'écrit lorsque la valeur de sa capacité C_{dc} est supposée indépendante de la tension de l'électrode :

$$i_c = C_{\text{dc}} \frac{dE}{dt} \quad (\text{C.4})$$

C.1.3 Le transfert de charge

La densité de courant global de la réaction est considérée comme la somme de la densité de courant capacitif i_{dc} , induit par la double couche électrochimique, et de la densité du courant faradique i_f , induit par la réaction à l'interface :

$$i = i_c + i_f \quad (\text{C.5})$$

Le courant faradique prend en compte deux phénomènes qui sont le transfert de charge et les transferts de masse des espèces électroactives. Le transfert de charge caractérise la relation entre la vitesse de réaction et la tension de l'électrode. Lorsque les deux espèces redox sont en présence, la vitesse globale de la réaction électrochimique $v(t)$ s'exprime comme la différence entre la vitesse de la réaction partielle de réduction $v_r(t)$ et celle de la réaction partielle d'oxydation $v_o(t)$:

$$v(t) = v_r(t) - v_o(t) = K_r(t) O(0, t) - K_o(t) R(0, t) \quad (\text{C.6})$$

La vitesse de réaction dépend donc des concentrations des espèces électroactives à l'interface de l'électrode, $O(0, t)$ et $R(0, t)$ (mol.cm^{-3}), et des constantes de vitesse de transfert électronique $K_o(t)$ et $K_r(t)$ (cm.s^{-1}). Comme en cinétique chimique, ces constantes varient avec la température. Elles varient aussi avec la tension d'électrode $E(t)$ et, éventuellement avec le taux de recouvrement en absorbant de l'électrode (p.32 [DGM96]) que nous ne prenons pas en compte ici. Ces constantes de vitesse s'expriment alors de la manière suivante :

$$K_o(t) = k_o \exp[\alpha_o n f E(t)] \text{ et } K_r(t) = k_r \exp[-\alpha_r n f E(t)] \quad (\text{C.7})$$

avec :

- k_r, k_o , les paramètres cinétiques de l'étape de transfert se déroulant dans le sens de la réduction et de l'étape se déroulant dans le sens de l'oxydation exprimés en cm.s^{-1} ;
- α_r, α_o : facteurs de symétrie des réactions dans le sens de la réduction et de l'oxydation exprimés sans unité définis tel que $\alpha_r + \alpha_o = 1$;
- $f = F/RT$ exprimé en V^{-1} avec F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température absolue (K).

Par ailleurs, la densité de courant i_f est directement reliée à la vitesse de réaction :

$$i_f(t) = -nFv(t) \quad (\text{C.8})$$

avec n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et F la constante de Faraday. Le courant i_f est positif lorsque la réaction est dans le sens de l'oxydation.

La densité de courant faradique s'exprime alors d'après les relations (C.6), (C.7) et (C.8) comme :

$$i_f(t) = nF (R(0, t)k_o \exp[\alpha_o n f E(t)] - O(0, t)k_r \exp[-\alpha_r n f E(t)]) \quad (\text{C.9})$$

À l'équilibre, la vitesse globale de la réaction électrochimique est nulle. Les densités de courant des réactions partielles d'oxydation et de réduction se compensent ; il y a autant d'espèces produites que consommées. La relation (C.9) fait alors apparaître la densité de courant d'échange i_0 . L'expression de cette densité de courant est :

$$i_0 = nFk_o R^* \exp(\alpha_o n f E_{\text{eq}}) = nFk_r O^* \exp(-\alpha_r n f E_{\text{eq}}) = nFk^o R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \quad (\text{C.10})$$

avec :

- $k^o = k_o^{\alpha_r} k_r^{\alpha_o}$ désigné comme la constante standard de vitesse de transfert électronique du système redox exprimé en cm.s^{-1} ;
- $\eta = E - E_{\text{eq}}$: la surtension d'électrode relative à la réaction redox égale à la différence entre la tension stationnaire de l'électrode et la tension d'équilibre du système.

Il est possible de simplifier l'écriture de i_f (C.9) en introduisant cette densité de courant d'échange i_0 :

$$i_f(t) = i_0 \left(\frac{R(0, t)}{R^*} \exp(\alpha_o n f \eta) - \frac{O(0, t)}{O^*} \exp(-\alpha_r n f \eta) \right) \quad (\text{C.11})$$

avec i_0 la densité de courant d'échange.

Dans le cas où les concentrations à l'interface sont égales aux concentrations en solution, i.e. $O(0, t) = O^*$ et $R(0, t) = R^*$, on obtient la relation de Butler-Volmer :

$$i_f(t) = i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)) \quad (\text{C.12})$$

L'hypothèse de faibles variations des concentrations des espèces électroactives à l'interface électrode | électrolyte est vérifiée lorsque la diffusion ne limite pas la cinétique de la réaction et que le flux de matière compense (ou disperse) instantanément la consommation (ou la production) des espèces redox à l'interface. Dans le cas général, il est nécessaire de prendre en compte la variation de ces concentrations à l'électrode en étudiant les phénomènes de transport de matière mis en jeu.

C.1.4 Le transport de matière

Comme nous l'avons dit précédemment, la réaction électrochimique va produire ou consommer à l'interface les espèces électroactives. Cet excès (ou ce déficit) crée un gradient de concentration qui induit, par réaction, un flux d'homogénéisation (resp. d'approvisionnement). Les espèces chimiques peuvent se déplacer par migration électrique, diffusion chimique, convection mécanique ou thermique dans l'électrolyte ou le matériau d'électrode [DGM96]. Le flux moléculaire J_i ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de transport de l'espèce i est égal à la somme du flux de migration $J_{i,m}$, du flux de diffusion $J_{i,d}$ et de celui de convection $J_{i,c}$:

$$J_i = J_{i,m} + J_{i,d} + J_{i,c}$$

Les phénomènes de diffusion peuvent être localisés à différents endroits dans la batterie [Jos06] :

- dans l'électrolyte ou dans le séparateur donc en milieu liquide ;
- dans la porosité des électrodes dont la géométrie peut avoir un rôle important ;
- dans la masse active de l'électrode ;
- dans le cas du lithium pour lequel un film, appelé *solid electrolyte interface* (SEI), se forme à l'anode, les ions lithium qui participent à la réaction redox doivent diffuser dans cette couche solide.

La migration : La migration est un déplacement de particules chargées créé par un gradient de potentiel électrique $\Phi(r, t)$ en un point de coordonnées r . Le flux de migration électrique $J_{i,m}$ dans un conducteur électrique de conduction $\chi(r, t)$ a pour expression :

$$J_{i,m} = \chi(r, t) \text{grad} [\Phi(r, t)] / (z_i F)$$

où $J_{i,m}$ est en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, χ en $\Omega^{-1}.\text{s}^{-1}$, $\text{grad}\Phi$ en V.cm^{-1} et F en C.mol^{-1} .

La convection : La convection naturelle ou forcée est un transport d'espèce créé par le déplacement naturel ou forcé du milieu à une vitesse V en un point de coordonnées r :

$$J_{i,c} = -V(r, t) C_i(r, t)$$

La diffusion : La diffusion chimique est un transport d'espèce créé par un gradient de potentiel chimique. Elle est définie par la 1^{ère} loi de Fick :

$$J_{i,d} = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$$

Les coefficients de diffusion des espèces prises en compte D_i varient selon l'état du milieu. Les ordres de grandeurs sont [Jos06] :

- dans les gazs : $10^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$;
- dans les liquides : $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$;
- dans les solides : 10^{-10} à $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Le bilan local de matière : L'évolution spatio-temporelle de la concentration volumique C_i de l'espèce i dans le milieu où elle est présente est décrite par la relation de bilan local de matière, appelée aussi 2^{nde} loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } J_i + S_i - P_i \quad (\text{C.13})$$

où S_i et P_i symbolisent respectivement les termes sources ou puits de matière dans la phase volumique correspondant à la production où la consommation de l'espèce i par des réactions électrochimiques et/ou chimiques.

De manière général, dans le cadre de l'étude des batteries, les phénomènes de convection sont inexistantes et les phénomènes de migration ne sont pas pris en compte. Ainsi, dans un espace unidirectionnel, la relation spatio-temporelle de la concentration volumique C_i de l'espèce i s'écrit :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{C.14})$$

Les conditions limites : À l'interface, les concentrations sont soumises à une condition limite qui associe le flux de matière de l'espèce considérée à sa vitesse d'apparition (ou de consommation) :

$$J_i(0,t) = -D_i \left. \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = v_i(t) \quad (\text{C.15})$$

avec i indice représentant soit l'espèce oxydante O soit l'espèce réductrice R. Or, d'après la réaction (C.1), la vitesse d'apparition (ou de consommation) des espèces redox est dépendant du courant faradique :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} v_i(t) = \frac{1}{n} v_{e^-}(t) = \frac{i_f(t)}{nF}$$

soit

$$J_i(0,t) = \frac{\nu_i}{nF} i_f(t) \quad (\text{C.16})$$

Pour résoudre la relation spatio-temporelle, il est nécessaire d'avoir une autre condition limite. Trois possibilités sont généralement présentées :

- la diffusion dans un milieu semi-infini ;
- la diffusion avec distance de diffusion finie ;

– la diffusion dans une couche mince ou la diffusion linéaire restreinte.

La diffusion dans un milieu semi-infini traduit une situation où la diffusion n'est pas limitée à une distance fixée :

$$C(\infty, t) = C^*$$

La diffusion avec distance de diffusion finie est connue sous le nom d'hypothèse de diffusion-convection ou convection de Nernst. On obtient cette condition limite lorsque les phénomènes de convection sont suffisamment importants pour que l'on puisse considérer que, au delà de la couche de largeur δ_i , la solution électrolytique est supposée uniformément agitée et la concentration de l'espèce indépendante de la distance à l'interface :

$$C(\delta_i, t) = C^*$$

La diffusion dans une couche mince, appelée aussi diffusion linéaire restreinte, décrit les situations lors desquelles le milieu est imperméable à l'espèce i à la distance δ_i de l'interface :

$$J(\delta_i, t) = 0 \quad (\text{C.17})$$

Étude du transport de matière pour un échelon de flux : Nous avons vu précédemment que les concentrations interfaciales peuvent, lorsque leurs variations ne sont pas négligeables, influencer le transfert de charge (C.11). Or, le courant induit par ce transfert de charge est à l'origine du flux de charge à l'interface électrode | électrolyte (C.15). On se propose donc d'étudier ici le comportement d'un milieu diffusif soumis à un échelon de courant faradique i_f .

À partir du bilan de masse et des conditions limites de diffusion, il est possible de décrire le profil de concentration $R(x, t)$ et $O(x, t)$ et de déterminer les concentrations interfaciales $R(0, t)$ et $O(0, t)$.

Diffusion dans un milieu semi-infini : Le cas de la diffusion dans un milieu semi-infini est particulier car il n'y a pas d'état stationnaire. Dans le cas où un échelon de courant faradique i_f est imposé à l'électrode, la concentration des espèces redox à l'interface, initialement égale à leur concentration dans le milieu C^* et R^* , dépend du temps à partir duquel l'échelon a commencé [MDG05, BR98, MSAM+05] :

$$O(0, t) = O^* + 2 \frac{i_f}{nF} \sqrt{\frac{t}{D_O \pi}} \quad \text{et} \quad R(0, t) = R^* - 2 \frac{i_f}{nF} \sqrt{\frac{t}{D_R \pi}} \quad (\text{C.18})$$

On définit comme les temps de transition $\tau_{O,s}$ et $\tau_{R,s}$, le temps pour lesquels les concentrations interfaciales $O(0, t)$ et $R(0, t)$ deviennent nulles :

$$\tau_{O,s}^{1/2} = -\frac{nFO^*\sqrt{D_O\pi}}{2i_f} \quad \text{et} \quad \tau_{R,s}^{1/2} = \frac{nFR^*\sqrt{D_R\pi}}{2i_f} \quad (\text{C.19})$$

Cette équation connue sous le nom d'équation de Sand est importante car elle définit le temps au delà duquel une autre réaction électrochimique devient possible (la réduction du solvant par exemple). Il est à noter que ces temps de transition dépendent de l'intensité du courant faradique. Pour la suite de l'étude, il est intéressant d'inverser cette relation et

d'introduire les courants limites de diffusion dans un milieu semi-infini $i_{dO,s}$ et $i_{dR,s}$ variables selon la durée de l'échelon de courant τ_s tels que :

$$i_{dO,s} = -\frac{nFO^*}{2} \sqrt{\frac{D_O\pi}{\tau_s}} \text{ et } i_{dR,s} = \frac{nFR^*}{2} \sqrt{\frac{D_R\pi}{\tau_s}} \quad (\text{C.20})$$

Diffusion avec distance de diffusion finie : À la différence de la diffusion dans un milieu semi-infini, un état stationnaire est atteint au bout d'un certain temps lorsque la distance de diffusion est fixée. Il est possible de résoudre simplement le bilan de masse en régime stationnaire ($\partial C_i(x,t)/\partial t = 0$). Le flux de matière dans le milieu est donc constant. Grâce à la condition limite à la distance de diffusion δ , l'expression du flux de matière à l'interface de l'espèce Ox et Red est :

$$J_O(0) = -m_O[O^* - O(0)] = -v \text{ et } J_R(0) = -m_R[R^* - R(0)] = v \quad (\text{C.21})$$

où m_O et m_R sont les constantes de transports de matière des espèces oxydantes et réductrices exprimées en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ telles que $m_i = D_i/\delta_i$ avec D_i coefficient de diffusion et δ_i distance de diffusion.

D'après la relation (C.8), il est possible de calculer les concentrations à l'interface des espèces redox à partir de la densité de courant faradique :

$$O(0) = O^* + i_f/(nFm_O) \text{ et } R(0) = R^* - i_f/(nFm_R) \quad (\text{C.22})$$

En introduisant les densités de courants limites de diffusion i_{dO} et i_{dR} dépendant de la constante de transport et de la concentration de l'espèce dans l'électrolyte tel que :

$$i_{dO} = -nFm_O O^* \text{ et } i_{dR} = nFm_R R^* \quad (\text{C.23})$$

Les concentrations des espèces redox à l'interface peuvent être déterminées de la manière suivante :

$$O(0) = O^*(1 - i_f/i_{dO}) \text{ et } R(0) = R^*(1 - i_f/i_{dR}) \quad (\text{C.24})$$

Diffusion linéaire restreinte : En régime stationnaire, la relation (C.17) implique que la densité de courant faradique est nulle. De plus, comme le flux de matière est nul à la distance δ , le profil de concentration est constant dans la couche mince. L'état stationnaire et l'état d'équilibre ne sont donc pas dissociable. Lorsqu'un courant est imposé à l'électrode, le système est hors équilibre. La résolution du bilan de masse dans le domaine de Laplace est alors nécessaire pour déterminer le profil de concentration dans la solution en fonction du temps. Ceci permet de mettre en évidence que, comme pour l'hypothèse de diffusion dans un milieu semi-infini, la concentration à l'interface varie selon l'intensité du courant et n'atteint pas d'état stationnaire.

Les résultats décrits ci-dessus sont illustrés Fig. C.1. Les profils de concentration dans le milieu sont représentés à différents instants après l'application de l'échelon de densité de courant i_f . Pour obtenir ces réseaux de courbes, l'équation différentielle du second ordre (C.14) doit être résolue en prenant en compte les conditions aux limites. Par la suite, les profils spatio-temporels des concentrations sont calculés par un algorithme de calcul numérique de

transformée de Laplace inverse (cf. §. 5.1). Pour chaque cas de figure, la concentration est homogène dans le milieu à l'instant $t = 0$ et vaut C^* . Les profils temporels des concentrations interfaciales sont aussi comparés (Fig. C.1.d). Dans le cas de la diffusion avec une distance finie, la concentration tend vers une valeur limite alors que, dans les autres cas, les profils de concentrations divergent. Ceci met en évidence qu'un état stationnaire est atteint lorsque la distance de diffusion est supposée fixe. Par ailleurs, au début de l'échelon, dans les dix premières secondes, les profils temporels des concentrations se superposent parfaitement. Les conditions limites propres à chaque hypothèse de diffusion ne sont pas atteintes dans cette période. Ainsi, quelque soit la condition limite, dans ce laps de temps, on observe une diffusion dans un milieu semi-infini.

C.1.5 La cinétique d'une réaction redox

On considère ici que l'hypothèse de diffusion avec distance de diffusion finie est vérifiée. En intégrant l'expression des concentrations des espèces redox à l'interface en régime stationnaire (C.24) dans la relation (C.9), on obtient une autre expression de la densité de courant faradique :

$$i_f = \frac{nF(K_o R^* - K_r O^*)}{1 + K_o m_R^{-1} + K_r m_O^{-1}} \quad (\text{C.25a})$$

Il est possible d'exprimer sous une autre forme la densité de courant faradique en fonction de la densité de courant d'échange i_0 (C.10) et les densités de courant limite i_{dO} et i_{dR} (C.23) :

$$i_f = i_0 \frac{\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)}{1 + i_0 \left(\frac{\exp(\alpha_o n f \eta)}{i_{dR}} - \frac{\exp(-\alpha_r n f \eta)}{i_{dO}} \right)} \quad (\text{C.25b})$$

Les phénomènes de transfert de charge et de transfert de matière sont intégrés dans l'expression du courant faradique. D'une part, la cinétique de la réaction est représentée par les constantes de vitesse de réaction et les concentrations initiales dans la relation (C.25a) et par le courant d'échange i_0 dans la relation (C.25b). D'autre part, les effets limitants de la diffusion sont intégrés dans l'expression du courant par l'intermédiaire des constantes de transports m_O et m_R dans la relation (C.25a) et les densité de courant limite i_{dO} et i_{dR} dans la relation (C.25b).

Il est possible de déterminer la relation inverse donnant la surtension η en fonction de la densité de courant i_f [Wal01] :

$$\eta = \frac{2}{nf} \ln \left[\frac{-i_f i_{dR} i_{dO} + \sqrt{i_f^2 i_{dR}^2 i_{dO}^2 - 4 i_{dO} i_{dR} i_0^2 (i_f - i_{dR})(i_{dO} - i_f)}}{2 i_{dO} i_0 (i_f - i_{dR})} \right] \quad (\text{C.26})$$

La figure C.2.a représente le courant induit par la réaction redox en fonction du potentiel imposé à l'électrode. On voit, que pour des valeurs proches de E_{eq} , le courant est limité par les phénomènes de transfert de charge (TC). Dans cette zone, plus la surtension est importante, plus le courant est grand. Lorsque la surtension imposée à l'électrode devient assez élevée, le profil de courant atteint un palier traduisant une limitation de la cinétique de réaction par le transport de matière (TM). Dans le cas où le courant faradique est supérieur aux densité

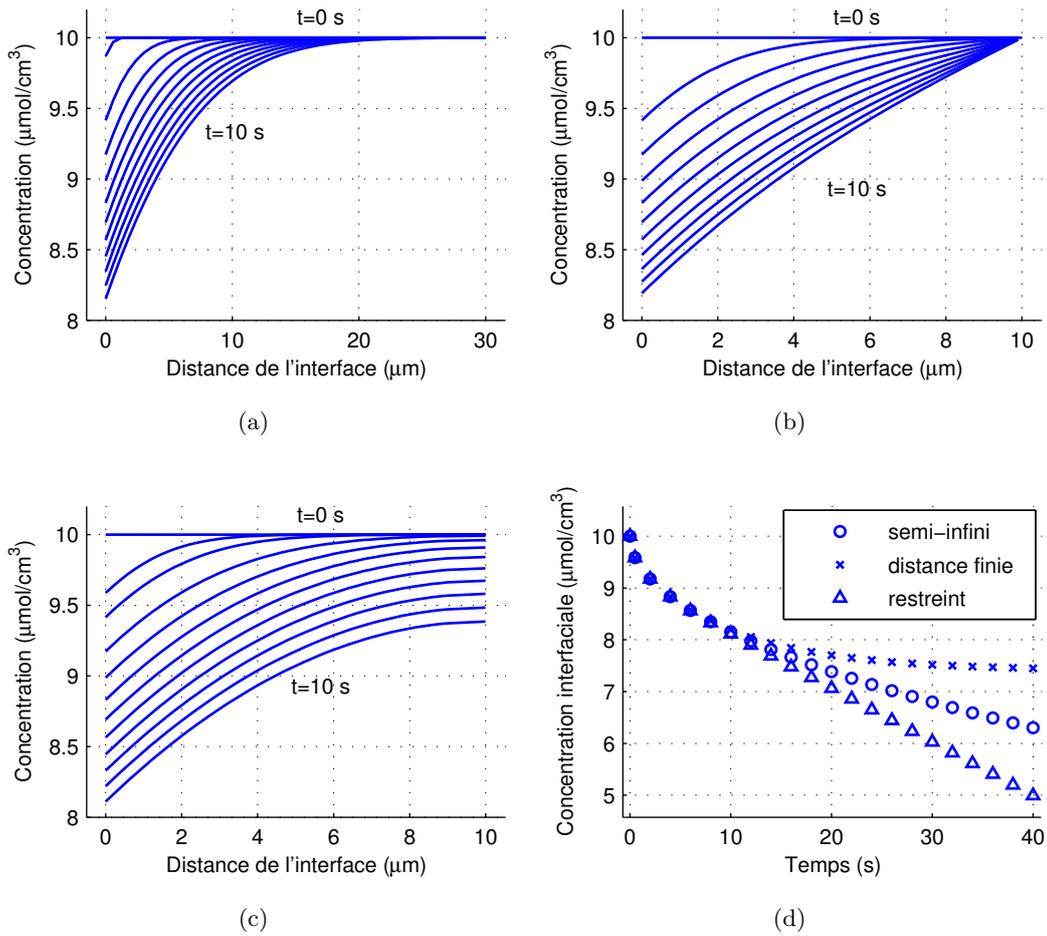


FIG. C.1 – Représentations de l'évolution des profils de concentrations dans le milieu diffusif à différents instants pour un échelon de densité de courant faradique i_f appliqué à l'interface électrode | électrolyte ($x = 0$) et de l'évolution temporelle de la concentration interfaciale : (a) hypothèse de diffusion dans un milieu semi-infini, (b) hypothèse de diffusion avec une distance de diffusion finie, (c) hypothèse de diffusion restreinte avec $i_f = 25 \text{ A.cm}^{-2}$; $F = 96500 \text{ C}$; $n = 1$; $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $C^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $\Omega = 100 \text{ rad.s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\delta = 10^{-2} \text{ cm}$.

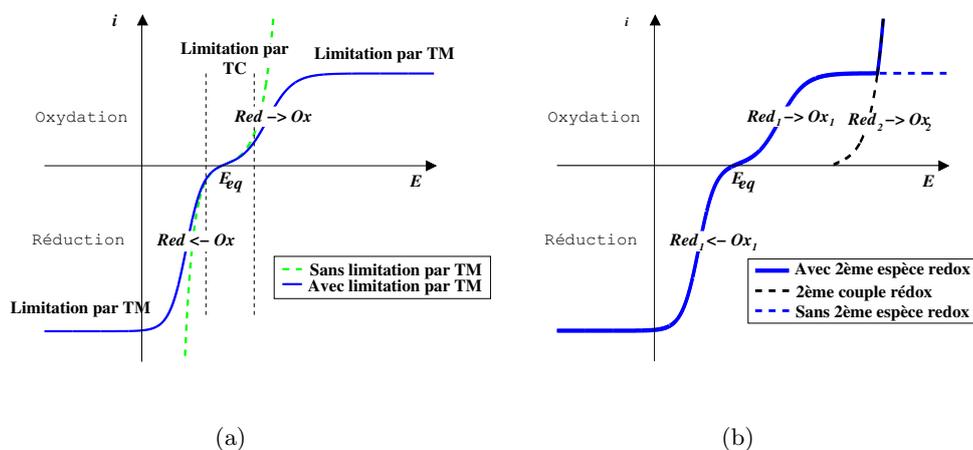


FIG. C.2 – Représentation de courbes intensité-potential en régime stationnaire obtenue avec l’hypothèse de diffusion avec une distance de diffusion finie : (a) une seule espèce redox avec ou sans limitation par transport de matière (TM), (b) deux espèces redox avec limitation par TM pour le couple Red_1/Ox_1 .

de courant limite, les équations (C.24) ne sont plus valides ; les concentrations interfaciales sont nulles mais ne peuvent être négatives. Un autre couple redox est mis en jeu (cf. Fig. C.2.b). Si aucun autre couple redox n’est présent dans l’électrolyte ou dans l’électrode, c’est l’électrolyte qui devient couple redox. Lorsque l’électrolyte est une solution aqueuse, il est possible de réaliser, selon le potentiel de l’électrode, soit une oxydation de l’eau qui produit un dégagement de dioxygène O_2 , soit une réduction de l’eau qui produit un dégagement de dihydrogène H_2 .

C.1.6 Surface active de l’électrode

Jusqu’à maintenant, nous avons évoqués les densités de courant mis en jeu dans les réactions redox exprimées en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Or, nous mesurons un courant à la sortie de l’électrode. La relation reliant ces deux grandeurs est simple :

$$I = A i \quad (\text{C.27})$$

avec A l’aire de l’électrode où se produit la réaction redox. On l’appelle aussi surface active car elle ne correspond pas seulement à la surface géométrique mais prend aussi en compte les phénomènes de porosité. Pour les générateurs électrochimiques, cette surface active est augmentée au maximum en utilisant des matériaux poreux pour multiplier les sites réactionnels.

C.2 Analogie entre les phénomènes physico-chimiques et les circuits électriques équivalents

C.2.1 Circuit de Randles d’une réaction redox

Dans le cas d’une seule réaction d’oxydo-réduction (C.1), le circuit électrique de Randles (Fig. 4.1) traduit les différents phénomènes mis en jeu (cf. An. C.1). Ce circuit est constitué de

deux branches. La première branche contient la capacité de double couche. La deuxième, appelée impédance faradique Z_f , comprend une résistance R_t représentant le transfert de charge et des impédances de concentration Z_O et Z_R représentant la dynamique des phénomènes de diffusion resp. de l'oxydant et du réducteur.

Les expressions de R_t , Z_O et Z_R se déduisent de l'expression du courant faradique. Le courant faradique i_f dépend de la surtension d'électrode η et des concentrations des espèces électroactives $O(x, t)$ et $R(x, t)$. L'impédance faradique Z_f se calcule après linéarisation de l'expression C.9 de la densité de courant faradique $i_f[E(t), O(0, t), R(0, t)]$ par développement en série de Taylor limité au premier ordre, au voisinage d'un point de fonctionnement $i_f[E, O(0), R(0)]$:

$$\Delta i_f(t) = i_f(t) - i_f = \frac{\partial i_f}{\partial E} \Delta E(t) + \frac{\partial i_f}{\partial O} \Delta O(0, t) + \frac{\partial i_f}{\partial R} \Delta R(0, t) \quad (\text{C.28})$$

La valeur des dérivées partielles est calculée au point de fonctionnement stationnaire correspondant. La variation de la densité de courant faradique est exprimée dans le domaine de Laplace :

$$\Delta i_f(p) = \frac{\partial i_f}{\partial E} \Delta E(p) + \frac{\partial i_f}{\partial O} \Delta O(0, p) + \frac{\partial i_f}{\partial R} \Delta R(0, p) \quad (\text{C.29})$$

L'impédance faradique est déduite du rapport entre la variation de la densité de courant sur la variation de la tension d'électrode :

$$Z_f(p) = \frac{\Delta E(p)}{\Delta i_f(p)} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial E} \right)^{-1} \left[1 - \frac{\partial i_f}{\partial O} \frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)} - \frac{\partial i_f}{\partial R} \frac{\Delta R(0, p)}{\Delta i_f(p)} \right] \quad (\text{C.30})$$

L'impédance faradique est donc exprimée comme la somme de plusieurs impédances :

$$Z_f(p) = R_t + Z_O(p) + Z_R(p) \quad (\text{C.31})$$

avec :

– R_t le terme résistif défini comme :

$$R_t = \left(\frac{\partial i_f}{\partial E} \right)^{-1} \quad (\text{C.32})$$

– Z_O et Z_R les impédances de concentration de l'oxydant O et du réducteur R :

$$Z_O(p) = -R_t \frac{\partial i_f}{\partial O} \frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (\text{C.33})$$

$$Z_R(p) = -R_t \frac{\partial i_f}{\partial R} \frac{\Delta R(0, p)}{\Delta i_f(p)} \quad (\text{C.34})$$

C.2.2 Calcul des dérivées partielles $\frac{\partial i_f}{\partial O}$ et $\frac{\partial i_f}{\partial R}$ et des rapports $\frac{\Delta O(0, p)}{\Delta i_f(p)}$ et $\frac{\Delta R(0, p)}{\Delta i_f(p)}$ d'une réaction redox

Les dérivées partielles à l'état stationnaire sont calculées à partir de l'expression (C.9) au point de fonctionnement $i_f[E, O(0), R(0)]$:

$$\frac{\partial i_f}{\partial E} = (n^2 f F) [\alpha_o K_o R(0) + \alpha_r K_r O(0)]$$

$$\frac{\partial i_f}{\partial O} = -nFK_r$$

$$\frac{\partial i_f}{\partial R} = -nFK_o$$

Les rapports $\Delta O(0, p)/\Delta i_f(p)$ et $\Delta R(0, p)/\Delta i_f(p)$ sont calculés par résolution des équations de diffusion dans le domaine de Laplace. Comme nous l'avons vu précédemment, différentes conditions limites sont envisageables.

Hypothèse de Warburg : La relation spatio-temporelle des concentrations des espèces oxydantes et réductrices (C.14) est linéaire, les concentrations des espèces redox peuvent être remplacées par leur variation :

$$\frac{\partial \Delta C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \Delta C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{C.35})$$

avec la condition limite à l'interface, tirées de la relation C.16 :

$$\Delta J_i(0, t) = \frac{\Delta i_f(t)}{nF}$$

et la condition limite de l'hypothèse de Warburg :

$$\Delta X_i(\infty, t) = 0$$

Il est possible de réaliser la transformée de Laplace de ces relations. On utilise la notation p pour désigner l'opérateur de Laplace. La relation spatio-temporelle (C.35) peut alors être représentée par une équation différentielle du second ordre selon la position x :

$$\frac{d^2 \Delta C_i(x, p)}{dx^2} - \frac{1}{D_i} \Delta C_i(x, p) = 0 \quad (\text{C.36})$$

La résolution de cette équation avec les conditions limites décrites précédemment (p.255 [DGM96]) donne la solution suivante :

$$\Delta J_i(0, p) = -D_i \left. \frac{d \Delta C_i(x, p)}{dx} \right|_{x=0} = (p D_i)^{1/2} \Delta C_i(0, p)$$

Soit, pour les espèces redox,

$$\frac{\Delta C_i(0, p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{1}{nF \sqrt{D_i p}}$$

Hypothèse de diffusion avec distance de diffusion finie : La même démarche que celle précédemment décrite est utilisée pour estimer les rapports $\Delta O(0, p)/\Delta i_f(p)$ et $\Delta R(0, p)/\Delta i_f(p)$. Cette fois-ci la condition limite, exprimée dans le domaine de Laplace, est :

$$\Delta C_i(\delta_i, t) = 0$$

La résolution des équations mènent à la solution suivante :

$$\frac{\Delta C_i(0, p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{1}{nF m_i} \frac{\text{th} \sqrt{\tau_i p}}{\sqrt{\tau_i p}}$$

avec m_i défini comme $m_i = D_i/\delta_i$ et $\tau_i = \delta_i^2/D_i$.

Hypothèse de diffusion dans une couche mince : L'expression dans le domaine de Laplace de la condition limite est :

$$\Delta J_i(\delta, p) = 0$$

soit, après résolution de la relation (C.36),

$$\frac{\Delta C_i(0, p)}{\Delta i_f(p)} = \frac{1}{nFm_i} \frac{\coth \sqrt{\tau_i p}}{\sqrt{\tau_i p}}$$

C.2.3 Expressions de R_t , $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ d'une réaction redox sur un point de fonctionnement

Les expressions de R_t , $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ sont calculées pour une réaction redox pour les différentes hypothèses de diffusion au point de fonctionnement $i_f[E, O(0), R(0)]$.

Expression de la résistance de transfert : L'expression de la résistance de transfert R_t pour une réaction redox est commune à chacune des hypothèses.

$$R_t = \frac{1}{n^2 f F [\alpha_o K_o R(0) + \alpha_r K_r O(0)]} \quad (\text{C.37})$$

ou

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f [\alpha_o \exp(\alpha_o n f \eta) R(0)/R^* + \alpha_r \exp(-\alpha_r n f \eta) O(0)/O^*]} \quad (\text{C.38})$$

Approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst : Dans le cadre de l'approximation de Nernst en régime dynamique pour laquelle les rapports $R(0)/R^*$ et $O(0)/O^*$ sont connus (C.24), l'expression de R_t peut être mise sous la forme :

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f [\alpha_o \exp(\alpha_o n f \eta) (1 - i_f/i_{dR}) + \alpha_r \exp(-\alpha_r n f \eta) (1 - i_f/i_{dO})]} \quad (\text{C.39})$$

La relation (C.39) met en évidence que la résistance de transfert est variable selon la surtension et le courant faradique du point de fonctionnement. Or, la densité de courant i_f et la surtension η peuvent être déduit directement l'un de l'autre d'après les relations (C.25b) et (C.26). On peut donc déterminer la valeur de la résistance de transfert à partir, soit de la surtension, soit de la densité de courant faradique (Fig. C.3).

Diffusion dans un milieu semi-infini et diffusion restreinte : Dans l'hypothèse de diffusion dans un milieu semi-infini et de celle de la diffusion restreinte pour lesquelles il n'existe pas d'état stationnaire, il est nécessaire de résoudre les équations de transport de matière pour calculer les concentrations interfaciales. Lorsque la sollicitation imposée, en tension ou en courant, est une sinusoïde ou un échelon, il est possible d'exprimer analytiquement les concentrations à l'interface [MDG05]. Dans le cas où la sollicitation est plus complexe, la résolution des équations de diffusion par transformée de Laplace inverse peut être utilisée. Les valeurs des concentrations interfaciales sont ensuite utilisées dans l'expression de la résistance de transfert (C.38) à chaque pas de temps de la simulation.

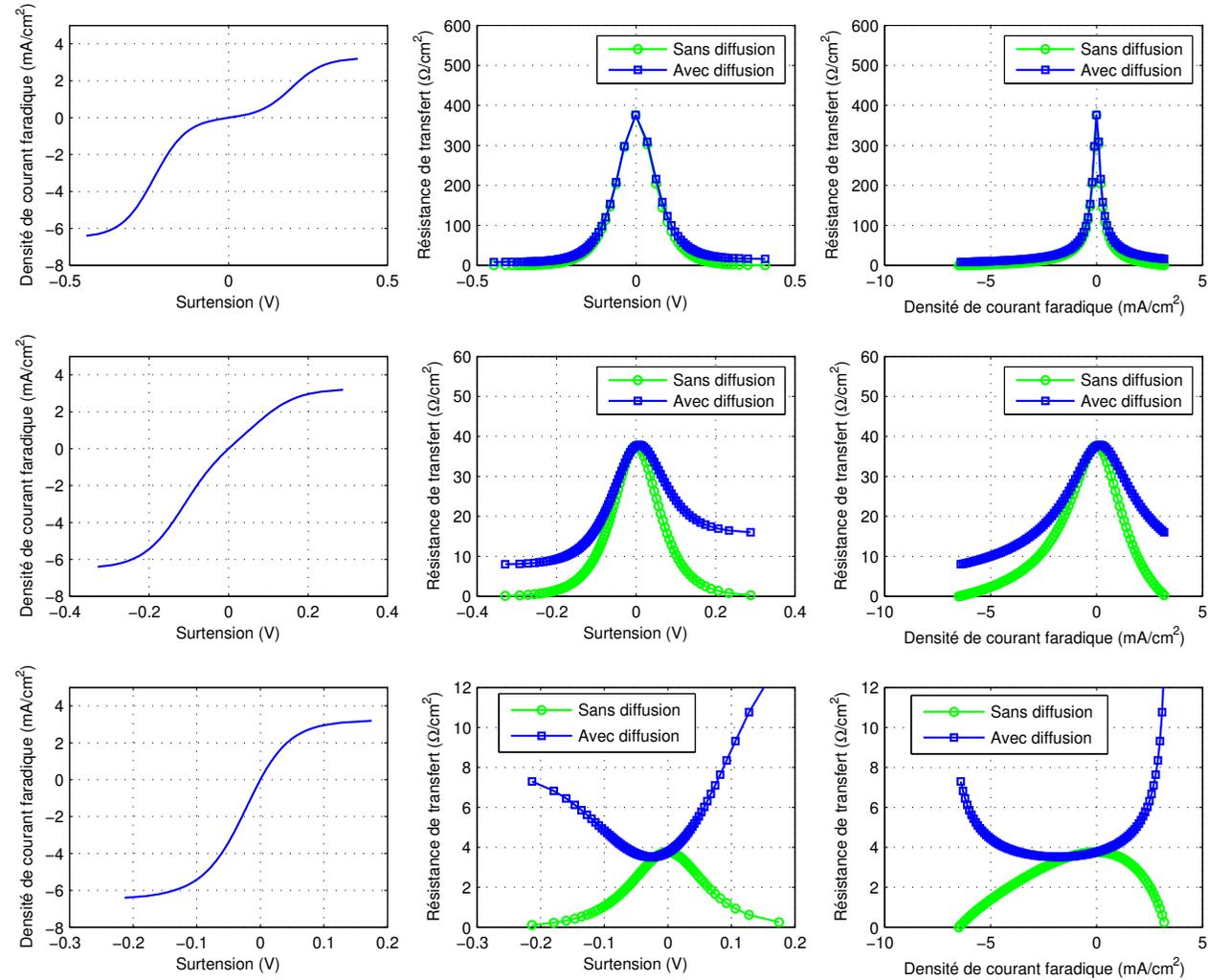


FIG. C.3 – Représentations de la relation courant-surtension avec limitation par le transport de matière (éqs. C.25b, C.10 et C.23), des résistances de transfert de charge en fonction soit de la surtension soit de la densité de courant faradique déterminées avec limitation par le transport de matière (C.39) et sans limitation par le transport de matière (C.40) avec $R^* = 10^{-5}$ mol.cm⁻³; $O^* = 2 \cdot 10^{-5}$ mol.cm⁻³; $\Omega = 100$ rad.s⁻¹; $D_r = D_o = 4 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹; $\nu = 10^{-2}$ cm².s⁻¹; $\alpha_r = \alpha_o = 0.5$; $n = 1$; $f = 38.9$ V⁻¹ et de haut vers le bas, k^0 (cm.s⁻¹) = $5 \cdot 10^{-7}$ = $5 \cdot 10^{-6}$ = $5 \cdot 10^{-5}$

Simplifications : Dans le cas où les variations des concentrations interfaciales sont négligeables, la résistance de transfert de charge peut s'écrire sous la forme :

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f [\alpha_o \exp(\alpha_o n f \eta) + \alpha_r \exp(-\alpha_r n f \eta)]} \quad (\text{C.40})$$

Si en plus de négliger les variations de concentrations à l'interface, on considère que les facteurs de symétrie α_o et α_r valent $1/2$, la résistance de transfert de charge dépend uniquement de la surtension η :

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f \cosh(n f \eta / 2)}$$

La résistance de transfert de charge R_t peut aussi être exprimée en fonction du courant faradique² [MP08] :

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f \sqrt{1 + (i_f / (2i_0))^2}} \quad (\text{C.41})$$

Expression des impédances de diffusion : Les expressions des impédances de diffusion $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ sont regroupées Tab. C.1.

| Hypothèse de diffusion | Réaction redox |
|--|--|
| Warburg | $Z_O(p) = R_t K_r / \sqrt{D_O p}$ $Z_R(p) = R_t K_o / \sqrt{D_R p}$ |
| Nernst | $Z_O(p) = R_t K_r / m_O (\text{th} \sqrt{\tau_O p}) / \sqrt{\tau_O p}$ $Z_R(p) = R_t K_o / m_R (\text{th} \sqrt{\tau_R p}) / \sqrt{\tau_R p}$ |
| Diffusion retreinte | $Z_O(p) = R_t K_r / m_O (\coth \sqrt{\tau_O p}) / \sqrt{\tau_O p}$ $Z_R(p) = R_t K_o / m_R (\coth \sqrt{\tau_R p}) / \sqrt{\tau_R p}$ |
| avec $m_O = D_O / \delta_O$, $\tau_O = \delta_O^2 / D_O$, $m_R = D_R / \delta_R$, $\tau_R = \delta_R^2 / D_R$. | |

TAB. C.1 – Expressions des impédances de concentration $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ pour une réaction redox pour les différentes hypothèses de diffusion sur un point de fonctionnement $i_f[E, O(0), R(0)]$.

Approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst : Dans le cadre de l'approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst, il est possible de développer les expressions de $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ afin de faire apparaître leur dépendance au point de fonctionnement choisie comme cela a été réalisé pour la résistance de transfert de charge. À partir des relations présentées Tab. C.1 ainsi que les relations (C.39), (C.23) et (C.10), on obtient :

$$Z_O(p) = R_O (\text{th} \sqrt{\tau_O p}) / \sqrt{\tau_O p} \quad (\text{C.42})$$

$$Z_R(p) = R_R (\text{th} \sqrt{\tau_R p}) / \sqrt{\tau_R p} \quad (\text{C.43})$$

avec R_O et R_R les résistances de diffusion définies telles que :

$$R_O = \frac{1}{-i_{dO} n f [\alpha_o \exp(n f \eta) (1 - i_f / i_{dR}) + \alpha_r (1 - i_f / i_{dO})]} \quad (\text{C.44})$$

²Étapes de calcul : $i_f = 2i_0 \sinh(n f \eta / 2)$ pour α_o et $\alpha_r = 1/2$. Or, $(\cosh x)^2 - (\sinh x)^2 = 1$. Soit $(1 / (i_0 n f R_t))^2 - (i_f / (2i_0))^2 = 1$

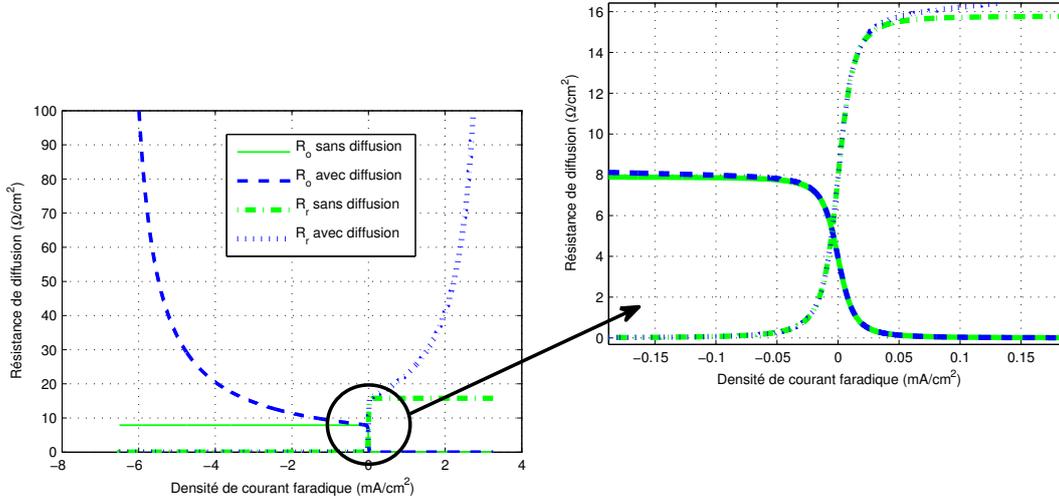


FIG. C.4 – Représentations des résistances de diffusion en fonction de la densité de courant faradique déterminées avec limitation par le transport de matière (C.42) et (C.43) et sans limitation par le transport de matière (C.46) et (C.47) avec $R^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $O^* = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $\Omega = 100 \text{ rad.s}^{-1}$; $D_R = D_O = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\alpha_r = \alpha_o = 0.5$; $n = 1$; $f = 38.9 \text{ V}^{-1}$ soit $R_O(\eta = 0) = 3.94 \Omega.\text{cm}^{-2}$ et $R_R(\eta = 0) = 7.89 \Omega.\text{cm}^{-2}$.

$$R_R = \frac{1}{i_{dR} n f [\alpha_o (1 - i_f/i_{dR}) + \alpha_r \exp(-n f \eta) (1 - i_f/i_{dO})]} \quad (\text{C.45})$$

Dans le cas où les variations des concentrations interfaciales sont négligeables, les résistances de diffusion peuvent s'écrire sous la forme :

$$R_O = \frac{1}{-i_{dO} n f [\alpha_o \exp(n f \eta) + \alpha_r]} \quad (\text{C.46})$$

$$R_R = \frac{1}{i_{dR} n f [\alpha_o + \alpha_r \exp(-n f \eta)]} \quad (\text{C.47})$$

Une représentation des résistances de diffusion en fonction de la densité de courant faradique est présentée Fig. C.4. Lorsque la diffusion n'est pas pris en compte dans l'expression de R_O et R_R (éqs. (C.46) et (C.47)), les résistances de diffusion R_O et R_R tendent vers une constante lorsque $|\eta| \rightarrow +\infty$ respectivement égale à $R_O(\eta = 0)/\alpha_r$ et $R_R(\eta = 0)/\alpha_o$. Lorsque la diffusion est pris en compte, les résistances de diffusion R_O et R_R augmentent avec la densité de courant faradique et divergent.

C.2.4 Expressions de R_t , $Z_O(p)$ et $Z_R(p)$ d'une réaction redox sur un point d'équilibre

Dans la plupart des études réalisées sur les batteries à partir de mesures de spectroscopie d'impédance, les mesures d'impédance sont réalisées autour d'un point d'équilibre avec de faibles variations imposées en entrée. Les variations de la surtension de l'électrode et des

concentrations interfaciales sont donc considérées comme très faibles. Soit, dans le cas d'une réaction redox :

$$\eta \simeq 0, O(0) \simeq O^* \text{ et } R(0) \simeq R^*$$

Les expressions des éléments électriques R_t , Z_O et Z_R se simplifient énormément (cf. éq. C.38 et Tab. C.1) :

$$R_t = \frac{1}{i_0 n f} \quad (\text{C.48})$$

Approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst : Dans le cadre de l'approximation du modèle de diffusion-convection de Nernst (éqs. C.42 et C.43), les expressions des impédances de diffusion se simplifient de la manière suivante :

$$Z_O(p) = \frac{\text{th}\sqrt{\tau_O p}}{-i_{dO} n f \sqrt{\tau_O p}} \quad (\text{C.49})$$

et

$$Z_R(p) = \frac{\text{th}\sqrt{\tau_R p}}{i_{dR} n f \sqrt{\tau_R p}} \quad (\text{C.50})$$

Dans le cadre de la diffusion restreinte, les expressions des concentrations de diffusion sont similaires à celles obtenues dans le cadre de la diffusion de Nernst en remplaçant la fonction th par la fonction coth .

Diffusion dans un milieu semi-infini : Dans le cadre de la diffusion de Warburg, il est possible d'exprimer les impédances de diffusion de la manière suivante d'après le tableau C.1 et les relations (C.48), (C.7) et (C.10) :

$$Z_O(p) = \frac{1}{n^2 f F O^* \sqrt{D_O p}} \quad (\text{C.51})$$

et

$$Z_R(p) = \frac{1}{n^2 f F R^* \sqrt{D_R p}} \quad (\text{C.52})$$

D'après l'équation de Sand donnée par la relation (C.19), il est possible d'introduire les courants de transition $i_{dO,s}$ et $i_{dR,s}$ variables selon le temps de transition τ_s :

$$Z_O(p) = \frac{-\sqrt{\pi}}{2i_{dO,s} n f \sqrt{\tau_s p}} \quad (\text{C.53})$$

$$Z_R(p) = \frac{\sqrt{\pi}}{2i_{dR,s} n f \sqrt{\tau_s p}} \quad (\text{C.54})$$

Nous venons de voir que, pour les différentes hypothèses de diffusion envisagées et lorsque le point de fonctionnement étudié est un point d'équilibre, il est possible d'exprimer les impédances de diffusion directement en fonction de la densité de courant limite.

C.2.5 Autres phénomènes pris en compte

Les résistances internes : La résistance interne du système électrochimique R_i résulte de la somme des résistances de connectiques R_c et de la résistance de l'électrolyte R_e . Les résistances de connectiques traduisent les résistances induites par le raccordement du système électrochimique au montage expérimental et celles induites par la résistance du collecteur de courant (souvent négligeable). La résistance de l'électrolyte provient des phénomènes de migration ou mobilité des ions dans la solution. Le déplacement des ions, soumis à une force électrostatique et des forces de freinage, est régi par une équation de la dynamique. On devrait donc évoquer une impédance d'électrolyte avec un temps de réponse caractéristique. Cependant, le régime stationnaire est très rapidement atteint (de l'ordre de 10^{-10} s, p.33 [MSAM+05]), c'est pourquoi on parle de résistance d'électrolyte. Ce transport de masse est caractérisé par la conductivité K de l'électrolyte³. Entre deux plaques de même aire A et distantes d'une distance l , la relation entre la conductivité et la résistance de l'électrolyte est la suivante [MSAM+05] :

$$R_e = \frac{l}{KA} \quad (\text{C.55})$$

L'inductance : Induit par la géométrie, chaque cellule est soumise à des phénomènes d'induction. L'inductance du système électrique doit être aussi pris en compte ainsi que celle des connectiques lorsque l'on étudie un assemblage de plusieurs éléments. Ceci a pour effet de limiter les variations de courant. Ce phénomène devient prépondérant lorsque le système est sollicité par un signal à haute fréquence. Plus les électrodes sont larges, plus ce phénomène apparaît à basse fréquence de manière significative. Dans le cas des batteries au plomb pour lesquels l'ordre de grandeur de la largeur des électrodes est de 1-5 mm, l'inductance de 10 à 100 nH/cellule et devient prépondérant pour des fréquences supérieures à 1 kHz. Dans le cas des batteries lithium pour lesquelles l'épaisseur des électrodes est beaucoup plus faibles (0.1 mm), ce phénomène intervient à des fréquences de plus de 10 kHz [Jos06].

| energy storage technology | | characteristics | | | | | | | |
|---------------------------|------------|-----------------|---------------|--------------|----------------------------|----------------|------------------------|------------------|------------|
| | | energy [Wh/kg] | energy [Wh/l] | power [W/kg] | number of cycles @ 80% DoD | efficiency [%] | temperature range [°C] | cost [€/kWh] | |
| PbAC | flooded | 25 - 40 | 60 - 100 | 140 - 350 | 200 - 1500 | 70 - 75 | 20 - 40 | 100 - 190 | |
| | VRLA | 30 - 40 | 80 - 100 | 140 - 300 | 300 - 1000 | 80 - 85 | 20 - 40 | 100 - 190 | |
| | compressed | 40 - 50 | 100 | 140 - 250 | 800 - 1500 | 70 - 85 | 20 - 40 | 35 - 50 | |
| alkaline | NiCd | power | 25 - 40 | 130 | 500 | 800 - 1500 | 70 - 75 | -40 - 50 | 400 - 1000 |
| | | energy | 40 - 50 | 130 | 120 - 350 | 800 - 1500 | 70 - 75 | -40 - 50 | 400 - 1000 |
| | NiZn | 60 - 80 | 200 - 300 | 500 - 1000 | 200 - 1000 | 60 - 65 | 0 - 40 | 500 - 800 | |
| | NiMH | power | 40 - 55 | 80 - 200 | 500 - 1400 | 500 - 2000 | 70 - 80 | 0 - 45 | 700 - 1500 |
| energy | | 60 - 80 | 200 - 350 | 200 - 600 | 500 - 2000 | 70 - 80 | 0 - 45 | 700 - 1500 | |
| lithium based | Lilon | power | 70 - 130 | 150 - 450 | 600 - 3000 | 800 - 1500 | 85 - 90 | -20 - 60 | 500 - 1500 |
| | | energy | 110 - 220 | 150 - 450 | 200 - 600 | 800 - 1500 | 85 - 90 | -20 - 60 | 500 - 1500 |
| | LiPolymer | 100 - 180 | 100 | 300 - 500 | 300 - 1000 | 90 - 95 | -110 | 300 - 500 | |
| ultracap | power | 3 - 5 | 3 - 10 | 2000 - 10000 | 500k - 1M | 95 - 100 | -20 - 90 | 1700 - 2300 | |
| | energy | 12 - 20 | 3 - 6 | 2000 - 10000 | 500k - 1M | 95 - 100 | -20 - 90 | 1700 - 2300 | |
| flywheel | power | 1.8 - 3.7 | 7 - 17 | 100 - 1000 | 10k - 50k | 90 - 95 | -20 - 50 | 200 - 660 [€/kW] | |
| | life | 1 - 10 | 3.7 - 5.7 | 100 - 1000 | 10k - 100k | 90 - 95 | -20 - 50 | 300 - 400 [€/kW] | |

TAB. C.2 – Comparatif des stockages d’énergie embarqués [Smet02]

C.3 Comparatif des stockages d’énergie embarqués

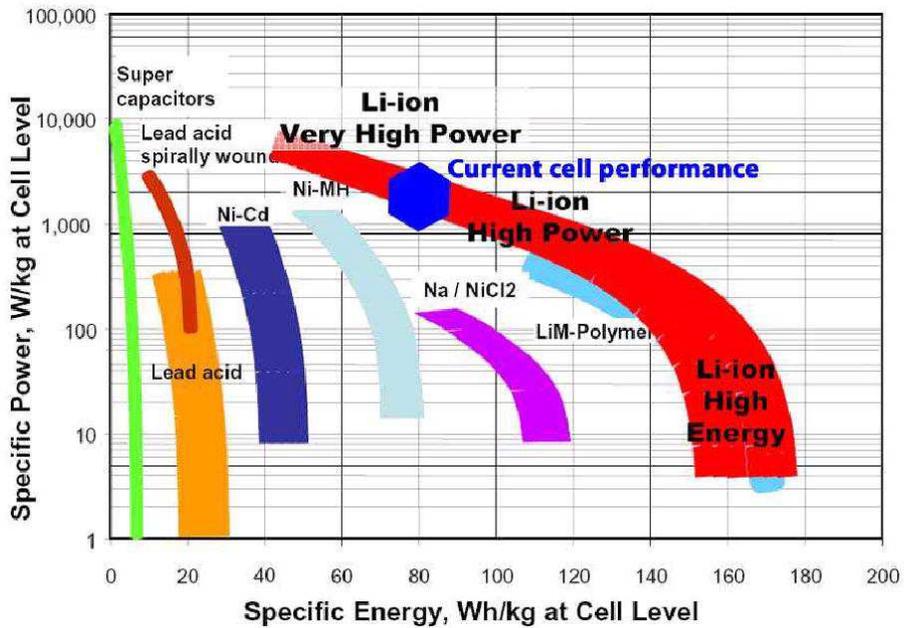


FIG. C.5 – Diagramme de Ragone des stockages réversibles [KKSR+07].

³ $K = F \sum_i |z_i| u_i C_i$ avec u_i la mobilité d’une espèce ionique et C_i sa concentration.

C.4 Description des batteries à base de nickel et de métal hydrure (NiMH)

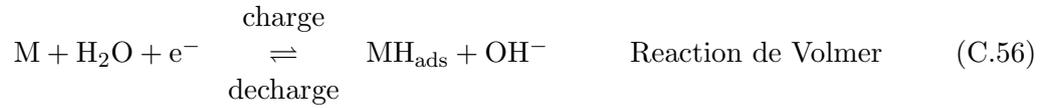
C.4.1 Electrode négative M/MH :

L'hydrogène est stockée par diffusion dans des matériaux intermétalliques M à base de terres rares, de zirconium et de métaux de transition. Les réactions principales (éqs. (C.56), (C.57), (C.58)) impliquent deux phases hydrurées du composé intermétallique M :

- la phase α contenant un faible taux d'hydrogène ;
- la phase β contenant un taux d'hydrogène élevée.

La réaction se déroulant dans une solution alcaline (généralement KOH) est la suivante [KWCS+01] :

1. Electrosorption et désorption de l'hydrogène à la surface de la matrice M :



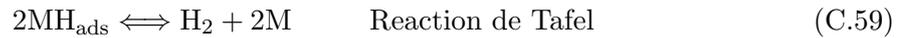
2. Hydrogénation et déshydrogénation de la matrice M (diffusion de l'hydrogène dans la matrice M et transformation de phase) :



où M est le composé intermétallique (ou l'alliage de composés intermétalliques) formant la forme hydrure ; H_{ads} , H_{α} et H_{β} représente respectivement les atomes d'hydrogènes adsorbés à la surface de l'électrode, dans la matrice du matériau d'électrode et dans la structure du métal hydrure.

Le potentiel standard de la réaction vaut $E^0 = 0.41\text{V}$ vs Hg/HgO [YL01].

En charge, les atomes d'hydrogènes adsorbés sont générés à la surface de l'électrode par l'électro-réduction de la molécule d'eau. La plupart d'entre eux diffusent à l'intérieur du matériau d'électrode formant la structure MH_{α} dans la structure hôte ; finalement, à partir d'une certaine limite de concentration d'hydrogène, le métal hydrure MH_{β} commence à se former. Dans le cas où la diffusion des ions hydrogènes est relativement trop lente comparée au phénomène d'adsorption, alors les atomes adsorbés participe aux étapes de recombinaison suivante, résultant la formation de dihydrogène [LY01, KWCS+01] :



En ce qui concerne l'équilibre électrochimique, les électrodes M/MH sont caractérisées par les courbes pression-composition-température ou courbes PCT (cf. Fig. C.6).

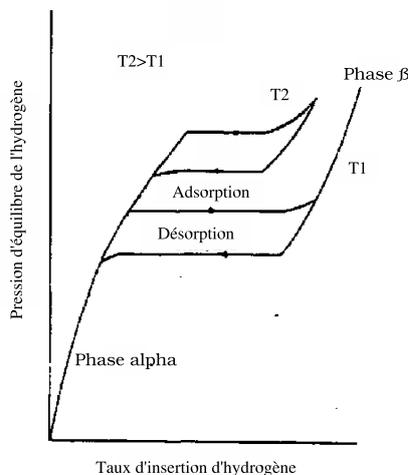


FIG. C.6 – Exemple de courbes Pression-Composition-Température d'une électrode de métal hydrure

Les pressions d'équilibre de H_2 (dans le sens des pressions de cavité) peuvent être déduites des mesures de la différence de potentiel entre l'électrode MH et une électrode au mercure $Hg, HgO/OH^-$ (électrode de référence dans les solutions de OH^-) durant des cycles de charges et de décharges. En effet, selon l'équation de Nernst, il est possible de relier la tension de l'électrode à la pression d'équilibre de H_2 [KWCS+01] :

$$\begin{aligned} E &= E(H_2O/H_2) - E(Hg, HgO/OH^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a(H_2O)}{a(H_2)} \right] \\ &= E(H_2O/H_2) - E(Hg, HgO/OH^-) - \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \left[\frac{a(H_2O)}{\gamma(H_2)} \right] \times \left[\frac{p(H_2)}{p} \right] \right\} \end{aligned}$$

où $E(H_2O/H_2)$ et $E(Hg, HgO/OH^-)$ sont les potentiels standard des couple H_2O/H_2 et $Hg, HgO/OH^-$ respectivement ; $a(H_2O)$ est l'activité de l'eau, $\gamma(H_2)$ est le coefficient de fugacité de l'hydrogène et p est la pression standard.

Comme nous pouvons le voir à la figure C.6, il existe pour ce type d'électrode (et aussi par ailleurs pour les électrodes $Ni(OH_2)/Ni(OOH)$) un phénomène d'hysteresis plus ou moins important. Dans le cas d'un système Pd-H, Ubbelohde a proposé une théorie selon laquelle l'enthalpie libre de la forme hydrure β ne dépend pas seulement de la température, de la pression et de la composition, mais aussi des contraintes mécaniques auxquelles elle est soumise. En effet, le volume molaire de la phase β est supérieur à celui de la phase α . On peut envisager que lorsque une charge intervient, des contraintes sont exercées sur les grains de phase β en formation ce qui induit une diminution de leur enthalpie libre. Ceci entraîne une augmentation de la tension de cellule⁴ pendant et suivant la charge comparé à la tension lors d'une décharge pour un même état de charge.

C.4.2 Electrode positive $NiOOH/Ni(OH)_2$:

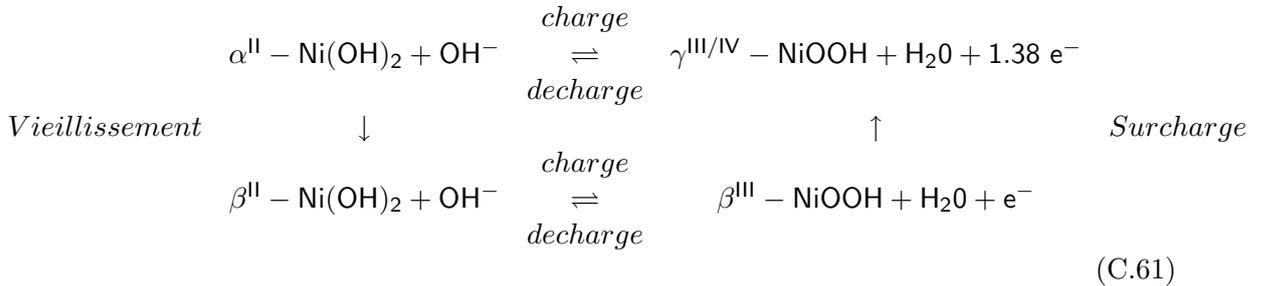
Les électrodes de nickel sont utilisées dans différentes technologies d'accumulateurs : Ni/Cd, Ni/Fe et Ni/MH. Elles ont la particularité d'être constituées de plusieurs phases

⁴Relation de Nernst : $fem = -\frac{\Delta_r G}{\nu_e F}$

d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de nickel, qui ont différentes propriétés d'intercalation de l'eau, de cations et d'ions hydroxydes. Ces différentes phases sont constituées de la manière suivante [SCW05] :

- phase α : $[Ni^{2.0}(2H)_{0.33}]O_{2.67}H_{2.67}$
- phase γ : $[Ni^{3.67}(K)_{0.33}]O_{2.67}H_{1.33}$
- phase β^{II} : $[Ni^{3.67}(V_{Ni})_{0.12}]O_{2.25}H_{2.25}$
- phase β^{III} : $[Ni^{3.25}(H)_{0.12}]O_{2.25}H_{1.12}$

L'ensemble des réactions intervenant entre ces phases est résumé dans le schéma simplifié de la réaction de Bode suivant [SWN01, SCW05] :

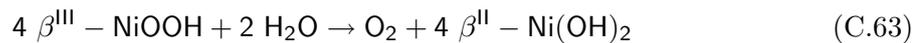


Le potentiel standard de la réaction vaut $E^0 = 0.41V$ vs Hg/HgO [YL01]. L'oxydation de $\beta - Ni(OH)_2$ produit la phase $\beta - Ni(OOH)$ tandis que l'oxydation de $\alpha - Ni(OH)_2$ produit la phase $\gamma - Ni(OOH)$. La phase β peut se transformer en phase γ durant les surcharges, modifiant le cycle de changement de phase en $\alpha - \gamma$, et la phase α peut se “convertir” en phase β dans les solutions alcalines concentrées (i.e. $c > 4M$, $20^\circ C$) ou suite à quelques cycles de charge-décharge ramenant le cycle de changement de phase en $\beta - \beta$. La propriété d'intercalation de ces phases est directement liée à leur dimension cristallographique. A la différence des phases β , les phases α et γ ont un volume molaire plus important autorisant l'intercalation d'eau, de cations et d'ions hydroxyde autorisant des régimes de charge-décharge plus élevées puisque la diffusion est facilitée (67% et 41% de la capacité nominale à 10C et 20C respectivement [HGNB+06]). La phase α est formée lors de la fabrication de ce type d'électrode.

Des phénomènes de réactions secondaires peuvent intervenir à cette électrode ; notamment la formation d'oxygène à partir des ions hydroxides :



Comme le potentiel de la réaction principale, de l'ordre de 0.29 V vs Ag/AgCl (éq. (C.61)), est supérieure à celui de la réaction secondaire, de l'ordre de 0.22 V vs Ag/AgCl (éq. (C.62)). La réaction spontanée suivante intervient simultanément avec la réaction principale dans des conditions normales d'usage [SWN01] :



C'est cette réaction qui est à l'origine des phénomènes d'autodécharge à l'électrode positive. De plus comme les électrodes M/MH, ce type d'électrode est sujet au phénomène d'hystérésis [SWN01]. Par ailleurs, en ce qui concerne les électrodes constituées de phase β , le phénomène connu sous le nom “d'effet mémoire” intervient lorsque l'électrode subit des cycles de décharges peu profonds et conduit à une perte momentanée de capacité [CP05] ; la

capacité initiale pouvant être récupéré après quelques cycles de décharges-charges complets. Ceci est du notamment à la transformation de la phase $\beta - \text{NiOOH}$ en phase $\gamma - \text{NiOOH}$ lors des charges successives intervenant sur la phase $\beta - \text{NiOOH}$ qui n'a pas été réduite lors des phases de décharges partielles précédentes [STK01, CP05].

C.4.3 Compositions

Electrode négative M/MH : Il existe différents type de composés intermétalliques M appelés aussi alliages : AB_5 , AB , A_2B , $\text{AB}/\text{A}_2\text{B}$, A_2B . Plusieurs dérivées de ces composés ont aussi été développés en substituant partiellement ou totalement les éléments A ou/et B, en réalisant des alliages non-stoechiométriques de type $\text{AB}_{5\pm x}$ et en ajoutant des catalyseur à adsorption-desorption d'hydrogène.

Le principal exemple d'alliage M de type AB_5 est le LaNi_5 à structure hexagonale du type CaCu_5 . LaNi_5 forment deux hydrures ; la phase $\alpha(\text{LaNi}_5\text{H}_{0.3})$ et la phase $\beta(\text{LaNi}_5\text{H}_{5.5})$. Ils diffèrent l'un de l'autre notamment par leur volume molaire : 25 % de plus pour la phase β . Cette différence de volume molaire au sein de la même matrice LaNi_5 conduit à des variations de volume de l'électrode lors des cycles de charges-décharges pouvant induire des phénomènes d'émiettage de l'électrode. Afin d'améliorer les performances de cette électrode et de réduire son coût, il est possible :

- de substituer partiellement les éléments La et Ni par d'autres éléments moins chers (Mm, Ce, Pr, Nd, Zr, Hf pour La et Al, Mn, Si, Zn, Cr, Fe, Cu, Co pour Ni) ;
- de créer un matériau non stoechiométrique notamment en ajoutant de manière excédentaire du nickel ;
- d'ajouter des espèces DE_3 favorisant l'activité catalytique de l'électrode (D = Mo, W, Ir ; E = Ni, Co) ;
- de mélanger deux types d'alliages caractérisés par différentes pressions d'équilibre d'adsorption d'hydrogène.

Dans le cas des alliages de type AB, A_2B et $\text{AB}/\text{A}_2\text{B}$, le principal alliage est le Ti_2Ni et le TiNi .

Dans le case des alliages de types AB_2 (phase de laves), les principaux alliages sont ZrNi_2 , ZrV_2 et ZrMn_2 . Ce type d'alliage a montré qu'il avait un bon comportement en tant qu'électrode d'une batterie NiMH. Bien que l'alliage AB_2 contient moins d'hydrogène par molécule que AB_5 , la capacité de stockage est plus grande grâce à une activité catalytique plus attractive. Cependant, le zirconium a tendance à créer à la surface une couche de ZrO_2 dont la conductivité électrique est mauvaise induisant donc une augmentation de l'impédance de l'électrode.

Pour chaque type de structure, les alliages choisis doivent être caractérisé par une grande capacité à stocker de l'hydrogène, aussi bien qu'une pression d'équilibre d'hydrogène faible et un faible phénomène d'hysteresis lors de l'adsorption et la désorption de l'hydrogène. De plus, le choix de la composition de l'alliage M est réalisé de manière à ce que le composé MH ne soit ni trop instable, ni trop stable pour des raisons respectives d'auto-décharge et d'énergie d'activation à franchir. Le paramètre utilisé pour quantifier la stabilité est l'enthalpie de formation du composé hydrure. Selon Hong [Hong01], il doit être compris entre -15 kJ/mol et -40 kJ/mol. Comme dit précédemment, la diffusion de l'hydrogène au sein de l'électrode devra être privilégiée.

L'alliage ainsi choisi est mélangé avec un "liant" (Polyacrylates, résines de fluore, solution aqueuse de poly(vinyl acetate) (PVA) ou cellulose de carboxyméthyle (CMC)) et un conducteur électrique (carbone, noir d'acétylène, graphite, nickel et/ou cuivre).

Le choix d'un alliage favorisant la réaction de Volmer par rapport aux réactions de Tafel et d'Heyrovsky sera donc préférable.

Electrode positive NiOOH/Ni(OH)₂ : Des recherches récentes ont été menées dans l'objectif d'obtenir une phase nanocristalline de α – NiOOH stable [HGNB+06, JVRR05]. Bien que la phase de α – NiOOH ait une densité plus faible que la phase β – NiOOH (2.82 g.cm⁻³ contre 3.97 g.cm⁻³), elle possède une capacité massique de stockage d'hydrogène plus élevée (370 mAh/g contre 270 mAh/g). De plus, le changement de volume intervenant lors de l'oxydation $\alpha \rightarrow \gamma$ est quasiment inexistant, le nombre d'électrons libérés est plus important et la diffusion de l'eau et des ions hydroxydes au sein de l'électrode est meilleur dans la phase α ce qui induit une amélioration de la capacité disponible à des régimes de décharge élevés et un meilleur comportement au regard des phénomènes d'émiettement de l'électrode.

Les travaux effectués sur synthèse de la phase α [JVRR05] se sont orientés sur :

- la précipitation des sels de nickel en présence d'urée CON₂H₄ et/ou d'ammoniac NH₃ lors de la préparation des électrodes à hautes températures afin d'hydrolyser l'urée [WLPM+03, ASAD+03, DVF87, JVRR05] ;
- la substitution de nickel par de l'aluminium ou du cobalt en présence d'agents tensioactifs (Tween-20 ou ester de saccharose) et de l'alcool poly-vinyl ou de [ZWCP+04, HGNB+06] ;
- la synthèse de α – Ni(OH)₂ à 90°C dans une solution d'urée concentrée 30 fois plus que le nitrate de nickel et en présence de l'agent dispersant HPMC (hydroxyl popyl methyl cellulose, [AJLH98]).

Il a été observé, comme dit précédemment au paragraphe C.4.2 que la plupart des phases α se transforme après un certain nombre de cycles charges-décharges en phase β . Cependant Hu et al. [HGNB+06] annonce que la substitution de 10% de nickel par l'aluminium permet d'obtenir une phase α stabilisée après 500 cycles dans une solution alcaline fortement basique (6M).

En ce qui concerne la synthèse d'électrode β – Ni(OH)₂, He et al [HLCJ+05] ont démontré que la fabrication des électrodes à base de phases nano-cristallines agrégés de Ni(OH)₂ et de Co(OH)₂ permettait d'augmenter les performances de stockage de l'électrode. Wu et al. [WTHY06] ont aussi montré la bonne influence de CoO sur le comportement en cyclage et notamment à forts courants en expliquant que l'oxyde de cobalt améliore les propriétés de recharge de l'électrode NiOOH/Ni(OH)₂ et limite la formation de la phase γ (cf. ??).

Electrolyte : L'électrolyte utilisé dans ce type de batterie est de l'hydroxyde de potassium (KOH) de molarité 4M à 6M en général. Il n'intervient pas dans la réaction à l'électrode, la conductivité reste donc la même quelque soit l'état de charge de la cellule. Certains fabricants comme Varta Automotive [KAB04] ajoute du LiOH en faible quantité ($\sim 0,5$ mol/L).

Séparateur : Les séparateurs utilisés dans ce type de batterie sont fabriqués soit à base de nylon soit à base de polyoléfine [KAB04].

Collecteurs de courant : Lors de la fabrication des électrodes, les alliages définies précédemment sont mélangés avec des métaux purs ayant de bonnes propriétés conductrices électriques. Les métaux utilisés sont la plupart du temps du nickel ou du cuivre.

C.5 Description des batteries au lithium (Li-ion)

C.5.1 Electrode négative

Les matériaux d'électrode négative des batteries lithium-ion fonctionnent à bas potentiel (proche de 0 V vs Li/Li⁺). Ce sont des composés d'insertion à base de carbone sous forme graphite ou dopé par de l'étain ou du silicium, ou à base d'oxydes de métaux. La figure C.7 représente les tensions à vide des différents types de carbone utilisable pour l'électrode négative.

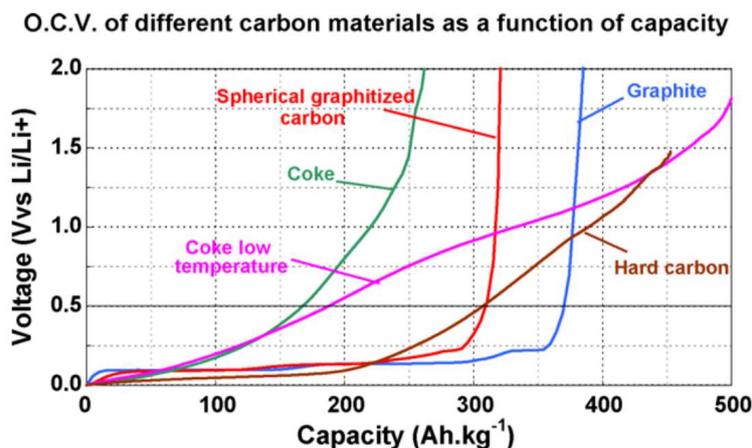


FIG. C.7 – Tension à vide des différentes électrodes négatives existantes en fonction du taux d'insertion de lithium [CSBB06]

Les électrodes les plus répandus sont les électrodes de carbone sous forme de graphite. Les électrodes de graphite se présente sous deux formes cristallines pouvant coexister ensemble : la première est hexagonale (2H) et la deuxième est rhomboédrique (3R). On appelle les différents plans de ces structures : graphènes. Grâce à sa structure lamellaire, le graphite possède des propriétés de conductivité électronique intéressante notamment lorsque l'on dope celui-ci par des accepteurs d'électron comme De plus, il se prête à l'intercalation de différents atomes, ions et mêmes molécules. Dans le cas du lithium, au maximum un atome de lithium pour six atomes de carbone peut être intercalé à pression atmosphérique, ce qui donne la composition Li_xC₆ avec $x \leq 1$.

Lors de l'intercalation du lithium dans le graphite, un motif régulier de couches remplies et faiblement remplies de lithium est obtenu. Ce mode d'insertion est un processus thermodynamique qui consiste à remplir peu d'espaces interplans, mais de les remplir entièrement. Une courbe théorique potentiel/decomposition pour une réduction sous contrôle galvanostatique du graphite est proposée à la figure C.8. Les plateaux indiquent une zone de potentiel où coexistent deux phases, le potentiel est stable et est associé à l'enthalpie de formation de la phase possédant le plus bas potentiel.

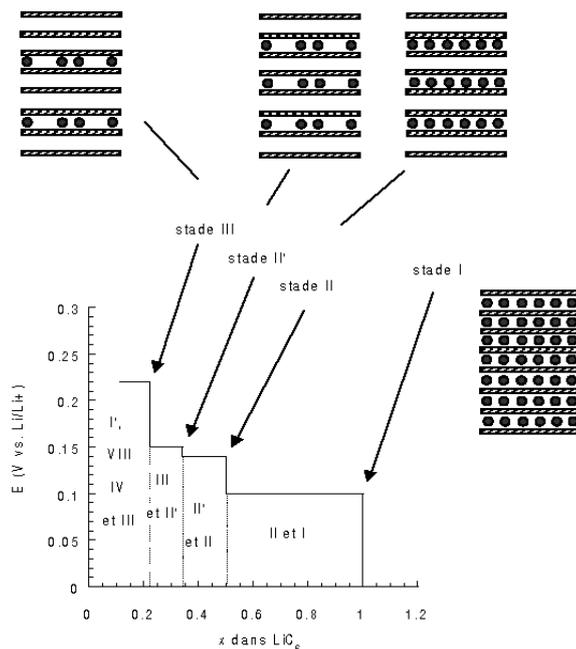


FIG. C.8 – Description des stades n dans Li_xC_6 et leur formation lors de l'intercalation électrochimique de lithium. Stade III : $\text{Li}_{0.22}\text{C}_6$, Stade II' : $\text{Li}_{0.34}\text{C}_6$, Stade II : $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$, Stade I : LiC_6

Les structures de graphite sont sollicitées mécaniquement par l'insertion du lithium car elles sont soumises à des variations de volume pouvant aller jusqu'à 40%. Ceci peut entraîner à terme des pertes de contact entre le graphite et le collecteur de courant. Pour ces raisons, des nanocomposites de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ont été étudiés. Ce type de matériau a la propriété de ne pas se déformer selon le taux d'insertion du lithium [GCKP+04, RH06, MGS+04]. Cependant, sa capacité de stockage est plus faible que les électrodes de graphite et sa tension plus élevée (cf. Fig. 2.4, Chap. 2).

Par ailleurs, l'utilisation de structure de silicium en remplacement du graphite permettrait d'obtenir des densités de charge de l'ordre de 4200 mAh.g^{-1} comparé à 372 mAh.g^{-1} pour le graphite [LGYS+05]. On peut cependant s'attendre à des problèmes de formation de lithium du fait que le potentiel d'insertion est proche de celui de la formation de lithium.

Pour la sûreté des surcharges, il est préférable d'utiliser des fibres de carbone plutôt que de la poudre de graphite [RH06].

C.5.2 Electrode positive : composé d'intercalation

L'électrode positive des batteries au lithium (noté $\text{Li}_n\text{A}_z\text{B}_y$) est composée généralement d'un matériau d'insertion. Pour les générateurs lithium-ion utilisant un électrolyte liquide ou polymère gélifié, les oxydes de métaux lithiés de structure hexagonale LiMO_2 avec M pouvant être du cobalt ou du nickel, ou de structure cubique (spinelle) tel que LiMn_2O_4 , pour lesquels l'insertion et la désinsertion du lithium se produit autour de 4 V vs Li^+/Li . Le cobalt tend à être remplacé partiellement ou complètement pour des raisons d'approvisionnement et de coût. Le potentiel de référence de l'électrode positive est celui du couple Li^+/Li à - 3,04 V.

Les matériaux d'avenir selon Amine sont les mélange d'oxydes cobalt/nickel/manganese du type $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2$ [ABLK+05].

Pour les batteries utilisant des électrolytes polymères secs à fenêtre de stabilité électrochimique plus réduite, les composés utilisés sont des composés d'insertion dits à "basse tension" qui intercalent de façon réversible le lithium autour de 2 ou 3 V vs Li^+/Li , tels que les oxydes de vanadium, comme V_6O_{13} , ou de manganèse comme MnO_2 .

A moyen ou long terme, le matériau LiFePO_4 peut être amené à remplacer l'oxyde de lithium cobalt. Ce matériau à l'avantage d'être moins cher mais aussi d'améliorer la sécurité du fait de son potentiel plus faible. Malheureusement, il présente une conductivité médiocre. Cependant, la substitution partielle du fer par d'autre élément, le recouvrement de la masse active par du carbone ou Fe_2P permet d'améliorer la conductivité.

C.5.3 Electrolyte

L'électrolyte est composé d'un solvant dans lequel on ajoute du sel de lithium.

Solvants Plusieurs combinaisons sel-solvant sont étudiées et des maxima de conductivité ont été observés pour des solutions de sels de lithium dans l'acétonitrile (AN), la γ -butyrolactone (BL), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC).

Les propriétés importantes d'un solvant sont sa permittivité relative et sa viscosité qui sont les propriétés déterminant la conductivité électronique de la solution électrolytique. De plus, les solvants ne doivent pas réagir avec le lithium-métal qui peut être formée durant la durée de vie et avoir une forte polarité afin de dissoudre les sels.

Les carbonates d'alkyles (i.e. EC, PC) ont une haute permittivité mais sont très visqueux. Au contraire, le DMC et le DEC ont une faible permittivité et une faible viscosité. C'est pourquoi, l'électrolyte utilisé dans les batteries au lithium se compose généralement d'un mélange de solvants organiques et d'un sel de lithium.

Une autre possibilité est d'utiliser des liquides ioniques comme le tetra-alkyl ammonium $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ dont la largeur de la fenêtre de stabilité est supérieur à 5V.

L'utilisation d'électrolyte polymère plastifié permet l'utilisation de boîtiers souples beaucoup plus minces, ce qui permet de concevoir la batterie sous forme mince et souple [YKNK+06, BAJO99]. Le polyvinylidène difluorure ou PVdF microporeux peut être choisi comme matrice polymère [BAJO99], cette membrane obtenue par inversion de phase comprend 70% de porosité.

Sels de lithium Les sels les plus utilisés dans les électrolytes pour les batteries au lithium sont le lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) et le lithium tétrafluoborate (LiPF_4). Il existe d'autres sels tels que le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le triflate de lithium (LiCF_3SO_3), le bis-(trifluorométhyl sulfonyle)-imidure de lithium (LiTFSI) mais ces sels présentent des inconvénients de stabilité, de risque d'explosivité et de conductivité. Le LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) nouveau électrolyte est facile à produire, moins cher, et possède une conductivité raisonnable.

Moins acide que LiPF_6 , il est donc plus stable avec du LiMnO_2 [RH06]. Seulement, il est moins conducteur à basse température.

C.5.4 Collecteur de courant

Pour des raisons de faible conductivité des matériaux cathodiques tels que V_2O_5 , MnO_2 , LiCoO_2 , la conduction électronique jusqu'aux électrodes se réalise par l'ajout de composés conducteurs électroniques liés intimement avec les composés d'électrodes. Les conducteurs utilisés sont en général des noirs de carbone dont la conductivité est comprise de 1 à 50 S/cm. On appelle le seuil de percolation électrique le pourcentage de noir de carbone mélangé avec la masse active à partir duquel le mixage devient conducteur. Ce pourcentage est compris entre 20 et 35 % pour ce type de mélange. Les collecteurs de courant utilisés pour transférer les électrons libérés par la masse active sont l'aluminium pour l'électrode positive et le cuivre pour l'électrode négative.

C.5.5 Comparaison des technologies lithium

| Name | Description | Electrodes: Positive (Negative) | Companies | Automotive Status | Power | Energy | Safety | Life | Cost |
|------|--------------------------------------|--|---|---|--|--|--|--|--|
| LCO | Lithium cobalt oxide | LiCoO_2 (Graphite) | Various consumer applications (not automotive) | Limited auto applications (due to safety) | Good ⁴ | Good ⁴ | Low ^{2,4} , Mod. ³ | Low ^{2,4} | Poor ^{2,3} |
| NCA | Lithium nickel, cobalt and aluminum | $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (Graphite) | JCI-Saft ³ GAIA ³ Matsuhita ³ Toyota ⁶ | Pilot ¹ | Good ^{1,3} | Good ^{1,3} | Mod. ¹ | Good ¹ | Mod. ^{1,3} |
| LFP | Lithium iron phosphate | LiFePO_4 (Graphite) | A123 ³ Valence ⁵ GAIA | Pilot ¹ | Good ¹ | Mod. ^{2,6} | Mod. ^{1,2,4} | Good ^{1,4} | Mod. ¹ , Good ^{2,3} |
| NCM | Lithium nickel, cobalt and manganese | $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (Graphite) | Litec (Mitsubishi) ³ Kokam ³ NEC Lamillion ³ | Pilot ³ | Mod. ³ | Mod. ⁵ , Good ⁷ | Mod. ³ | Poor ³ | Mod. ³ |
| LMS | Lithium manganese spinel | LiMnO_2 or LiMn_2O_4 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) | GS Yuasa ³ Litec (Mitsubishi) ³ NEC Lamillion ³ EnerDel | Devel. ¹ | Mod. ² | Poor ^{1,2,3} | Excel. ¹ , Good ² | Excel. ¹ , Mod. ⁶ | Mod. ² |
| LTO | Lithium titanium | LiMnO_2 (LiTiO_2) | Altairnano ³ EnerDel | Devel. ³ | Poor ³ , Mod. ⁷ | Poor ³ | Good ³ | Good ³ | Poor ³ |
| MNS | Manganese titanium | $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) | | Research ¹ | Good ¹ | Mod. ¹ | Excel. ¹ | Unkwn. | Mod. ¹ |
| MN | Manganese titanium | $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ (Graphite) | | Research ¹ | Excel. ¹ | Excel. ¹ | Excel. ¹ | Unkwn. | Mod. ¹ |

¹[NARY07], ²[KH07], ³[KKSR+07], ⁴[C07], ⁵[K07], ⁶[A07], ⁷[ABK08].

TAB. C.3 – Comparaison des différentes technologies lithium [ABK08]

C.5.6 Relation entre causes, effets et facteurs favorisant et réduisant les phénomènes de vieillissement

| Causes | Effets | Réduites par | Favorisées par |
|---|---|--|--|
| Lithium - Anode | | | |
| Décomposition de l'électrolyte Formation SEI | Perte de lithium Augmentation de l'impédance | Diminution de la capacité et de la puissance | SEI stable (additifs) Cinétique diminuée avec le temps |
| co-intercalation avec le solvant (exfoliation), formation de gaz et craquement de la SEI | Perte de matériau actif Perte de lithium | Diminution de la capacité | SEI stable (additifs) Pré-traitement du graphite |
| Diminution de la surface active à cause de la SEI | Augmentation de l'impédance | Diminution de la puissance | SEI stable (additifs) |
| Modification de la porosité à cause des changements de volume | Augmentation de l'impédance Surtension | Diminution de la puissance | Pression externe SEI stable (additifs) |
| Perte de contact entre les collecteurs de courant et la masse active | Perte de matériau actif | Diminution de la capacité | Pression externe |
| Décomposition du liant | Perte de lithium Fragilisation de la structure Surtension | Diminution de la capacité | Choix du liant |
| Corrosion du collecteur de courant | Augmentation de l'impédance Distributions de courant et de potentiel inhomogènes Favorise les autres phénomènes de vieillissement | Diminution de la puissance | |
| Formation de lithium et décomposition du lithium par le dépôt de lithium | Perte de lithium et d'électrolyte | Diminution de la capacité | Limitation de la fenêtre de tension |
| | | | Température basse Charge throughput Déséquilibre anode-cathode |

TAB. C.4 – Tableau de synthèse des phénomènes de vieillissement : causes, effets et facteurs. [VNWV+05]

Annexe D : Outils statistiques et algorithmes pour l'analyse de l'usage

D.1 Inerties d'un ensemble d'individus

Pour comprendre comment est réalisé la classification, il est nécessaire d'introduire la notion d'inertie d'un ensemble d'individus.

Inertie totale

On appelle inertie totale \mathcal{I} du nuage de points de l'ensemble F la moyenne pondérée des carrés des distances des points au centre de gravité :

$$\begin{aligned}\mathcal{I}(E, g) &= \sum_{x \in E} m_i (x_i - g)' M (x_i - g) \\ &= \sum_i m_i \|x_i - g\|^2 = \text{Trace } MV\end{aligned}$$

avec V la matrice des variances-covariances⁵ de X .

Si $M = I$: l'inertie est égale à la somme des variances des p variables ;

Si $M = D_{1/s}^2$: $\text{Trace } MV = \text{Trace } (D_{1/s}^2 V) = \text{Trace } (D_{1/s} V D_{1/s}) = \text{Trace } R = p$. Dans ce cas-ci, l'inertie totale est égale au nombre de variables et ne dépend pas de leur valeur.

Inertie interne d'une partie

On appelle inertie interne d'une partie A l'inertie totale du nuage de points contenu dans la partie A. On la note \mathcal{I}_A .

$$\mathcal{I}(A, g_A) = \sum_{x \in A} m_i (x_i - g_A)' M (x_i - g_A) = \sum_{x \in A} m_i \|x_i - g_A\|^2$$

Considérons une partition⁶ de l'ensemble F $\mathcal{P} = \{P_1, \dots, P_k\}$, grâce à la relation de Huygens⁷ appliquée à $\mathcal{I}(P_j, g)$:

$$\mathcal{I}(E, g) = \sum_{j=1}^k \sum_{x \in A} m_i \|x_i - g\|^2 = \sum_{j=1}^k \mathcal{I}(P_j, g_{P_j}) + m_{P_j} \|g_{P_j} - g\|^2$$

qui se décompose en somme de deux termes. La quantité $\sum_{j=1}^k \mathcal{I}(P_j, g_{P_j})$ représente la somme des inerties internes des classes appelées aussi inertie intra-classes. La quantité

⁵Dans le cas où D est une matrice diagonale avec des facteurs égaux à $\frac{1}{n}$, la matrice de **variance-covariance** est définie comme :

$$V = X'DX - gg' = Y'DY$$

soit

$$V(i, j) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_{ki} x_{kj}) - (\bar{x}^i \bar{x}^j) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}^i)(x_{kj} - \bar{x}^j)$$

On remarque que l'élément diagonal $V(j, j)$ est égal à la variance (ou le carré de l'écart-type) de la variable j .

⁶Une partition d'un ensemble F est un ensemble \mathcal{P} de sous-ensembles P_i non vides de F deux à deux disjoints et qui forment un recouvrement de F.

⁷Relation de Huygens : $I_a = I_g + (g-a)'M(g-a) = I_g + \|g-a\|^2$

$m_{P_j} \|g_{P_j} - g\|^2$ représente l'inertie de l'ensemble des centres de gravité des k classes, chacun affecté d'une pondération m_j égale au poids de la classe dont il est le centre. Cette quantité est aussi appelée inertie inter-classes.

D.2 Distances entre classes ou stratégies d'agrégation

Afin de caractériser les distances entre classes d'individus, il est nécessaire d'introduire la notion de dissimilarité. Suivant la méthode de classification utilisée, les notions de dissimilarité potentiellement utilisables sont variables ; le fait de choisir une notion de dissimilarité est alors désigné comme une stratégie. Les dissimilarités en général utilisées sont [Sap90] :

- Cas 1 : cette stratégie, connue sous le nom de “simple linkage”, consiste à agréger les deux classes ayant les deux points les plus proches.

$$\delta(A, B) = \min\{d(a, b), a \in A, b \in B\}$$

- Cas 2 : ce cas correspond à la stratégie connue sous le nom de “complete linkage”. Cette distance est égale à la distance maximale entre deux individus de classes différentes.

$$\delta(A, B) = \max\{d(a, b), a \in A, b \in B\}$$

- Cas 3 : cette stratégie, connue sous le nom de “average linkage”, consiste à agréger les deux parties dont les distances moyennes sont les plus proches.

$$\delta(A, B) = \left[\sum_{x \in A} \sum_{y \in B} m_x m_y d(x, y) \right] / m_x m_y$$

- Cas 4 : dans le cas où la distance utilisée est euclidienne, il est possible d'utiliser des notions de centres de gravité (g_a et g_b centres de gravité de A et B respectivement). Cette dissimilarité est utilisée dans l'algorithme kmeans.

$$\delta(A, B) = d(g_a, g_b)^2$$

- Cas 5 : développée par Ward, cette stratégie s'appuie sur la notion d'inertie “inter-classes” et “intra-classes”. Il est possible de quantifier la perte d'inertie due au regroupement de deux classes :

$$\begin{aligned} & \mathcal{I}(A \cup B, g_{A \cup B}) - \mathcal{I}(A, g_A) - \mathcal{I}(B, g_B) \\ &= \left[\frac{m_x m_y}{m_x + m_y} \right] d(g_a, g_b)^2 - m_{A \cup B} d(g_{A \cup B}, g)^2 \end{aligned}$$

Cette perte d'inertie représente la différence entre l'inertie inter-classe et l'inertie intra-classe. La stratégie d'agrégation de Ward consiste à choisir le regroupement qui minimisera le gain d'inertie intra-classe.

$$\delta(A, B) = \left[\frac{m_x m_y}{m_x + m_y} \right] d(g_a, g_b)^2$$

- Cas 6 : cette dissimilarité représente l'inertie de $A \cup B$ par rapport à son centre de gravité $g_{A \cup B}$. La stratégie consiste alors à associer les deux classes dont la réunion aura l'inertie interne la plus faible possible. Elle a tendance à regrouper les points les plus légers et/ou les plus proches et à retarder le regroupement des points importants.

$$\delta(A, B) = \mathcal{I}(A \cup B, g_{A \cup B})$$

- Cas 7 : cette dissimilarité représente la variance interne de $A \cup B$. La stratégie associée, assez semblable à la précédente, ne tient plus compte que de la dispersion pour effectuer les regroupements. Deux points légers et proches n'auront pas forcément une dissimilarité inférieure à deux points éloignés mais de poids forts.

$$\delta(A, B) = \frac{\mathcal{I}(A \cup B, g_{A \cup B})}{m_A + m_B}$$

D.3 Algorithme d'extraction des phases de fonctionnement

Les phases de fonctionnement sont constituées d'une ou plusieurs impulsions de décharges et/ou de charge consécutives. La succession de ces impulsions vont soit charger la batterie, soit la décharger ou soit la maintenir à son état de charge initial.

Afin de séquencer le profil de courant en phase de fonctionnement, un algorithme basé sur l'analyse de l'évolution de l'état de charge induit par la succession des impulsions de courant P_n a été mis au point. Les phases de fonctionnement sont décrites dans un premier temps par la séquence notée S_m . Celle-ci est constituée des impulsions successifs P_{n_1}, \dots, P_{n_2} soit :

$$S_m = \{P_n \mid n \in [n_1, n_2]\} \quad (\text{D.1})$$

A chaque itération, on évalue la concatenation de la séquence S_m et du pulse P_{n_2+1} à partir des critères décrits ci-dessous appelés test 1, 2 et 3. Ces tests permettent de déterminer si l'ajout du pulse P_{n_2+1} à la séquence S_m va induire un changement d'état. Les états utilisés pour caractériser les séquences de impulsions sont représentés par les 3 indices CH, DE et MA ; lorsque qu'un état est égal à 1, la séquence est alors une séquence induisant une recharge, une décharge ou un maintien de l'état de charge. Il est important de noter qu'il est impossible qu'une séquence soit simultanément dans deux états.

Les résultats des tests 1, 2 et 3 vont agir sur les 3 indices d'état booléens CH, DE et MA. On considèrera qu'une séquence est une phase de fonctionnement si celle-ci est suivi par une séquence de nature différente. L'algorithme mis au point permet de déceler ces phases de fonctionnement (cf. Annexe D.3). A l'état initial, i.e. à chaque début de séquence, tous les indices d'états sont assignés à 0 et les indices n_1 , n_2 et n_3 sont égaux.

Le détail des 3 tests évoqués précédemment est donné ci-dessous.

Test 1 : Une séquence est considérée comme une phase de recharge lorsque la variation d'état de charge due à la succession de impulsions de courant induit une différence d'état de charge supérieure à A % entre l'état de charge à la fin de la séquence et l'état de charge minimum de la séquence.

$$SOC(P_{n_2+1}) - \min(SOC(S_m)) > A \quad (\text{D.2})$$

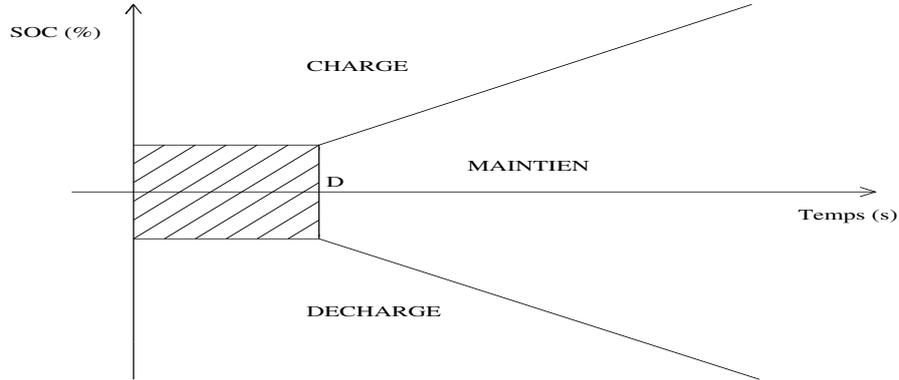


FIG. D.1 – Représentation schématique de l'évolution de l'état de charge des phases de fonctionnement selon les tests 1, 2 et 3.

Test 2 : Une séquence est considérée comme une phase de décharge lorsque la variation d'état de charge due à la succession de impulsions de courant induit une différence d'état de charge inférieure à $-A$ % entre l'état de charge à la fin de la phase et l'état de charge maximum de la phase.

$$SOC(P_{n_2+1}) - \max(SOC(S_m)) < -A \quad (D.3)$$

Afin d'extraire les phases de maintien d'état de charge, il a été nécessaire de travailler sur la séquence R_{n_2} qui est extraite de la séquence S_m de la manière suivante. La séquence R_{n_2} est définie comme la succession de impulsions P_{n_3}, \dots, P_{n_2} avec $n_1 \leq n_3 < n_2$ telle que la durée de la séquence R_{n_2} soit supérieure à D secondes.

Test 3 : Une séquence est considérée comme une phase de maintien d'état de charge lorsque la différence entre l'état de charge maximal et l'état de charge minimal est inférieure à A % et ceci pendant une durée supérieure à D secondes.

$$\max(SOC(R_{n_2})) - \min(SOC(R_{n_2})) < A \ \& \ \max(t(R_{n_2})) - \min(t(R_{n_2})) > D \quad (D.4)$$

Il a été nécessaire d'ajouter un autre critère pour les impulsions de courant dont la durée est supérieure à D secondes. Dans ce cas-ci, on réalise le test suivant :

$$\frac{\max(SOC(P_{n_2})) - \min(SOC(P_{n_2}))}{\max(t(P_{n_2})) - \min(t(P_{n_2}))} < \frac{A}{D} \ \& \ \max(t(P_{n_2})) - \min(t(P_{n_2})) > D \quad (D.5)$$

La représentation schématique de l'évolution de l'état de charge des différentes séquences ainsi que les zones des différents états permet de mieux comprendre la méthodologie (Fig. D.1). On remarquera que la zone hachurée ne correspond à aucun des trois états charge, décharge et maintien. Les séquences situées dans cette zone seront affectées au groupe de séquences qui maintienne l'état de charge.

Le choix des valeurs A et D est réalisé de manière à distinguer les phases de maintien d'état de charge. Dans le cas de la Prius 2, j'ai pu constater que la plupart des phases de maintien d'état de charge étaient contenues dans une fourchette de 0.5 % d'état de charge de la batterie (soit 0.032 Ah). La durée seuil nécessaire pour détecter les phases où le véhicule est à l'arrêt est fixée à 20 secondes.

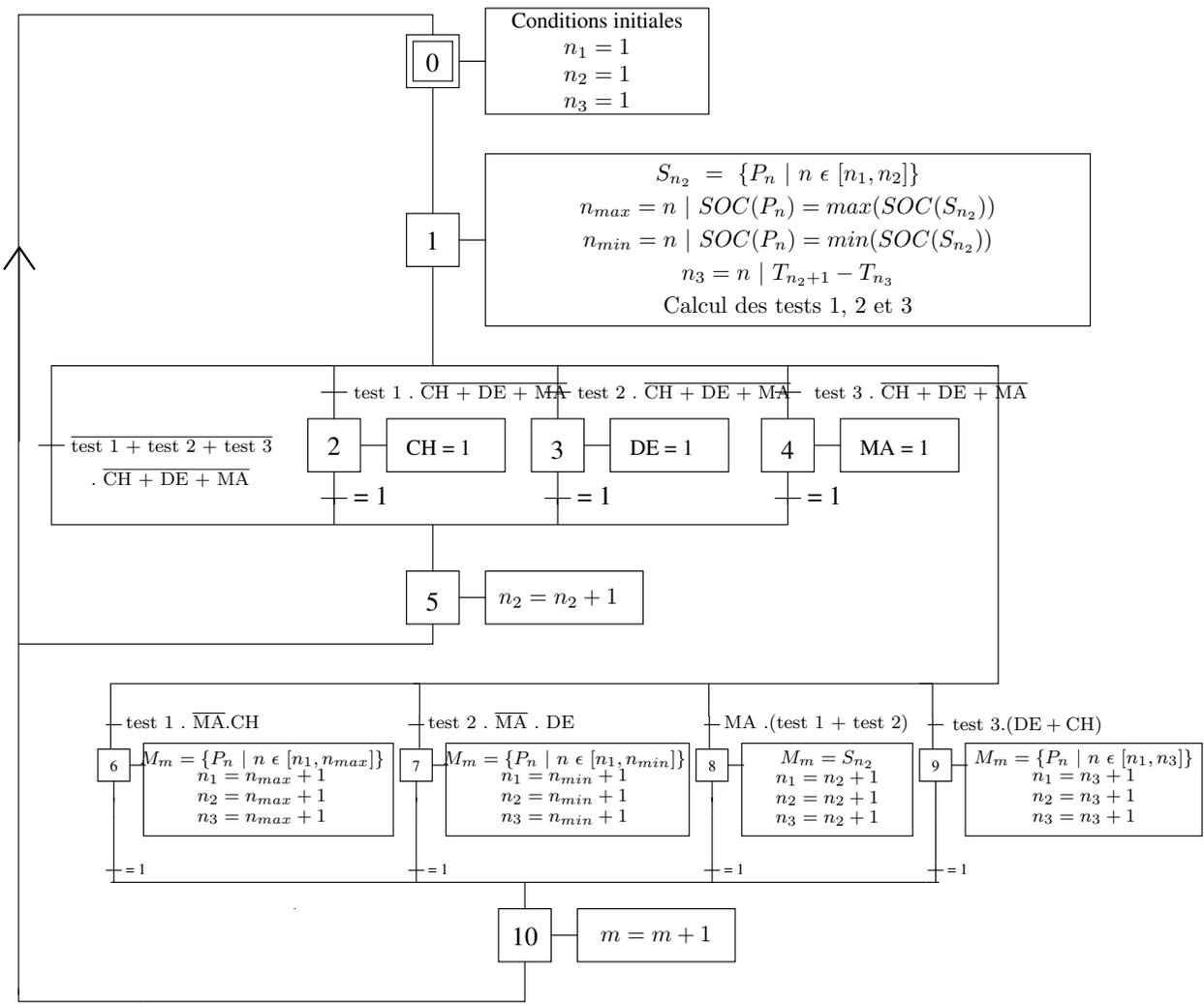


FIG. D.2 – Algorithme d'extraction des phases de fonctionnement

Annexe E : Boîtes à “moustaches” ou *Box Plot*

Une distribution est classiquement représentée par un histogramme. L'inconvénient de ce type de représentation est de masquer les occurrences réalisées à des valeurs extrêmes. Or, dans le cadre de notre étude, ces occurrences ont une grande importance car elles peuvent soit être dimensionnantes pour le système, soit très endommageantes pour la batterie. Les boîtes à “moustaches” permettent de représenter différemment une distribution [Sap90] :

- la médiane (segment rouge dans le rectangle) ;
- les 1er et 3eme quartile représentant 25% et 75% de l'effectif (Q_1 et Q_3 respectivement, segments extrêmes du rectangle) ;
- les segments aux extrémités (ou “moustaches”) sont éloignés au maximum de 1.5 fois la distance interquatile ($IQR = Q_3 - Q_1$) ;
- les valeurs qui ne sont pas comprises entre ces moustaches sont indiquées par les croix rouges permettant de faire apparaître des occurrences aux valeurs extrêmes.

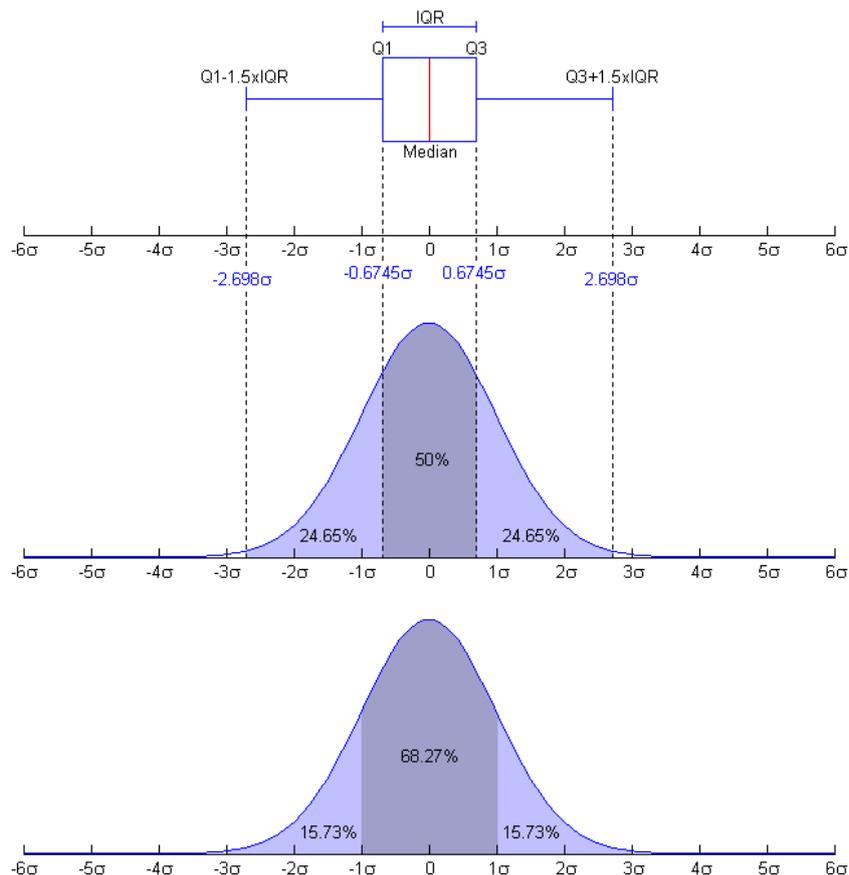


FIG. E.1 – Boîte à “moustaches” (ou *Boxplot*) et fonction de densité de probabilité d’une population de distribution normale $N(0,1\sigma^2)$ [MSCS05].

Annexe F : Grandeurs caractéristiques des expérimentations sur route

| Référence de l'essai | Distance (km) | Vitesse hors arrêt (km/h) | Δ SOC (%) | SOC _{max} -SOC _{min} (%) | Charge consommée (%/km) |
|----------------------|---------------|---------------------------|------------------|--|-------------------------|
| CA 1 | 46.1 | 97 | 46.7 | 46.8 | 1.02 |
| CA 2 | 46.2 | 98 | 7.6 | 11.9 | 1.23 |
| CA 3 | 46.1 | 100 | -9.1 | 23.9 | 1.99 |
| RA 4 | 11.9 | 87 | 6.7 | 10.8 | 1.13 |
| RA 8 | 12 | 90 | 10.8 | 15.6 | 1.35 |
| RA 12 | 11.9 | 92 | 10.5 | 13.4 | 1.32 |
| RA 17 | 11.9 | 95 | 3.2 | 8.70 | 1.41 |
| RA 20 | 11.9 | 88 | 4.3 | 8.50 | 1.28 |
| RA 24 | 11.9 | 81 | 6.8 | 9.20 | 0.75 |
| RA 27 | 11.9 | 90 | 5.6 | 12.8 | 1.99 |
| RA 28 | 21.6 | 90 | 0.5 | 12.2 | 1.97 |
| RA 29 | 12 | 92 | 4.5 | 9.30 | 1.79 |
| RA 30 | 21.6 | 92 | -0.7 | 11.4 | 1.86 |
| RA 31 | 11.9 | 92 | 6.2 | 11 | 1.37 |
| RA 32 | 19.2 | 92 | 2.1 | 14.7 | 1.66 |
| RA 34 | 11.9 | 87 | 6.8 | 12.1 | 1.39 |
| RA 37 | 15.9 | 96 | -1.9 | 7.80 | 1.36 |
| RA 39 | 11.9 | 91 | 5.4 | 10.2 | 1.74 |
| RA 42 | 8.10 | 97 | -8.9 | 11.2 | 2.44 |
| RA 44 | 11.9 | 86 | 6.1 | 10 | 0.85 |
| RA 47 | 15.9 | 96 | -2.6 | 13.1 | 1.95 |
| RA 49 | 11.9 | 92 | 4.2 | 9.70 | 1.08 |
| RA 52 | 15.8 | 92 | -2.4 | 16.3 | 1.74 |
| RA 64 | 12 | 88 | 9.3 | 12 | 0.98 |
| RA 69 | 15.8 | 95 | 2.7 | 11.2 | 1.20 |
| RA 91 | 11.9 | 87 | 7.8 | 27.3 | 2.44 |
| RA 92 | 15.9 | 91 | 4.3 | 27.4 | 2.30 |
| RA 93 | 11.9 | 86 | 4.6 | 25.5 | 2.35 |
| RA 96 | 15.8 | 92 | 5.4 | 30 | 2.27 |

TAB. F.1 – Distance parcourue, vitesse moyenne hors arrêt, bilan d'état de charge (Δ SOC), fenêtre d'état de charge (SOC_{max} – SOC_{min}) et quantité de charge fournie par la batterie mesurées lors des cycles de conduite d'usages réels autoroutier HYZEM (CA) et en usage normal sur autoroute (RA).

| Référence de l'essai | Distance (km) | Vitesse hors arrêt (km/h) | Δ SOC (%) | SOC _{max} -SOC _{min} (%) | Charge consommée (%/km) |
|----------------------|---------------|---------------------------|------------------|--|-------------------------|
| CR 4 | 11.2 | 56 | 42.6 | 43 | 1.50 |
| CR 5 | 11.2 | 55 | 7.7 | 10.4 | 2.54 |
| CR 6 | 11.2 | 55 | -8.8 | 17.9 | 3.70 |
| RR 3 | 11.9 | 55 | 7.6 | 10.3 | 2.43 |
| RR 5 | 7 | 57 | -0.2 | 6.2 | 3.64 |
| RR 9 | 11.9 | 58 | 2.8 | 6.5 | 2.79 |
| RR 13 | 11.9 | 58 | 0.7 | 6.1 | 2.96 |
| RR 21 | 11.9 | 56 | 3.2 | 5.8 | 2.22 |
| RR 25 | 11.9 | 56 | 2.5 | 9.1 | 2.91 |
| RR 35 | 12 | 61 | 7.3 | 9.6 | 3.01 |
| RR 36 | 11.7 | 60 | 9.4 | 12 | 2.57 |
| RR 40 | 12 | 58 | 5.1 | 9 | 2.89 |
| RR 41 | 11.7 | 58 | 0.5 | 7.30 | 2.87 |
| RR 45 | 12 | 58 | 2.6 | 6.50 | 3.29 |
| RR 46 | 11.7 | 56 | -0.3 | 6.40 | 2.67 |
| RR 50 | 12 | 58 | 2.3 | 7.50 | 2.45 |
| RR 51 | 11.9 | 58 | 5.8 | 11.6 | 2.39 |
| RR 65 | 11.9 | 53 | -0.5 | 7.30 | 3.49 |
| RR 68 | 11.9 | 52 | 2.6 | 7.10 | 3.14 |
| RR 85 | 14.1 | 45 | -3.1 | 16 | 4.99 |
| RR 86 | 14.8 | 48 | 10 | 14.6 | 3.79 |
| RR 94 | 12 | 55 | 8.8 | 10.6 | 2.45 |
| RR 95 | 11.9 | 54 | 4.4 | 8.70 | 2.61 |

TAB. F.2 – Distance parcourue, vitesse moyenne hors arrêt, bilan d'état de charge (Δ SOC), fenêtre d'état de charge (SOC_{max} – SOC_{min}) et quantité de charge fournie par la batterie mesurées lors des cycles de conduite d'usages réels routier HYZEM (CR) et en usage normal sur routes départementales et nationales (RR).

| Référence de l'essai | Distance (km) | Vitesse hors arrêt (km/h) | Δ SOC (%) | SOC _{max} -SOC _{min} (%) | Charge consommée (%/km) |
|----------------------|---------------|---------------------------|------------------|--|-------------------------|
| CU 7 | 3.50 | 32 | 33.9 | 34.4 | 2.02 |
| CU 8 | 3.50 | 31 | 6.2 | 7.4 | 3.50 |
| CU 9 | 3.50 | 31 | -10.5 | 12.7 | 6.37 |
| RU 6 | 3.60 | 24 | 0.9 | 3.6 | 4.77 |
| RU 10 | 3.60 | 27 | 2.7 | 5.4 | 4.29 |
| RU 18 | 3.50 | 24 | -2.2 | 3.8 | 5.06 |
| RU 53 | 3.30 | 28 | 1.2 | 3.5 | 4.31 |
| RU 54 | 3.30 | 24 | -1.8 | 3.4 | 5.49 |
| RU 55 | 3.30 | 28 | 3.9 | 5.6 | 4.47 |
| RU 56 | 3.30 | 29 | -0.2 | 3.5 | 4.46 |
| RU 57 | 3.40 | 29 | 1.4 | 4.5 | 5.18 |
| RU 58 | 3.30 | 29 | -1.6 | 3.2 | 5.59 |
| RU 59 | 3.30 | 28 | -1.2 | 3.1 | 6.73 |
| RU 60 | 3.30 | 26 | -3.6 | 4.3 | 5.87 |
| RU 61 | 3.30 | 30 | 6.4 | 7.1 | 4.62 |
| RU 62 | 3.40 | 25 | 1.3 | 6 | 5.15 |
| RU 70 | 3.40 | 22 | 0.8 | 5.7 | 6.22 |
| RU 71 | 3.30 | 24 | -1.3 | 3.4 | 5.61 |
| RU 72 | 3.40 | 29 | 5.4 | 6.6 | 4.97 |
| RU 73 | 3.40 | 24 | -0.7 | 2.7 | 5.62 |
| RU 74 | 3.30 | 28 | 2.7 | 4.8 | 5.28 |
| RU 75 | 3.30 | 25 | -3.7 | 5.6 | 5.84 |
| RU 77 | 3.40 | 26 | 0.3 | 3.2 | 4.97 |
| RU 78 | 3.30 | 29 | 2.9 | 6.3 | 5.08 |
| RU 79 | 3.40 | 26 | -5 | 5.6 | 6.38 |
| RU 80 | 3.30 | 26 | 2.4 | 5.3 | 6.31 |
| RU 81 | 3.40 | 26 | -3.5 | 3.9 | 7.44 |
| RU 88 | 3.30 | 21 | 1.4 | 4 | 4.97 |
| RU 89 | 3.40 | 20 | 3.4 | 6.6 | 4.99 |
| RU 97 | 26.2 | 28 | 6.4 | 9.1 | 4.98 |
| RU 98 | 13.1 | 27 | 4.5 | 9 | 5.12 |
| RU 101 | 35 | 29 | 14.7 | 18.2 | 4.86 |
| RU 103 | 34.9 | 29 | 9.2 | 13.8 | 5.50 |

TAB. F.3 – Distance parcourue, vitesse moyenne hors arrêt, bilan d'état de charge (Δ SOC), fenêtre d'état de charge (SOC_{max} – SOC_{min}) et quantité de charge fournie par la batterie mesurées lors des cycles de conduite d'usages réels urbain HYZEM (CU) et en usage normal en milieu urbain (RU).

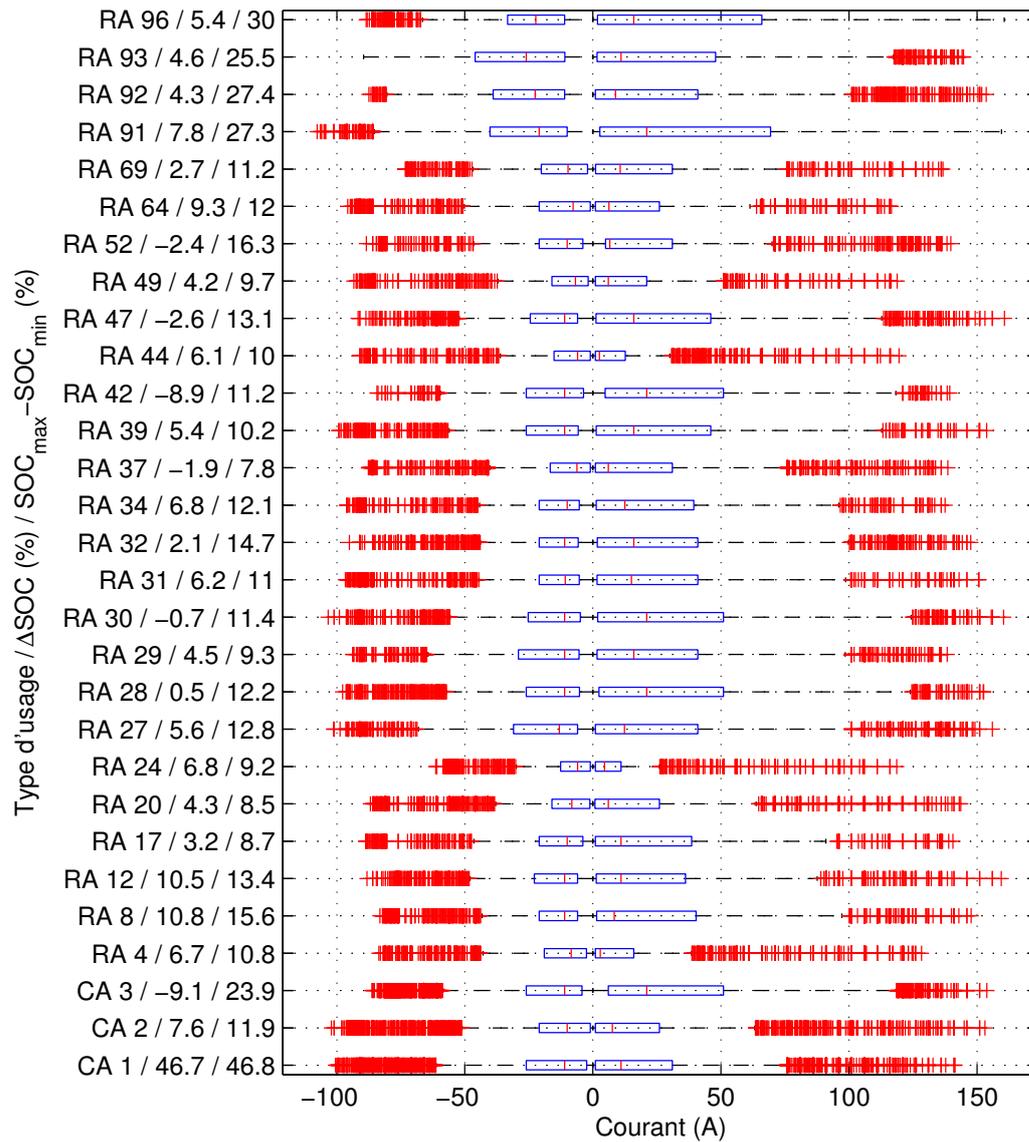


FIG. F.1 – Représentation par *boxplot* des courants mesurés lors des cycles HYZEM autoroutier (CA) et lors des trajets sur autoroute (RA).

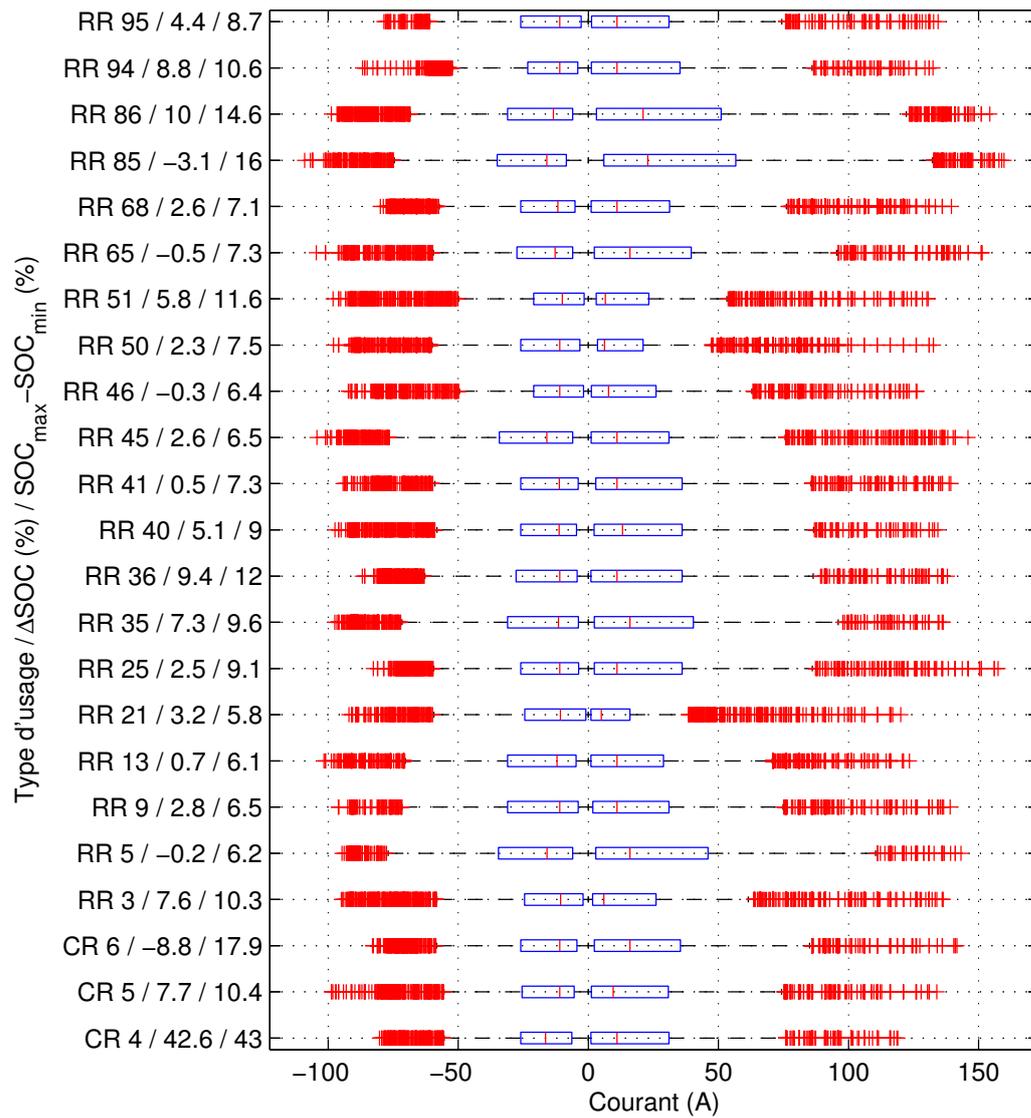


FIG. F.2 – Représentation par *boxplot* des courants mesurés lors des cycles HYZEM routier (CR) et lors des trajets sur route nationale et départementale (RR).

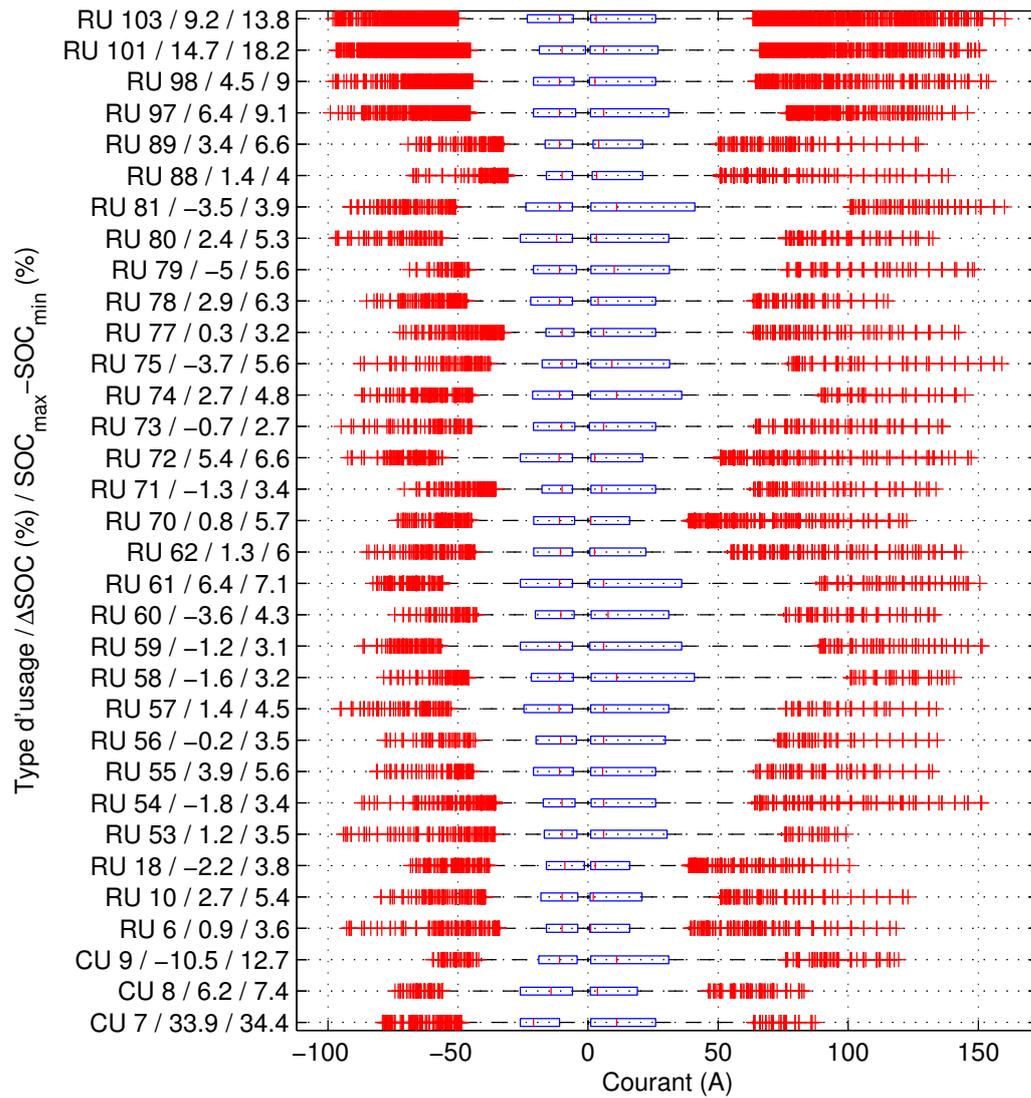
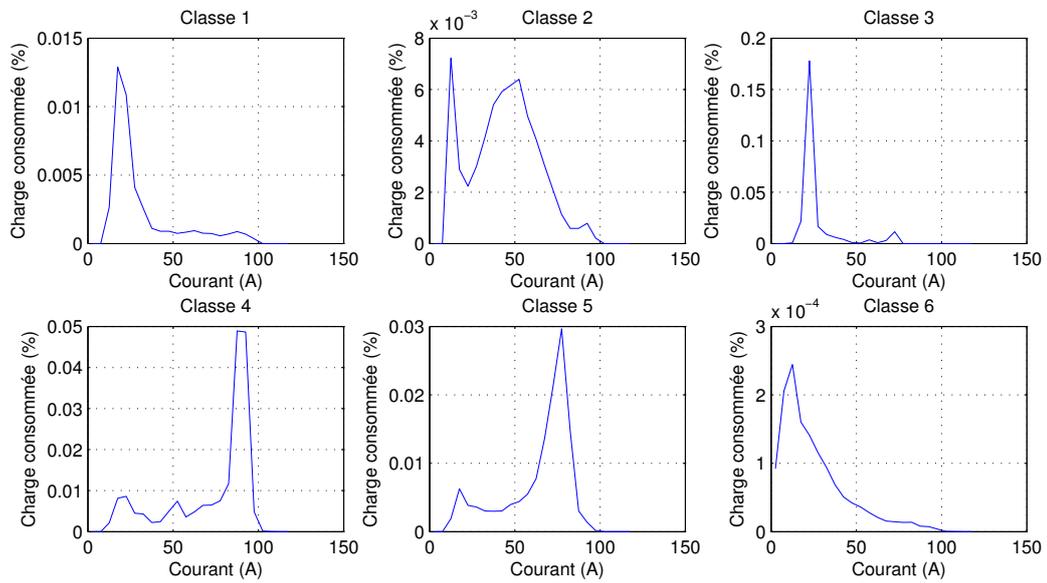
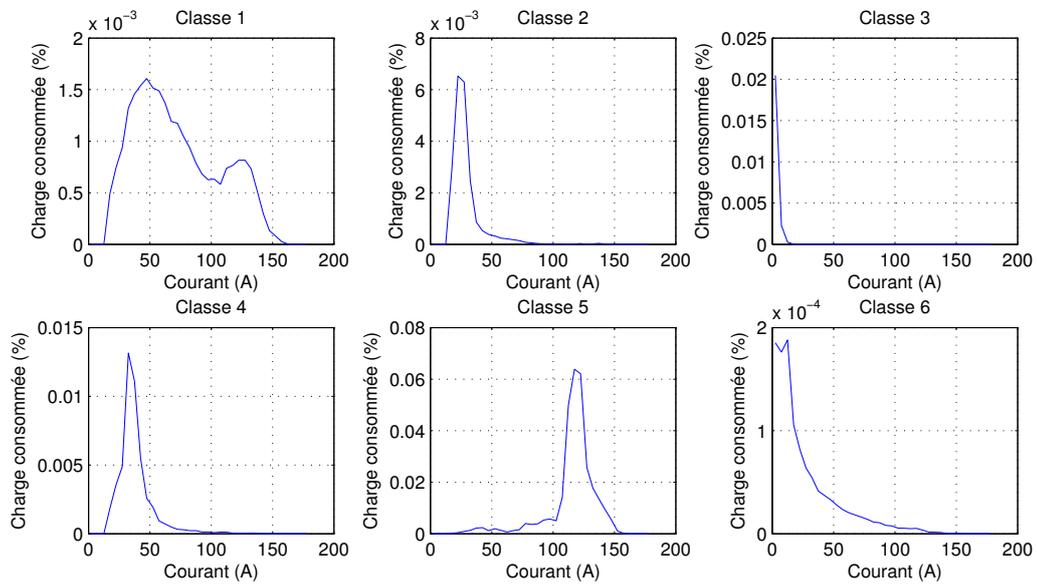


FIG. F.3 – Représentation par *boxplot* des courants mesurés lors des cycles HYZEM urbain (CU) et lors des trajets en milieu urbain (RU).



(a) Charge



(b) Décharge

FIG. F.4 – Représentation des histogrammes moyens des classes d'impulsions de charge (a) et de décharge (b) exprimé en pourcentage d'état de charge.

Annexe G : Résultats complémentaires

G.1 Suivi de l'état de charge du pack batterie de la Prius 2

Le suivi de l'état de charge dans un véhicule hybride est une tâche complexe qui combine plusieurs méthodes (cf. §. 2.2.3.2). Dans le cadre de l'évaluation des émissions de la Toyota Prius 2, le suivi d'état de charge est réalisé par une méthode de coulométrie. Cette méthode permet de quantifier correctement les variations d'état de charge lors des cycles de conduite. Cependant, la précision des mesures de courant ainsi que le rendement faradique peuvent influencer ce bilan. On propose donc ici d'évaluer l'influence de ces différents paramètres sur l'estimation de la variation d'état de charge lors de différents essais. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs d'états de charge utilisées par le BMS de la Prius 2. Nous mettons aussi en évidence que la loi de gestion implémentée dans le BMS de la Prius 2 combine plusieurs méthodes de suivi d'état de charge.

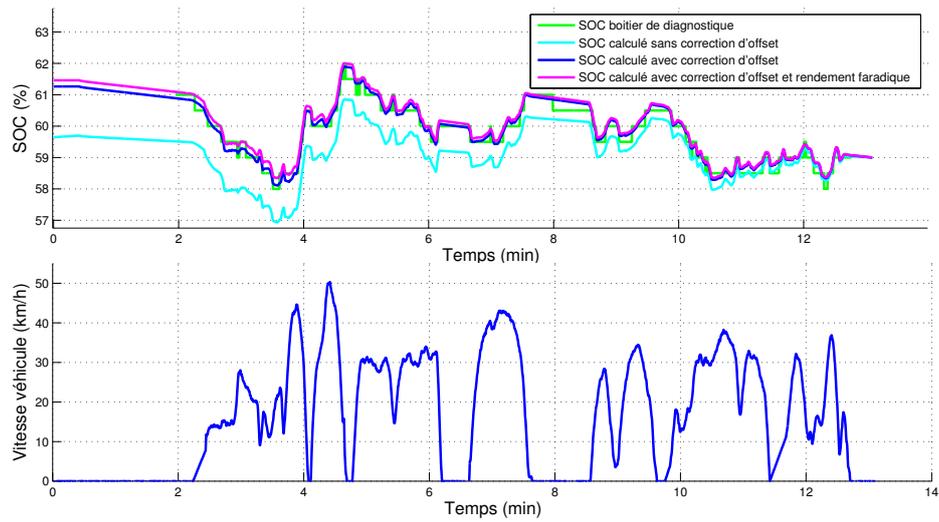
G.1.1 Comparaison des différentes méthodes de calcul

Le pack batterie est instrumenté par un capteur de courant à effet Hall HTA-200-S de la marque LEM dont la gamme de mesures est comprise entre -200 A et +200A. Les valeurs de courant mesurées par nos capteurs sont corrigées de l'offset du capteur qui peut être variable d'un essai à l'autre ; cette valeur est obtenue en faisant la moyenne des courants mesurés avant et après l'essai lorsque le contact du véhicule est coupé. La fréquence du système d'acquisition utilisée est de 5 Hz. L'état de charge est calculé par la méthode de coulométrie en prenant en compte ou non le rendement faradique. Par ailleurs, le boîtier de diagnostic de la Toyota Prius nous a permis d'accéder aux valeurs de courant fournies par les capteurs Toyota ainsi que l'indication d'état de charge utilisée par le BMS à une fréquence d'acquisition de 13 Hz. Afin de s'affranchir des possibles recalages de l'indication d'état de charge du BMS lors d'un essai, l'état de charge calculé est recalé à partir de l'indication d'état de charge fournit par le boîtier de diagnostic à la fin de l'essai.

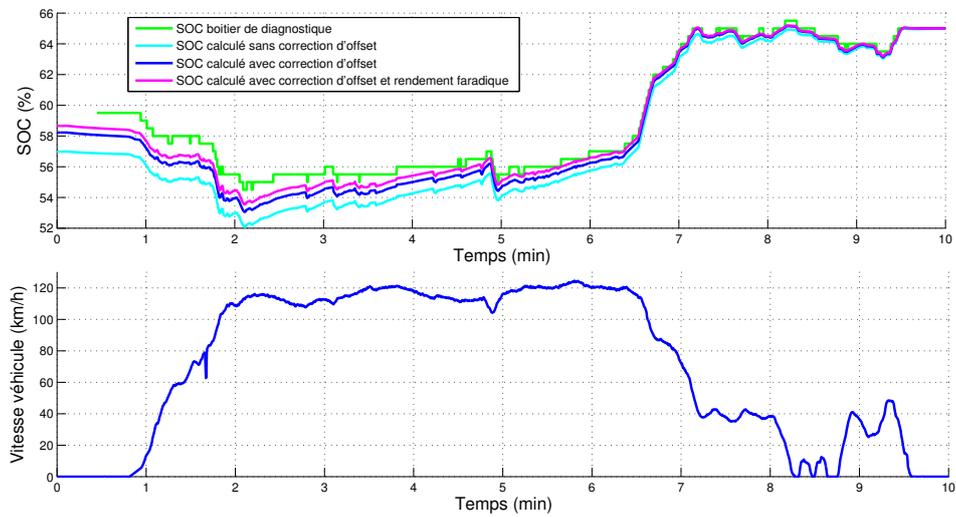
Les résultats Fig. G.1 mettent en évidence que la correction d'offset est indispensable. L'influence du rendement faradique, de l'ordre de 98 % lors des essais présentés ici, reste négligeable. Ce paramètre n'est cependant pas à négliger notamment lorsque la température de la batterie est élevée est présente des rendement faradique de l'ordre de 92 % (cf. §. 7.3.2).

G.1.2 Recalage de l'état de charge par le BMS

L'état de charge de la batterie relevé à l'aide du Data monitor le 3 Août 2007 était de 57%. Le véhicule est resté stationné sur le parking pendant près de 3 semaines (24 jours). Lors de la remise en marche du véhicule, un enregistrement a été réalisé (essai_270807_1400.txt) dont voici les états de charge extraits. La divergence entre le SOC donné par le Data monitor est ceux recalculé à partir du SOC final et du courant est nette. Il y a bien eu recalibration de l'état de charge. On note une divergence des états de charge recalculé au début de l'essai. L'état de charge est compris entre 48.1 et 50%. La batterie s'est donc déchargée de 7 à 8% en 24 jours soit une autodécharge de 0.29 à 0.33%/jours.



(a) Essai réalisé en zone urbaine



(b) Essai réalisé sur autoroute

FIG. G.1 – Comparaison des manières de calculer l'état de charge.

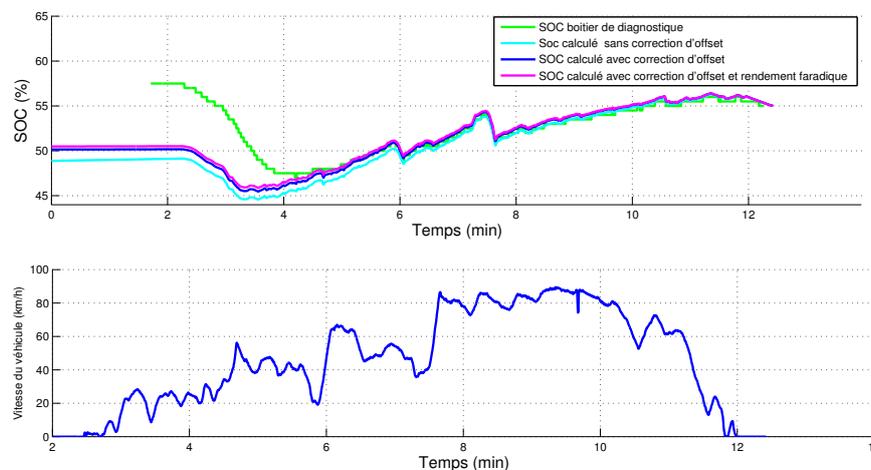


FIG. G.2 – Recalage de l'indication de l'état de charge du boîtier de diagnostic après une longue période de non utilisation du véhicule lors d'un usage en zone urbaine.

G.2 Autodécharge du pack batterie de la Prius 2

On remarque que systématiquement entre deux arrêts prolongés, l'état de charge de la batterie chute, ce qui induit des recharges lors des essais. À partir des données des essais réalisés à froid, il a été possible d'estimer l'autodécharge du pack bien que nous ne soyons pas certain que la voiture n'ait pas été utilisée entre 2 essais. On pense à l'essai 19 qui présente une autodécharge négative et aux essais 22, 48 et 70 qui présente une autodécharge supérieure à 3.4%/jour. En ce qui concerne les autres résultats, l'autodécharge est estimé entre 0 et 1.5 %/jour.

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|-------|-----|------|------|
| N° essais froid | 11 | 14 | 16 | 19 | 22 | 23 | 26 |
| SOC essai précédent (%) | 61 | 66 | 60.5 | 59 | 67 | 58.5 | 69 |
| SOC debut (%) | 58.5 | 58.5 | 52.5 | 59.5 | 53 | 58 | 59.5 |
| Temps entre essais (hrs) | 121 | 360 | 43 | 19 | 264 | 360 | 2184 |
| Autodécharge (%/jour) | 0.49 | 0.5 | 4.46 | -0.63 | 1.2 | 0.03 | 0.1 |
| N° essais froid | 33 | 43 | 48 | 53 | 63 | 70 | |
| SOC essai précédent (%) | 62 | 60 | 60 | 60 | 54 | 64 | |
| SOC debut (%) | 57 | 59 | 47 | 58 | 39 | 58 | |
| Temps entre essais (hrs) | 647 | 42 | 76 | 41 | 328 | 23 | |
| Autodécharge (%/jour) | 0.18 | 1.4 | 4.1 | 1.17 | 1.1 | 6.2 | |

TAB. G.1 – Relevé d'autodécharge sur le pack batterie de la Toyota Prius 2.

G.3 Températures du pack batterie

La connaissance de l'environnement thermique est indispensable pour la mise au point et l'interprétation des tests de vieillissement accéléré. La température est un facteur de vieillissement important souvent pris en compte dans les plans d'expérience de tests de vieillissement accélérés (cf. §. 2.3.1.3 et Tab. 2.2). Dans le cadre des tests de vieillissement calendaire, il est indispensable de connaître les températures auxquelles la batterie peut être soumise tout au long de sa vie ; il faut prendre en compte aussi bien la période avant le montage dans le véhicule (stockage, transport, etc.) que la période dans le véhicule. Dans le cadre des tests de vieillissement accéléré en cyclage, le choix de la température à laquelle la batterie doit être cyclée est problématique. Le cyclage intensif des batteries peut amener l'élément à des températures élevées qui ne sont pas forcément représentatives de l'usage. Cependant, ce cyclage intensif est incontournable pour limiter la durée des essais. Le PNGV propose de décorrélérer l'influence de la température sur le vieillissement lors des essais de cyclage à partir de résultats de tests calendaires. Il est cependant intéressant de replacer ces températures de cyclage dans l'histogramme des températures du pack batterie en cyclage lors d'un usage normal. Cette partie s'attache donc à donner quelques ordres de grandeurs sur les températures susceptibles d'être appliquées à une batterie dans un véhicule hybride.

Les conditions thermiques d'un pack batterie dépendent de plusieurs facteurs. Nous pouvons en retenir deux principaux et un autre moins probable. Le premier facteur est lié à l'environnement du pack batterie lors des phases où le véhicule n'est pas utilisé. Ce facteur dépend des contraintes thermiques exercées sur le véhicule et de l'implémentation du pack batterie dans le véhicule. Les sollicitations thermiques exercées sur le véhicule dépendent principalement du climat auquel le véhicule est exposé mais aussi du taux d'exposition au soleil et de ses lieux de stationnement (goudrons, terres, etc.). Ces sollicitations vont se répercuter différemment selon l'implémentation du pack batterie dans le véhicule c.-à-d. selon son emplacement dans le véhicule et son système de régulation thermique passif (cf. §. 2.2.3.3). Le deuxième facteur est lié à la gestion de la thermique du pack batterie en fonctionnement. Les échauffements internes dus aux pertes ohmiques dans le pack peuvent conduire à une élévation significative de la température du pack notamment lorsque l'échange thermique avec l'extérieur du véhicule est limité. La technologie de batterie et le système de régulation thermique, ainsi que les profils de puissance demandés vont fortement influencer ces échauffements. Enfin, dans le cas des batteries à électrolytes aqueux, un troisième facteur liés aux possibles emballements thermiques peuvent aussi intervenir. Ce phénomène d'échauffement provient de la recombinaison du dioxygène et du dihydrogène qui est une réaction exothermique. Ce phénomène peut se produire lors des phases d'égalisation d'état de charge des éléments du pack ou lorsque les courants soumis au pack de batterie sont trop élevés.

Nous présentons dans cette partie quelques résultats concernant ces deux premiers points. Dans une première partie, les environnements thermiques possibles sont présentés et décrits en terme de distribution de température. Cette analyse repose sur :

- des mesures de températures réalisées par Météo France du 1/1/2001 au 31/12/2005 sur les stations de Embrun, Paris-Montsouris, Marseille Marignane, Bordeaux Mérignac, et Lyon-Bron ;

- des mesures de températures réalisées à l'intérieur et à l'extérieur de 2 véhicules ainsi que des mesures de puissances de rayonnement global réalisées par l'INRETS de Lyon-Bron du 01/08/06 au 09/09/06 et du 23/07/07 au 28/07/07.

Dans une deuxième partie, l'échauffement du pack batterie sera illustré par des mesures réalisées sur le pack de batterie de la Toyota Prius 2 lors d'essais sur route.

G.3.1 Températures hors phases d'utilisation

Analyse des températures hors phases d'utilisation et tests calendaires Les tests calendaires permettent d'estimer l'influence de la température sur la dégradation des performances d'une batterie. Les résultats de ces essais permettent d'identifier des modèles de vieillissement (cf. §. 2.3.2). Une fois ces modèles identifiés, il est possible d'estimer la durée de vie d'une batterie en utilisant le principe de cumulativité des dégradations. Auparavant, il est nécessaire d'évaluer les températures auxquelles la batterie peut être soumise dans un véhicule.

Petits rappels de thermique Tout corps soumis à un rayonnement électromagnétique en diffuse ou en réfléchit une partie, en absorbe une autre et transmet le reste. La partie absorbée est transformée souvent en énergie thermique. Le rayonnement solaire est émis par le soleil à une température d'environ 5800°K (degrés kelvin). Dans sa traversée de notre atmosphère, il est partiellement absorbé et diffusé par les molécules des gaz atmosphériques et il parvient au sol sous la forme de rayonnement solaire direct, provenant du disque solaire, et d'un rayonnement diffus provenant de la voûte céleste. La surface d'un corps solide soumise à ce rayonnement direct va réfléchir ou diffuser une partie de ce rayonnement incident : la proportion correspondante est l'albédo. Il est de 0,2 pour une prairie ou de la terre et 0,9 pour la neige ou une peinture blanche de voiture par ex (dans ce cas c'est seulement 10% du rayonnement qui est absorbé par la surface). Il descend vers 0,05 pour des couleurs noir mat comme du bitume. Les corps transparents (vitre, air, eau claire) transmettent une grande partie du rayonnement incident et n'en absorbent et n'en diffusent que très peu ; ils ne s'échauffent pratiquement pas. En plein soleil une surface perpendiculairement orientée vers le soleil reçoit jusqu'à 1100 W/m². Par un ciel fortement chargé en grosses masses nuageuses, le rayonnement diffus (sans le rayonnement direct) qui parvient de ce ciel nuageux peut dépasser les 600 W/m².

La mesure de la température de l'air n'a de sens que si le thermomètre est à la même température que l'air dans lequel il est placé : les échanges par convection entre le capteur et l'air sont prédominants. Ce capteur doit être à l'abri du rayonnement solaire, i.e. à l'ombre et aussi du rayonnement terrestre (ni le ciel ne le sol ne doivent être visible depuis le capteur), dans une enceinte fermée, convenablement ventilée.

Pour donner un ordre de grandeur, sur Terre, la température de l'air est comprise entre -88°C et +58°C. En France, les températures enregistrées sont comprises entre -33 et +44°C.

Mesures de températures de Météo France du 1/1/2001 au 31/12/2005 Ces mesures de températures ont été fournies par Météo France pour les stations d'Embrun, Paris-Montsouris, Marseille Marignane, Bordeaux Mérignac et Lyon-Bron (Fig. G.3). La représentation par "boîte à moustaches" (Fig. G.4) ainsi que la représentation par des distributions

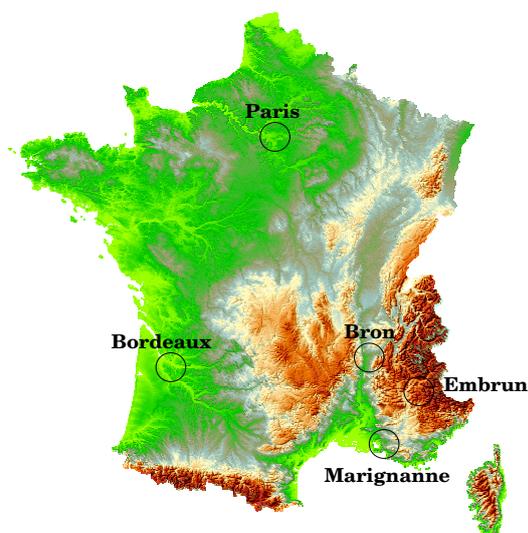


FIG. G.3 – Localités pour lesquelles les données Météo France sont présentées.

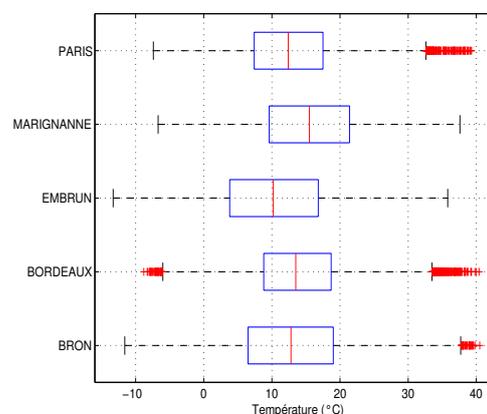


FIG. G.4 – Représentation par “Boxplot” de la distribution des températures horaires des villes de Bron, Bordeaux, Embrun, Marignanne et Paris.

(Fig. G.5) permet de mettre en évidence les différences d’une localité à une autre. La majorité du temps, les températures sont comprises entre 5 et 25°C quelques soit la localité. Des pics de températures entre 35 et 40°C sont significatifs dans toutes les localités exceptées à Embrun qui est situé dans une région montagneuse. En ce qui concerne les températures basses, il est fréquent d’avoir des températures inférieures à 0°C pouvant dépasser la barre des -10°C soit environ 12% du temps à Embrun, 5% à Bron et 2% à Paris. De plus, on peut noter que pour plus de 50% du temps, les températures mesurées dans chaque localité sont inférieures à 15°C.

Ces résultats donnent un éclairage sur les conditions climatiques dans différentes localités de France. Nous allons maintenant étudier la différence entre la température ambiante, que nous venons de décrire par leur distribution, et celle que l’on peut mesurer dans l’habitacle d’une voiture conventionnelle.

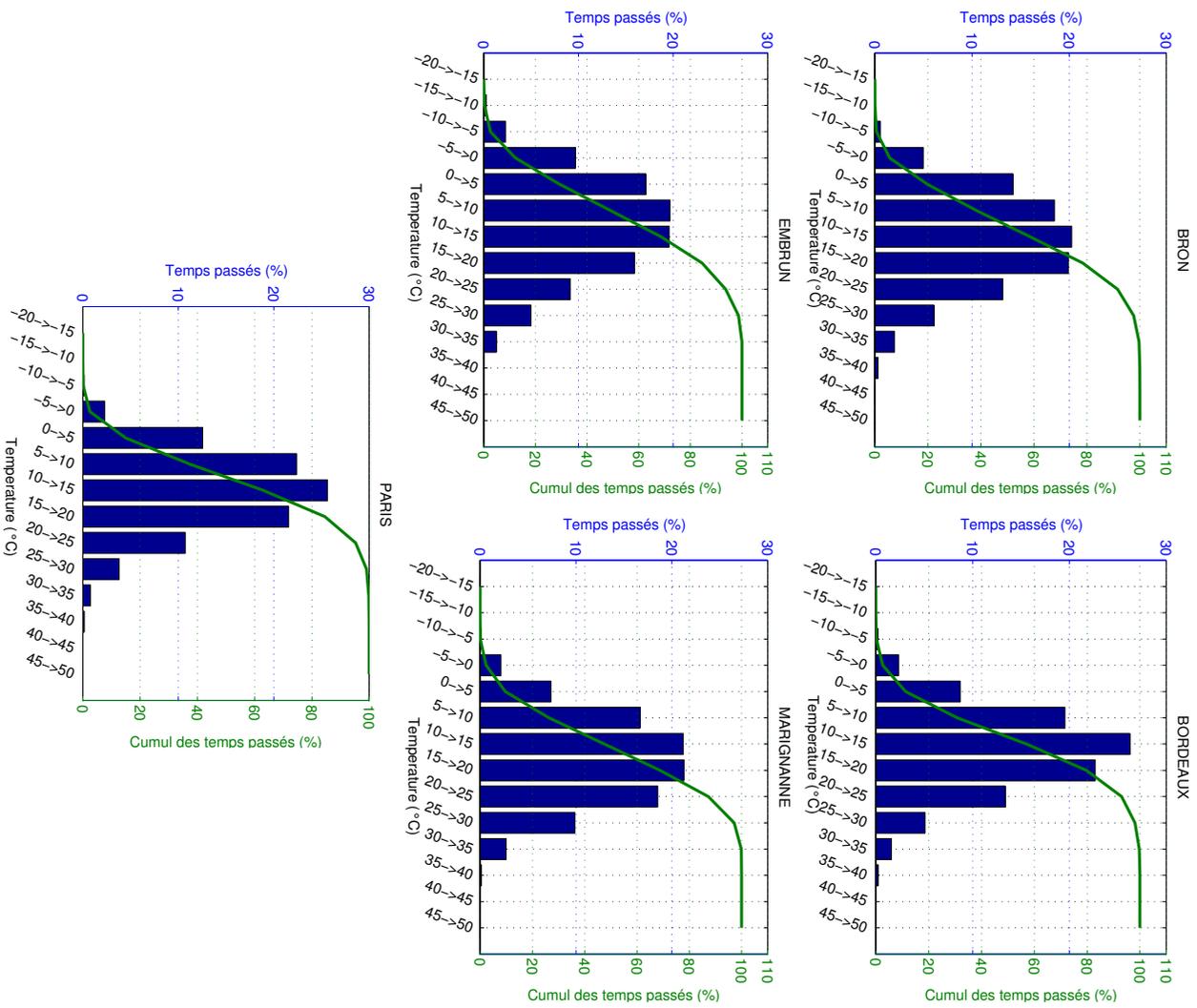


FIG. G.5 – Distributions des températures horaires des villes de Bron, Bordeaux, Embrun, Marignanne et Paris.

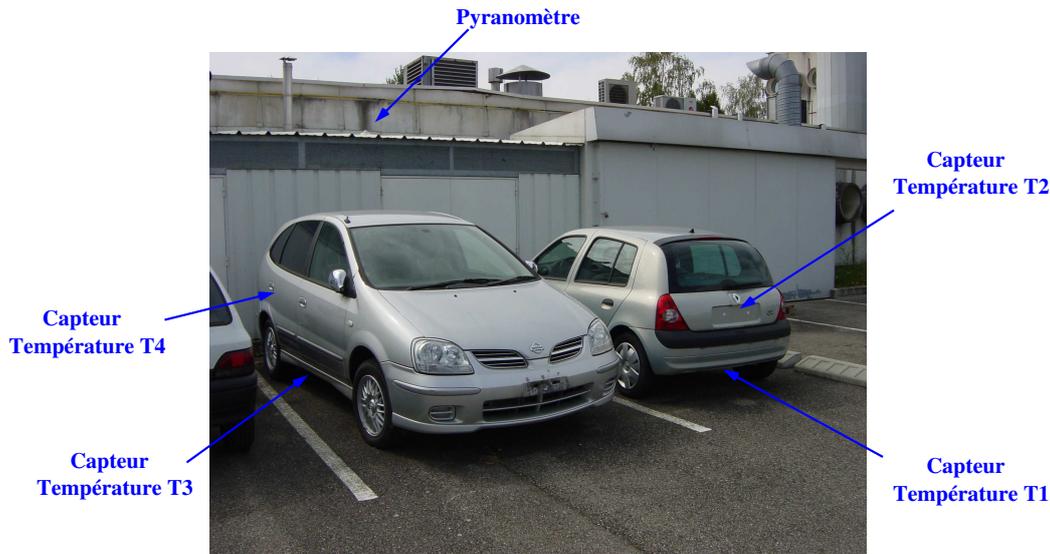


FIG. G.6 – Véhicules instrumentés en stationnement à l'INRETS.

Mesures de températures dans véhicules

Objectifs de l'expérimentation L'expérimentation consiste :

- d'une part, à récupérer les températures sur deux véhicules à l'arrêt. Le premier capteur traduit la température "sous abris" placé en dessous du véhicule, et l'autre la température dans l'habitacle de la voiture, où se situe en règle général le pack batterie.
- d'autre part à mesurer le rayonnement global dû à l'ensoleillement à l'aide d'un pyromètre ou capteur d'ensoleillement (donnée fournie en $W.m^{-2}$).

Conditions expérimentales Deux voitures de tourisme, une Nissan Tino et une Renault Clio, ont été instrumentées chacune de deux capteurs de température dont la précision est de l'ordre de $\pm 3^{\circ}C$:

- le premier est placé dans l'habitacle de la voiture, à l'abri du rayonnement direct.
- le deuxième est placé sous la voiture.

Un pyromètre, capteur du rayonnement global, a été placé sur le toit du bâtiment. Ces données ont été enregistrés pendant le mois d'Août et le début du mois de Septembre 2006.

Les voitures ont été placées sur le parking de l'INRETS à côté du bâtiment où se trouvent les laboratoires d'essais du LTE. Excepté ce bâtiment, aucun édifice ou arbre n'est susceptible d'ombrager le lieu de stationnement de ces véhicules. Orientées vers l'est tête-bêche, ces véhicules sont ensoleillées une grande partie de la journée (Fig. G.6). Il est à noter que la Renault Clio est équipé de vitres teintées et la Nissan Tino est orientée vers l'est et présente donc une surface vitrée plus importante au rayonnement directe.

Données enregistrées Les mesures sur les véhicules de l'INRETS ont été enregistrées sur deux périodes : du 10 Juillet 2006 au 7 Septembre 2007 et du 23 Juillet 2007 au 23

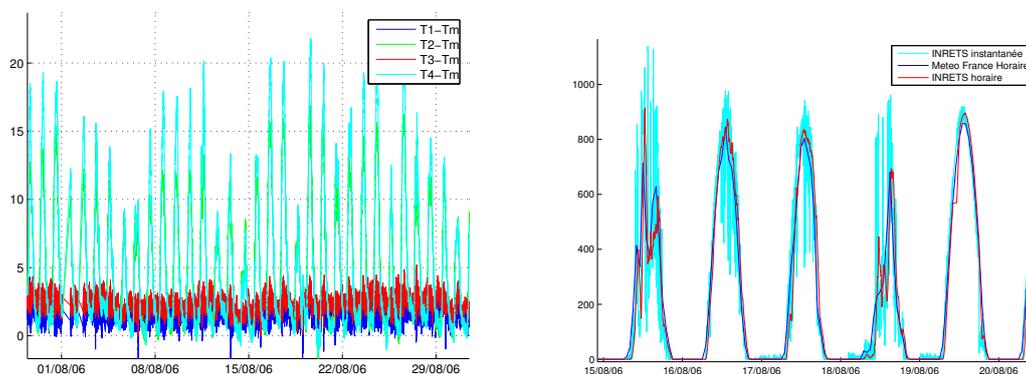


FIG. G.7 – (a) Différence de température entre la température ambiante T_m et les températures mesurées sur les voitures (T_1, T_2, T_3 et T_4). , (b) Comparaison des mesures de rayonnement global

Juillet 2008. De plus, les enregistrements de la température ambiante et de l'ensoleillement des mois de Juillet et d'août 2006 ont été commandés à Météo France. Ceci nous a permis de valider nos mesures de température ambiante et d'ensoleillement. Afin de fournir une représentation plus représentative des températures, nous présenterons plus en détail les relevés de température de la période 2007-2008.

Analyse des températures du mois d'août 2006 La température ambiante moyenne du mois d'août 2006 est de 19.3°C . Les températures ambiantes minimales et maximales ont été respectivement égales à 10.4°C et 29.0°C . Quant à la température dans l'habitable, elle est nettement plus importante. Sa valeur moyenne vaut 24.2°C . Les températures minimales et maximales mesurées dans l'habitable sont respectivement égales à 10.9°C et 57.7°C . La différence de température mesurée entre l'air ambiant (donnée Météo France) et nos capteurs de températures est représentée Fig. G.7. Des différences de températures entre l'intérieur de l'habitable et l'extérieur supérieures à 10°C interviennent de manière systématique. En ce qui concerne les températures mesurées sous les véhicules, les différences avec la température ambiante sont inférieures à 5°C .

Les mesures de rayonnement ont aussi été validés comme il est possible de le voir Fig. G.7.

Les températures mesurées sous les véhicules et dans le véhicule ainsi que le rayonnement global ont été comparés aux mesures sous abris de Météo France. Cette étape nous a permis de vérifier la simultanéité des données mesurées sur la voiture et à la station Météo France de Bron mais aussi de vérifier la position de nos capteurs.

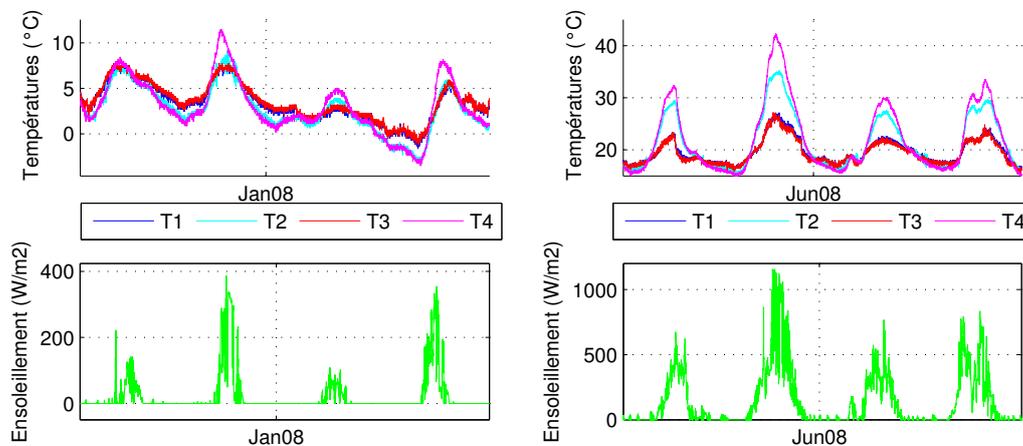


FIG. G.8 – Représentation des températures mesurées et de l'ensoleillement lors du mois de Janvier 2008 et du mois de Juin 2008.

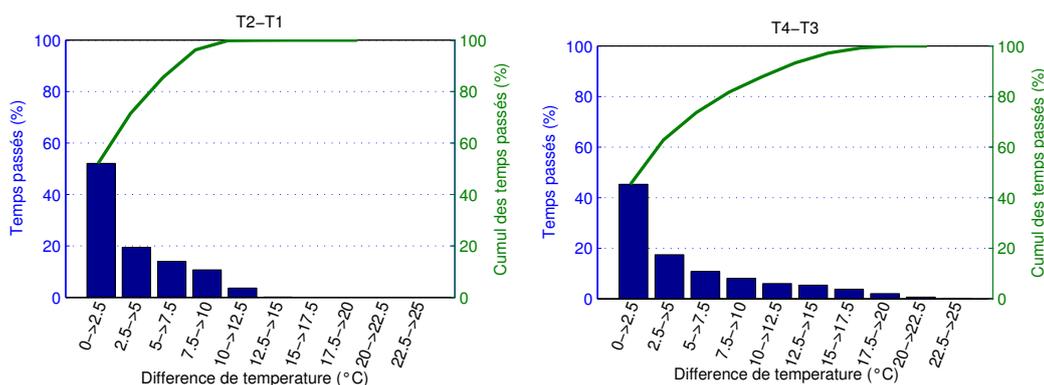


FIG. G.9 – Représentation des températures mesurées et de l'ensoleillement lors du mois de Janvier 2008 et du mois de Juin 2008.

Analyse des températures de Juillet 2007 à Juillet 2008 La différence de température entre l'intérieur de l'habitacle et à l'extérieur du véhicule est d'autant plus importante que l'ensoleillement est grand (Fig. G.9). On observe que lorsque l'ensoleillement est inférieur à 400 W/m^2 , la différence de température n'est pas discernable compte-tenu de l'incertitude des capteurs.

Les distributions des différences de températures observées sur les deux véhicules mettent en évidence un certain nombre de point. La température à l'intérieur de l'habitacle est la moitié du temps supérieure à 2.5°C de celle de l'extérieur. Cette différence de température s'élève à 12.5°C pour la Clio et 22.5°C sur la Tino. De plus, il apparaît que la différence de température est beaucoup plus importante sur la Nissan Tino que sur la Renault Clio. Ceci peut s'expliquer par une surface vitrée importante et une orientation face au soleil.

Ces résultats préliminaires permettent d'évaluer les températures susceptibles d'être soumis au pack batterie dans un véhicule électrique ou hybride. Il serait intéressant dans les futurs travaux de trouver une corrélation entre la température extérieure, l'ensoleillement et

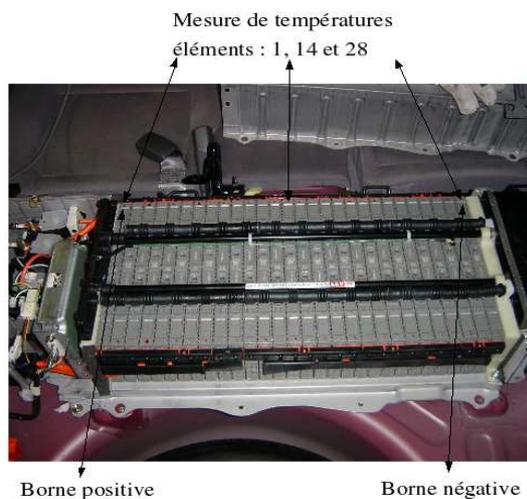


FIG. G.10 – Modules instrumentés par des capteurs de températures.

Photo Thermocouple Type T et Pt.100

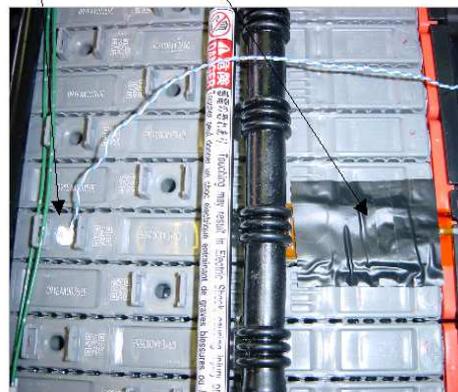


FIG. G.11 – Emplacement des capteurs de températures sur un élément.

la différence de température. Il serait alors possible, à partir d'une distribution croisée de la température extérieure et de l'ensoleillement d'une localité sur une année, de déduire quelles seraient les températures dans l'habitacle d'une voiture de cette localité. Il sera cependant nécessaire de vérifier dans quelles mesures cette méthode est applicable à des conditions climatiques et des véhicules variés.

G.3.2 Échauffement du pack batterie de la Prius 2 lors des essais sur route

Grâce aux capteurs de température installés sur la Toyota Prius 2, nous avons pu voir l'échauffement du pack batterie en fonctionnement. Les essais ont été réalisés pour différentes températures ambiantes durant l'année 2006-2007.

Pour les essais sur route qui ont été réalisés dans l'année 2007, le pack batterie a été instrumenté avec plusieurs capteurs de températures. Trois éléments du pack sont chacun instrumentés de deux capteurs, l'un est un capteur de surface Pt100 et l'autre est un capteur de type T placé dans une cavité du module avec de la pate thermo-conductrice. Les modules instrumentés sont désignés Fig. G.10 et les emplacements des capteurs sont illustrés Fig. G.11. Ces capteurs sont placés au-dessus du pack et donc sensible au flux d'air de la ventilation. Les capteurs de la Toyota Prius sont par contre placé en dessous du pack dans l'orifice de l'élément. Les valeurs fournis par ces capteurs sont récupérées via le boîtier de diagnostique ainsi que le mode de fonctionnement du ventilateur qui comprend 4 mode de fonctionnement dont le mode arrêt.

Les essais successifs 26 à 32 montre un échauffement de 25 à 40°C pour le module central en 20 minutes (Fig. G.12). Le système de ventilation est activé lorsque la température de cet élément atteint 35°C. Pour l'ensemble des essais, on remarque un échauffement important du pack batterie avec cependant une inertie lente (Tab. G.2). Il apparaît que la température de régulation est aux alentours de 40°C. Cette température de régulation peut être dépassée lorsque la température ambiante est élevée comme lors de l'essai 63-69.

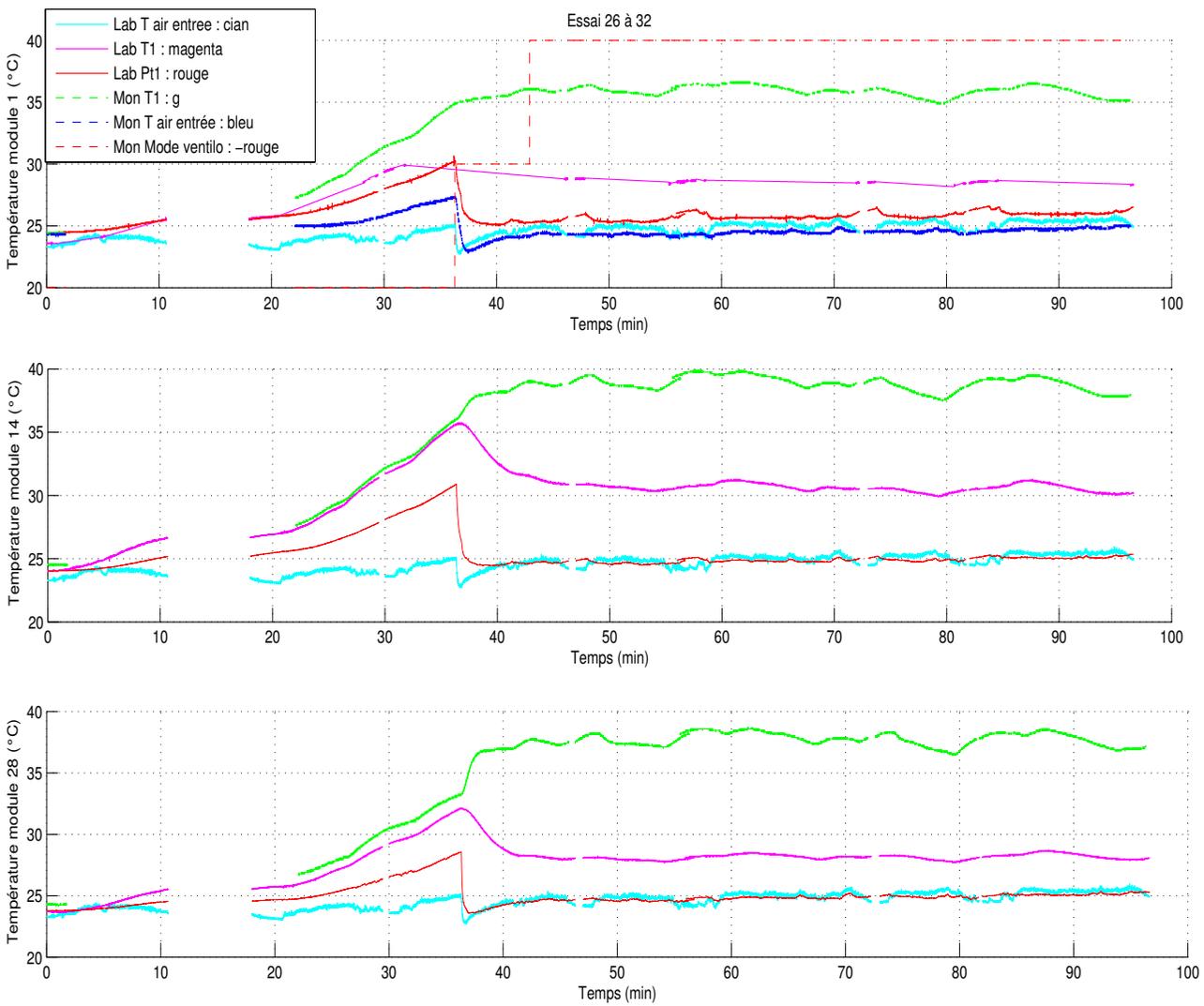


FIG. G.12 – Températures sur les 3 modules instrumentés lors des essais 26 à 32 : Entrée air (cyan), Capteur T1 (magenta), Capteur Pt1 (rouge), Capteur Toyota (vert), Entrée air Toyota (bleu), mode de refroidissement (rouge).

TAB. G.2 – Synthèse des mesures d'échauffement du pack batterie.

| N° essai | | 23-25 | 26-32 | 33-35 | 38-41 | 63-69 | 83 | 97 | 99 | 101 | 103 |
|--------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|-------|------|------|
| T_{\max} (°C) | T1 | 17 | 36 | 35 | 41 | 43 | 38 | 35 | 37 | 36 | 36 |
| | T2 | 18 | 38 | 36 | 43 | 46 | 41 | 37 | 40 | 39 | 38 |
| | T3 | 17 | 37 | 34 | 41 | 45 | 39 | 36 | 38 | 37 | 37 |
| T_{amb} (°C) | | 5 | 25 | 21 | 30 | 30 | 23 | 25 | 20 | 20 | 18 |
| t_{reg} (min) | | 42 | 20 | 38 | 45 | 48 | 55 | 40 | 45 | 80 | 70 |
| Echauffement (°C/min) | | 0.28 | 0.6 | 0.36 | 0.26 | 0.31 | 0.31 | 0.3 | 0.44 | 0.23 | 0.28 |
| Mode ventilation maximum | | 0 | 2 | 1 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| Parcours | | U-A-R | A | U-A-R | U-A-R | U-A-R | A | U | U-A-R | U | U |

A : Autoroutier, R : Routier, U : Urbain

Une mesure de refroidissement du pack batterie a été réalisé après usage du véhicule lors de l'essai 105. Il apparaît que près de 15 h sont nécessaires au pack de batterie pour revenir à la température ambiante ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de $0.8^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Ces résultats montrent l'importance de l'échauffement du pack batterie en fonctionnement mais aussi la vitesse d'échauffement qui est relativement lente ($\simeq 0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Dans la plupart des trajets pour lesquels la durée de trajet est inférieure à 25 min, le pack batterie ne verra qu'une hausse de température de 7.5°C . En combinant les résultats d'échauffement et les mesures de température dans l'habitacle des voiture, cette pré-étude a permis de donner un ordre de grandeur sur les températures de la batterie lors de son usage.

Les pistes de recherche qui pourraient être envisagées sont :

- la mise au point d'un modèle thermique de la batterie pour identifier l'échauffement du pack batterie sur différents usages ;
- l'affinage des histogrammes de température aux moments de la journée où il y a une plus grande probabilité que la voiture soit utilisée (en supprimant les nuits par exemples).

Ces résultats permettront de justifier la réalisation de cyclage à des températures inférieures à 20°C et permettront d'estimer la durée de vie d'une batterie en phase de cyclage à différentes températures.

Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages

Face à la raréfaction du pétrole et aux contraintes environnementales fixées dans le cadre du protocole de Kyoto, le domaine des transports tend à évoluer vers des technologies moins consommatrices et moins émettrices de gaz à effet de serre. À ce jour, dans le domaine de l'automobile, une solution technologique fortement envisagée est l'hybridation électrique des véhicules. Le développement de ces véhicules reste néanmoins limité à cause de l'incertitude concernant la durée de vie des batteries. Cette étude porte sur la préparation de tests de vieillissement accélérés et s'articule autour de deux axes : l'évaluation des performances des batteries à un instant de vie donné et la détermination de profils de sollicitations représentatifs de l'usage réel à utiliser pour les tests de cyclage. L'étude se focalise sur deux des technologies les plus prometteuses pour les véhicules hybrides électriques, c.à-d. le nickel métal hydrure (NiMH) et le Lithium-ion (Li-ion).

Mots-clés : Batteries, Véhicules hybrides, Modélisation, Vieillissements accélérés, Tests de performances, Profil de vieillissement, NiMH, Li-ion.

Contribution in ageing evaluation of power batteries used in hybrid vehicles according to their uses

The recent global realization of the future lack of oil and the climate changed due to human activities grow the automobile manufacturer to propose new technology and the hybrid electric vehicle (HEV) is one of these possibilities. The battery is one of the essential parts in this vehicle but probably the most critical one with respect to reliability and life expectation. This study gives the tools which are necessary to estimate these characteristics. Particularly, it focuses on the performance assessment and representative ageing profiles design which could be used in accelerated tests. This work examines nickel metal hydride (NiMH) and lithium-ion (Li-ion) technologies which are considered the standard advanced batteries for hybrid vehicles.

Keywords : Batteries, Hybrid Vehicles, Modeling, Accelerated ageing, Reference Performance Testing, Cycle Life Test, NiMH, Li-ion.