



HAL
open science

Méthodologie de diagnostic des batteries Li-ion par la mesure des bruits électrochimiques

Florian Maillard

► **To cite this version:**

Florian Maillard. Méthodologie de diagnostic des batteries Li-ion par la mesure des bruits électrochimiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Poitiers, 2015. Français. NNT : . tel-01261127

HAL Id: tel-01261127

<https://theses.hal.science/tel-01261127>

Submitted on 23 Jan 2016

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.

UNIVERSITÉ DE POITIERS
DCNS

École doctorale **SI-MMEA**

Unité de recherche **Institut Pprime**

Thèse présentée par **Florian MAILLARD**

Soutenue le **9 décembre 2015**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Poitiers

Discipline **Sciences de l'ingénieur**

Spécialité **Énergétique**

Méthodologie de diagnostic des batteries Li-ion par la mesure des bruits électrochimiques

Thèse dirigée par Serguei MARTEMIANOV directeur
Ludovic MADIER co-directeur
Anthony THOMAS co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Yann BULTEL	Professeur, Institut National Polytechnique de Grenoble
	Belkacem OULD BOUAMAMA	Professeur, École polytechnique universitaire de Lille
<i>Examineurs</i>	Mathieu BERVAS	Docteur, DGA
	Aymeric BONNAUD	Docteur, DCNS
	Pierre MILLET	Professeur, Université Paris-Sud 11 président du jury
<i>Directeurs de thèse</i>	Serguei MARTEMIANOV	Professeur, Université de Poitiers
	Ludovic MADIER	Docteur, DCNS
	Anthony THOMAS	Maître de conférence, Université de Poitiers

UNIVERSITÉ DE POITIERS
DCNS

École doctorale **SI-MMEA**

Unité de recherche **Institut Pprime**

Thèse présentée par **Florian MAILLARD**

Soutenue le **9 décembre 2015**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Poitiers

Discipline **Sciences de l'ingénieur**

Spécialité **Énergétique**

Méthodologie de diagnostic des batteries Li-ion par la mesure des bruits électrochimiques

Thèse dirigée par Serguei MARTEMIANOV directeur
Ludovic MADIER co-directeur
Anthony THOMAS co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Yann BULTEL	Professeur, Institut National Polytechnique de Grenoble
	Belkacem OULD BOUAMAMA	Professeur, École polytechnique universitaire de Lille
<i>Examineurs</i>	Mathieu BERVAS	Docteur, DGA
	Aymeric BONNAUD	Docteur, DCNS
	Pierre MILLET	Professeur, Université Paris-Sud 11 président du jury
<i>Directeurs de thèse</i>	Serguei MARTEMIANOV	Professeur, Université de Poitiers
	Ludovic MADIER	Docteur, DCNS
	Anthony THOMAS	Maître de conférence, Université de Poitiers

UNIVERSITÉ DE POITIERS
DCNS

Doctoral School **SI-MMEA**
University Department **Institut Pprime**

Thesis defended by **Florian MAILLARD**

Defended on **9th December, 2015**

In order to become Doctor from Université de Poitiers

Academic Field **Engineering**
Speciality **Energetic**

Methodology of Li-ion batteries Diagnostic by electrochemical noise Measurement

Thesis supervised by Serguei MARTEMIANOV Supervisor
Ludovic MADIER Co-Supervisor
Anthony THOMAS Co-Monitor

Committee members

<i>Referees</i>	Yann BULTEL	Professor, Institut National Polytechnique de Grenoble	
	Belkacem OULD BOUAMAMA	Professor, École polytechnique universitaire de Lille	
<i>Examiners</i>	Mathieu BERVAS	Doctor, DGA	
	Aymeric BONNAUD	Doctor, DCNS	
	Pierre MILLET	Professor, Université Paris-Sud 11	Committee President
<i>Supervisors</i>	Serguei MARTEMIANOV	Professor, Université de Poitiers	
	Ludovic MADIER	Doctor, DCNS	
	Anthony THOMAS	Associate Professor, Université de Poitiers	

L'Université de Poitiers et l'Institut Pprime n'entendent donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans cette thèse : ces opinions devront être considérées comme propres à leur auteur.

Institut Pprime

SP2MI - Téléport 2

11 boulevard Marie et Pierre Curie

BP 30179 F86962 Futuroscope Chasseneuil

☎ (33)(0)5 49 49 74 16

📠 (33)(0)5 49 49 74 18

✉ secretariat.direction@cnrs.pprime.fr

Site <http://www.pprime.fr/>



Je dédie ma thèse à mes parents sans lesquels je n'existerais pas et sans lesquels rien n'aurait pu être possible.

À l'issue de la rédaction de ce mémoire de recherche, je sais que la thèse n'est pas un projet solitaire. Ce travail doctoral n'aurait pas pu exister sans l'aide de toute la communauté scientifique pour créer des idées, des concepts, des approches, des outils, de la matière et des objets ; et merci pour le partage des connaissances grâce au plus merveilleux des outils qu'est Internet. Plus précisément je sors du lot la communauté des contributeurs de \LaTeX , Python, Numpy et Matplotlib.

Avant de remercier tous les acteurs, qui de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce projet doctoral, je tiens à souligner que ce travail n'aurait pas pu progresser sans l'aide apportée par un très grand nombre de personnes. J'espère exprimer toute ma gratitude envers tous ces acteurs, même si les mots n'ont pas toute la portée que je souhaiterais leur insuffler.

D'abord, je tiens à remercier tous les membres de mon jury, qui ont bien voulu consacrer de leur temps pour mon travail ; merci notamment au Professeur Yann BULTEL et au Professeur Belkacem OULD BOUAMAMA d'avoir rapporté ce manuscrit.

Ensuite, je veux remercier mes encadrants. Merci à Sergueï pour sa patience, sa compréhension et sa persévérance notamment dans les moments les plus difficiles ; merci à Ludovic pour sa confiance sur trois ans de collaboration et pour m'avoir suggéré des pistes de réflexions et de mise en œuvres insoupçonnées ; merci à Anthony pour m'avoir donné le goût de l'expérimental et pour m'avoir fait lever le nez de la programmation.

Merci aussi à mes collaborateurs techniques, Hélène, Philippe, Pascal, Jean-Christophe, Jean-Marc pour m'avoir fourni de l'aide, des conseils, du matériel et du soutien et pour m'avoir sorti maintes fois de « catastrophes ».

Merci aussi à D. BITOUZÉ pour avoir créé la classe \LaTeX `yathesis`, utilisée pour écrire cette thèse, et pour avoir répondu à mes questions lorsque j'avais besoin d'aide.

Merci à mes collègues chercheurs et doctorants j'ai nommé Abdelhafid, Daniil, Nikolai, Wejdene, Farah, Amal, Hugo et Armande.

Merci à ma famille qui m'a toujours supporté.

Le fanatisme est à la superstition ce que le transport est à la fièvre, ce que la rage est à la colère.

Dictionnaire philosophique, VOLTAIRE

L'art de la guerre, c'est de soumettre l'ennemi sans combat.

L'art de la guerre, SUN TZU

et leur dit : « Il est écrit : Ma maison sera appelée une maison de prière, et vous en faites une caverne de voleurs. »

Nouveau Testament Bible Catholique Crampon 1923 Matthieu
21:13

MÉTHODOLOGIE DE DIAGNOSTIC DES BATTERIES LI-ION PAR LA MESURE DES BRUITS ÉLECTROCHIMIQUES**Résumé**

Ce travail concerne les fluctuations de tension des batteries Li-ion, communément appelées bruit électrochimique. L'idée est d'utiliser la mesure du bruit électrochimique d'une batterie en fonctionnement pour générer, via traitement de signal, des descripteurs statistiques permettant de caractériser le SOH (état de santé du système). L'objectif consiste à développer une méthode innovante de diagnostic non perturbant permettant de compléter les méthodes traditionnelles (impédancemétrie, courbe de décharge, ...). DCNS St-Tropez a participé et compte utiliser cette approche dans le cadre d'une application d'alimentation d'armes sous-marines, qui nécessite un très haut niveau de sécurité et de fiabilité. La mesure de bruit des batteries Li-ion est difficile à cause des très bas niveaux du signal et nécessite des appareils performants. Nous avons développé une chaîne de mesure permettant d'acquérir les fluctuations de tension des batteries en fonctionnement sans filtrage. Nous extrayions le bruit à l'aide d'une méthode numérique robuste. De plus, la tension de décharge étant non-stationnaire, elle nécessite un traitement spécifique. L'analyse à court-terme par les moments d'ordre 2, 3 et 4 montre qu'il y a trois zones dans lesquelles les bruits sont complètement différents. Le milieu de la décharge présente une répartition uniforme de bruit caractérisé par une forme en V tandis que des structures cohérentes tempo-fréquentielles sur les bords sont révélées par l'analyse en ondelettes. Notre modèle permet de trouver les sources de bruit prépondérantes et d'identifier les paramètres responsables du bruit électrochimique. Les applications futures concernent la caractérisation du vieillissement et la qualité de fabrication des batteries.

Mots clés : lithium-ion, batterie, état de charge, état de santé, bruit électrochimique, traitement de signal

METHODOLOGY OF LI-ION BATTERIES DIAGNOSTIC BY ELECTROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT**Abstract**

This work relates to voltage fluctuations of Li-ion batteries, commonly known as electrochemical noise. The idea is to use the electrochemical noise in operation conditions batteries to generate, via signal processing, statistical descriptors to characterize the SOH (State of health). The objective is to develop a new non-perturbative instrumentation diagnostic to complement traditional methods (impedance, discharge curve, ...). DCNS St-Tropez has participated and intends to use this approach in the context of weapons application, which requires a very high level of security and reliability. The measurement of Li-ion batteries is difficult because of very low signal level and requires efficient instrumentation. We installed a measurement system for acquiring voltage fluctuations. Then we extracted noise due to robust numerical method. The discharge voltage is non-stationary, thus requires a specific treatment without filtering. The short-term analysis by moments of order 2, 3 and 4 shows that there are three areas in which the noises are completely different. The middle of the discharge has a uniform distribution characterized by a V-shape while tempo-frequency coherent structures on the edges have been revealed by wavelet analysis. Our model allows to find the predominant noise sources and identify the parameters responsible for the electrochemical noise. Future applications concern the characterization of aging and quality of manufacturing of batteries.

Keywords: lithium-ion, battery, state of charge, state of health, electrochemical noise, signal processing

Remerciements	xiii
Résumé	xvii
Table des matières	xix
Liste des tableaux	xxiii
Table des figures	xxv
Symboles	xxix
Acronymes	xxxii
Introduction	1
1 État de l'art	3
1.1 Systèmes énergétiques	4
1.1.1 Stockage d'énergie	4
1.1.2 Sécurité des systèmes énergétiques	6
1.1.3 Systèmes embarqués	6
1.1.4 Bilan	9
1.2 Batterie au lithium	10
1.2.1 Batterie lithium métal	10
1.2.2 Batterie lithium-ion	11
1.2.3 Définitions et notions fondamentales	15
1.2.4 Sécurité des batteries lithium-ion	16
1.3 Vieillessement des batteries lithium-ion	19
1.3.1 Vieillessement de l'électrolyte	20
1.3.2 Vieillessement des collecteurs de courant	20
1.3.3 Vieillessement de l'électrode négative	21
1.3.4 Vieillessement de l'électrode positive	22
1.3.5 Bilan des phénomènes de vieillessement	22
1.4 Conclusion	24
2 Mesure de bruits électrochimique des batteries Li-ion	25
2.1 État de l'art des mesures de bruit	26
2.1.1 Bruit thermique – <i>Johnson-Nyquist noise</i>	26
2.1.2 Bruit de grenaille – <i>Shot Noise</i>	27
2.1.3 Bruit de scintillation – <i>Flicker Noise</i>	29
2.1.4 Bruit électrochimique	31
2.2 Mise en place de la chaîne de mesure	31

2.2.1	National Instrument DAQ 9234	38
2.2.2	National Instrument PXI 5922	38
2.2.3	Nanovoltmètre Keithley 2182	41
2.3	Développement de la chaîne d'acquisition	43
2.3.1	Performances de la chaîne d'acquisition	43
2.3.2	Procédure d'extraction des bruits – décharges réalisées avec des résistances de 3 Ω et 5 Ω , 10 signaux pour 3 batteries	45
2.3.3	Robustesse numérique	46
2.3.4	Reproductibilité expérimentale	49
2.3.5	Effet des défaillances	51
2.4	Conclusion	52
3	Traitement de signal spécifique des bruits électrochimiques de batteries lithium-ion	53
3.1	Analyse temporelle	54
3.1.1	Définitions	54
3.1.2	Interprétation du skewness	56
3.1.3	Interprétation du kurtosis	56
3.1.4	Résultats	60
3.2	Analyse fréquentielle	68
3.2.1	Méthode de Fourier	68
3.2.2	Analyse paramétrique	69
3.2.3	Applications	73
3.2.4	Comparaison de l'analyse temporelle et de l'analyse fréquentielle	74
3.3	Analyse temps-fréquence	74
3.3.1	Limites de l'analyse de Fourier – Principe d'incertitude	74
3.3.2	Première approche du temps-fréquence	75
3.3.3	Fourier à court-terme	76
3.3.4	Ondelettes	84
3.3.5	Estimation paramétrique à court terme	98
3.4	Fonctions de structure	101
3.5	Conclusion	118
4	Modélisation des batteries lithium-ion	121
4.1	Modèle de décharge de batterie lithium-ion	122
4.1.1	Démarche	122
4.1.2	Initialisation du calcul	123
4.1.3	Confrontation du modèle face à l'expérience	125
4.1.4	Estimation du coefficient A optimal	130
4.1.5	Prédiction des profils	130
4.1.6	Conclusion	131
4.2	Modèle des bruits de batteries lithium-ion	133
4.2.1	Démarche	133
4.2.2	Résultats	134
4.3	Conclusion	136
	Conclusion Générale	147
A	Compléments – Principes et types d'accumulateurs électrochimiques	151
A.1	Pile électrique – Accumulateur non rechargeable	152
A.1.1	Pile de Bagdad	152
A.1.2	Pile voltaïque	152
A.1.3	Pile de Daniell	153
A.1.4	Pile Leclanché	154

A.2	Batterie – Accumulateur rechargeable	155
A.2.1	Batterie acide-plomb	155
A.2.2	Batterie nickel-cadmium	156
A.2.3	Batterie nickel-zinc	157
B	Compléments mathématiques	159
C	Communications Personnelles	165
C.1	Articles	165
C.2	Conférences	165
	Bibliographie	175
	Index	193

1.1	Propriétés des matériaux d'électrode positive	11
1.2	Caractéristiques de accumulateurs lithium-ion	13
1.3	Fabriquants et consommateurs principaux	14
1.4	Avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrode positive	15
1.5	Accidents relevés dus aux batteries lithium-ion	19
2.1	Spécifications en tension du nanovoltmètre Keithley 2182	41
3.1	Caractéristiques de différentes lois de probabilités	58
3.2	Résumé des méthodes de traitement du signal	119
4.1	Récapitulatif des données de décharges relatif à la figure 4.12	129
4.2	Comparaison des dates de fabrication constructeur/estimées	129
4.3	Tableau récapitulatif des influences des fluctuations de paramètre	136

1.1	Consommation mondiale par zone géographique en millions de tonnes équivalents pétrole de 1971 à 2012	5
1.2	Diagramme de Ragone de différentes sources d'énergies	5
1.3	Vue intérieure d'une torpille	7
1.4	Torpille MU90 lancée à partir d'un Breguet Br 1150 Atlantic	8
1.5	Torpille F21 dans les locaux de DCNS St-Tropez	9
1.6	Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs	10
1.7	Structure du graphène	12
1.8	Principe d'échange du cation Li^+	13
1.9	Différentes topologies de structures hôtes	14
1.10	Emballement thermique – réactions en chaîne	18
1.11	Emballement thermique – Évolution de la température	18
1.12	Différentes dynamiques d'une batterie lithium-ion	20
1.13	Formation de la couche de passivation	21
1.14	Bilan des phénomènes de vieillissement	23
2.1	Distribution de probabilité du bruit thermique	27
2.2	Densités de probabilité de quelques lois de Poisson	28
2.3	Différents types de bruits : représentation temporelle à gauche et leur spectre de puissance à droite	31
2.4	Bruits de tension d'une pile à combustible	32
2.5	Bruit de tension d'une batterie lithium-ion	33
2.6	Photographies des batteries expérimentées	34
2.7	Bruit de tension d'une batterie au plomb	34
2.8	Tension de décharge de batterie BL-5B avec le bruit de contact	35
2.9	Dispositif de connexion des batteries BL-5B : 1. Emplacement des contacts ; 2. Emplacement de la résistance de décharge ; 3. Interrupteurs : le haut contrôle bi/simple voie et le bas contrôle la décharge	35
2.10	Dispositifs de filtrage analogique utilisées	36
2.11	Spectres des mesures avec le PAFB-1311	37
2.12	Spectres des mesures avec le X312-27	37
2.13	Photographie & bruit interne en tension du National Instrument DAQ 9234	39
2.14	Photographie & bruit interne en tension du PXI-5922	40
2.15	Photographie & bruit interne en tension du nanovoltmètre Keithley 2182	42
2.16	Schéma & photographie de notre appareillage de mesure	44
2.17	Tension de bruit interne en court-circuit (SC), avec une résistance de $3\ \Omega$ et une résistance de $5\ \Omega$	45
2.18	Tension brute $U(\text{SOC}(t))$ de la batterie lithium-ion	46
2.19	Bruit $u'(\text{SOC}(t))$ extrait avec $n = 7$, $P = 20$, et $K = 75$	47
2.20	Approximation quasi-stationnaire (a) et linéaire (b)	48
2.21	Robustesse de la méthode numérique : extractions du bruit en utilisant des polynômes ($n = 5; 7; 9$ et $K = 50; 75; 150$)	48
2.22	Reproductibilités des Mct et des STDct pour les deux types de décharge	50
2.23	Comparaison des deux écart-types à court-terme moyens des deux types de décharges	50

2.24	Effet des défaillances sur la tension et les bruits. 1) Neuve ; 2) 1 court-circuit ; 3) 10 courts-circuits.	51
3.1	Différence de signe du skewness — Lois de probabilités & Bruits artificiels	57
3.2	Différents type de bruit	59
3.3	Densités de probabilité théoriques & numériques des différents bruits	60
3.4	Illustration de la notion de zoom	61
3.5	Écart-type à court-terme du début de décharge	63
3.6	Écart-type à court-terme du milieu de décharge	63
3.7	Écart-type à court-terme de la fin de décharge	63
3.8	Skewness à court terme du début de décharge	65
3.9	Skewness à court terme du milieu de décharge	65
3.10	Skewness à court terme de la fin de décharge	65
3.11	Kurtosis normalisé à court-terme du début de décharge	67
3.12	Kurtosis normalisé à court-terme du milieu de décharge	67
3.13	Kurtosis normalisé à court-terme de la fin de décharge	67
3.14	Densités spectrales de puissance de chaque décharges (en dB) calculées avec la méthode classique	69
3.15	Densités spectrales de puissance de chaque décharges (en dB) calculées par la méthode de Burg .	73
3.16	Vues spatiale (position x) et fréquentielle (impulsion k) de (a) une onde, (b) un paquet d'ondes et (c) un corpuscule.	75
3.17	Fenêtre rectangulaire Π	78
3.18	Fenêtre de Hann H_n	78
3.19	Fenêtre de Hamming H_m	79
3.20	Fenêtre de Blackman B	79
3.21	Fenêtre de Nuttall N	80
3.22	Fenêtre Gaussienne G	80
3.23	TFCT des décharges 70 et 71	82
3.24	TFCT des décharges 72 et 73	82
3.25	TFCT des décharges 74 et 75	82
3.26	TFCT des décharges 76 et 77	83
3.27	TFCT des décharges 78 et 79	83
3.28	Ondelette chapeau mexicain avec $\sigma = 1$	86
3.29	Ondelette de Morlet (partie Imaginaire et Réelle) avec $\sigma = 1$ et $f_0 = 0.7$	87
3.30	Scalogrammes de la décharge 70	88
3.31	Scalogrammes de la décharge 71	89
3.32	Scalogrammes de la décharge 72	90
3.33	Scalogrammes de la décharge 73	91
3.34	Scalogrammes de la décharge 74	92
3.35	Scalogrammes de la décharge 75	93
3.36	Scalogrammes de la décharge 76	94
3.37	Scalogrammes de la décharge 77	95
3.38	Scalogrammes de la décharge 78	96
3.39	Scalogrammes de la décharge 79	97
3.40	TFAR des décharges 70 et 71	99
3.41	TFAR des décharges 72 et 73	99
3.42	TFAR des décharges 74 et 75	99
3.43	TFAR des décharges 76 et 77	100
3.44	TFAR des décharges 78 et 79	100
3.45	Fonctions de structure du signal 70 pour $p \in [1, 10]$	102
3.46	Fonctions de structure du signal 71 pour $p \in [1, 10]$	103
3.47	Fonctions de structure du signal 72 pour $p \in [1, 10]$	104
3.48	Fonctions de structure du signal 73 pour $p \in [1, 10]$	105
3.49	Fonctions de structure du signal 74 pour $p \in [1, 10]$	106
3.50	Fonctions de structure du signal 75 pour $p \in [1, 10]$	107

3.51	Fonctions de structure du signal 76 pour $p \in [1, 10]$	108
3.52	Fonctions de structure du signal 77 pour $p \in [1, 10]$	109
3.53	Fonctions de structure du signal 78 pour $p \in [1, 10]$	110
3.54	Fonctions de structure du signal 79 pour $p \in [1, 10]$	111
3.55	Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71	112
3.56	Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73	112
3.57	Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75	113
3.58	Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77	113
3.59	Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79	113
3.60	Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71	114
3.61	Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73	114
3.62	Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75	115
3.63	Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77	115
3.64	Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79	115
3.65	Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71	116
3.66	Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73	116
3.67	Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75	117
3.68	Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77	117
3.69	Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79	117
4.1	Modèle électrique équivalent de la batterie	122
4.2	Organigramme du calcul itératif de la tension	123
4.3	$E = f(\text{SOC})$ pour la technologie NCA	124
4.4	Résistances expérimentales en décharge forte puissance avec la régression de l'équation (4.12)	125
4.5	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_1	126
4.6	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_2	126
4.7	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_3	127
4.8	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_4	127
4.9	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_5	128
4.10	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_6	128
4.11	Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_7	129
4.12	Capacité au fil du vieillissement	130
4.13	Évolution en décharge du profil mixte	132
4.14	Évolution en décharge du profil puissance	132
4.15	Évolution en décharge du profil énergie	132
4.16	Courbe de décharge optimisée	133
4.17	Bruit numérique simulé pour $\sigma_K = 10^{-8}$ et $\sigma_{A_0} = 10^{-9}$	135
4.18	Composante $\frac{\partial E}{\partial K}$	137
4.19	Composante $\frac{\partial E}{\partial A_0}$	137
4.20	Composante $\frac{\partial E}{\partial B_0}$	138
4.21	Composante $\frac{\partial E}{\partial A_1}$	138
4.22	Zoom (SOC = 100%) de la composante $\frac{\partial E}{\partial A_1}$	139
4.23	Composante $\frac{\partial E}{\partial B_1}$	139
4.24	Zoom (SOC = 100%) de la composante $\frac{\partial E}{\partial B_1}$	140
4.25	$\frac{\partial E}{\partial A_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$	141

4.26	$\frac{\partial E}{\partial A_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$	141
4.27	$\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$	142
4.28	$\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$	142
4.29	$\frac{\partial E}{\partial A_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$	143
4.30	$\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$	143
4.31	$\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$	144
4.32	$\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_1}$	144
4.33	$\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_1}$	145
4.34	$\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial B_0}$	145
A.1	Estampe détaillée de la pile de Bagdad	152
A.2	Vue détaillée de la pile de Volta	153
A.3	Estampe détaillée d'une pile Daniell	154
A.4	Estampe détaillée d'une pile Leclanché	155
A.5	Schéma d'une batterie acide-plomb de voiture	156

\mathcal{N}_A constante d'Avogadro ($\mathcal{N}_A \approx 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	26
e charge élémentaire ($e \approx 1,602\,176\,565 \times 10^{-19} \text{ C}$)	29
k_B constante de Boltzmann ($k_B = \mathcal{R}/\mathcal{N}_A \approx 1,380\,648\,813 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)	26
h constante de Planck ($h \approx 6,626\,069\,57 \times 10^{-34} \text{ J s}$)	26, 74
f fréquence (en Hz)	26
\mathcal{R} constante des gaz parfaits ($\mathcal{R} \approx 8,314\,462\,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	26
R résistance (en Ω)	36
x signal à analyser (généralement une tension en volt)	55
T température (en K)	26
$\mathcal{F}\{\}$ transformée de Fourier	161
t temps (en s)	45

A | B | D | E | F | I | L | M | N | O | P | R | S | T | U | X

A

AFM *Atomic Force Microscop.* 16

AR *Auto Regressive.* 70

ARC *Accelerating Rate Calorimetry.* 17

ARMA *Auto Regressive Moving Average.* 69, 70, 73

B

BMS *Battery Management System.* 15, 16, 24

D

DCNS *Direction des Constructions Navales Services.* i, iii, v, 2, 6–8, 24, 118, 121, 122, 124, 131, 147, 148

E

EDX *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.* 16

EOL *End Of Life.* 118

F

fem *force électro-motrice.* 152, 154

FTIR *Fourier Transform InfraRed.* 16

I

INP de Grenoble *Institut National Polytechnique de Grenoble.* i, iii, v

L

LCO *Lithium Cobalt Oxide.* 13, 15, 16, 24

LFP *Lithium Iron Phosphate Oxide.* 13–15, 24

LMO *Lithium Manganese Oxide.* 13, 15, 24

LTO *Lithium Titanate Oxide.* 11, 13, 24

M

MA *Moving Average.* 70

Mct *moyenne à court-terme.* 49

N

NCA *Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide.* xxvii, 13, 15, 22, 24, 124

NMC *Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide.* 13, 15, 24

O

OCV *Open Circuit Voltage*. 122

P

Polytech Lille École polytechnique universitaire de Lille. i, iii, v

PSD *Power Spectral Density*. 68, 73, 162

R

RUL *Residual Life Time*. 118

S

SAFT Société des Accumulateurs Fixes & Tractions. 11

SEI *Solid Electrolyte Interphase*. 16, 17, 21, 22, 24, 147

SEM *Scanning Electron Microscopy*. 16

SI-MMEA Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique et Aéronautique. i, iii, v

SOC *State of Charge*. 15, 16, 24, 45, 52, 64, 66, 114, 122, 123, 156

SOF *State of Function*. 15

SOH *State of Health*. 15, 16, 20, 24

STD *Standard Deviation*. 26

STDct *Standard Deviation à court-terme*. 46, 49, 54, 61

STFT *Short Time Fourier Transform*. 81

T

TFAR *Time Frequency Auto Regressive*. 2, 54, 98, 118, 148

TFCT *Transformée de Fourier à Court Terme*. 81

U

UP Université de Poitiers. i, iii, v

X

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 16

XRD *X-Ray Diffraction*. 16

Comprendre c'est avant tout unifier.

Albert CAMUS

Les fluctuations intriguent les chercheurs depuis des années. Elles sont présentes dans beaucoup de domaines de recherche : en physique, en hydrodynamique, en géologie, en chimie, en biologie, en paléontologie et en mathématiques. L'analyse des fluctuations est un outil mathématique qui permet de prévoir l'évolution d'une grandeur mesurable représentative d'un processus, qu'il soit électrique, sismique, chimique, biologique ou historique. Par exemple, la tension électrique des systèmes électrochimiques sont sujettes à ces fluctuations. Aujourd'hui, les systèmes de conversion et de stockage d'énergie par la voie électrochimique sont d'un intérêt toujours croissant du fait des contraintes et des besoins énergétiques contemporains. Plus précisément, les systèmes de stockage d'énergie électrochimique comme par exemple les piles à combustibles, les condensateurs et les batteries électriques fonctionnent sur des principes de conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Concernant les batteries, il existe un large panel de technologies : par exemple des batteries au plomb, des batteries Ni – MH, des batteries sodium-ion, des batteries lithium-ion. Dans notre travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux fluctuations électrochimiques de tension des batteries lithium-ion. Ces fluctuations de tension sont appelées bruit électrochimique, à cause des très bas niveaux de ces fluctuations.

Une difficulté expérimentale de la mesure de bruit des batteries lithium-ion est le très bas niveau et des basses fréquences des signaux de bruits électrochimiques. Une telle mesure nécessite des appareils performants. Sur ce sujet, peu de recherches ont été réalisées. Selon Roberge et *al.* [1] les bruits de batteries plomb sont de l'ordre du centième de millivolt ; le bruit mesuré augmente en fin de charge au-delà de 0.1 millivolt. Selon Baërt [2] les bruits de batteries lithium-ion sont de l'ordre de la dizaine de nanovolts situés dans l'intervalle de fréquence [3 Hz, 30 Hz]. Martinet et *al.* [3] réussirent à détecter les fins de charge et les surcharges des batteries lithium-ion grâce à l'augmentation du bruit des batteries lithium-ion de quelques micro-volts. Une difficulté est ajoutée lorsque la batterie se décharge, parce que la tension de décharge est un signal non stationnaire. Il faut utiliser des outils de traitement de signal spécifiques tels que l'analyse à court-terme, l'analyse en ondelettes, voire l'analyse par les fonctions de structure.

L'intérêt de ce travail consiste à montrer comment mesurer le bruit électrochimique et comment l'analyser. L'objectif est d'élaborer une nouvelle méthode de diagnostic des systèmes électrochimiques basée sur la mesure du bruit électrochimique. Il s'agit d'une méthode complémentaire au diagnostic par impédance. En effet le diagnostic par impédance est difficilement utilisable dans les conditions industrielles, en particulier à cause des perturbations des systèmes en fonctionnement. Notre nouvelle méthode permet un diagnostic non perturbant par rapport aux méthodes traditionnelles (interruption de courant et impédance) et permet de générer des descripteurs statistiques. L'évolution temporelle de ces descripteurs peut être utilisée pour la caractérisation du vieillissement des batteries et pour l'estimation de leur état de santé. Cette démarche permet donc d'obtenir des informations importantes (et

complémentaires par rapport aux autres méthodes) pour le diagnostic des batteries. L'application pratique de cette recherche pour DCNS est le contrôle de l'état de santé des batteries lithium-ion utilisées pour la propulsion d'armes sous-marines. Le besoin de fiabilité et de sécurité est primordial pour cette application défense.

Cette thèse s'articule autour du plan suivant : en premier lieu, les enjeux énergétiques de notre ère sont présentés avec une introduction en mettant l'accent sur la problématique du stockage d'énergie en particulier par les batteries lithium-ion – un éclairage particulier est orienté sur les problèmes de sécurité et le vieillissement ; ensuite un état de l'art général succinct du bruit électrique est présenté suivi d'une explication de la mise en œuvre de la chaîne expérimentale de la mesure de bruit de tension des batteries lithium-ion (après moult expériences infructueuses) ; puis les bruits extraits des tensions mesurées grâce à une procédure spécifique sont traités par l'analyse à court-terme, le TFAR, les ondelettes et les fonctions de structure ; et enfin le comportement et les bruits des batteries lithium-ion sont simulés pour extraire les sources de bruits prépondérantes.

L'identification des sources de bruit permettra un futur travail de diagnostic et de prévention de défaillances des batteries lithium-ion de manière non-intrusive par l'établissement d'une base de données expérimentales plus conséquente.

L'imprimerie a permis au peuple de lire, Internet va lui permettre d'écrire.

Benjamin BAYART

Sommaire

1.1	Systèmes énergétiques	4
1.1.1	Stockage d'énergie	4
1.1.2	Sécurité des systèmes énergétiques	6
1.1.3	Systèmes embarqués	6
1.1.4	Bilan	9
1.2	Batterie au lithium	10
1.2.1	Batterie lithium métal	10
1.2.2	Batterie lithium-ion	11
1.2.3	Définitions et notions fondamentales	15
1.2.4	Sécurité des batteries lithium-ion	16
1.3	Vieillessement des batteries lithium-ion	19
1.3.1	Vieillessement de l'électrolyte	20
1.3.2	Vieillessement des collecteurs de courant	20
1.3.3	Vieillessement de l'électrode négative	21
1.3.4	Vieillessement de l'électrode positive	22
1.3.5	Bilan des phénomènes de vieillissement	22
1.4	Conclusion	24

L'énergie est vitale, notamment pour les humains. On utilise l'énergie et on la transforme pour nos besoins les plus primaires. Mais les problèmes énergétiques de notre ère, tels que le réchauffement climatique entre autres, ne sont pas concentrés que sur les problèmes d'approvisionnement. En effet, le stockage d'énergie est crucial, notamment lorsqu'on utilise des systèmes embarqués. La voie électrochimique est une des manières de stocker l'énergie, notamment grâce à l'utilisation de batteries lithium-ion. La section suivante traite de l'importance du stockage d'énergie et de son aspect environnemental ; ensuite une deuxième section présente les batteries lithium-ion ; puis une troisième développe le problème de vieillissement de ces batteries.

1.1 Systèmes énergétiques

L'énergie est indispensable à la vie. La vie l'exploite et la transforme de différentes manières : sous forme de chaleur pour réguler la température des organismes, sous forme chimique pour assurer les fonctions biologiques des espèces et aussi sous forme mécanique pour permettre aux animaux de se mouvoir. L'énergie est un besoin fondamental tel que boire ou manger. L'Homme n'a cessé durant toute son évolution de chercher de nouvelles sources et de nouvelles manières de produire, de transporter et d'utiliser l'énergie. Il utilise aujourd'hui cette énergie sous différentes formes : la chaleur, l'énergie mécanique et l'énergie électrique (entre autres) pour de multiples applications (chauffage, électroménager, transport principalement). Toutefois, il convient de faire un distinguo entre les sources d'énergie primaire (disponibles dans la nature avant toute transformation) et les énergies transformées (grâce au savoir de l'Homme).

Il existe plusieurs sources d'énergie primaire, telles que le charbon et les hydrocarbures principalement. Chaque source présente des caractéristiques qui la rend plus ou moins attractive. À l'heure actuelle l'Homme erre encore dans la période de l'énergie fossile dans laquelle il doit faire face aux problèmes connus (émission trop importante de gaz à effet de serre et ses conséquences sur le climat principalement). Du point de vue pratique, le pétrole est ce qu'il y a de mieux comme énergie fossile, puisque sa densité énergétique est importante (pouvoir calorifique de l'essence $47,3 \text{ MJ kg}^{-1}$) et sa densité est faible (0.73 pour l'essence), ce qui le rend facile à transporter. Depuis les années 1860, le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation intensive. C'est la matière première stratégique tant au niveau économique qu'au niveau géopolitique. Dans les années 1970, les crises pétrolières ont révélé la faiblesse des pays industrialisés dont le développement est basé sur les énergies fossiles, notamment le pétrole. Le monde est entré dans une ère d'insécurité énergétique. Cependant plus le temps passe et plus l'écart se creuse, en effet la demande en énergie augmente parallèlement à une diminution des ressources fossiles.

Comment subvenir aux besoins de la population planétaire toujours croissants (voir figure 1.1 [4]) alors que les découvertes de ressources fossiles stagnent¹ ?

L'alternative envisageable, développée depuis quelques années, est l'utilisation des énergies renouvelables, dites énergies « vertes ». Le terme renouvelable signifie qu'à échelle humaine, le stock ne diminue pas. C'est-à-dire que l'extraction de l'énergie (par l'Homme) n'affecte pas le potentiel de génération de la source, comme le dit J.-M. JANCOVINI, « le flux de renouvellement est extrêmement significatif par rapport au flux du prélèvement humain ». Quelques exemples d'énergies renouvelables : l'énergie solaire ; l'énergie éolienne ; la biomasse ; la géothermie. Ces sources énergétiques peuvent compléter les énergies fossiles traditionnelles et nouvelles : le nucléaire, fission et fusion (recherche) ; les gaz de schiste ; le pétrole ; le charbon.

1.1.1 Stockage d'énergie

Cependant, le problème d'approvisionnement en énergie n'est pas uniquement concentré que sur les sources primaires d'énergie. Le stockage, le transport et l'utilisation délocalisée (applications spécifiques) posent d'autres problèmes. Une chaîne énergétique se compose des éléments suivants : une source d'énergie (renouvelable ou non) ; un réseau de transport (électrique, chimique ou thermique) ; un ou plusieurs convertisseurs (alternateur ou échangeur) ; un consommateur (chauffage, moteur, pompe) et éventuellement un système de stockage (barrage, volant d'inertie, gaz, sels fondus ou batteries). Les systèmes de stockage sont d'une importance capitale, puisqu'ils permettent une utilisation délocalisée de l'énergie, c'est-à-dire déconnectée du réseau. Le téléphone portable est un exemple pertinent de l'utilisation nomade d'énergie électrique (grâce aux batteries). Une centrale solaire nocturne est aussi un exemple d'utilisation de la chaleur sans source primaire (à l'aide de sels fondus).

1. Conférence de Jean-Marc JANCOVINI du 9 février 2012 : Gérer la contrainte carbone, un jeu d'enfant? <http://savoisenmultimedia.ens.fr/expose.php?id=572>

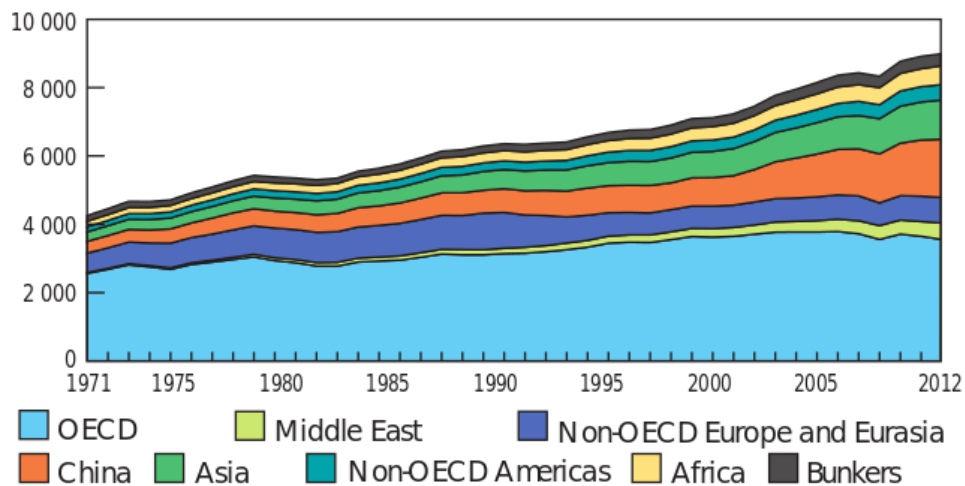


FIGURE 1.1 – Consommation mondiale par zone géographique en millions de tonnes équivalents pétrole de 1971 à 2012

Il est parfois commode de pouvoir comparer différentes sources de stockage d'énergie basées sur des technologies très variées. Le diagramme inventé par David V. RAGONE est un graphique utilisé pour la comparaison des performances des différents dispositifs de stockage d'énergie. Sur ce diagramme, les valeurs de densité d'énergie (en Wh kg^{-1}) sont tracées en fonction de la densité de puissance (en W kg^{-1}). Les deux axes sont logarithmiques, ce qui permet de comparer des dispositifs de performances très différentes. Le diagramme de Ragone a d'abord été utilisé pour comparer les performances des batteries entre elles. Cependant, il peut convenir pour comparer tous les dispositifs de stockage d'énergie, par exemple des piles à combustible et des super-capacités, comme cela est exposé par la figure 1.2².

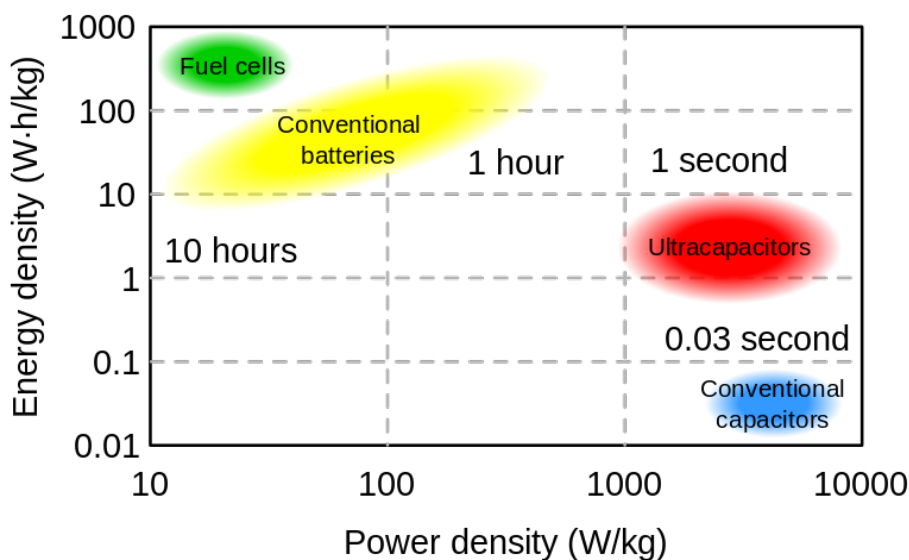


FIGURE 1.2 – Diagramme de Ragone de différentes sources d'énergies

Un point dans un diagramme Ragone représente le temps pendant lequel l'énergie massique (axe des abscisses) peut être livrée à la puissance massique désirée (axe des ordonnées). Par conséquent, les iso-courbes dans un diagramme Ragone sont des droites parallèles à la première bissectrice. Ces iso-courbes correspondent à une durée

2. Source https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/6b/Supercapacitors_chart.svg/800px-Supercapacitors_chart.svg.png

spécifique. Par exemple, alimenter une ampoule exige une faible quantité de puissance, mais l'énergie délivrée doit être assez importante pour faire fonctionner une lampe de poche pour quelques minutes ou quelques heures d'utilisation. Inversement, un commutateur électronique à haute fréquence dans un ordinateur exige très peu d'énergie pour fonctionner ; mais cette énergie doit être livrée très rapidement, c'est-à-dire que la puissance est importante. Ces deux types de charges seraient représentées dans les coins opposés du diagramme Ragone. Cet outil est donc extrêmement utile aux ingénieurs et aux chercheurs qui comparent des systèmes énergétiques. Il permet de comparer et de trancher sur des compatibilités éventuelles entre entités d'une chaîne énergétique. Parmi les systèmes énergétiques étudiés, les batteries, notamment celles basées sur l'élément lithium, sont d'une importance capitale ; puisqu'elles permettent de stocker et de transporter l'énergie électrique ; et pour DCNS par exemple d'utiliser ces batteries dans une application de sécurité défense que sont les armes sous-marines. À cet aspect stockage on peut ajouter l'aspect fiabilité et sécurité de ces batteries.

1.1.2 Sécurité des systèmes énergétiques

Les systèmes énergétiques sont très divers. L'ordre de grandeur des rapports d'énergie et de puissance des systèmes utilisés peuvent varier dans des proportions gigantesques, on peut par exemple prendre la différence entre une simple lampe de poche à LED et une centrale à fission nucléaire.

Ces systèmes, aussi divers et différents qu'ils soient, ont besoin d'être utilisés et exploités en toute sécurité. Parfois, lors de leur utilisation, des défaillances peuvent arriver ; par exemple la lampe de poche ne fonctionne plus (peut-être à cause d'un mauvais contact de batterie) ou bien une centrale nucléaire peut devenir instable (par exemple à Fukushima).

Voilà pourquoi il est nécessaire d'établir un diagnostic de ces systèmes afin de prévoir, voire même, dans le meilleur des cas, d'éviter ce genre de défaillances.

Comme l'a précisé l'introduction générale, l'objectif de cette thèse est de fournir une méthode de diagnostic des batteries lithium-ion (alimentant les torpilles commercialisées par DCNS Saint-Tropez) qui permettra d'assurer la fiabilité et la sécurité des systèmes. Cependant, la méthode de diagnostic par la mesure des bruits peut avoir un champ d'application beaucoup plus large.

1.1.3 Systèmes embarqués

Un système embarqué est généralement un système déconnecté du réseau mais qui a besoin d'énergie pour fonctionner, comme par exemple les automobiles (électriques ou non). Une voie de stockage efficace de l'énergie des systèmes embarqués est la voie électrochimique. Parmi les systèmes électrochimiques, on peut citer les batteries rechargeables. Et parmi les systèmes embarqués, on peut citer les sous-marins, les navires, voire même tous moyens de transport (exceptés trains et tramways) et tout appareil portable consommant de l'énergie (informatique et électronique principalement).

Armes sous-marines Ce travail est lié à l'application militaire qui concerne le stockage d'énergie par voie électrochimique, notamment l'utilisation d'énergie dans le cadre des armes sous-marines (torpilles). Les batteries lithium-ion sont utilisées dans des torpilles d'exercices commercialisées par DCNS. Ces torpilles sont utilisées dans le cadre d'une application défense qui nécessite un très haut niveau de sécurité. Voilà pourquoi le développement d'une méthode de diagnostic des batteries lithium-ion est important pour DCNS. Au niveau mondial, les principaux producteurs de torpilles sont :

- la société DCNS, industrie multinationale ayant pour actionnaire principal l'État français ;
- la société britannique *BAE systems* s'occupant elle aussi de la fabrication de torpille pour l'armée britannique ;

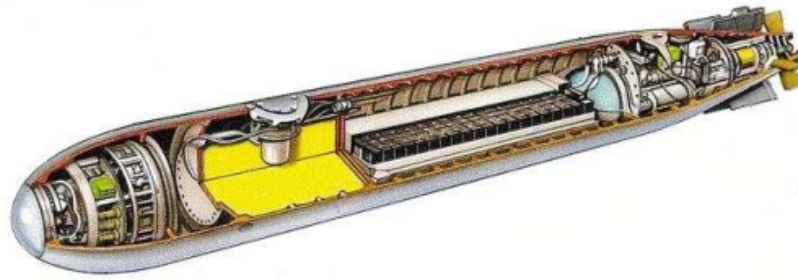


FIGURE 1.3 – Vue intérieure d’une torpille

- la société allemande Atlas Elektronik ;
- la société italienne WASS.

Une torpille, représentée en figure 1.3, est composée d’un système de stockage d’énergie électrochimique et d’un moteur électrique afin d’animer l’hélice d’un mouvement de rotation. Ce système utilise l’énergie chimique comme énergie primaire et par la voie électrochimique forme de l’énergie électrique. Cette énergie électrique est ensuite transformée, via des moteurs, en énergie mécanique. Il y a deux types de moteurs qui peuvent être utilisés :

- le moteur à courant alternatif, qui a une plus grande autonomie et est un peu plus résistant ;
- le moteur à courant continu, qui est plus puissant.

Pour contrôler la puissance électrique fournie au moteur, des variateurs de vitesses sont utilisés. De cette manière, ils gèrent la puissance mécanique fournie aux hélices. Ces variateurs sont dans la plupart des cas des hacheurs ou des onduleurs, constitués de transistors de forte puissance, généralement des IGBT ou des MOSFET.

Il existe trois types de contrôle de torpilles :

- la torpille autoguidée ; ici le récepteur acoustique placé à l’avant capte les ondes émises par la cible et lui permet de se diriger lorsque le sous-marin ne la commande plus, ce qui lui confère une bonne capacité à poursuivre la cible de façon autonome ;
- la torpille non autoguidée ; ici la trajectoire est programmée à l’avance dans le pilote automatique et ne peut plus être modifiée lorsqu’elle est lancée ;
- la torpille filo-guidée ; ici la trajectoire est commandée manuellement par un humain depuis le sous-marin à l’aide d’un câble déroulé derrière la torpille.

En plus de ce qui est nécessaire pour créer le mouvement, une charge explosive est placée à l’intérieur de la torpille. Il existe deux catégories de torpilles : les torpilles légères et les torpilles lourdes. Une sous-section est dédiée à chacune d’entre elles.

Torpille légère La torpille légère la plus récente construite par DCNS est la MU90 Impact. Ce type de torpille est plus avantageux que la torpille lourde puisqu’elle peut être lancée à partir d’une plate-forme aérienne (jusqu’à 900 m) et pas forcément d’un sous-marin comme on peut le voir sur la figure 1.4³.

Elle est le fruit de la collaboration entre la DCNS, Thales et la société WASS. La MU90 peut contrer tous les types de sous-marin, même ceux pouvant plonger en eau profonde avec une capacité d’immersion supérieure à 1000 m ce qui est plus important que pour une torpille lourde. Elle permet d’atteindre les cibles à une distance de 23 km et une vitesse supérieure à 90 km h⁻¹. Grâce à une tête acoustique performante (utilisant des multi-bandes de fréquence, une bande opérationnelle très importante) elle peut naviguer aussi bien dans les eaux profondes que dans les eaux très peu profondes. Ainsi elle est capable d’échapper aux dispositifs anti-torpille qui pourrait être lancés pour la faire

3. <http://fr.dcnsgroup.com/naval/produits/mu90/>



FIGURE 1.4 – Torpille MU90 lancée à partir d'un Breguet Br 1150 Atlantic

dévier de sa cible. Une torpille légère de type MU90 coûte environ 1,5 millions d'euros (la partie électrochimique coûte 1/3 du total) et est employée par une grande partie des pays, telle que la France, l'Italie, l'Australie, le Danemark. Sa source d'énergie est basée sur une pile $\text{AgO} - \text{Al}$.

Il existe aussi d'autres torpilles utilisant une autre technologie de batterie comme celles amorçables à l'eau de mer ($\text{Mg} - \text{AgCl}$) [5]. Cette batterie alimente la torpille A244 qui a des caractéristiques un peu moins bonnes que la MU90 (une capacité d'immersion de 600 m et une vitesse maximale de 70 km h^{-1}).

Les torpilles A244 et MU90 sont des torpilles de combat et dans ce cas la torpille est détruite lorsqu'elle atteint sa cible. Il existe aussi un autre type de torpilles, appelées torpille d'exercice. Une torpille d'exercice n'est pas détruite lorsqu'elle atteint sa cible, elle ne possède pas de charge explosive. Pour les torpilles d'exercices, les technologies de batterie à base de lithium sont préférées, afin d'approcher au maximum les performances des piles de combat.

Torpille lourde Les torpilles lourdes sont généralement moins rapides et ont une profondeur d'immersion moins importante que les torpilles légères. Elles sont utilisées comme force de frappe sur des bâtiments de surface, bien qu'aujourd'hui leur puissance permet d'atteindre aussi les sous-marins. À partir de 2016, les sous-marins de la navale française commenceront à être équipés de la torpille F21 (en remplacement de la torpille F17) développée dans le cadre du projet Artemis. Sur la figure 1.5⁴ on peut voir cette torpille, où elle est montée dans les locaux de DCNS Saint-Tropez. D'après Jean-Marc DAUBIN, commanditaire de la DGA et directeur de Artémis, « elle est la plus récente torpille lourde dans le monde et probablement l'une des plus performante puisqu'elle intègre les technologies les plus avancées à ce jour ». Ses caractéristiques étant bien supérieures à celle de sa grande sœur – la torpille F17 – elle permet d'augmenter la discrétion, le rayon d'action ainsi que la puissance de feu des sous-marins. Le rayon d'action est augmenté grâce à la nouvelle pile de type $\text{AgO} - \text{Al}$ (oxyde d'argent-aluminium) et sa tête acoustique augmente les capacités de recherche et reste performante dans les environnements à forte activité sonore. En général, les torpilles lourdes attaquent les bâtiments de surface et les torpilles légères les sous-marins. La principale source d'énergie des torpilles est un accumulateur électrochimique. Il peut être amorçable à l'eau de mer ou non et les technologies susceptibles de le faire fonctionner forment un panel assez large. Il peut être à base d'argent, de manganèse, de cobalt ou de lithium.

4. <http://www.meretmarine.com/fr/content/la-nouvelle-torpille-lourde-f21-en-essais/>



FIGURE 1.5 – Torpille F21 dans les locaux de DCNS St-Tropez

1.1.4 Bilan

Les systèmes énergétiques entourent notre quotidien. Le développement, la compréhension et le diagnostic de ces systèmes sont d'une importance capitale et sont la clé pour un développement humain faste et serein. Il est aussi important de stocker ces énergies, notamment les énergies renouvelables (à cause de leur disponibilité intermittente). Une manière efficace est d'utiliser la voie électrochimique notamment à l'aide des batteries électriques. Le développement d'une méthode de diagnostic non-intrusif des systèmes énergétiques est capital, surtout lorsqu'il s'agit d'une application défense. La moindre défaillance est fatale dans ce cadre.

Plus précisément, la fiabilité est primordiale lorsqu'on aborde le système de propulsion d'une arme sous-marine qui a besoin d'un stockage par voie électrochimique. L'accumulateur électrochimique est l'élément central et critique pour la technologie de fabrication de torpilles. Il représente environ 30 % du prix du système. La prévision de l'état de santé d'un accumulateur électrochimique est indispensable. Cependant, à l'heure actuelle cette question demeure ouverte.

Pour bien suivre, il existe deux utilisations de torpilles : les torpilles de combat et les torpilles d'exercice. Les torpilles d'exercice sont utilisées plusieurs fois (car elles ne sont pas détruites contrairement aux torpilles de combat). Afin que les torpilles d'exercice aient les mêmes performances que les torpilles de combat, l'accumulateur électrochimique utilisé est à base de la technologie lithium-ion. Il s'agit d'une utilisation de défense militaire, donc il est nécessaire de garantir une sécurité de très haut niveau.

Cette thèse développe donc une approche de diagnostic non-intrusif des batteries lithium-ion afin de garantir la sécurité et la fiabilité des systèmes embarqués de défense. Ce diagnostic permettra de prévoir l'état de santé de ces systèmes. Néanmoins, la méthode proposée ici peut être appliquée à un champ de systèmes beaucoup plus vaste. Il suffit juste de changer l'appareillage expérimental.

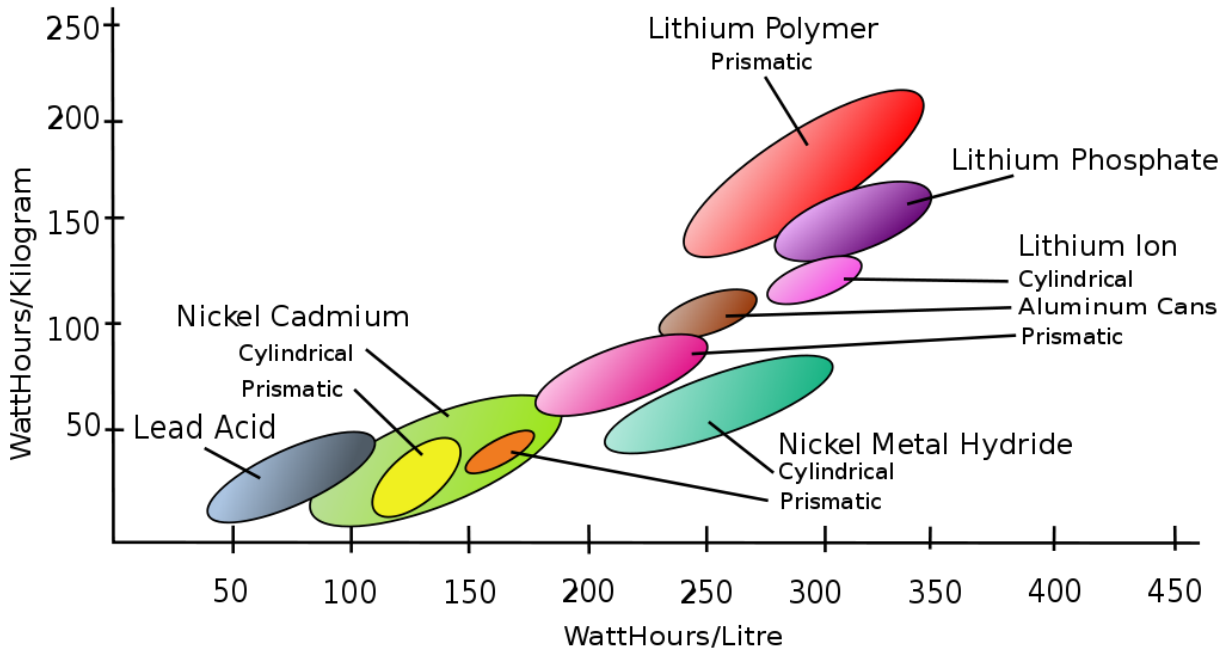


FIGURE 1.6 – Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs

1.2 Batterie au lithium

L'annexe A détaille quelques accumulateurs électrochimiques historiques. Cependant, pour des raisons de synthèse rédactionnelle, la présente section s'intéresse aux technologies à base de lithium.

Les premières piles au lithium datent des années 1960 [6]. La faible masse volumique du lithium ($\rho = 0,534 \text{ kg L}^{-1}$) a incité les scientifiques à l'utiliser comme électrode d'accumulateur. De plus, le cation Li^+ est très stable. En effet, puisque le lithium est un alcalino-terreux, le fait de lui retirer un électron confère à son cation la configuration électronique des gaz rares et donc de leur stabilité. Ainsi, les accumulateurs au lithium sont légers, compacts avec une énergie massique comprise entre 100 à 150 W h kg^{-1} . De plus, ils possèdent un potentiel à vide nominal important de 3,7 V. En terme de performance aujourd'hui, la technologie lithium-ion se fait dépasser par la technologie lithium soufre, avec une énergie théorique spécifique de 2500 W h kg^{-1} [7, 8].

Pour comparer les différentes technologies, on peut voir sur la figure 1.6⁵ que les technologies au lithium sont bien plus performantes que les technologies au plomb ou au nickel. Il existe différentes technologies d'électrodes et d'électrolyte.

1.2.1 Batterie lithium métal

L'appellation lithium métal découle du fait que l'électrode négative de cet accumulateur est constituée de lithium sous forme métallique. Cependant comme le lithium métal réagit violemment avec l'eau, l'électrolyte contient principalement des solvants organiques tels que l'acétonitrile CH_3CN et le carbonate de propylène $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ou d'éthylène $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$. Ce type de batterie risque de développer des court-circuits internes. En effet, pendant la recharge le lithium se dépose de manière non uniforme à la surface de l'électrode négative, si bien que la couche de passivation n'est pas hermétique [9]. Donc, pendant des charges à fort courant, le lithium se dépose sous forme « dendritique » à l'électrode négative [10]. Cette forme dendritique peut engendrer des structures arborescentes de lithium et favoriser l'établissement d'un courant de court-circuit. La demi-équation électrochimique ayant lieu à l'électrode négative est :

5. Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c9/Secondary_cell_energy_density.svg

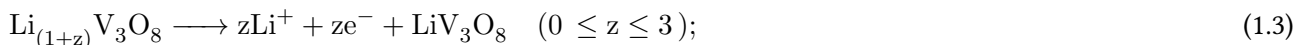
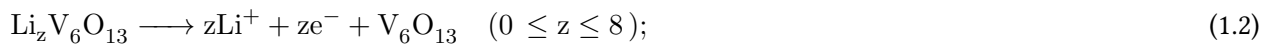


Des exemples de matériaux d'électrode positive sont : le disulfide de titane TiS_2 , l'oxyde de vanadium lithié LiV_3O_8 et un oxyde de vanadium V_6O_{13} [11]. Leurs caractéristiques sont écrites dans le tableau 1.1. Les batteries au

Matériau	potentiel /Li V	Énergie spéc. Wh kg^{-1}
TiS_2	2.1	180
LiV_3O_8	2.8	240
V_6O_{13}	2.4	300

TABLEAU 1.1 – Propriétés des matériaux d'électrode positive

lithium métal ont la particularité d'être très légères, donc leur énergie spécifique est importante. Les demi-réactions associées aux structures hôtes sont les suivantes :



L'électrolyte utilisé est soit un polymère solide mélangé à des sels de lithium, soit un gel organique mélangé à des sels de lithium. Le principal sel utilisé est le lithium hexafluorophosphate LiPF_6 .

1.2.2 Batterie lithium-ion

L'entreprise Sony a créé et commercialisé le premier accumulateur lithium-ion (abrégié en Li-ion) en 1991 [12]. Aujourd'hui, les plus gros fabricants d'accumulateurs lithium-ion sont les suivants : AESC, SAFT, LG, Panasonic/Sanyo, A123 System, AT&T, Matsushita et SB LiMotive [13].

Pour palier les problèmes rencontrés avec le lithium métal, le matériau d'électrode négative a été remplacé par un composé d'insertion. Le composé d'insertion le plus utilisé est le carbone. Ces propriétés d'insertion sont telles qu'on peut insérer un cation lithium pour six atomes de carbone. Alors l'électrode négative est composée de carbone lithié LiC_6 [14]. De plus, la différence de potentiel de LiC_6 par rapport au lithium n'est que de 0,03 V [15–17]. Ce qui veut dire que remplacer le lithium métallique par du carbone lithié n'affecte pas le potentiel de la cellule (différence de 0,03 V négligeable). Néanmoins, la capacité spécifique et l'énergie spécifique des batteries lithium-ion sont plus faibles que celles des accumulateurs au lithium métallique [18]. D'autres matériaux d'insertion constitués de carbone peuvent être utilisés. C'est le cas par exemple du silicium, de l'étain et du graphène [19, 20]. Le graphène est une structure en hexagone dont les sommets sont des atomes de carbone, visible sur la figure 1.7. Bien que pour l'électrode négative, du carbone lithié est généralement utilisé, au niveau de l'électrode positive il existe une multitude de matériaux pouvant convenir [21–23]. Les principales technologies sont présentées dans le tableau 1.2.

Les nano-structures ouvrent une voie prometteuse des technologies d'électrodes de batteries lithium-ion [24–27]. Par exemple, des électrodes négatives à base de silicium nano-structurée ont été fabriquées [28–31], ou bien à base de nano-particules de *Lithium Titanate Oxide* (LTO) [32]. Ji et al. partitionnent l'ensemble des électrodes négatives nano-structurées en 4 catégories [33] : la première contient des nano-carbones comme le graphène ; la deuxième les matériaux qui peuvent former des alliages avec le lithium comme l'étain ; la troisième les oxydes de métal qui peuvent s'allier avec le lithium comme les oxydes de fer, de cobalt, de manganèse, de molybdène ou de cuivre ; et la

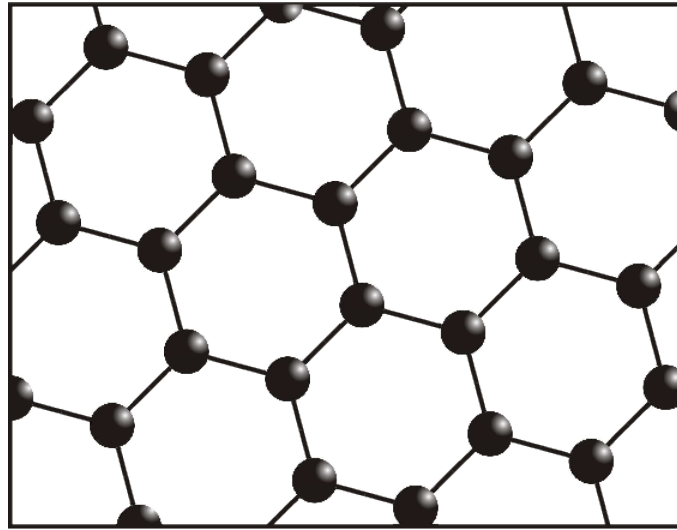
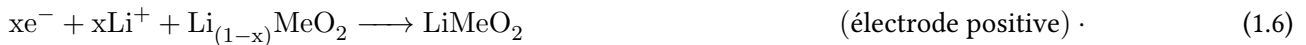


FIGURE 1.7 – Structure du graphène

dernière catégorie contient les nano-structures à base de nitrure/sulfure comme TiS₂, CoS₂, MoS₂.

Dans sa forme la plus conventionnelle, une batterie lithium-ion est constituée d'une électrode négative de carbone lithié, d'une électrode positive en oxyde métallique de lithium et d'un électrolyte composé d'un sel de lithium et d'un solvant organique. Le fonctionnement des batteries lithium-ion est basé sur les demi-équations électroniques suivantes [14] :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale suivante :

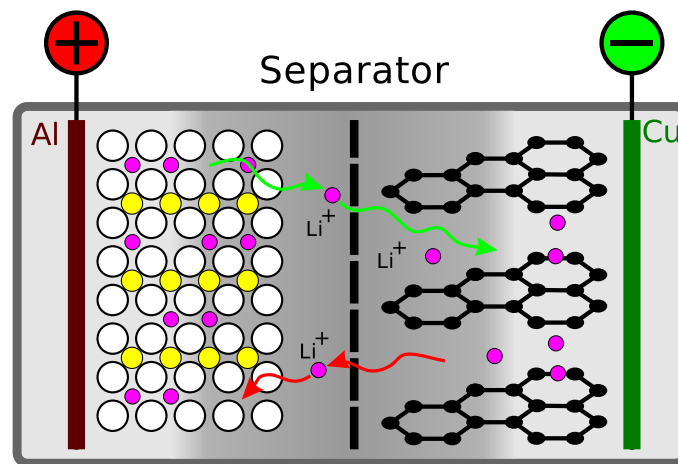


où Me représente un métal capable d'accueillir du lithium [34]. En général, $x \in [0.5, 1]$ et $y \sim 6$ [11, 35]. Les accumulateurs lithium-ion ne sont pas liés à un couple électrochimique. Dans les années 1990, les batteries lithium-ion réversibles étaient appelées *rocking-chair* [36]. Elles sont basées sur le principe dit *rocking-chair* d'échange du cation lithium, visible sur la figure 1.8⁶.

Tout matériau intégrant des ions lithium peut être à la base d'un nouvel accumulateur lithium-ion. Ce qui explique le très grand nombre d'accumulateurs lithium-ion différents [37–40].

L'électrolyte utilisé dans le cas du lithium métal est un électrolyte polymère gélifié [41]. Lorsqu'il s'agit de batterie lithium-ion, l'électrolyte est nécessairement organique puisque le potentiel de la cellule est supérieur au potentiel d'électrolyse de l'eau (1,23 V). L'électrolyte le plus utilisé est le lithium hexafluorophosphate LiPF₆ mélangé à du carbonate d'éthylène C₃H₄O₃ et du carbonate de propylène C₄H₆O₃ [42]. Parfois il est mélangé avec de l'éthylène sulfite C₂H₄O₃S [43, 44]. Le LiPF₆ (hexafluorophosphate) est le sel le plus utilisé, cependant il peut être instable à partir de 200 °C [45]. Le LiPF₆ se décompose en fluorure de lithium LiF et en pentafluorure de phosphore PF₅, ensuite le PF₅ réagit avec des traces d'eau et se transforme en acide fluorhydrique HF et en oxyde phosphorique de fluor PF₃O [46]. Pour palier ce problème, d'autres sels sont utilisés comme le LiPF₃(C₂F₅)₃ [47] ; qui demeure stable

6. Source : [http://www.upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cc/Li-Ion-Zelle_\(CoO2-Carbon,_Schema\).svg](http://www.upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cc/Li-Ion-Zelle_(CoO2-Carbon,_Schema).svg)

FIGURE 1.8 – Principe d'échange du cation Li^+

Caractéristiques	NCA	LFP	NMC	LMO	LCO
Tension nominale V	3.6	3.2	3.65	3.7	3.6
Capacité spécifique A h kg^{-1}	200	170	175	120	170
Énergie spécifique W h kg^{-1}	200-250	90-120	150-220	100-150	150-200
Temp. d'emballage $^{\circ}\text{C}$	150	270	210	250	150
Nombre de cycles max.	500	1000-2000	1000-2000	300-700	500-1000
Puissance spécifique W kg^{-1}	900	1100	1700	1300	1092

TABLEAU 1.2 – Caractéristiques de accumulateurs lithium-ion

au-delà de 200 degrés Celsius [48]. D'autres type d'électrolytes ont récemment été synthétisés, tels que le lithium bis(oxalato)borate LiBOB [49, 50] et ses dérivés difluoro-(oxalato)borate LiDFOB ; le lithium perfluoroalkylsulfonyl [51] et le lithium tetra-fluoroborate LiBF_4 [50, 52–56].

Au niveau de l'électrode positive, les principales technologies sont les suivantes :

- *Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide* (NCA) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$;
- *Lithium Iron Phosphate Oxide* (LFP) LiFePO_4 ;
- *Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide* (NMC) $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$;
- *Lithium Manganese Oxide* (LMO) LiMnO_2 [14] ;
- *Lithium Cobalt Oxide* (LCO) LiCoO_2 [14] ;
- *Lithium Titanate Oxide* (LTO) Li_2TiO_3 .

Les caractéristiques d'une cellule électrochimique au lithium varient en fonction des technologies d'électrode positive. Les caractéristiques des accumulateurs basés sur les différentes technologies sont données dans le tableau 1.2⁷ [57]. Leurs structures cristallines sont présentées sur les figures 1.9(a), 1.9(b) et 1.9(c) [58–60], avec les ions lithium en rouge, la structure hôte MeO_2 en bleu (où Me est un métal admissible) et le phosphate en jaune. Même si les technologies LCO et NCA possèdent les meilleures performances [61], la présence de cobalt induit deux inconvénients :

- le cobalt est toxique, tant pour les humains que pour l'environnement ;
- le cobalt est assez onéreux, ce qui désavantage la production industrielle.

La technologie LCO est celle des batteries Samsung 18650 que nous avons utilisées pour expérimenter les bruits de batteries au chapitre suivant. Néanmoins, la technologie NMC est thermiquement plus stable que le NCA et le LCO [62]. La technologie LMO ne présente pas de toxicité particulière et n'est pas très onéreuse (sous forme de spinelle [63]). Même si sa capacité spécifique est faible et si sa durée de vie est assez courte, elle présente l'avantage

7. Source : http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion

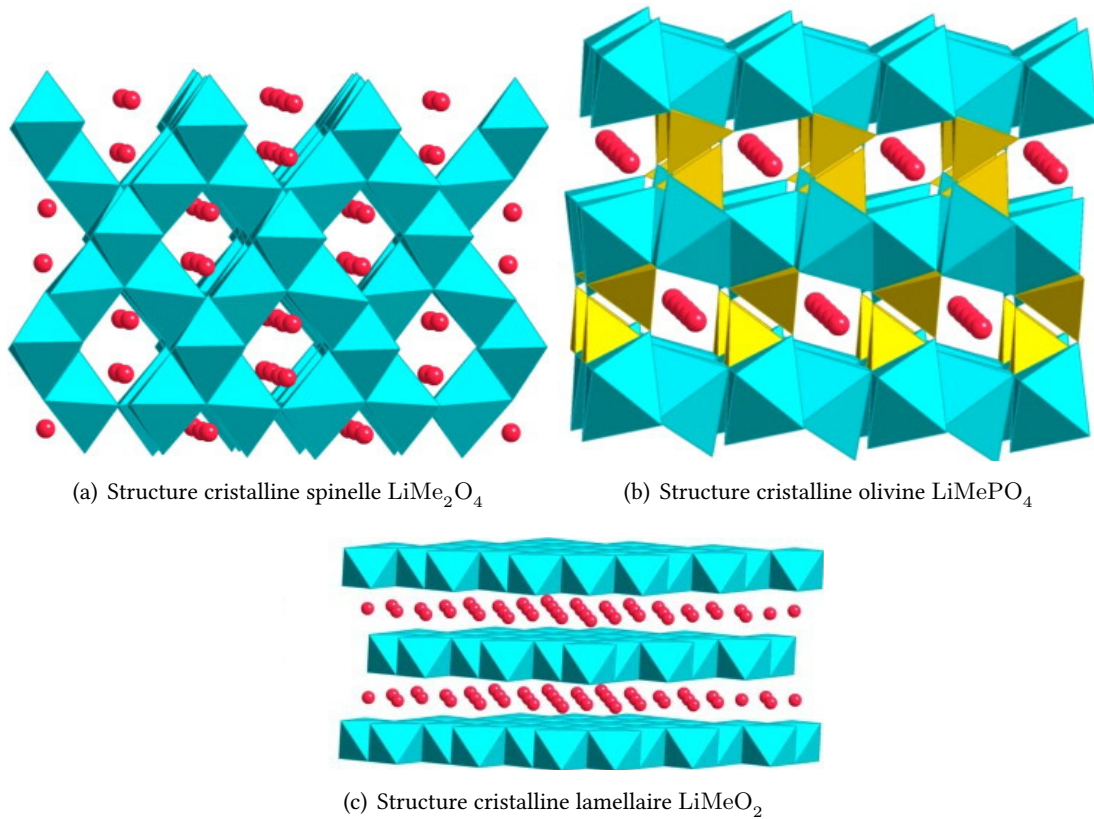


FIGURE 1.9 – Différentes topologies de structures hôtes

Technologie	Fabriquants	Consommateurs
NCA	Panasonic, SAFT	Ford, BMW, Toyota
LFP	BYD, A123 Systems	Volkswagen, Chrysler General Motors
NMC	Sanyo, Kokam	Daimler
LMO	LG, AESC	Nissan, Renault, Hyundai, Mitsubishi

TABLEAU 1.3 – Fabriquants et consommateurs principaux

d'être thermiquement stable. Actuellement, c'est la technologie LFP qui semble s'imposer dans les applications de fortes puissances et pour des productions industrielles [64, 65]. Elle présente en effet les avantages d'être non toxique [66], d'avoir une durée de vie assez longue (5 ans et 2000 cycles) et de ne pas être chère. De plus cette technologie est moins sujette à des problèmes de sécurité [67]. Afin d'augmenter sa conductivité, du carbone peut être déposé en fine couche à sa surface [68]. Un autre matériau un peu plus exotique a été créé, le $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, qui est une alternative intéressante aux électrodes positives classiques avec une capacité spécifique d'un peu plus de 200 mA h g^{-1} [69, 70]. Au niveau du marché automobile, la répartition des différentes technologies est donnée par le tableau 1.3. Ce tableau donne aussi les producteurs importants et les consommateurs importants des différentes technologies d'électrode positive. Des études de vieillissement et d'utilisation sont faites pour l'industrie automobile et à travers des tests utilisant des automobiles [71–76]. Les avantages et les inconvénients des technologies les plus populaires sont résumés dans le tableau 1.4 [77].

Technologie	Capacité	Puissance	Sécurité	Stabilité	Coût
LCO	+/-	-	-	+	-
NCA	++	++	-	++	+/-
NMC	+	+	-	++	+/-
LMO	-	++	+	-	+/-
LFP	-	++	++	++	++

TABLEAU 1.4 – Avantages et inconvénients des différentes technologies d'électrode positive

1.2.3 Définitions et notions fondamentales

Cette sous-section se focalise sur les définitions des différentes grandeurs et notations utilisées dans la suite de ce mémoire de thèse.

Deux états sont fondamentaux dans le cadre de l'étude des batteries [78–83], il s'agit de l'état de charge de la batterie, noté SOC, et de l'état de santé de la batterie, noté SOH.

Définition 1. Le *State of Charge* (SOC) est l'état de charge de la batterie. Il représente la quantité de charge restante contenue dans la batterie. L'équation qui l'exprime est [84] :

$$\text{SOC}(t) = 100 \times \frac{Q(t)}{C_0}, \quad (1.8)$$

avec $Q(t)$ (A h) la quantité de charge restante à l'instant t et C_0 (A h) la capacité nominale maximale (constante donnée par le constructeur).

Le SOC est une grandeur utile en fonctionnement. Il correspond à ce que les utilisateurs ont l'habitude de voir sur leurs ordinateurs portables ou sur les smart-phones, c'est la barre de charge. Néanmoins, le SOC reste difficile à estimer de manière précise [85–93].

Définition 2. Le *State of Health* (SOH) est l'état de santé de la batterie. Quelques désaccords subsistent parmi les plus grands spécialistes sur sa définition. Mais il s'agirait d'une grandeur capable de renseigner sur le vieillissement de la batterie. Il y a deux méthodes pour calculer le SOH d'une batterie [94]. L'équation qui l'exprime est [95] :

$$\text{SOH}(V) = 100 \times \frac{Q_{max}(V)}{C_0} \text{ ou } \text{SOH}(V) = 100 \times \frac{R_0}{R(V)}, \quad (1.9)$$

avec V une durée de vieillissement (habituellement exprimée en jours, ou années) ; C_0 (A h) la capacité nominale maximale ; $Q_{max}(V)$ (A h) la quantité de charge maximale contenue dans la batterie au vieillissement V , qui est plus faible que C_0 ; R_0 (Ω) la résistance interne initiale avant la première (dé-)charge de la batterie (donnée constante par le constructeur) ; et $R(V)$ (Ω) la résistance interne au vieillissement V , qui est plus importante que R_0 .

Le *State of Health* (SOH) est lié à l'augmentation d'impédance interne et à la perte de capacité, mais les équations ci-dessus ne reflètent sûrement pas toute la complexité du phénomène de vieillissement [96, 97]. Une troisième grandeur, *State of Function* (SOF), assez mal définie caractérise la possibilité de fournir l'énergie et la puissance demandée [86, 98].

Une batterie est un système complexe, qui nécessite la prise en charge de ses grandeurs d'états pour connaître ses performances. Pour ce faire, le système de gestion de la batterie est utilisé, soit en anglais *Battery Management System* (BMS). Le BMS doit répondre à un certain cahier des charges [93, 99], c'est-à-dire qu'il doit remplir certaines tâches telles que : protéger les cellules électrochimiques de la batterie ; déterminer le SOC et le SOH de la batterie ; gérer de manière optimale l'énergie restante ; et enfin contrôler la charge. L'objectif principal du BMS est de protéger

la batterie et de prolonger au maximum la durée de vie de chacun de ses composants. Le BMS comporte une couche électronique et une couche logicielle. La couche électronique est plus en contact direct avec les éléments de la batterie tels des capteurs (de tension, de courant, de température, de pression) ou des calculateurs. La couche logicielle comprend toute la partie programmation de prévision, d'estimation et de gestion des grandeurs d'état [85, 86, 100]. Le BMS renseigne l'utilisateur sur une multitude de variables caractéristiques de la batterie telles que : le SOC, le temps de charge restant, le SOH et la température.

La démarche scientifique de cette thèse peut apporter les éléments supplémentaires pour l'amélioration du BMS.

1.2.4 Sécurité des batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion sont des objets qu'il faut utiliser avec précaution, notamment lors du transport. Elles sont traitées comme des matières dangereuses (accident LAX du 28 Avril 1999 [101]), notamment si la technologie d'électrode positive est du LCO [102]. Nous expliquerons dans les sous-sections dédiées suivantes chacun des trois problèmes majeurs de sécurité des batteries lithium-ion. Le premier problème concerne les fissurations de la couche de passivation, qui se crée naturellement à la surface de l'électrode négative afin de prévenir les exfoliations du lithium. Le deuxième problème concerne les dendrites de lithium métallique, qui constituent des excroissances anormales à la surface de la couche de passivation caractérisées par une structure arborescente et qui peuvent amener à des court-circuits internes. Le troisième problème et le pire est l'emballement thermique, qui se manifeste par une suite de réactions en chaînes exothermiques faisant croître de manière incontrôlable la température de la batterie conduisant à son inflammation et à son explosion.

Couche de passivation et dendrites

Au cours de premiers cycles au sein de la batterie, un film se construit naturellement à la surface de l'électrode négative [9, 103, 104]. Ce film est appelé : couche de passivation ou en anglais *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). D'autres auteurs l'appellent plutôt *Solid Electrolyte Interface* [105, 106].

Pour étudier la matière à de très petites échelles, les scientifiques utilisent l'analyse structurale et la mesure par spectroscopie pour extraire de l'information à partir de cette couche. Les différentes techniques d'analyse structurale sont :

- *X-Ray Diffraction* (XRD) [107–109] ;
- *Scanning Electron Microscopy* (SEM) [110, 111] ;
- *Atomic Force Microscop* (AFM).

Les différentes techniques de mesure par spectroscopie sont :

- *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) [112, 113] ;
- *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) [114–116] ;
- *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX) [117].

La XRD et la FTIR sont les techniques les plus utilisées. La spectroscopie d'impédance est aussi utilisée pour mettre au point des modèles [109, 118–123], mais le diagnostic d'une batterie entière demeure difficile [124]. Cependant, l'analyse au rayons X (XRD) détériore le matériau en lui enlevant de la matière (effet photoélectrique) et la spectroscopie à infrarouge (FTIR) ne détecte que les infrarouges.

La SEI à l'électrode négative est constituée des produits de réduction du matériau actif de l'électrode négative dans l'électrolyte. Dans la plupart des cas, il s'agit de :

- sels de lithium ;
- oxydes de lithium et éléments non-organiques [125] ;

- carbonates, éthylènes et alkyles de lithium comme éléments organiques, certains améliorent les performances de la batterie [113, 120, 126, 127].

L'épaisseur de la SEI varie de quelques angströms [44] à plusieurs centaines d'angströms [120, 121]. Cette épaisseur est difficile à détecter puisque les composants de la SEI sont partiellement dissous dans l'électrolyte, ce qui rend la transition solide/liquide continue. Lorsque l'expérience de mesure se fait *ex situ* [128], la SEI réagit avec l'air [129, 130]. Cette réaction forme des composants qui ne sont pas normalement dans la SEI qu'on appelle des artefacts, comme par exemple une plus grande quantité de carbonate de lithium Li_2CO_3 est détectée lorsque la SEI réagit avec l'air [120]. Un accumulateur expérimental a été fabriqué avec un système de mesure *in situ* [40, 131, 132] et des mesures en fonctionnement ont montré que l'épaisseur de la couche pouvait aller jusqu'à 5 nm [133]. La SEI grossit à une vitesse pouvant atteindre 0,47 nm par cycle [134]. Quelques modèles de structure de SEI ont été élaborés [9, 116, 135, 136]. Kim et al. [42] créèrent des simulations basées sur ces modèles, ils montrent que la couche de passivation peut être décomposée en plusieurs sous-couches où se situent les différents composants. Lu et al. [137] ont montré que les composants non-organiques sont plus proches spatialement du carbone lithié et que les composants organiques sont plus proches de l'électrolyte. Au fur et à mesure des cycles charge/décharge de l'accumulateur, cette couche de passivation est stressée, soumise à des sollicitations chimiques et mécaniques. Parfois elle ne supporte pas ces sollicitations et alors elle se fissure. Lors de la recharge suivante, elle se répare naturellement et cette nouvelle couche est plus épaisse et moins lisse que la précédente [138]. Par récurrence, ce phénomène de fissuration/reconstitution de la couche de passivation favorise l'apparition de dendrites [9, 138, 139].

Une dendrite est une excroissance anormale et localisée à la surface de la SEI. Une dendrite est une structure arborescente, c'est-à-dire qu'elle ressemble à un arbre fractal [140]. Au fil des cycles de la batterie, cette dendrite ne cesse de croître jusqu'à rencontrer l'éventuel séparateur [12]. Lorsque la dendrite brise le séparateur et atteint l'électrode positive, alors un courant de court circuit interne s'établit. Ce courant de court-circuit interne induit un dégagement de chaleur par effet joule. À ce niveau là deux cas sont possibles : soit elle fait fusible (annule le courant en se dissolvant) et alors l'emballement thermique n'a pas lieu ; soit la dendrite ne fait pas fusible alors il y a dégagement de chaleur dans l'électrolyte et à ce moment là, l'emballement thermique est amorcé. À terme, si des dendrites apparaissent, alors il y aura emballement thermique (qui est un phénomène d'augmentation incontrôlable de la température qui amène à l'explosion de la batterie). Sauf si les chercheurs réussissent à localiser les dendrites (dans le domaine temporel) et à les détruire, par exemple à l'aide d'ondes acoustiques, avant qu'elles ne percent le séparateur. Il semblerait que la croissance des dendrites soit supprimée pour un courant de charge faible [141–143].

Emballement thermique

Dans certaines conditions, des réactions chimiques parasites dans la batterie dégagent de la chaleur. Un exemple pertinent de réaction parasite est la dissolution de la couche de passivation dans l'électrolyte. Ce dégagement de chaleur va induire une augmentation de température. Cette augmentation de température favorise d'autres réactions exothermiques et ainsi de suite [144–147]. Des tests utilisant *Accelerating Rate Calorimetry* (ARC) montrent que des réactions endothermiques et exothermiques se produisent simultanément [48]. Des problèmes thermiques peuvent apparaître à cause de surcharges [148, 149]. De plus l'emballement thermique des packs de batteries dépend de l'agencement des batteries et il est différent de l'emballement thermique d'une seule cellule [150].

L'emballement thermique est cette augmentation incontrôlable de la température qui résulte d'une suite de réactions en chaîne exothermiques, comme on peut le voir sur les figures 1.10 [77] et 1.11 [144]. Alors la température ne cesse d'augmenter jusqu'à inflammation ou dans le pire des cas explosion de la batterie [146, 151, 152]. La stabilité thermique de la SEI dépend des sels et des additifs incorporés dans l'électrolyte [153–159]. Un récapitulatif des accidents les plus marquants ayant impliqués des explosions ou des inflammations de batteries lithium-ion est donné

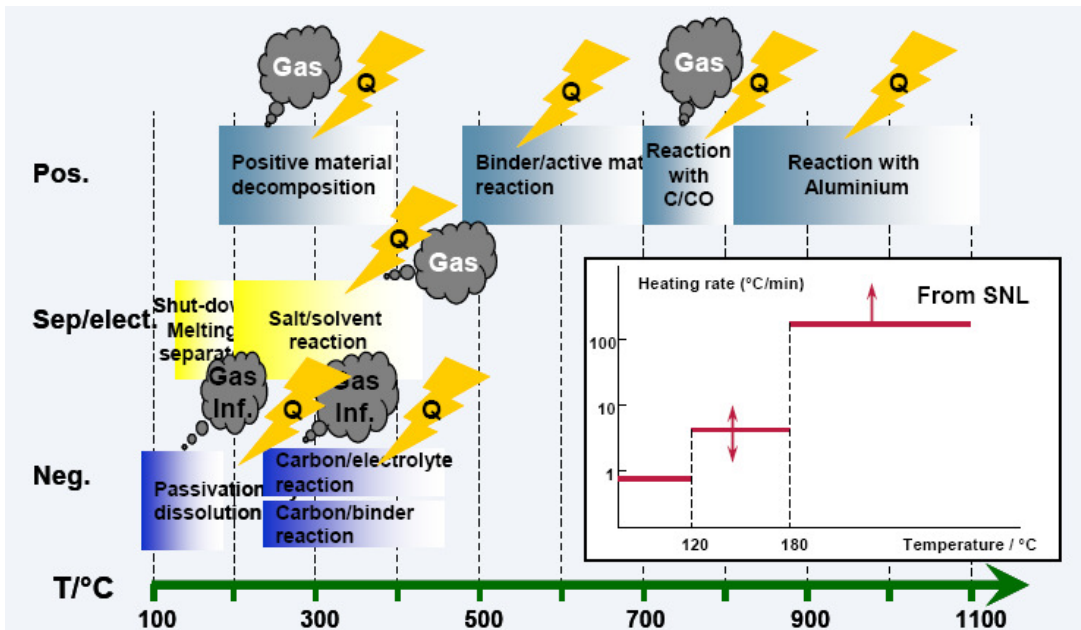


FIGURE 1.10 – Emballement thermique – réactions en chaîne

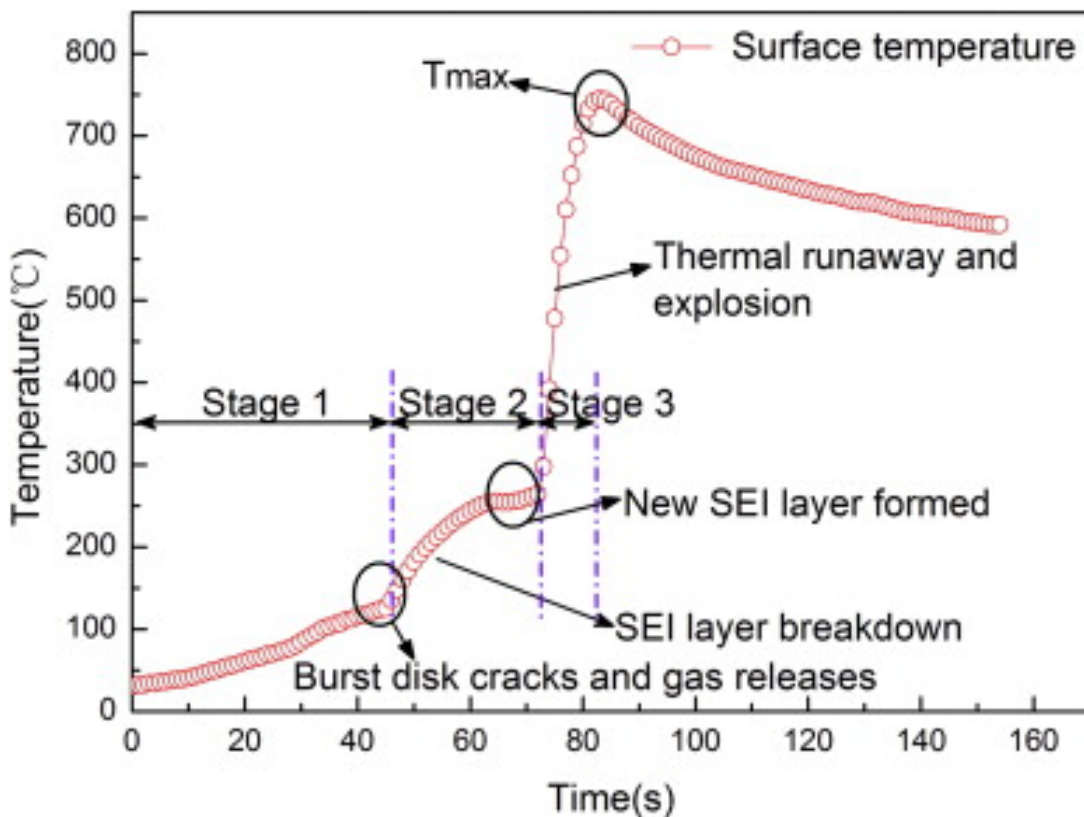


FIGURE 1.11 – Emballement thermique – Évolution de la température

Date	Accident	Cause
01.2013	Incendie Boeing Dreamliner	Explosion de batteries LCO
18.07.2011	Incendie dans un bus électrique à Shanghai	Surchauffe de batteries LFP
11.04.2011	Incendie dans un taxi électrique à Hangzhou	Batterie de 16 A h LFP
3.09.2010	Incendie dans un Boeing 747 à Dubai	Surchauffe de batteries lithium-ion
26.04.2010	Acer, Dell, Sony, Apple, Toshiba, Lenovo rappellent 2700 batteries	Risque d'explosion de batteries lithium-ion
03.2010	Explosion de 2 iPod Nano, Japon	Surchauffe de batteries lithium-ion
01.2010	Incendie dans 2 bus électrique Urumqi	Surchauffe de batteries LFP
21.06.2008	Explosion d'un ordinateur portable Japon	Surchauffe de batterie lithium-ion
Depuis 2006	Explosion de dizaine de milliers de téléphones	Courts-circuits, surchauffe, ... de batteries lithium-ion

TABLEAU 1.5 – Accidents relevés dus aux batteries lithium-ion

par le tableau 1.5 [146].

D'autres types d'accumulateurs peuvent s'emballer thermiquement, comme les piles alcalines [160]. Les accidents qui impliquent des emballements thermiques et des explosions se produisent avec une fréquence d'une « chance » (ou malchance) sur un à dix millions. Cette occurrence peut paraître vraiment faible. Néanmoins si un consommateur souhaite créer un système de puissance, il est nécessaire d'utiliser des centaines voire des milliers de cellules électrochimiques. À cette échelle, le risque n'est plus négligeable du tout !

Dans le développement des batteries lithium-ion, la sécurité devra être mise en avant par rapport aux performances. Des normes ont été créés et elles classent les batteries lithium-ion parmi les substance dangereuses [161, 162]. Il est nécessaire de tester la robustesse d'une batterie avant de la commercialiser. Les spécialistes ont défini des comportements abusifs [156, 163] :

- Surchauffement : il s'agit de faire subir à la batterie une température aux alentours de 150 °C ;
- Court-circuit : il s'agit de faire subir à la batterie des courants de décharge très importants, plus de 100 fois ce qui est préconisé ;
- Surcharge : il s'agit de faire subir à la batterie une charge plus importante que sa capacité en augmentant la tension de charge de manière drastique ;
- Stress mécanique : il s'agit de faire subir des chocs et des éventrations à la batterie voire même une destruction totale à la batterie.

1.3 Vieillessement des batteries lithium-ion

Une batterie est un système dynamique sur des échelles de temps très différentes qui peuvent aller de l'ordre de la microseconde au niveau des bruits électriques, à l'ordre de la minute ou des heures pour les phénomènes de transport de matière, jusqu'à l'ordre de plusieurs années pour le phénomène de vieillissement (cf. figure 1.12) [164].

Une batterie lithium-ion est un système électrochimique construit avec différents éléments, comme des électrodes ou des collecteurs de courant. Le vieillissement d'une batterie est la modification des propriétés physico-chimiques

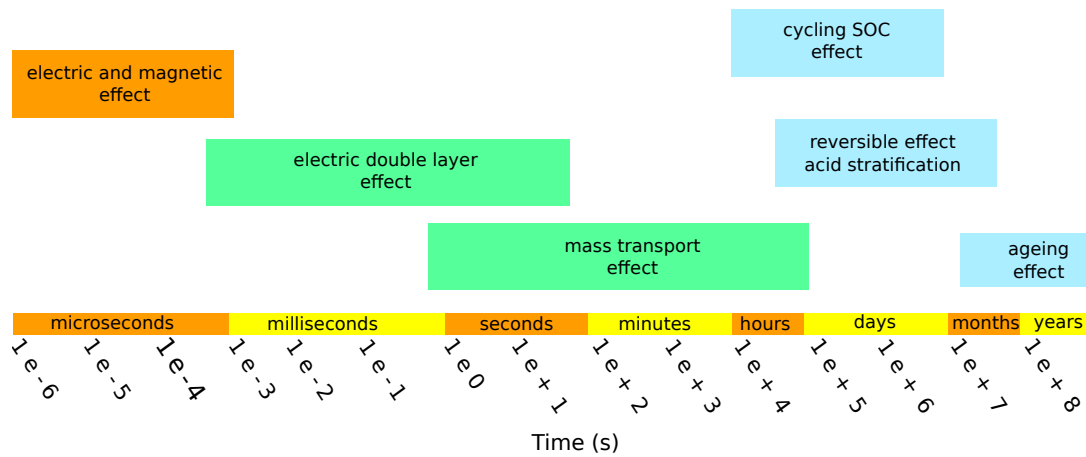


FIGURE 1.12 – Différentes dynamiques d'une batterie lithium-ion

de chacun de ces composants, au fil du temps et de l'utilisation. Il faut distinguer le vieillissement calendaire et le vieillissement cyclique [165–170]. Le vieillissement calendaire correspond aux phénomènes lors du stockage de la batterie, et au contraire le vieillissement cyclique correspond aux phénomènes lors de l'utilisation [171–174]. Le vieillissement est un processus complexe qui dépend des sollicitations que la batterie subit [175]. Il existe des boucles de rétroactions, des cycles d'hystérésis et des interconnexions entre le vieillissement des différents composants [176, 177]. Généralement, les effets du vieillissement se manifestent par une augmentation de l'impédance interne de la batterie et par une baisse de capacité [167, 170, 178, 179], ce qui justifie la définition du SOH dans l'équation (1.9). Néanmoins, d'autres modèles de $\text{SOH} = f(R)$ estimés grâce à des filtres de Kalman ont déjà été proposés [89, 91, 97, 180–183]. Le vieillissement dépend de paramètres tels que la température [184–186], le courant de charge et de décharge [176, 187, 188], la profondeur de décharge [128, 189, 190], voire même des conditions de stockage [172, 191–193]. Encore plus complexe est le vieillissement des packs de batteries [65, 194, 195]. Le vieillissement dépend aussi du type d'électrode positive. En effet, une électrode positive à base de nickel vieillira plus vite qu'une à base de cobalt [39, 196].

1.3.1 Vieillissement de l'électrolyte

En général, les électrolytes organiques sont composés de lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) et d'un mélange de solvants organiques (carbonate d'éthylène EC et carbonate de propylène PC). L'électrolyte s'oxyde au contact de l'électrode positive pour un potentiel de fonctionnement élevé, c'est-à-dire supérieur à 4,5 V. À l'inverse, l'électrolyte se réduit au niveau de l'électrode négative pour un potentiel de fonctionnement faible, c'est-à-dire inférieur à 2 V. Ces réactions « parasites » dégradent le sel et le solvant et augmentent la résistance au passage des ions lithium. Des gaz tels que du méthane (CH_4) ou du monoxyde de carbone (CO) peuvent être dégagés au niveau de l'électrode négative [197], voire même de l'acide fluorhydrique (HF) s'il y a des traces d'eau [198]. Néanmoins, l'électrolyte ne change pas suffisamment pour perdre son rôle de conducteur ionique.

1.3.2 Vieillissement des collecteurs de courant

Un collecteur de courant est le support métallique d'une électrode et c'est grâce à lui que le courant de puissance est « collecté ». Le collecteur est, le plus souvent, en cuivre au niveau de l'électrode négative et en aluminium au niveau de l'électrode positive. Ces collecteurs ont tendance à se dissoudre dans l'électrolyte [199, 200]. Si la batterie n'est ni trop chargée, ni trop déchargée et si l'électrolyte n'est pas trop corrosif — c'est le cas du LiPF_6 [51, 201, 202] — alors ce n'est pas la source de vieillissement prépondérante.

1.3.3 Vieillessement de l'électrode négative

À cause de sa forte réactivité, le carbone lithié réagit avec l'électrolyte pour former un film à la surface de l'électrode négative. Cette couche se crée naturellement lors des premiers cycles. C'est la couche de passivation ou en anglais *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) [203, 204]. La formation de la SEI crée une perte de matériau actif à l'électrode négative, c'est-à-dire qu'elle subit une exfoliation [130, 205]. Cette exfoliation initiale induit une augmentation de la surface de contact entre l'électrode négative et l'électrolyte [206, 207] et elle influence la perte de capacité initiale [103, 104, 208–210]. Cependant, avec le vieillissement cette surface de contact décroît [211]. La figure 1.13, montre la formation de la SEI [42].

La SEI se comporte comme un conducteur ionique [212] et un isolant électronique et elle permet d'éviter les exfoliations ultérieures du graphite de l'électrode négative [213–215]. Sa stabilité et sa nature sont les premiers indicateurs des performances de l'accumulateur [216]. C'est un élément qu'il faut surveiller de très près. Sa dissolution est le premier signal d'un emballement thermique [217]. C'est le « départ » d'une folle course résultant d'une suite de réactions exothermiques comme le montre la figure 1.10. Au cours du vieillissement, la SEI se développe et consomme de plus en plus de lithium [218], et c'est même la principale source de vieillissement pendant le stockage [128, 219, 220]. Cette interaction avec le solvant induit des exfoliations [207], qui ont tendance à faire craquer mécaniquement la SEI [210] à cause de la pression des gaz formés [221, 222]. La dissolution de la SEI est le premier signal d'un emballement thermique, parce que sa décomposition libère beaucoup de chaleur [223].

Les mécanismes de vieillissement d'une batterie lithium-ion concerne principalement cette SEI. Cette couche rend la technologie lithium-ion viable, sinon elle serait comme la technologie lithium métal et alors l'existence de dendrites serait inévitable. Les caractéristiques de cette couche ont un impact très important sur la durée de vie de l'accumulateur. Dubarry, Aurbach et Liu associent la perte de performances à la santé de la SEI [126, 128, 224]. Xing explique même les mécanismes chimiques de formation de la SEI [44]. Ils en déduisent que la réaction entre l'électrolyte et l'électrode négative est liée à la perte de performances de la batterie. L'ajout de siloxane dans

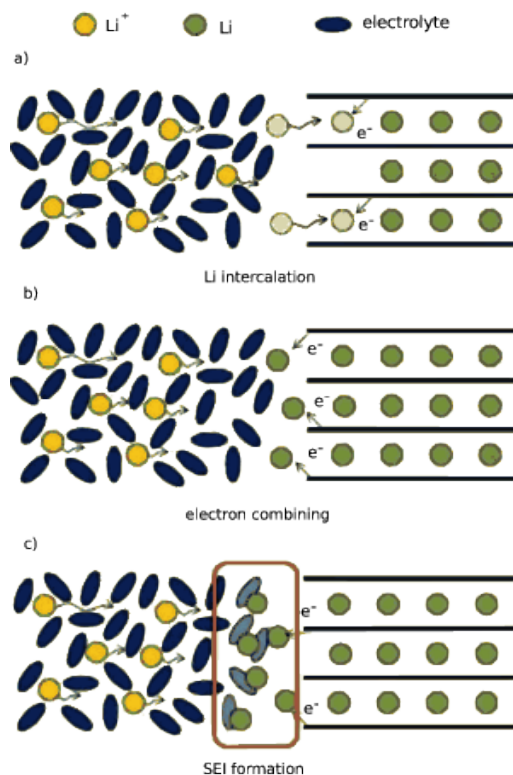


FIGURE 1.13 – Formation de la couche de passivation

l'électrolyte peut ralentir la dissolution de la SEI dans l'électrolyte [225, 226]. Cependant, de nouvelles technologies à base de nanostructures de silicium aideront à freiner le vieillissement [227] et de nouveaux processus de formation de SEI diminueront drastiquement les coûts de fabrication [228].

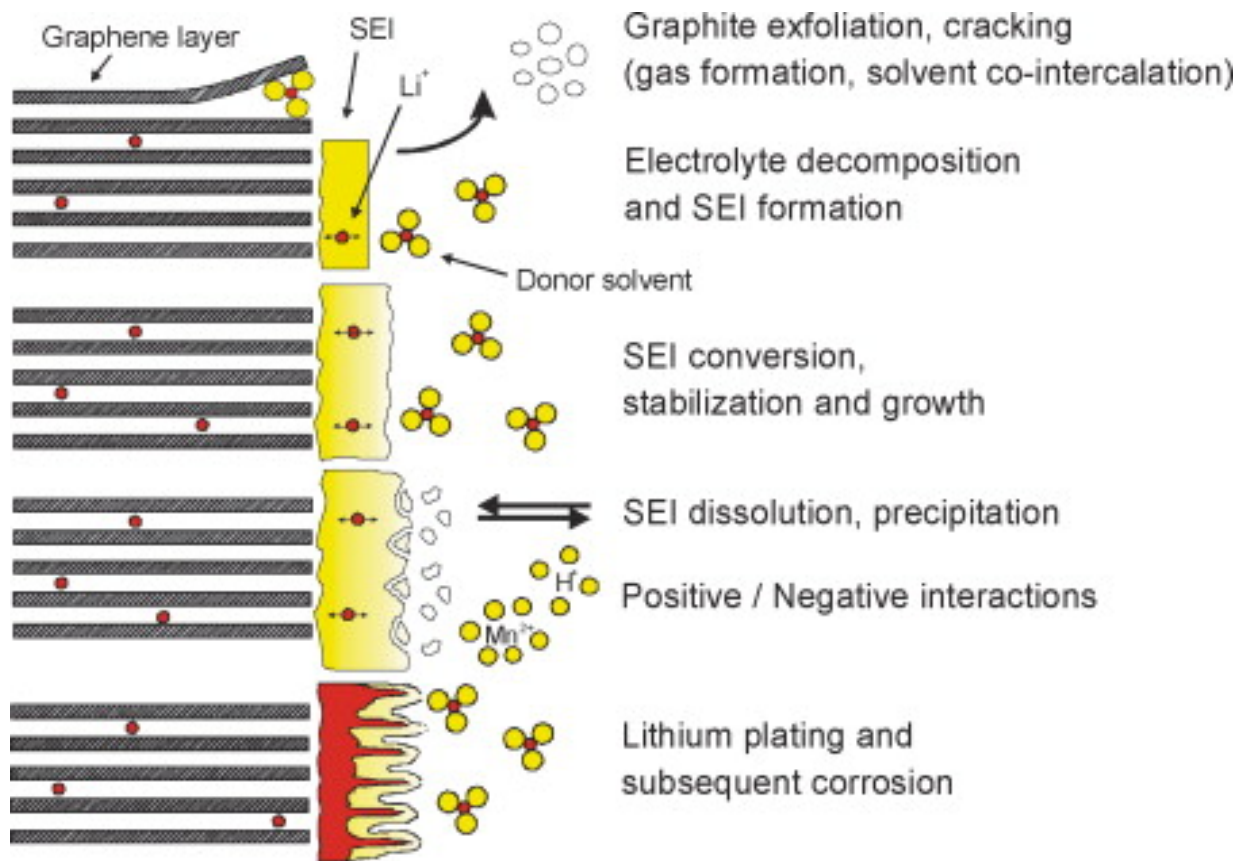
1.3.4 Vieillissement de l'électrode positive

Le vieillissement de l'électrode positive varie en fonction du matériau qui la compose [221, 229]. Les sources principales du vieillissement de l'électrode positive sont les suivantes [230–232] : les changements de structure du matériau actif ; les réactions de dissolution-recomposition ; et les modifications de surface. Dans le cas de composés lamellaires, les causes de vieillissement sont les changements de phase lors des insertions/retraits des ions lithium. Ces changements de phases provoquent des changements de volume molaire et par conséquent des variations de contraintes mécaniques plus ou moins importantes. Ces variations de contraintes mécaniques vont jusqu'à rompre et fracturer le matériau [169], ce qui fait vieillir la batterie. Cependant, les changements de volume de composés de nickel et de cobalt sont faibles, et la structure peut être renforcée avec l'ajout d'aluminium [233, 234], ce qui crée l'électrode positive *Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide* (NCA). Les décharges trop profondes, au-delà de 60%, provoquent un vieillissement prématuré de la technologie NCA [235].

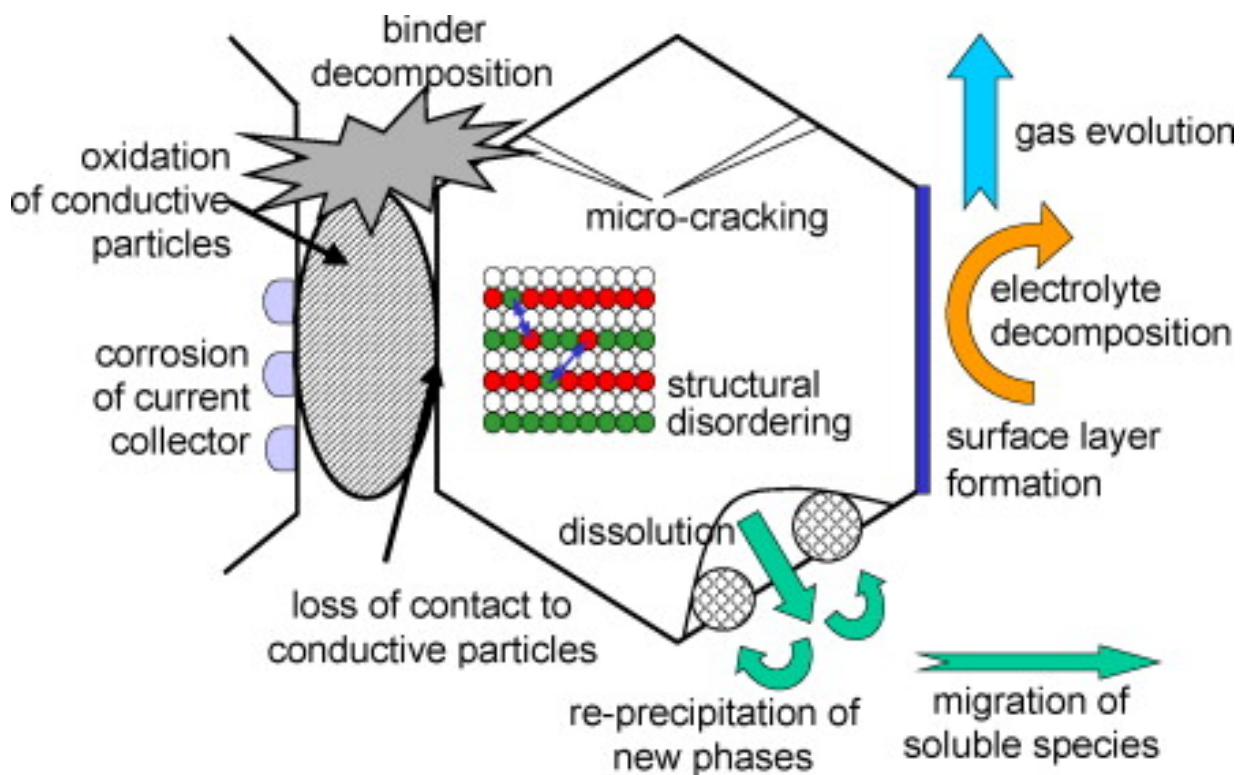
Les phénomènes de dissolution-recomposition du matériau actif sont à prendre en compte. Néanmoins, ce phénomène est plus important pour une structure spinelle (LiMn_2O par exemple) que pour une structure lamellaire (NCA par exemple) [236]. La formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode positive a été signalée [237–242]. Lorsque la cellule est portée à trop haut potentiel, l'électrolyte s'oxyde au contact de l'électrode. Elle impacte le vieillissement en augmentant l'impédance de la cellule. Cependant son rôle est beaucoup moins important que la couche de passivation à la surface de l'électrode négative.

1.3.5 Bilan des phénomènes de vieillissement

Le vieillissement d'une batterie lithium-ion est complexe et son évolution dépend des composants, de l'état de la batterie et des sollicitations qu'elle subit. Les deux grands phénomènes responsables du vieillissement sont le changement de phase cristallographique du côté de l'électrode positive et l'évolution de la SEI à la surface de l'électrode négative. La SEI est considérée comme la source prépondérante de vieillissement [178, 243]. Comme l'écrit TARASCON, il est aussi important de trouver de nouveaux matériaux d'insertion que de comprendre le comportement de la SEI [140]. Ces événements sont en interaction les uns avec les autres et il semble difficile d'isoler un facteur parmi les autres. Récemment, les expériences de ce genre sont restées sans succès [229]. Un bilan « visuel » est présenté sur les figures 1.14(a) et 1.14(b) [229].



(a) à l'électrode négative



(b) à l'électrode positive

FIGURE 1.14 – Bilan des phénomènes de vieillissement

1.4 Conclusion

L'utilisation des énergies fossiles induit un réchauffement climatique nuisible à toute l'humanité. L'humanité commence à infléchir ses ressources énergétiques au profit des énergies renouvelables. Néanmoins, l'inconvénient majeur de ce type d'énergie est leur disponibilité intermittente et partielle. Il est donc nécessaire de les stocker. Une manière efficace de stocker l'énergie électrique est d'utiliser des batteries électrochimiques. Parmi les meilleures technologies actuelles sur le marché, il existe la technologie appelée lithium-ion.

Les premières piles au lithium datent des années 1960. La faible densité et le fort potentiel du lithium a incité les électrochimistes à l'utiliser comme matériau d'électrode. De manière générale, les composants d'une batterie lithium-ion sont :

- une électrode négative en LiC_6 ;
- un électrolyte composé de carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et de LiPF_6 ;
- une électrode positive parmi les cinq principales technologies : LMO, LCO, LTO, NMC, LFP, NCA.

Les performances de ces batteries au lithium sont élevées, néanmoins elles demeurent onéreuses et elles posent des problèmes de sécurité.

Les batteries lithium-ion posent des problèmes de sécurité, notamment lors du transport ou lors d'un fonctionnement abusif. En effet, trois problèmes sont à prendre en compte. Il s'agit de la couche de passivation (*Solid Electrolyte Interphase* (SEI)), des dendrites et de l'emballage thermique. La SEI est un film qui se crée naturellement pendant les premiers cycles à la surface de l'électrode négative. Au cours de l'utilisation des dendrites peuvent apparaître à la surface de la SEI. Une dendrite est une structure arborescente constituée de lithium métallique. Cette éventuelle dendrite peut croître jusqu'à rencontrer l'électrode positive et peut établir un court-circuit. Ce court-circuit peut engendrer un emballement thermique. L'emballage thermique est l'augmentation incontrôlable de la température qui amène à la destruction et l'explosion de la batterie.

Le dernier phénomène important à prendre en compte est le vieillissement. Toutes les batteries vieillissent. Au niveau microscopique, le vieillissement est la modification physico-chimique des composants de la batterie au fil du temps (vieillessement calendaire) et de l'utilisation (vieillessement cyclique). Au niveau macroscopique, le vieillissement se manifeste par une baisse de performance (chute de capacité et augmentation de résistance interne). La source prépondérante de vieillissement est l'évolution de la SEI de l'électrode négative, qui s'épaissit en absorbant du lithium. Deux grandeurs d'états (*State of Charge* (SOC) et *State of Health* (SOH)) sont prises en compte dans le système de gestion (*Battery Management System* (BMS)) de la batterie. Notre démarche pourrait améliorer le BMS.

DCNS s'intéresse à notre travail sur les batteries Li-ion en vue d'une application de défense, notamment l'alimentation de ses systèmes embarqués. En effet, cette application nécessite un très haut niveau de sécurité et de fiabilité, donc la prévision et le contrôle de l'état de santé des batteries lithium-ion devient très important.

Le chapitre suivant se consacre à la mise en œuvre d'une expérience de mesure des fluctuations électrochimiques des batteries lithium-ion. Nous présenterons un état de l'art succinct sur les bruits électriques ; après nous proposerons une chaîne expérimentale permettant de mesurer le bruit électrochimique des batteries lithium-ion ; puis nous établirons une procédure mathématique d'extraction des bruits du signal mesuré ; et enfin nous vérifierons la reproductibilité de la mesure et la robustesse de la méthode d'extraction de bruit.

CHAPITRE 2

MESURE DE BRUITS ÉLECTROCHIMIQUE DES BATTERIES LI-ION

Rien ne s'est fait de grand qui ne soit une espérance exagérée.

Jules G. VERNE

Sommaire

2.1	État de l'art des mesures de bruit	26
2.1.1	Bruit thermique – <i>Johnson-Nyquist noise</i>	26
2.1.2	Bruit de grenaille – <i>Shot Noise</i>	27
2.1.3	Bruit de scintillation – <i>Flicker Noise</i>	29
2.1.4	Bruit électrochimique	31
2.2	Mise en place de la chaîne de mesure	31
2.2.1	National Instrument DAQ 9234	38
2.2.2	National Instrument PXI 5922	38
2.2.3	Nanovoltmètre Keithley 2182	41
2.3	Développement de la chaîne d'acquisition	43
2.3.1	Performances de la chaîne d'acquisition	43
2.3.2	Procédure d'extraction des bruits – décharges réalisées avec des résistances de 3 Ω et 5 Ω , 10 signaux pour 3 batteries	45
2.3.3	Robustesse numérique	46
2.3.4	Reproductibilité expérimentale	49
2.3.5	Effet des défaillances	51
2.4	Conclusion	52

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la mise au point rigoureuse d'une chaîne de mesures permettant d'acquérir les bruits électrochimiques de batteries lithium-ion. En premier lieu, une introduction théorique et un bref état de l'art à propos des bruits électriques, électroniques et électrochimiques est effectué. Dans un deuxième temps, nous expliquons le développement, la mise en place et le test des chaînes d'acquisition. Il faut dès à présent noter que ce développement n'a pas été facile. Nous verrons que les bruits électrochimiques de batteries lithium-ion sont extrêmement difficiles à mesurer, ils nécessitent d'extrêmes précautions. Enfin, après vérification de la faisabilité, des bruits de batteries lithium-ion sont extraits puis traités avec un outil de traitement du signal préliminaire. Les résultats sont prometteurs et d'autres outils de traitement seront appliqués et commentés dans le chapitre suivant.

2.1 État de l'art des mesures de bruit

De manière générale, un bruit est un signal qui perturbe le comportement du système. Ici le signal recherché est le bruit électrochimique. Il s'agit en fait de fluctuations de tension électrique à très petites échelles. Le bruit électrochimique n'est pas un signal parasite. Dans ce travail, c'est le signal recherché. Les bruits électriques sont dus à la nature discontinue des porteurs de charges. La moyenne d'un bruit est nulle, son énergie est égale à sa valeur efficace : c'est son écart-type $\sigma_{\text{eff}} = \sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$, aussi appelé *Standard Deviation* (STD). Il existe trois types de bruits électriques fondamentaux [244–246] :

- le bruit thermique (ou bruit de Johnson-Nyquist) ;
- le bruit de grenaille (bruit de Schottky, ou *Shot-noise*) caractérisé par une distribution statistique de Poisson ;
- le bruit de scintillation (bruit Flicker ou bruit en $1/f$).

Ces trois types de bruit seront chacun décrits dans une sous-section dédiée. Une sous-section supplémentaire sera écrite à propos des bruits électrochimiques.

2.1.1 Bruit thermique – *Johnson-Nyquist noise*

En 1928, John Bertrand JOHNSON, ingénieur aux laboratoires Bell, a découvert un nouveau type de bruit [247]. Au-dessus du zéro absolu des fluctuations de charge électrique ont lieu dans tous les conducteurs. Les trajectoires des électrons libres d'un conducteur sont soumises à l'agitation thermique. Ces mouvements induisent des fluctuations aléatoires de potentiel électrique. Plus tard la même année, Harry NYQUIST réussit à expliquer ce résultat et propose l'équation 2.2 [248]. En l'honneur de ces deux scientifiques, ce bruit est aussi appelé le bruit Johnson-Nyquist (en anglais *Johnson-Nyquist noise*).

L'agitation thermique résulte d'une multitude de perturbations élémentaires indépendantes dues aux mouvements désordonnés des porteurs de charges. La somme de toutes ces perturbations élémentaires est égale à la perturbation globale. Le théorème central limite permet donc de dire que le bruit thermique est gaussien [249] et que sa distribution vaut :

$$p_{th}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_u^2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma_u^2}\right). \quad (2.1)$$

Cette distribution de probabilité est tracée sur la figure 2.1

Par des arguments de la thermodynamique statistique, la densité d'énergie du bruit thermique est donnée par la distribution de Planck :

$$E_{th}(f) = \frac{hf}{e^{hf/(k_B T)} - 1}, \quad (2.2)$$

avec : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J s la constante de Planck ; $k_B = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{N}_A} = 1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ la constante de Boltzmann ; \mathcal{R} la constante des gaz parfaits ; \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro ; f (Hz) la fréquence ; et T (K) la température. Pour les fréquences usuelles ($f < 1$ MHz), l'équation (2.2) se simplifie en :

$$E_{th}(f) = k_B T. \quad (2.3)$$

Le bruit thermique est donc réduit à un bruit blanc. Sa fonction d'auto-corrélation est donc réduite à un Dirac :

$$R_{th}(\tau) = k_B T \delta(\tau). \quad (2.4)$$

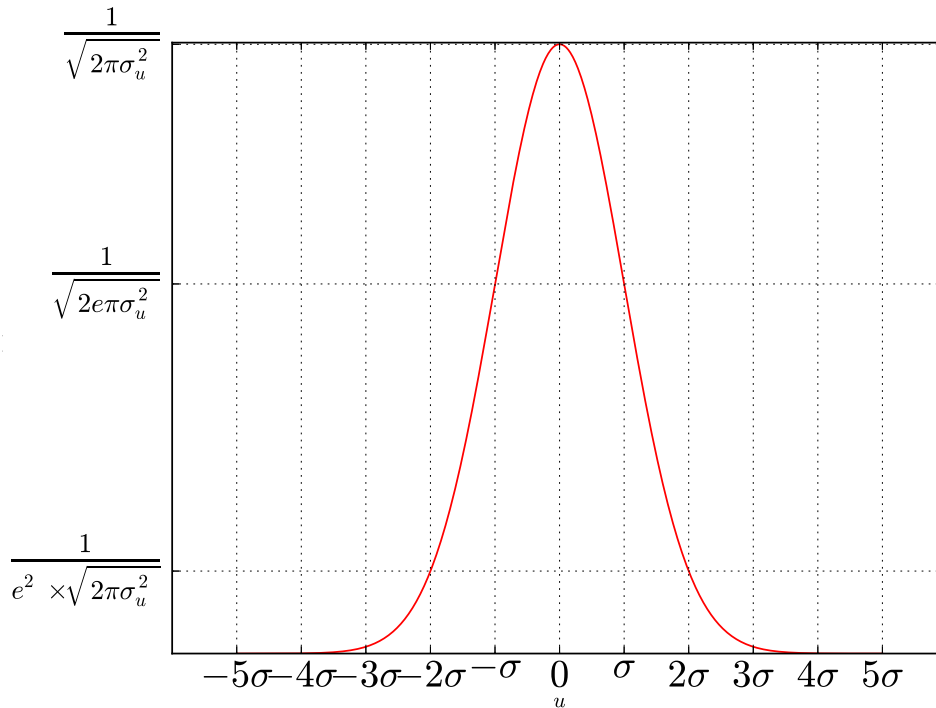


FIGURE 2.1 – Distribution de probabilité du bruit thermique

La puissance totale du bruit thermique dans la bande de fréquence Δf est donc :

$$P_{th} = k_B T \Delta f. \quad (2.5)$$

On suppose aussi que le transfert d'énergie est optimisé donc que les impédances sont adaptées, alors la puissance vaut $P_{th} = \frac{V_b^2}{4R}$, avec V_b (en volt) la valeur efficace du bruit thermique de tension. Ainsi, on obtient la formule classique :

$$V_b^2 = 4k_B T R \Delta f. \quad (2.6)$$

Ce qui implique en passant à la racine carrée :

$$\sigma_{u,th} = 2\sqrt{k_B T} \sqrt{R \Delta f}, \quad 2\sqrt{k_B T} = 1,272 \times 10^{-10} \text{ J}^{0.5} (T = 293,15 \text{ K}). \quad (2.7)$$

Cette expression a été utilisée pour calculer le bruit thermique des résistances de notre appareil expérimental dans la section 2.3.1 (page 43).

2.1.2 Bruit de grenaille – *Shot Noise*

Un deuxième type de bruit, découvert au début du XX^e siècle, a aussi fait l'objet d'études, de publications et d'expérimentations. Il s'agit du bruit de grenaille, présenté ici.

En 1918, Walter SCHOTTKY a introduit le concept de bruit de grenaille en étudiant les tubes à vide. Le bruit de grenaille (ou encore *shot noise*) résulte des fluctuations statistiques du nombre de porteurs de charges qui participent à la création d'un courant en traversant une barrière de potentiel (effet tunnel) [250]. Contrairement au bruit thermique, le bruit de grenaille dépend directement (équation (2.11)) et se superpose au courant moyen [251].

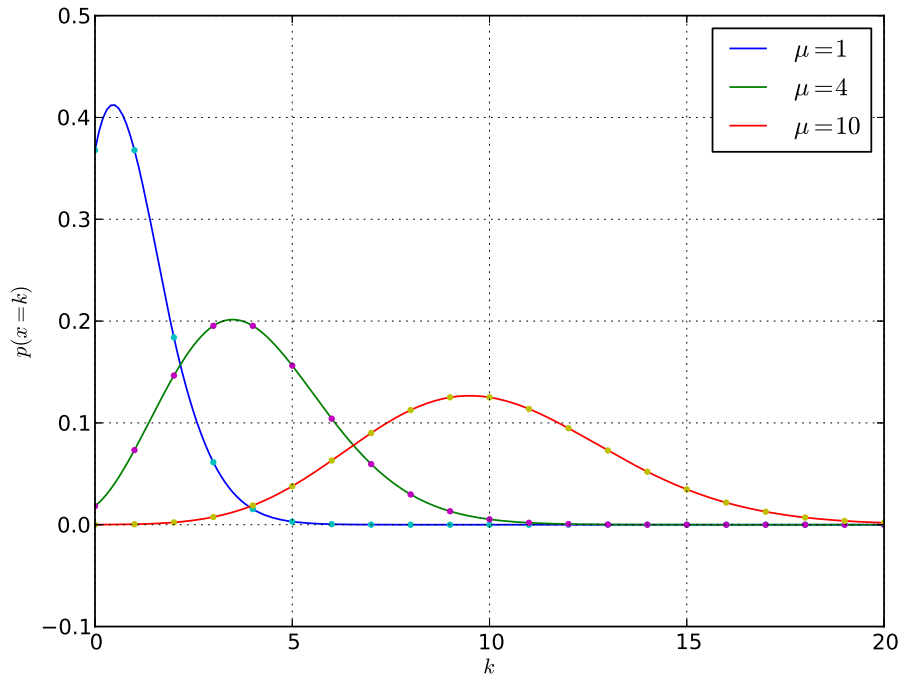


FIGURE 2.2 – Densités de probabilité de quelques lois de Poisson

Dans des expériences statistiques telles que le lancer de pièces de monnaie et lorsqu'il s'agit de compter les occurrences de pile et de face, les nombres de pile et de face après un grand nombre de lancers ne diffèrent que par un petit pourcentage. Cependant, après seulement quelques lancers les résultats avec un excès significatif de pile (ou de face, *vice-versa*) sont récurrents. Si une expérience avec quelques lancers est répétée encore et encore, les résultats fluctuent énormément. Il peut être prouvé que les fluctuations relatives évoluent comme la racine carrée inverse du nombre de lancers, ce qui est un résultat valide pour toutes les fluctuations statistiques, y compris le bruit de grenaille.

Les processus physiques fondamentaux qui régissent l'émission de lumière sont telles que les photons sont émis à partir du laser à des moments aléatoires ; mais les nombreux milliards de photons nécessaires pour créer un point lumineux sont tellement nombreux que le nombre de photons varie de manière infinitésimale avec le temps. Cependant, si la luminosité du laser est réduite, alors les fluctuations relatives du nombre de photons seront importantes ; tout comme lorsqu'une pièce de monnaie est lancée à plusieurs reprises. Ces fluctuations sont interprétées comme du bruit de grenaille.

À l'échelle microscopique, compte tenu du caractère « granuleux » du courant électrique, avec l'hypothèse que les porteurs de charge sont indépendants et qu'ils peuvent être « compter », alors la distribution de probabilité du courant qui convient est une loi de Poisson. La densité de probabilité de la loi de Poisson de paramètre μ est :

$$p(x) = \exp(-\mu) \frac{\mu^k}{k!}. \quad (2.8)$$

Cette loi est tracée pour différents μ sur la figure 2.2. Par contre aux échelles macroscopiques, le nombre de porteurs par unité de temps λ est énorme, puisque $\lambda = I_0/e = I_0 \times 6,24 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$. Grâce au théorème central limite, la loi

de Poisson devient une loi de Gauss. La densité de probabilité du courant $i(t)$ vaut donc :

$$p(i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{ig}^2}} \exp\left(-\frac{(i - I_0)^2}{2\sigma_{ig}^2}\right). \quad (2.9)$$

En approximant au premier ordre, le flux des porteurs de charges est un peigne de Dirac : $i(t) = \sum_k e\delta(t - t_k)$, avec $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire et t_k l'instant de passage du k^e porteur. Un modèle plus réaliste serait plutôt une somme de fonctions rectangulaires, mais d'un point de vue mathématique il est plus simple de travailler avec un peigne. La fonction d'auto-corrélation du courant est telle que (proposition 1 en annexe B) :

$$R_i(\tau) = (e\lambda)^2 + e^2\lambda\delta(\tau) = I_0^2 + eI_0\delta(\tau), \quad (2.10)$$

où λ est le nombre moyen de porteurs par unité de temps (λ en s^{-1}) et $I_0 = \lambda e$ est le courant moyen. Comme la densité spectrale de puissance est égale à la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation (Théorème de Wiener-Khintchine, démontré dans l'annexe B), il vient que la densité spectrale du bruit de grenaille vaut :

$$\text{PSD}(f) = I_0^2\delta(f) + eI_0. \quad (2.11)$$

Le bruit de grenaille en courant est blanc. En intégrant cette formule sur une largeur de bande $[-\Delta f, \Delta f]$, alors la variance du courant de grenaille est égale à :

$$\sigma_{ig}^2 = 2eI_0\Delta f. \quad (2.12)$$

Si le bruit est calculé aux bornes d'une résistance R , comme $I_0 = \frac{U_0}{R}$, il vient $\sigma_{ig}^2 = \frac{2eU_0\Delta f}{R}$. Ainsi le bruit de grenaille en tension vaut :

$$\sigma_{u,g} = R\sigma_{ig} = R\sqrt{2e\frac{U_0}{R}\Delta f} = \sqrt{2eU_0}\sqrt{R\Delta f}. \quad (2.13)$$

Comparaison entre bruit thermique et bruit de grenaille Si on calcule le rapport entre le bruit de grenaille et le bruit thermique, on propose une fonction $\gamma(U_0)$ et alors :

$$\gamma(U_0) = \frac{\sigma_{u,g}}{\sigma_{u,th}} = \sqrt{\frac{2eU_0}{4k_B T}} = \sqrt{\frac{e}{2k_B T}}\sqrt{U_0} = 4.449\sqrt{U_0}, \quad (2.14)$$

avec $T = 293,15$ K, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J K $^{-1}$ et U_0 en volts. Pour $U_0 = 1$ V, le rapport vaut $\gamma(1 \text{ V}) = 4.449$. Dans ce cas particulier, le bruit de grenaille est quatre fois et demi plus important que le bruit de grenaille. En outre, les équivalences suivantes sont vraies :

$$\text{Le bruit de grenaille est plus important que le bruit thermique} \iff \gamma(U_0) > 1 \quad (2.15)$$

$$\iff T < \frac{eU_0}{2k_B} = 5804 \text{ K} \quad (U_0 = 1 \text{ V}). \quad (2.16)$$

2.1.3 Bruit de scintillation – Flicker Noise

Aux fréquences supérieures à quelques kilohertz, le bruit de fond observé n'est que du bruit de grenaille et du bruit thermique. Cependant, aux fréquences inférieures, les observations montrent que la densité spectrale décroît souvent en $1/f$. Ce phénomène est encore mal compris et partiellement expliqué [246, 252, 253]. Les causes principales

seraient des fluctuations de conductivité, provoquées par des imperfections de surface du matériau conducteur [244]. Des suites continues de paires électron-trou dans un intervalle de fréquences $\left[\frac{1}{\tau_2}, \frac{1}{\tau_1}\right]$ donné pourraient aussi être en cause [244, 254–256].

Pour expliquer les fluctuations dues aux paires électrons-trous (théorie de la génération-recombinaison [257]), la théorie de McWhorter [254] met en jeu un processus stochastique brownien gouverné par une constante de temps τ ; l'équation de Langevin associée à ce processus stochastique brownien est [258] :

$$\frac{dX}{dt} + \frac{X}{\tau} = H(t). \quad (2.17)$$

La densité spectrale est une fonction de Lorentz :

$$\text{PSD}_X(f) = \text{PSD}_H(0) \frac{\tau^2}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2} \quad (2.18)$$

$$= 4\overline{X^2} \frac{\tau}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}, \quad (2.19)$$

avec $4\overline{X^2} = \text{PSD}_H(0)\tau$. Ainsi pour une distribution de charge continue $h(\tau)d\tau$ pour une variance ΔN^2 des porteurs de charges indépendants, la densité spectrale est :

$$\text{PSD}_X(f) = 4\overline{\Delta N^2} \int_0^\infty \frac{\tau h(\tau) d\tau}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}, \quad (2.20)$$

avec $\int_0^\infty h(\tau) d\tau = 1$. En particulier, la distribution $h(\tau) = 1_{[\tau_1, \tau_2]} \frac{1}{\tau \ln(\tau_2/\tau_1)}$ mène à une densité spectrale de puissance en $1/f$:

$$\text{PSD}_X(f) = \frac{\overline{\Delta N^2}}{f \ln(\tau_2/\tau_1)} \times 1_{[1/\tau_2, 1/\tau_1]}, \quad (2.21)$$

où $1_{[1/\tau_2, 1/\tau_1]}$ est la fonction porte, qui vaut 1 sur l'intervalle de fréquence $[1/\tau_2, 1/\tau_1]$ et 0 ailleurs.

Pour détecter ce bruit en $1/f$, il faut souvent le séparer du bruit thermique [259]. Contrairement au bruit blanc (dont la valeur actuelle est indépendante de la valeur précédente), le bruit Flicker possède une mémoire [259–261].

La généralisation du bruit de Flicker est le bruit de scintillation, où l'exposant α peut varier autour de 1. De manière expérimentale, le spectre du bruit de scintillation est de la forme :

$$\text{PSD}(f) = \frac{\kappa f_0}{|f|^\alpha}, \quad (2.22)$$

avec $0 < \alpha < 2$ (généralement $\alpha \sim 1$) et κ et f_0 des constantes, voilà pourquoi on qualifie aussi ce bruit comme $1/f$. Cette relation a été vérifiée jusqu'à très basse fréquence [244, 253, 255]. Ce bruit limite considérablement l'amplification des signaux à basse fréquence. Pour amplifier de tels signaux bruités, il faut utiliser une technique de filtration et d'amplification indirecte (amplificateur Lock-in). Le Lock-in supprime les bruits basses fréquence en $1/f$. Le modèle de Hooge exprime la densité spectrale du bruit Flicker pour un semi-conducteur rectangulaire [262] :

$$\frac{\text{PSD}_U(f)}{U^2} = \frac{\text{PSD}_I(f)}{I^2} = \frac{\alpha_H}{fN}, \quad (2.23)$$

avec $\text{PSD}_U(f)$ la densité spectrale de puissance de tension, $\text{PSD}_I(f)$ la densité spectrale de puissance de courant, f la fréquence, N le nombre de porteurs de charge indépendants et α_H le paramètre de Hooge. Hooge a trouvé que ce coefficient est quasi-constant $\alpha_H = 5 \times 10^{-3}$, ce qui suggère que le bruit Flicker est dû à un mécanisme fondamental

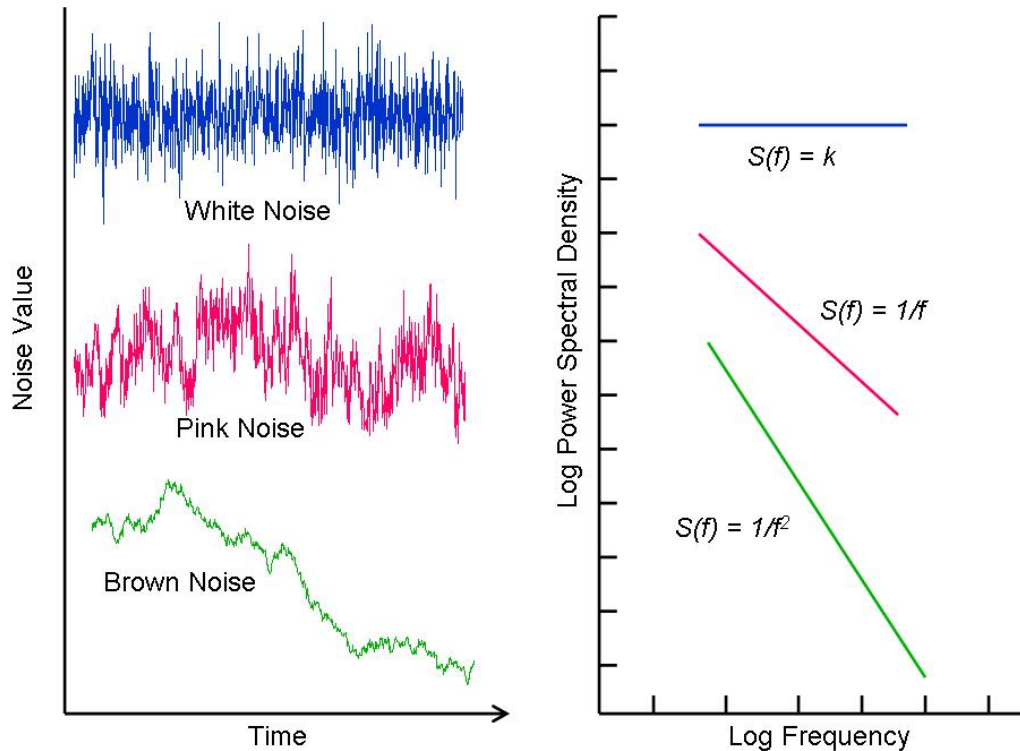


FIGURE 2.3 – Différents types de bruits : représentation temporelle à gauche et leur spectre de puissance à droite

d'origine inconnue [263]. Il existe une limite théorique lorsque la fréquence f tend vers 0, parce que la puissance est finie. La raison principale de notre intérêt pour ce bruit est que le bruit des interfaces électrolyte/électrode est régi par une dominante de bruit Flicker [264–266]. Les différents types de bruits sont présentés par la figure 2.3¹.

2.1.4 Bruit électrochimique

Les sources électrochimiques d'énergie produisent du bruit, appelé bruit électrochimique. Le bruit électrochimique peut être causé par différents phénomènes, comme des transferts de masse turbulents [267–271], d'émission de gaz [272–274], de corrosion d'électrodes et de collecteurs [275–278], de passivation [279] ou bien de transfert d'eau dans les piles à combustible [280]. D'habitude, le bruit électrochimique est étudié pour des électrodes de petites tailles (quelques cm^2). Cependant, la surface active des électrodes de batteries lithium-ion est beaucoup plus importante parce qu'il s'agit d'une électrode poreuse volumique. Il a été démontré [267] que le bruit des systèmes électrochimiques est inversement proportionnel à la surface active de l'électrode. Les bruits électrochimiques concernent le domaine des basses fréquences, par exemple CORTIS annonce les mesures dans le domaine 1×10^{-3} Hz à 1 Hz [281].

2.2 Mise en place de la chaîne de mesure

Nous avons mentionné précédemment que le bruit des systèmes électrochimiques est inversement proportionnel à la surface active de l'électrode. Lorsqu'on démonte une batterie ICR 18650, on se rend compte que la longueur d'enroulement est près 80 cm sur une largeur de 6,5 cm ce qui fait 520 cm^2 . Cette surface est uniquement géométrique et de plus la surface active est beaucoup plus importante.

1. Source : http://www.scholarpedia.org/article/1/f_noise

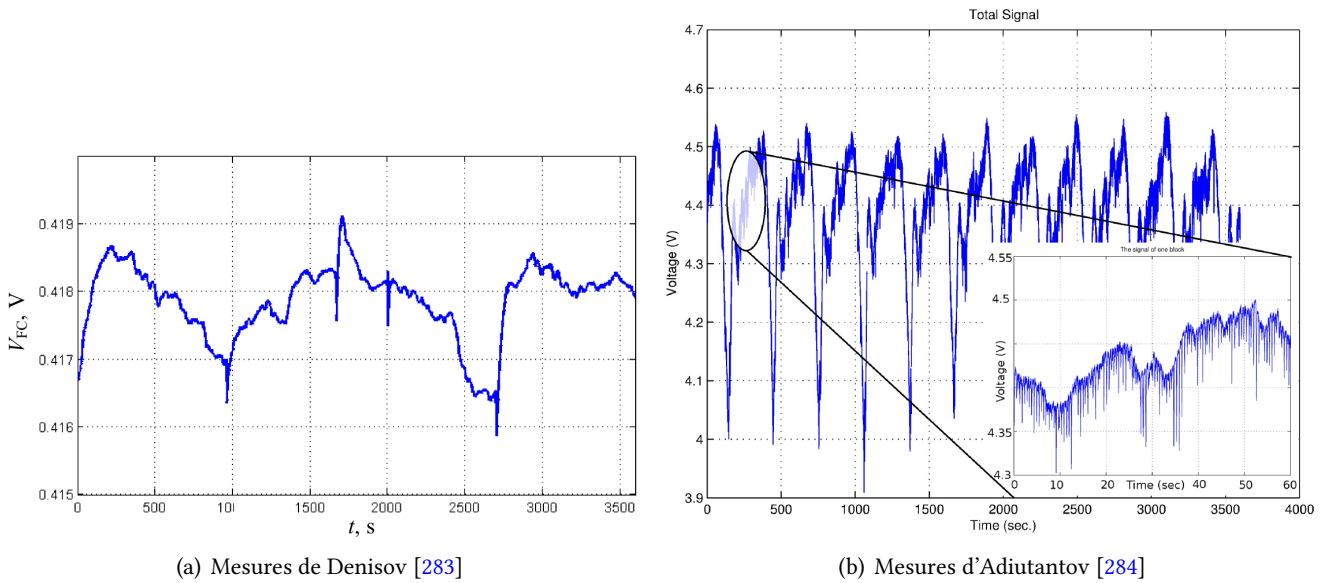


FIGURE 2.4 – Bruits de tension d’une pile à combustible

Cela explique pourquoi la mesure du bruit électrochimique des batteries lithium-ion demeure un problème délicat et pourquoi peu de mesures ont été faites sur des systèmes complets [2, 3]. L’intérêt d’une telle mesure de bruit électrochimique est la possibilité de diagnostiquer *in-situ* l’état de la batterie à l’aide d’une méthode non-intrusive.

Le bruit électrochimique a déjà été utilisé pour diagnostiquer l’état de santé de systèmes de conversion d’énergie électrochimiques comme la pile à combustible [282]. Notre équipe de recherche possède une pile à combustible dont le bruit a déjà été mesuré et étudié [283]. Ces études ont montré que le bruit des piles à combustible est de l’ordre de la centaine de millivolt (Fig. 2.4(a) et 2.4(b)) [280, 282–284].

À partir de notre expérience sur la mesure de bruit de pile à combustible, nous avons commencé à développer une chaîne de mesure en remplaçant simplement la pile à combustible par une batterie lithium-ion. Malheureusement ces mesures n’ont pas donné de résultats concluants. En effet, le niveau de bruit des batteries lithium-ion est beaucoup plus faible que celui des piles à combustible. Il est de l’ordre de la dizaine de microvolts [2, 3, 285–290] comme le montre les figures 2.5(a) [287] et 2.5(b) [3]. Nous avons donc essayé de développer une nouvelle chaîne de mesure adéquate pour mesurer ces faibles bruits.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé sur trois batteries :

- une batterie au plomb (Yuasa NP17-12I Fig. 2.6(a)²);
- une batterie lithium-ion (Nokia BL-5B Fig. 2.6(b)³);
- une autre batterie lithium-ion (Samsung ICR 18650 Fig. 2.6(c)⁴).

Pour commencer, nous avons expérimenté la mesure des bruits de batteries au plomb (Yuasa NP17-12I). Le bruit d’une batterie plomb se situe entre le bruit des batteries lithium-ion et celui des piles à combustible, aux alentours de la dizaine de millivolt [1, 285, 291], comme le montrent les figures 2.7(a) et 2.7(b). Nous avons branché la batterie au plomb à la place de la pile à combustible, c’est-à-dire aux bornes d’une charge active Agilent N3300A. Cette charge a induit du bruit parasite sur les signaux de décharge, ce qui n’a pas permis d’avoir des mesures correctes de bruit interne de batterie. En outre, la grande capacité de la batterie plomb (17 A h) n’a pas non plus permis d’utiliser des modes de décharge à faible intensité (< 1 A, résistance thermique), en terme de temps d’expérience et de puissance

2. Source : <https://www.all-batteries.fr/media/catalog/product/cache/1/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/A/M/AMP9232.jpg>

3. source : https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/68/Nokia_BL-5B.JPG

4. source : <http://sigma.octopart.com/17616905/image/Samsung-ICR-18650-26F.jpg>

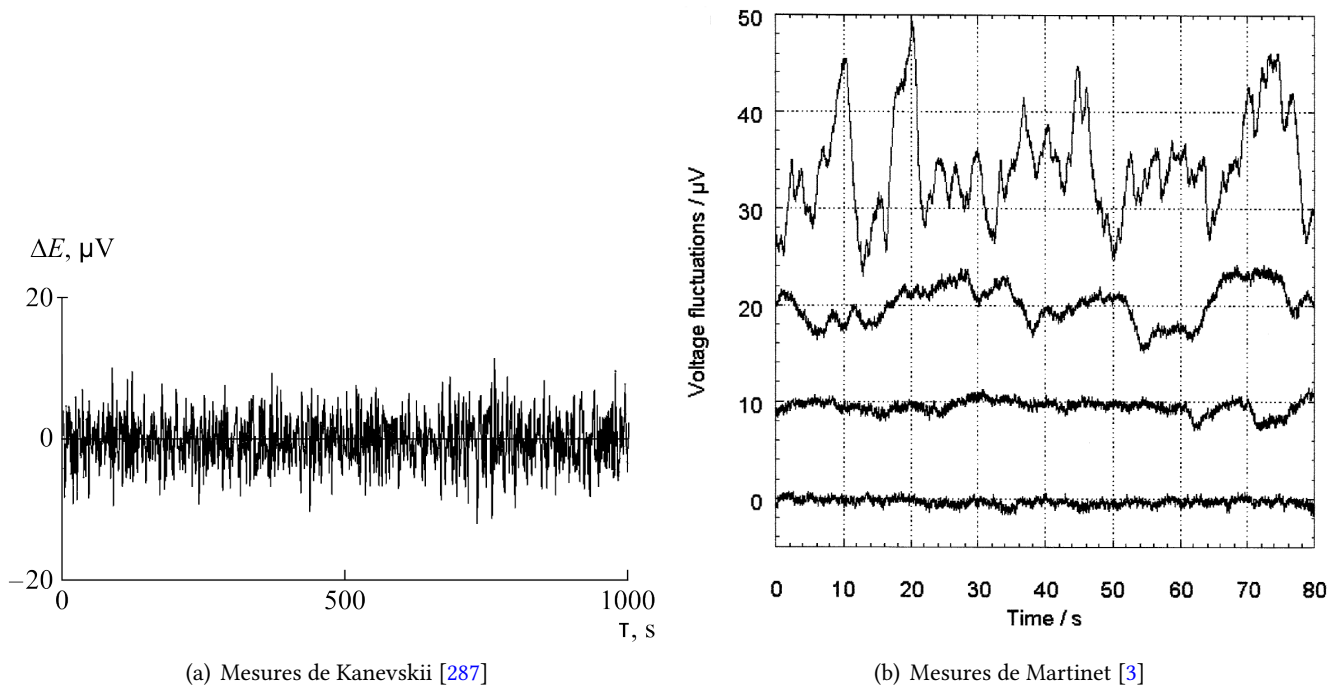


FIGURE 2.5 – Bruit de tension d'une batterie lithium-ion

thermique.

Ensuite, nous avons tenté de mesurer du bruit électrochimique de batterie lithium-ion sur des batteries de téléphones BL-5B, puis plus tard sur des batteries Samsung ICR 18650-26F (SDI 2DC4) 2600 mA h. La batterie Nokia BL-5B est plate et sa capacité est de 860 mA h, alors que la batterie 18650 est cylindrique et sa capacité est de 2600 mA h. Nous avons utilisé de manière préliminaire une batterie BL-5B pour des raisons pratiques, puisqu'il s'agissait de la seule batterie manipulable à l'époque. Ensuite, nous avons opté pour des batteries 18650 à cause de leur notoriété et de la grande utilisation de celles-ci par des industriels consommateurs de batteries lithium-ion. En effet, les batteries 18650 ont déjà fait l'objet d'étude et de recherche [144, 292–300].

De manière similaire à la batterie plomb, le bruit interne de la charge active a posé problème : il est de 200 μV ! La solution qui s'imposait était de changer le moyen de décharger la batterie. Nous avons opté pour une simple résistance, qui est beaucoup moins bruyante (bruit thermique dans l'ordre des nanovolts). Un autre problème auquel nous fûmes confrontés était le problème de connectique entre la batterie BL-5B et son support. Un mauvais contact induit beaucoup de bruit parasite, voire même des macro-fluctuations de l'ordre du dixième de volt. Ce phénomène est illustré par la figure 2.8 qui représente une tension de batterie lithium-ion BL-5B en décharge. En effet, dans notre expérience, le contact entre la batterie Nokia BL-5B et la boîte qui servait de support vieillissait et se fatiguait mécaniquement.

Ce montage est représenté par la figure 2.9. La boîte est constituée de métal et à l'intérieur se trouve l'emplacement dans du polystyrène (posé sur une plaque de montage électrique) de la batterie BL-5B. Le contact sur le côté droit est entouré par une ellipse (1). Le contact entre les électrodes de la batterie et les connecteurs du boîtier se dégradait au fil des expériences. De plus, la présence de nombreux composants et les liaisons électriques peuvent induire des résistances parasites. Les deux problèmes évoqués — notamment la connectique et le bruit de la charge active Agilent N330 qui constituait le système de décharge — sont identifiés et les précautions nécessaires sont prises. Nous avons donc changé de batterie en utilisant les ICR 18650. En effet, le chargeur dédié à ce type de batterie n'induit pas de problème de contact et une résistance suffit à la décharger en un temps raisonnable. Ensuite, il faut choisir la méthode d'acquisition du bruit et l'instrumentation approprié. En effet, un choix s'impose : faut-il filtrer ou ne pas



(a) Photographie d'une batterie Yuasa NP17-12I

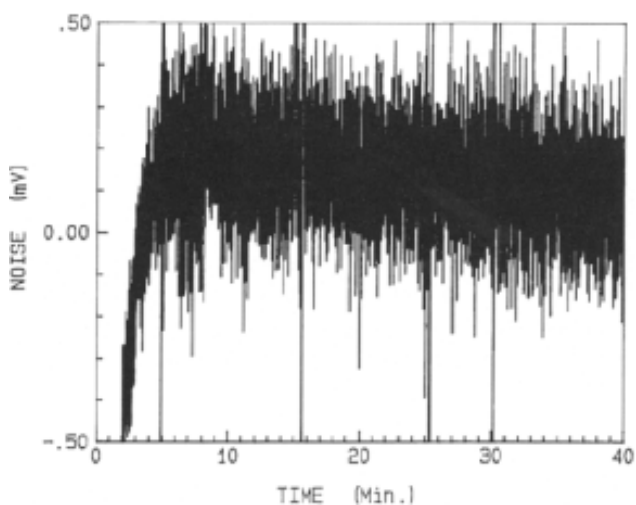


(b) Photographie d'une batterie Nokia BL-5B

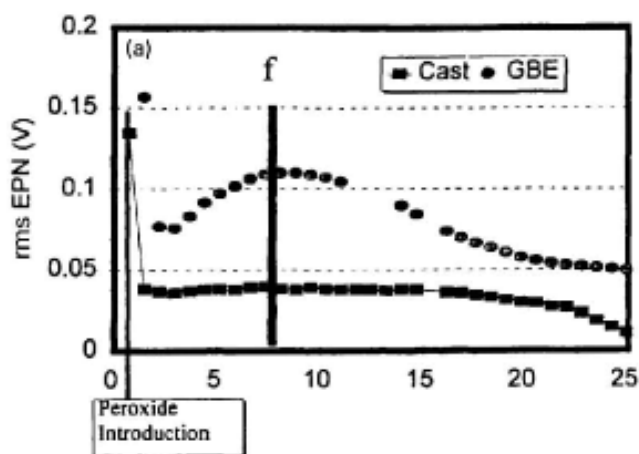


(c) Photographie d'une batterie Samsung ICR 18650

FIGURE 2.6 – Photographies des batteries expérimentées



(a) Mesures de Roberge [285]



(b) Mesures de Lehockey [291]

FIGURE 2.7 – Bruit de tension d'une batterie au plomb

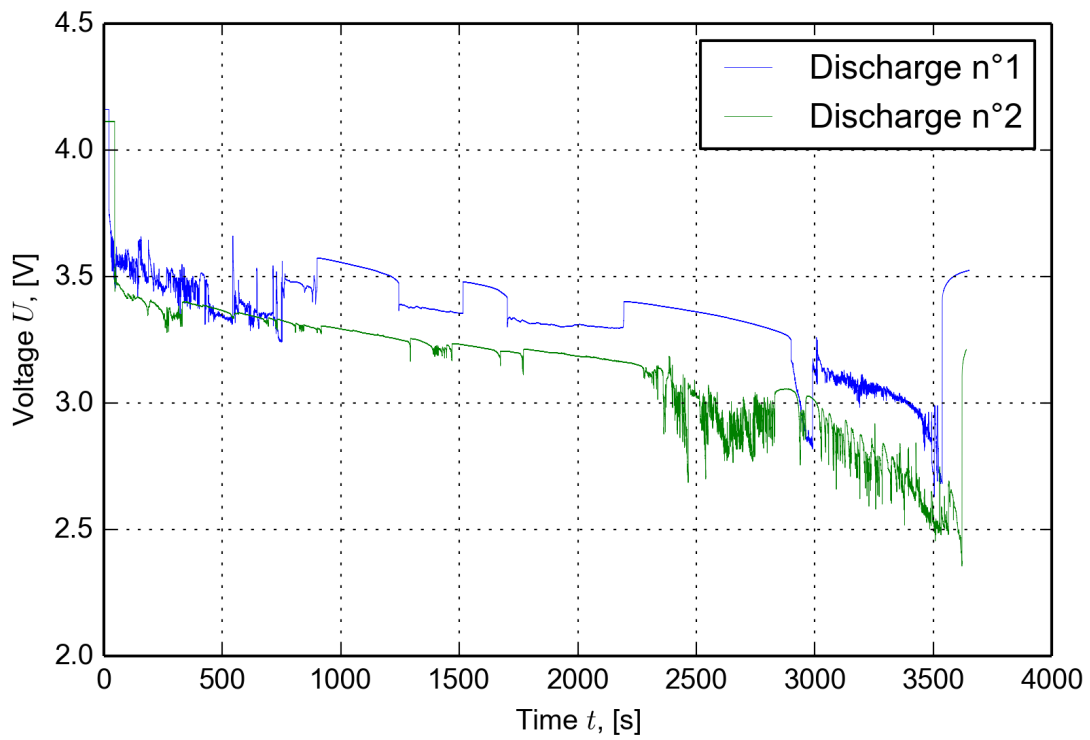


FIGURE 2.8 – Tension de décharge de batterie BL-5B avec le bruit de contact

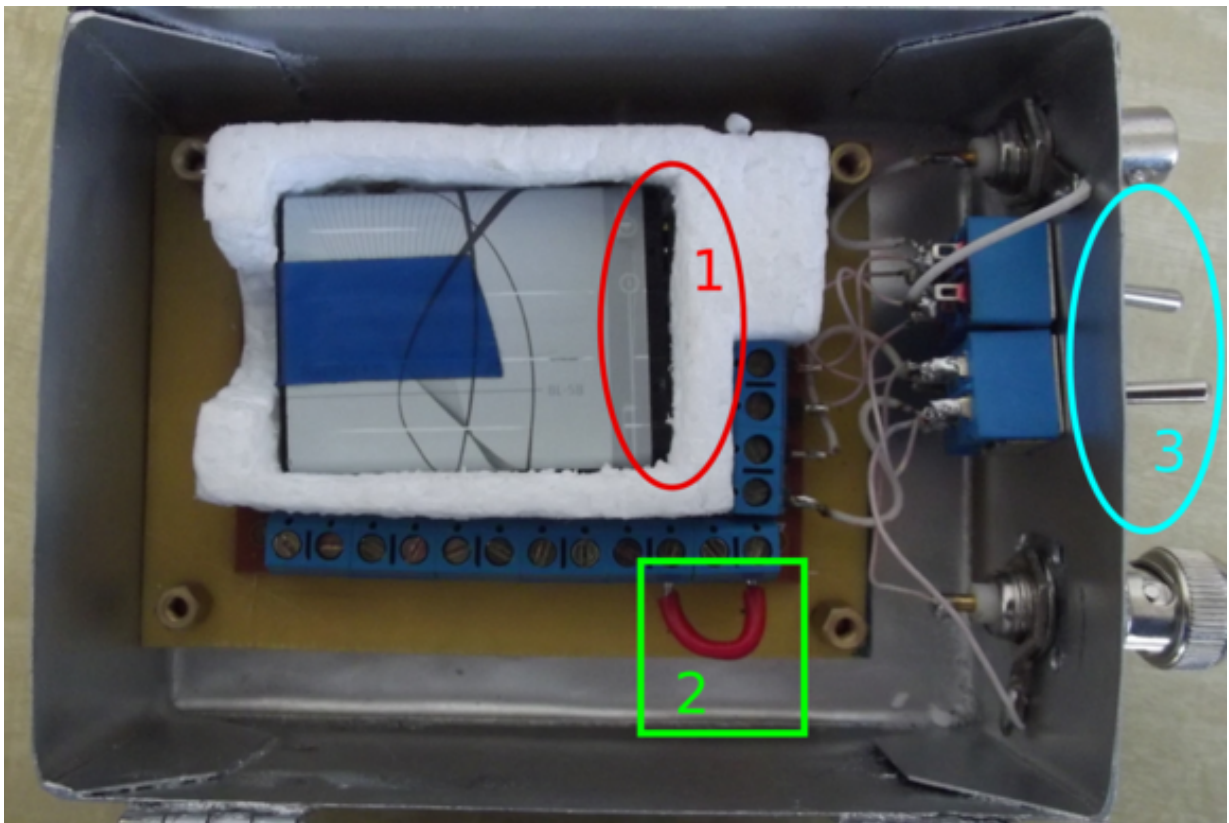


FIGURE 2.9 – Dispositif de connexion des batteries BL-5B : 1. Emplacement des contacts ; 2. Emplacement de la résistance de décharge ; 3. Interrupteurs : le haut contrôle bi/simple voie et le bas contrôle la décharge



(a) Préamplificateur de faible bruit PAFB-1311

(b) amplificateur X312-27

FIGURE 2.10 – Dispositifs de filtrage analogique utilisées

filtrer le signal de tension de batterie ? En premier lieu, nous avons choisi de le filtrer, au vue de l'état de l'art. Deux dispositifs sont créés à cet effet, il s'agit :

- du PAFB-1311 (Fig. 2.10(a));
- et du X312-27 (Fig. 2.10(b)).

Comme l'a recommandé COTTIS, le bruit électrochimique se mesure en basse fréquence [281]. Nous avons intégrer ses recommandations dans la construction de nos deux dispositifs de filtrage. Ainsi le PAFB-1311 intègre une bande passante de 0,01 Hz à 30 Hz et le X312-27 de 0,03 Hz à 30 Hz. Nous avons ensuite utilisé ces deux dispositifs. Pour tester la chaîne d'acquisition avec le filtrage, le protocole de mesure est le suivant : cinq expériences avec un courant différent sont faites :

- mesure en court circuit (courbe verte), $I = 0 \text{ A}$, $U = 0 \text{ V}$;
- mesure à vide (courbe bleue), $I = 0 \text{ A}$, $U = 4,1 \text{ V}$;
- mesure en décharge $R = 70 \Omega$ (courbe magenta-violette), I de 0,0585 A à 0,0528 A ;
- mesure en décharge $R = 23 \Omega$ (courbe cyan), I de 0,178 A à 0,160 A ;
- mesure en décharge $R = 10 \Omega$ (courbe rouge), I de 0,410 A à 0,370 A.

Dans chaque expérience, cinq signaux de tension sont mesurés et la densité spectrale moyenne de ces cinq signaux est tracée. Les densités spectrales sont groupées par dispositif de filtrage et sont tracées sur les figures 2.11 et 2.12. Les densités spectrales sont difficilement interprétables. En effet, les performances de ces deux appareils et leurs effets sur le bruit électrochimique sont inconnus. Les composants actifs intégrés au sein de ces appareils, notamment des amplificateurs, impactent la mesure. Aussi, les bruits des capacités chimiques (dans le X312-27) — qui sont déjà des micro-batteries en soi — peuvent interférer avec le bruit électrochimique des batteries lithium-ion.

Comme il est difficile de maîtriser l'influence des filtres sur la mesure, nous avons décidé de ne plus filtrer le signal de tension en décharge et dorénavant de le mesurer de manière directe. Une des difficultés de cette méthode est que la mesure de tension de batterie est dynamique (ou non-stationnaire). C'est-à-dire que la tension moyenne de la batterie varie au cours du temps pendant la décharge. Pour une batterie lithium-ion, elle varie de 4,2 V à 2,5 V. Il est donc hors de question d'effectuer une moyenne temporelle sur le signal de tension de décharge. Parce que si une moyenne temporelle est effectuée sur les signaux de tension de décharge, alors les événements temporels du bruit, relatifs à d'éventuelles défaillances, seront filtrés et nous seront dans l'incapacité de les détecter. Le diagnostic sera tout simplement impossible.

L'expérience de mesure directe consiste à acquérir une tension de batterie se déchargeant dans une résistance. Trois moyens d'acquisition sont disponibles au laboratoire. Il s'agit :

- de la carte *National Instruments* NI-DAQ 9234 ;

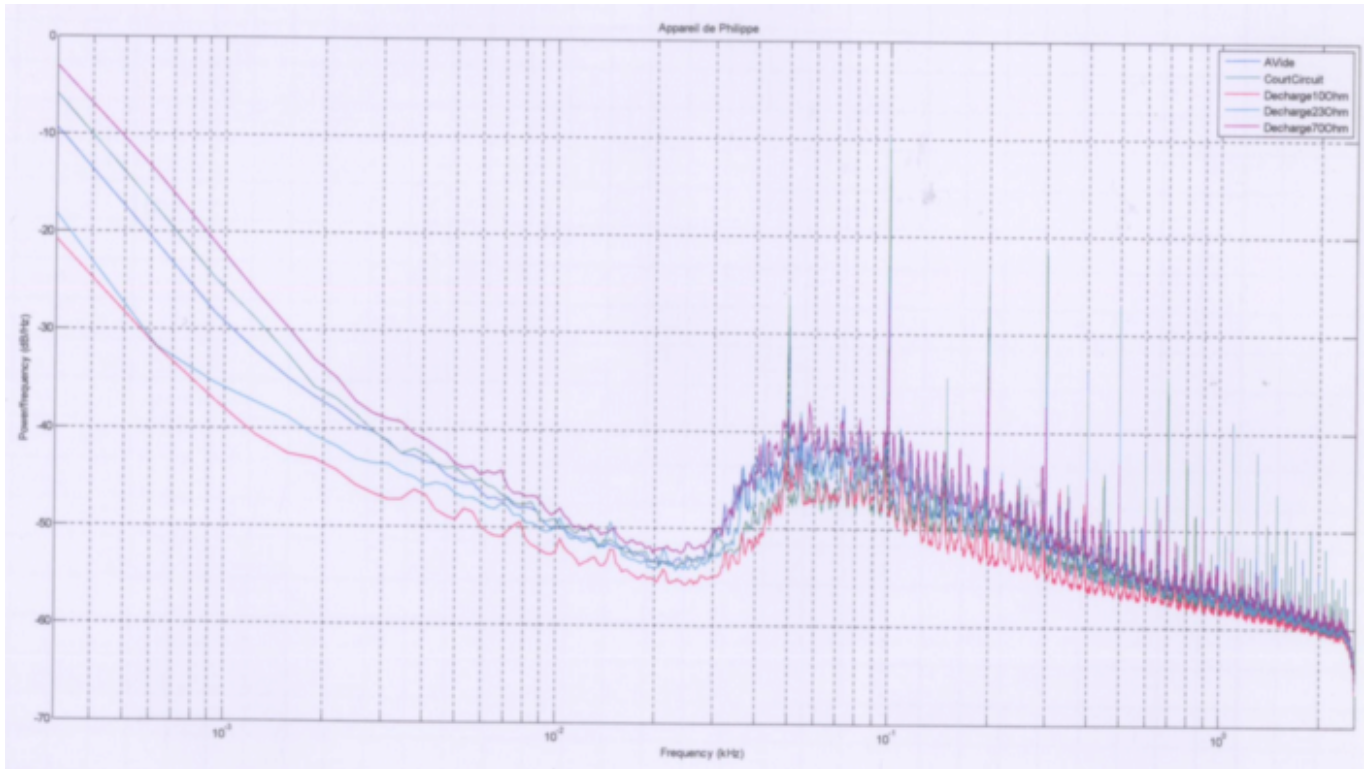


FIGURE 2.11 – Spectres des mesures avec le PAFB-1311

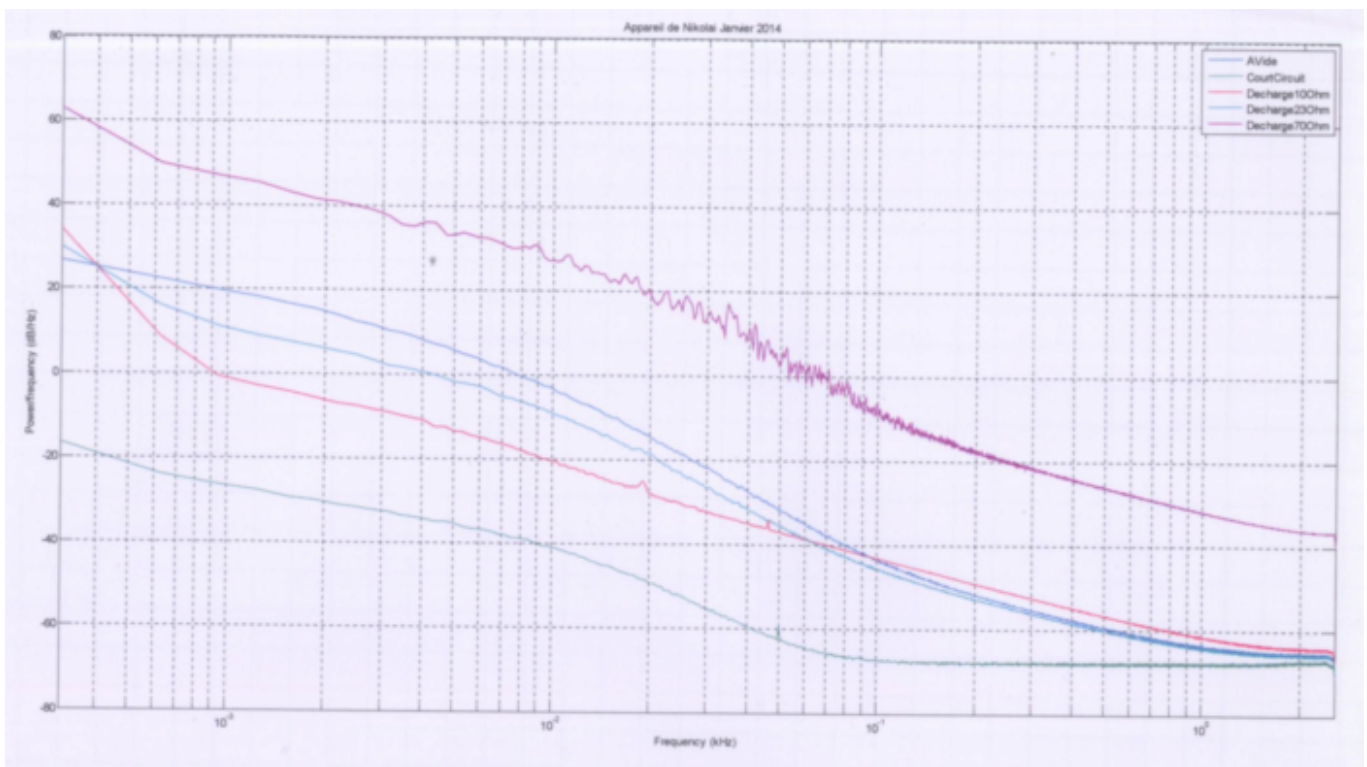


FIGURE 2.12 – Spectres des mesures avec le X312-27

- de la carte *National Instruments PXI-5922* au sein de son châssis ;
- et du nanovoltmètre *Keithley 2182*.

Le premier point est de porter une attention particulière sur le seuil mesurable de la chaîne d'acquisition. Le seuil mesurable est le bruit de la chaîne d'acquisition en court-circuit. Il correspond au minimum de tension sous lequel la mesure de bruit de tension est impossible. Pour mesurer ce seuil, il faut et il suffit de court-circuiter l'entrée de l'appareil de mesure.

2.2.1 National Instrument DAQ 9234

C'est un module d'acquisition dynamique quatre voies. Il est recommandé dans la mesure de fréquence audio haute précision et dans la mesure de vibration. Les quatre entrées numérisent de manière synchronisée à des vitesses de 51,2 kHz par voie. Des filtres anti-repliements sont intégrés dans cet appareil. Ils s'ajustent de manière automatique à la fréquence d'échantillonnage. Il s'agit d'un convertisseur analogique numérique. Selon les spécifications de cette carte de mesure, sa résolution est de $N = 24$ bits. Cette carte a pour fonction de coder sur 24 bits des échantillons analogiques acquis aux instants de capture. Il est représenté par la figure 2.13(a) et son bruit interne est tracé sur la figure 2.13(b). Afin de bien conditionner le signal, il faut l'équirépartir dans la pleine échelle de l'appareil de mesure. Nous mesurons une tension de batterie dont le maximum est 4,1 V et le minimum 2,5 V. La pleine échelle du DAQ 9234 vaut ± 5 V. Dans le cas où le signal est bien conditionné, le rapport signal sur bruit vaut $\left(\frac{S}{B}\right)_{dB} = 6.02N + 1.76$. Dans notre cas, avec $N = 24$, il vaut 146,24 dB.

Les spécifications précisent que le bruit de la carte vaut 25 μ V pour une fréquence d'échantillonnage de 2048 Hz. Expérimentalement, pour une fréquence d'échantillonnage de 1625 Hz, cette carte produit 20 μ V de bruit interne. Cette estimation est basée sur le calcul d'écart-type (*Standard Deviation*) du bruit représenté par la sous-figure 2.13(b). La mesure de bruit interne est en accord avec les spécifications. Cette carte d'acquisition, étant trop bruyante, n'a pas permis de mesurer des bruits de batterie lithium-ion (ordre de la dizaine de microvolts). Je tiens à rappeler qu'il s'agit de la première carte facile à prendre en main (*plug & play*) que nous avons utilisé.

Une autre carte de mesure National Instrument moins bruyante est disponible au laboratoire, il s'agit de la carte NI-PXI 5922 montée dans un châssis PXI. La sous-section suivante la présente.

2.2.2 National Instrument PXI 5922

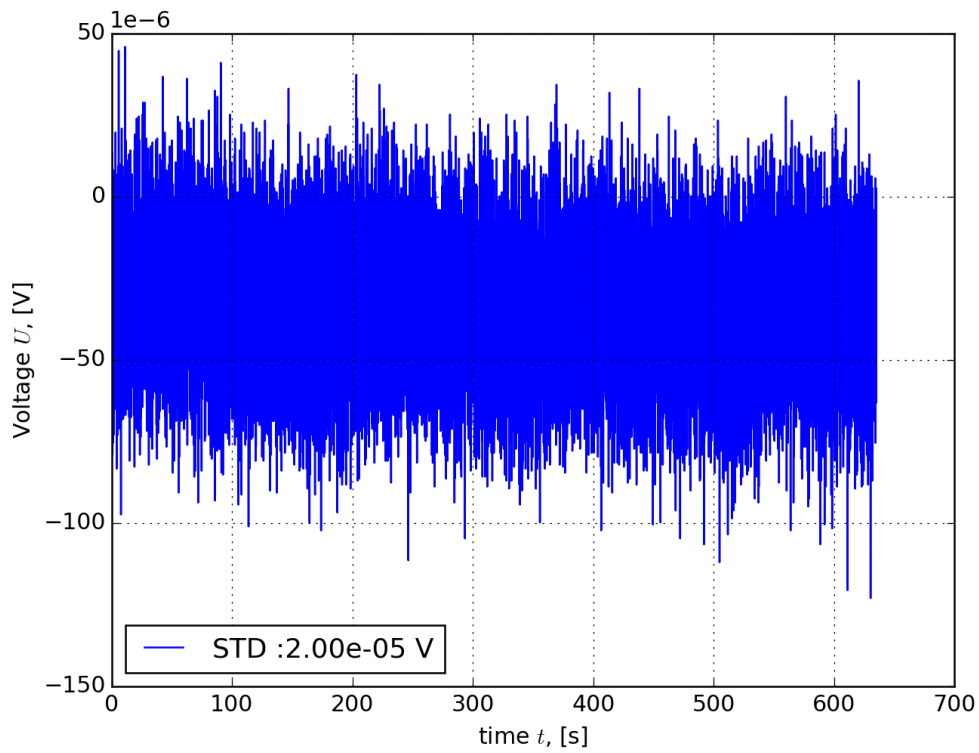
Nous nous intéressons ici à la carte National Instruments 5922 dans son châssis PXI. Il est représenté sur la figure 2.14(a). Nous l'appelons de manière raccourcie le « PXI-5922 ». Le PXI-5922 est un numériseur/oscilloscope double voies à résolution souple. D'après National Instruments, il est doté d'une gamme dynamique et d'une résolution parmi les plus élevées de tous les numériseurs du marché actuellement. Il échantillonne sur $N = 24$ bits pour une fréquence d'échantillonnage 50×10^3 Hz à 500×10^3 Hz et sur $N = 16$ bits pour une fréquence de 500×10^3 Hz à 15×10^6 Hz.

Dans le meilleur des cas, nous devrions conditionner le signal afin de l'équi-répartir dans la pleine échelle. Deux échelles sont disponibles : ± 1 V et ± 5 V. Dans le cas où le signal est équi-réparti dans la pleine échelle, le rapport signal sur bruit vaut $\left(\frac{S}{B}\right)_{dB} = 6.02N + 1.76$. Supposons que la mesure est cadencée à la fréquence d'échantillonnage f_e , alors deux cas se présentent : si f_e est dans l'intervalle 50×10^3 Hz à 500×10^3 Hz alors $N = 24$ et le rapport signal sur bruit vaut 146,24 dB ; sinon donc f_e est dans l'intervalle 500×10^3 Hz à 15×10^6 Hz alors $N = 16$ et le rapport signal sur bruit vaut 98,08 dB. La figure 2.14(b) montre une mesure de bruit interne cadencée à la fréquence d'échantillonnage de 50 kHz. Grâce au calcul de l'écart-type de ce bruit (*Standard Deviation*), nous constatons qu'il produit 3,18 μ V de bruit interne de tension. Ce qui est en accord avec les spécifications⁵. La rapidité de cet appareil

5. Source : Table 8 de <http://www.ni.com/pdf/manuals/374049f.pdf>



(a) Photographie National Instrument DAQ 9234

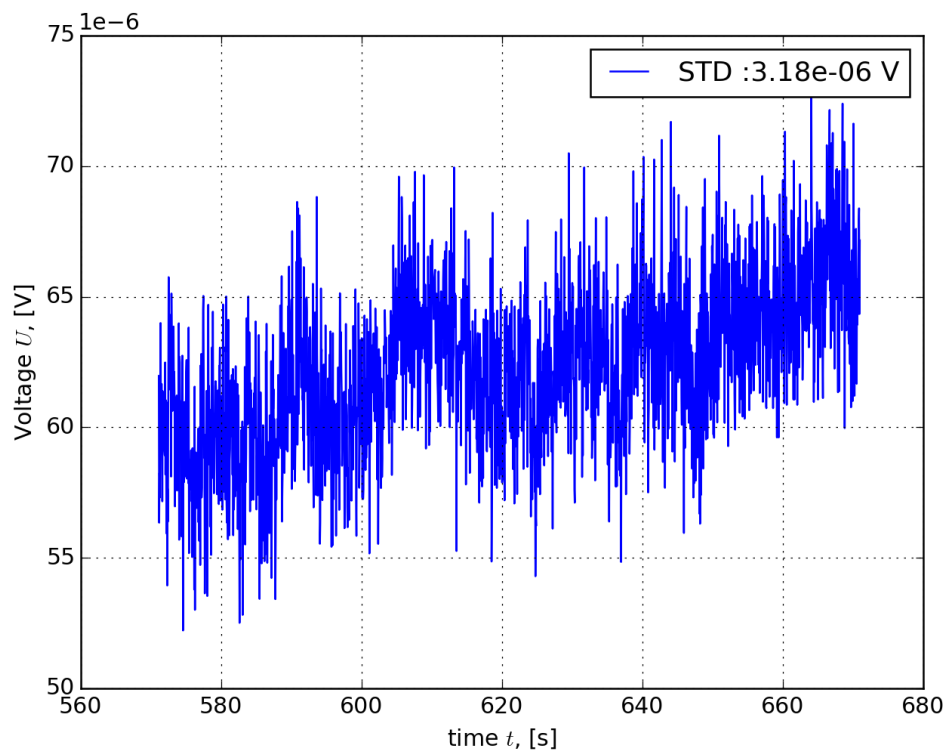


(b) Bruit interne en tension du National Instrument DAQ 9234

FIGURE 2.13 – Photographie & bruit interne en tension du National Instrument DAQ 9234



(a) Photographie du châssis PXI contenant la carte d'acquisition 5922



(b) Bruit interne en tension du PXI 5922

FIGURE 2.14 – Photographie & bruit interne en tension du PXI-5922

Channel 1 Gamme	Résolution
10 mV	1 nV
100 mV	10 nV
1 V	100 nV
10 V	1 μ V
100 V	100 μ V
Channel 2 Gamme	Résolution
100 mV	10 nV
1 V	100 nV
10 V	1 μ V

TABLEAU 2.1 – Spécifications en tension du nanovoltmètre Keithley 2182

induit un souci. Puisque, la mesure est dynamique, nous avons donc exclu le moyennage temporel dès le début. Alors les données deviennent très lourdes. En effet, à raison de 8 Mégaoctets pour chaque 50 000 lignes (*id est* chaque seconde de mesure), la taille d'une mesure de décharge d'une heure est de 28 Gigaoctets !

D'une part la carte est bruyante pour mesurer des bruits de batteries lithium-ion (3 microvolts ne sont pas négligeables devant une dizaine de microvolts) et d'autre part sa fréquence d'échantillonnage minimale est trop élevée pour nos mesures. Alors, nous avons créé et développé une autre chaîne d'acquisition. Elle est basée sur l'appareil de mesure Keithley 2182. Cet appareil est plus difficile à prendre en main. Il n'y a pas la partie *plug & play* disponible sur les cartes National Instruments. La sous-section suivante présente cet appareil de mesure et montre comment elle répond à nos besoins.

2.2.3 Nanovoltmètre Keithley 2182

L'appareil de mesure utilisé lors de ces expériences est le nanovoltmètre Keithley 2182. Il est représenté sur la photographie de la figure 2.15(a)⁶. Il est capable de mesurer en basse fréquence (10 Hz). La méthode de mesure de cet appareil est basée sur l'intégration sur un multiple d'une période du réseau (20 ms). Grâce à ça, il est capable de réduire l'impact du 50 Hz. De plus, avec une gamme d'entrée de 10 mV sa résolution vaut 1 nV⁷. La table des spécifications a été reprise dans la table 2.1. Le nanovoltmètre 2182 à deux canaux est optimisé pour faire des mesures stables et à basse tension de bruit et permet de caractériser des dispositifs et des matériaux à faible résistance de manière fiable et répétée. Nous avons aussi mesuré son bruit interne (figure 2.15(b)), en appliquant l'écart-type sur ce bruit on se rend compte que le nanovoltmètre produit un bruit interne en tension de 3,107 nV ce qui est plus de 7 000 fois moins que le bruit du DAQ 9234 (20 μ V de bruit interne) et plus de 1000 fois moins que le PXI 5922 (3 μ V de bruit interne). Le nanovoltmètre sera l'appareil choisi pour mesurer les bruits électrochimiques des batteries lithium-ion.

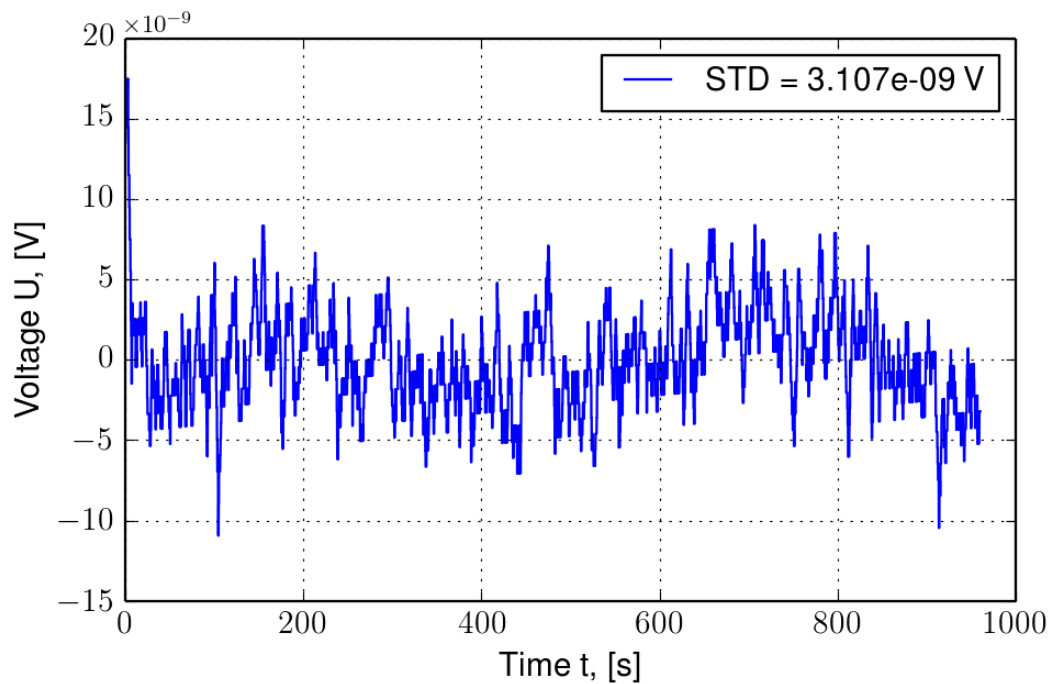
La section suivante montre comment a été construite la chaîne d'acquisition adéquate et le bruit de batterie lithium-ion est mesuré de manière performante.

6. source : <http://www.element14.com/community/servlet/JiveServlet/showImage/2-15247-24966/2182A.jpg>

7. source : http://www.physics.oregonstate.edu/~tate/TateLabWiki/lib/exe/fetch.php?media=manuals:2182_nanovoltmeter_service.pdf



(a) Photographie du nanovoltmètre Keithley 2182



(b) Bruit interne en tension du nanovoltmètre Keithley 2182 [301]

FIGURE 2.15 – Photographie & bruit interne en tension du nanovoltmètre Keithley 2182

2.3 Développement de la chaîne d'acquisition

2.3.1 Performances de la chaîne d'acquisition

La tension nominale d'une batterie lithium-ion 18650 est de 3,7 V. Sa capacité nominale vaut 2600 mA h. Nous voulons utiliser la gamme de 10 mV du Keithley. Pour cette gamme, la résolution du Keithley 2182 vaut 1 nV. Un pont diviseur de tension est nécessaire pour abaisser la tension de la batterie de 3,7 V sous le maximum de la gamme de 10 mV. Le pont diviseur que nous avons mis en place est constitué de deux résistances de précision : la première R_1 vaut 100 Ω et la deuxième R_2 vaut 50 k Ω . Le gain de ce pont diviseur vaut $1/500 = 0.002$. Ainsi, pour un maximum de tension de batterie qui vaut 4,2 V, le maximum de la tension abaissée vaudra 500 fois moins, c'est-à-dire 0,0084 V. Cette tension abaissée a un maximum inférieur à 10 mV = 0,01 V, donc elle rentre dans la gamme choisie.

La chaîne d'acquisition développée est assez sobre. En effet, chaque élément supplémentaire ajoute du bruit et des perturbations de mesure. Afin d'atténuer les interférences électromagnétiques, le circuit est enfermé dans une boîte en métal (cage de Faraday) reliée à la masse du Keithley. Le schéma de la chaîne d'acquisition est donnée par la figure 2.16(a) et une photographie sur la figure 2.16(b).

Sur les deux sous-figures 2.16(a) et 2.16(b), on voit que le PC est connecté au Keithley grâce à un câble GPIB. Le Keithley mesure grâce au câble LEMO une tension abaissée ($1/500$) image de la tension de la batterie. La batterie se décharge dans la résistance R_{load} .

Nous nous intéressons au bruit thermique créé par ces résistances. L'association de ces trois résistances vaut $R_{eq} = R_{load}/(R_1 + R_2)$, avec $R_{load} = 5 \Omega$, $R_1 = 100 \Omega$ et $R_2 = 50 \text{ k}\Omega$. Comme $R_1 + R_2$ est grand, R_{eq} est similaire à la résistance de décharge R_{load} . Donc la plupart des bruits sont générés par la résistance de décharge R_{load} . Dans les calculs $R_{load} = 3,33 \Omega$ dans une catégorie d'expérience ; $R_{load} = 5 \Omega$ dans l'autre catégorie. En reprenant l'équation (2.7), le bruit thermique vaut $\sigma_{u_{th}} = \sqrt{4k_B T R_{load} \Delta f}$, avec k_B la constante de Boltzmann, la résistance de décharge R_{load} , la température $T = 293,15 \text{ K}$ et la bande passante $\Delta f = \frac{f_e}{2} = 5 \text{ Hz}$.

Le bruit du court-circuit expérimental vaut $\sigma_{sc} = 3,107 \text{ nV}$. Ce bruit est généré par une résistance de court-circuit d'une valeur de :

$$R_{sc} = \frac{\sigma_{u_{sc}}^2}{4k_B T \Delta f}, \quad (2.24)$$

avec $T = 293,15 \text{ K}$ et $\Delta f = 5 \text{ Hz}$, l'application numérique donne $R_{sc} = 119 \Omega$.

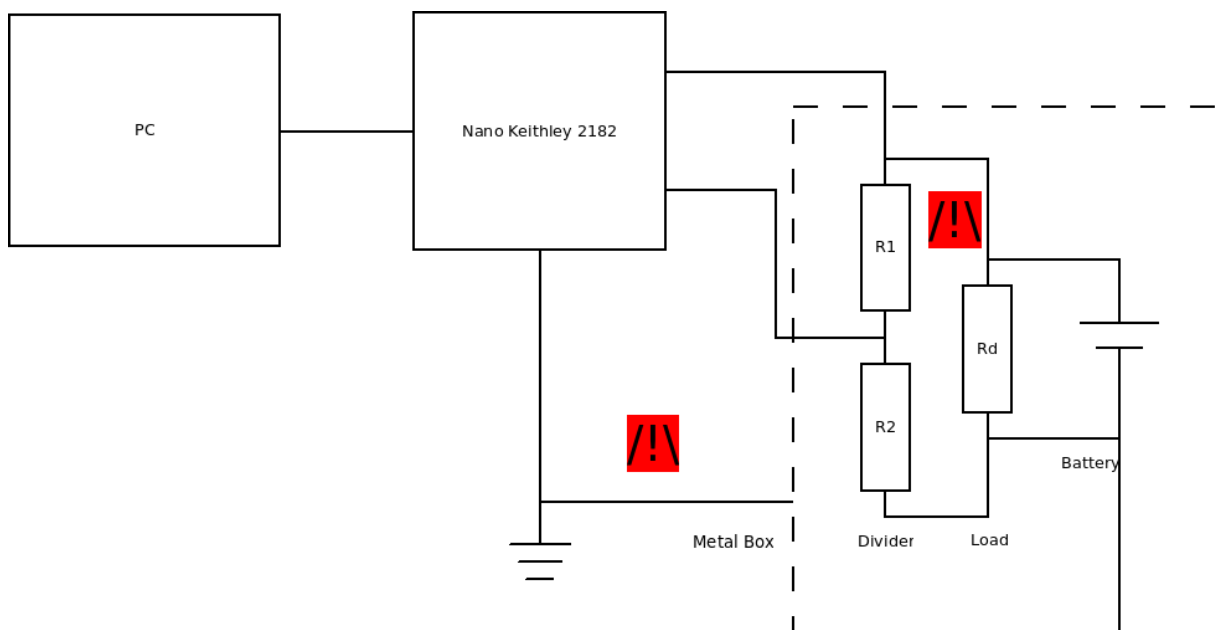
Les applications numériques de l'équation (2.7) pour $T = 293,15 \text{ K}$ et $\Delta f = 5 \text{ Hz}$, $R \in \{3 \Omega; 5 \Omega\}$ donne :

$$\sigma_{t, th}(5 \Omega) = 0,636 \text{ nV} \quad ; \quad \sigma_{t, th}(3 \Omega) = 0,519 \text{ nV}. \quad (2.25)$$

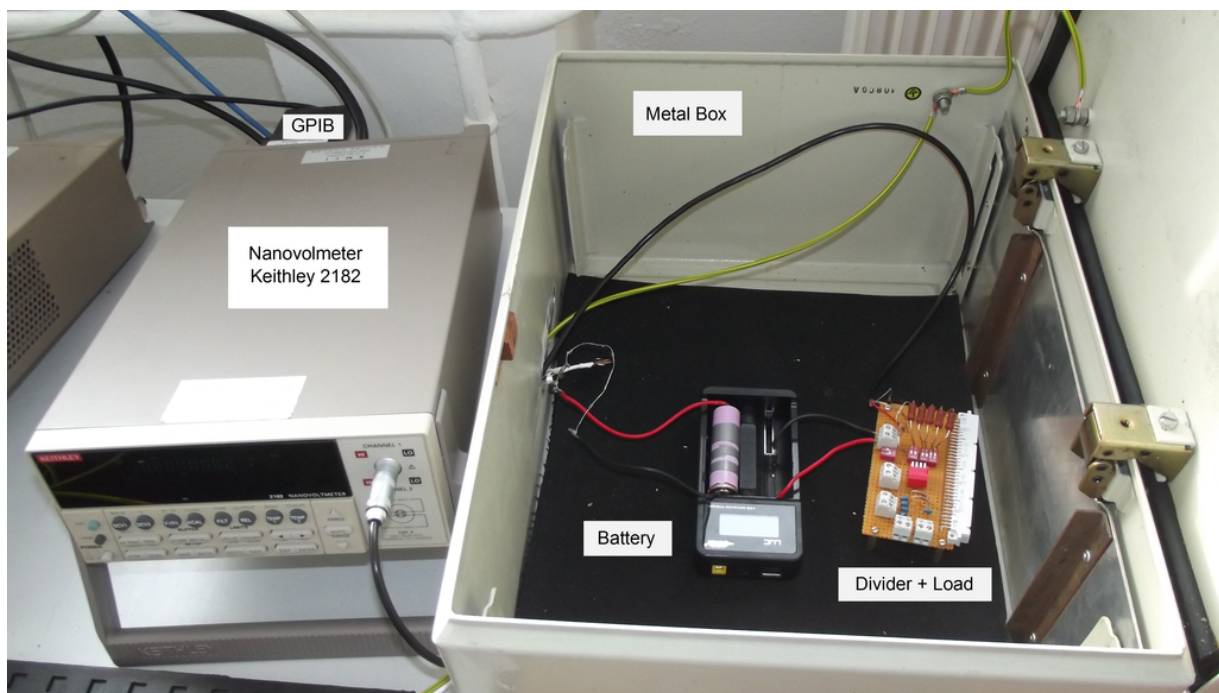
Lorsqu'on ajoute ces valeurs de bruit avec le bruit du court-circuit expérimental σ_{cc} , alors les bruits théoriques totaux sont :

$$\sigma_{tot, th}(5 \Omega) = \sigma_{sc} + \sigma_{t, th}(5 \Omega) = 3,743 \text{ nV} \quad \sigma_{tot, th}(3 \Omega) = \sigma_{sc} + \sigma_{t, th}(3 \Omega) = 3,626 \text{ nV}. \quad (2.26)$$

Les bruits expérimentaux valent $\sigma_{exp}(5 \Omega) = 3,696 \text{ nV}$ et $\sigma_{exp}(3 \Omega) = 3,621 \text{ nV}$. Les bruits expérimentaux et théoriques sont équivalents.



(a) Schéma de la chaîne d'acquisition [301]



(b) Photographie détaillée de la chaîne d'acquisition [301]

FIGURE 2.16 – Schéma & photographie de notre appareillage de mesure

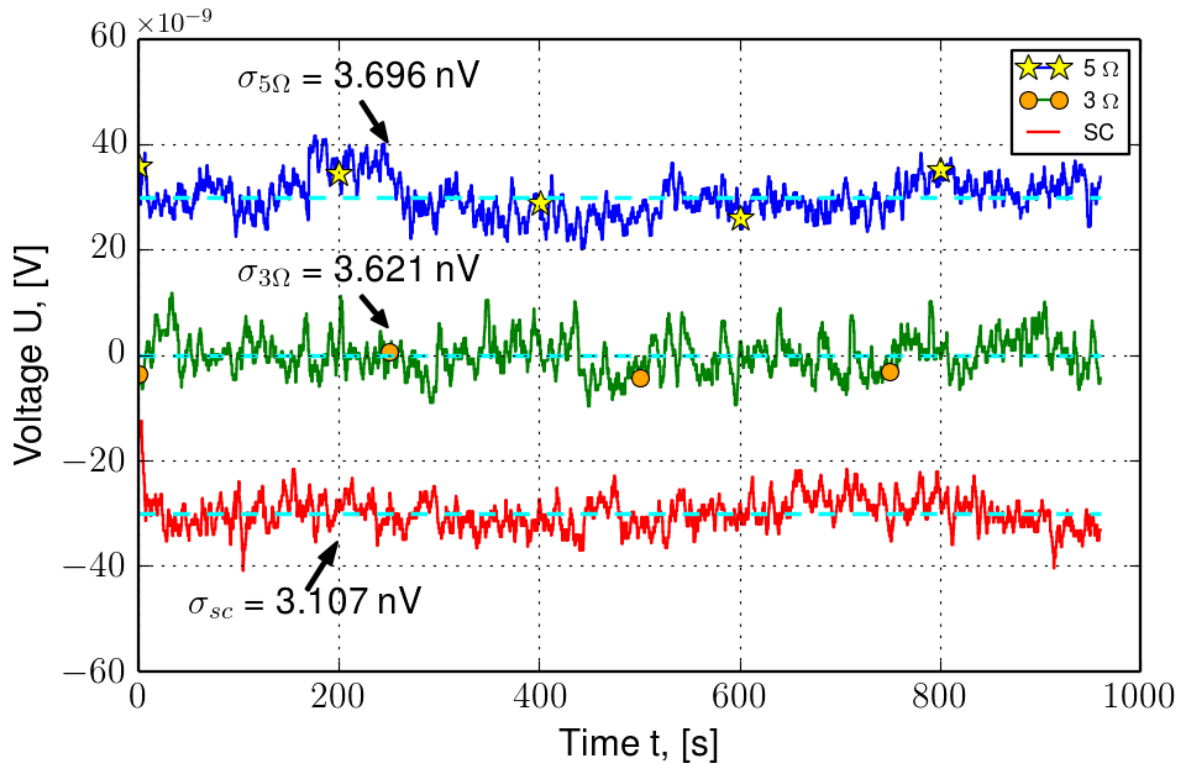


FIGURE 2.17 – Tension de bruit interne en court-circuit (SC), avec une résistance de 3 Ω et une résistance de 5 Ω

2.3.2 Procédure d'extraction des bruits – décharges réalisées avec des résistances de 3 Ω et 5 Ω , 10 signaux pour 3 batteries

Nous avons choisi de représenter les mesures en fonction du SOC. Le SOC peut être calculé selon l'équation :

$$\text{SOC}(t) = \text{SOC}(0) - 100 \int_0^t \frac{U(t') dt'}{R \times C_0 \times 3600}, \quad (2.27)$$

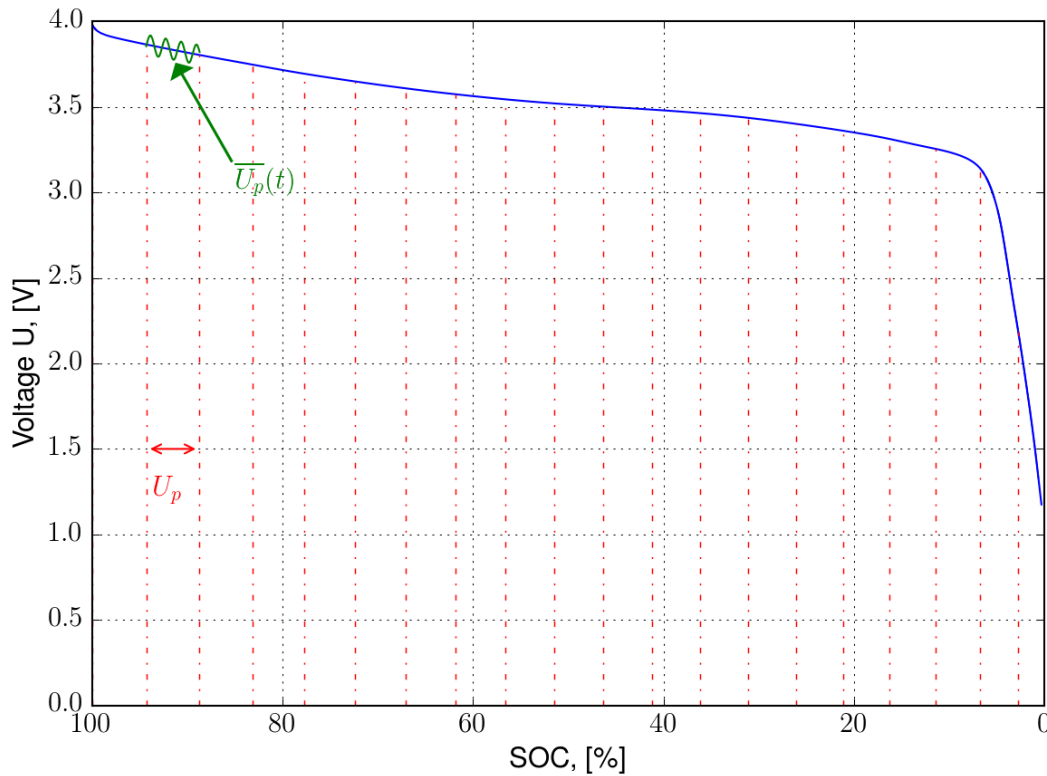
avec t (s) le temps, U (V) la tension de la batterie, C_0 (Ah) la capacité initiale (constante donnée par le constructeur) de la batterie et R (Ω) la résistance de décharge.

Les bruits u' sont extraits numériquement grâce à la confrontation de la tension expérimentale aux bornes de la batterie $U(t)$ avec une interpolation polynomiale $\bar{U}(t)$, c'est-à-dire :

$$u'(t) = U(t) - \bar{U}(t). \quad (2.28)$$

La procédure qui permet de calculer l'approximation $\bar{U}(t)$ est la suivante : en premier lieu, le signal U est découpé en P morceaux (par exemple $P = 20$) ; sur chaque morceau U_P (environ 7000 points), le *State of Charge* est considéré constant ; la courbe de décharge du morceau U_P est approximée par un polynôme de degré n sur un nombre de points K . C'est-à-dire que sur le morceau U_P , tous les K points, l'approximation polynomiale \bar{U}_P du morceau U_P est mise à jour, pour se ré-ajuster à la courbe. Le polynôme est recalculé tous les K points, aucune condition ne contraint le polynôme à conserver une continuité lors du passage d'un morceau au suivant. Cette méthode a déjà été proposé par BERTOCCHI [302, 303].

La tension brute U en fonction du temps est présentée par la figure 2.18. Il s'agit d'une courbe type. C'est-à-dire que toutes les expériences donnent approximativement la forme de cette courbe. Bien sûr plus le courant de décharge

FIGURE 2.18 – Tension brute $U(\text{SOC}(t))$ de la batterie lithium-ion

est important, plus la polarisation est importante, mais l'allure reste similaire. En effet, trois parties sont visibles sur cette courbe :

1. au début de la décharge, la tension décroît de manière exponentielle sur un intervalle de SOC de 100 à 95 % ;
2. ensuite au milieu de la décharge, la tension décroît de manière assez linéaire pour un SOC décroissant de 95 à 10 % (on peut néanmoins remarquer une légère inflexion aux alentours de 50 % de SOC) ;
3. enfin à la fin de la décharge, la tension décroît comme la fonction inverse à la fin de la décharge, pour un SOC allant de 10 à 3 % ;

Un exemple de bruits extraits u' pour $n = 7$, $K = 75$ et $P = 20$ fixés par défaut sont présentés par la figure 2.19. De fortes oscillations sont présentes au début et à la fin de la décharge. Ces deux parties (début et fin) seront traitées dans le chapitre suivant. Ici, nous n'analyserons en première approche que le milieu de la décharge, là où les fluctuations sont les plus faibles.

En effet, les bruits des bords de la décharge sont plus complexes. Comme on le verra, leur structure est plus riche et donc plus difficile à analyser. Les ondelettes ont démontré leur efficacité à traiter les bords de la décharge, mais pas le milieu comme on lira dans la section 3.3.4.

2.3.3 Robustesse numérique

Dans un premier temps, nous avons étudié la robustesse de l'extraction numérique proposée. Notamment en regardant l'influence de l'ordre du polynôme n et du nombre de points K .

Comme le montre la figure 2.20, les polynômes d'ordre 0 et 1 (respectivement l'approximation quasi-stationnaire et linéaire) ne sont pas capables d'extraire correctement les fluctuations. Sur cette figure, nous voyons l'écart-type à court-terme (STDCT) des fluctuations extraites de manière quasi-stationnaire sur la figure de gauche (a) et de manière

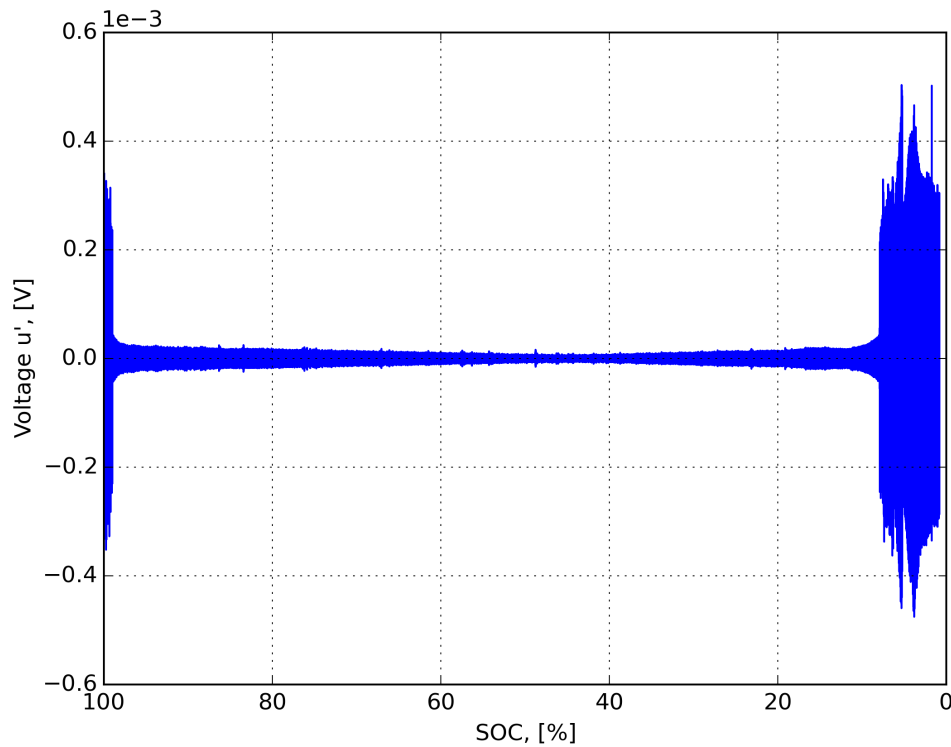


FIGURE 2.19 – Bruit $u'(SOC(t))$ extrait avec $n = 7$, $P = 20$, et $K = 75$

linéaire sur la figure de droite (b). Sur chaque figure, trois graphes différents sont tracés selon le nombre de points K pris en compte dans le calcul du polynôme. Chaque graphe est très différent de ses voisins en terme de valeurs. Cette différence n'est pas négligeable et ne peut s'expliquer que par l'inefficacité de l'ordre 0 et 1 du polynôme à extraire les bruits. Cette méthode d'extraction pour l'ordre 0 et 1 n'est pas robuste. Voilà pourquoi il est nécessaire de prendre des ordres plus élevés (5, 7 et 9) pour extraire les fluctuations. Nous allons montrer que pour ces ordres, la méthode est robuste.

Nous évitons les ordres paires (4, 6 et 8) car de manière intuitive la tension de batterie pendant la décharge (ou la charge) ressemble à une fonction impaire. Les seuls polynômes impairs sont des combinaisons linéaires de monômes d'ordre impair.

La figure 2.21 [301] présente les écart-types à court-terme calculés à partir du même signal avec des paramètres d'extraction variants de $n \in \{5, 7, 9\}$, n étant l'ordre du polynôme ; et $K \in \{50, 75, 150\}$, K étant le nombre de points sur lequel le polynôme est calculé. Cette figure montre la robustesse de la méthode numérique, avec une erreur numérique de $0,618 \mu\text{V}$ (l'erreur relative étant de $\frac{0,618}{3,5} = 17,66\%$) entre le couple $n = 5$; $K = 150$ qui donne le maximum absolu d'écart-type à court-terme et le couple $n = 9$; $K = 50$ qui donne le minimum absolu d'écart-type à court-terme. En effet, toutes les courbes se ressemblent : c'est-à-dire une forme en V avec un minimum $3 \mu\text{V}$ pour $SOC = 55\%$. et des valeurs maximales de 11 voire $12 \mu\text{V}$ sur les bords.

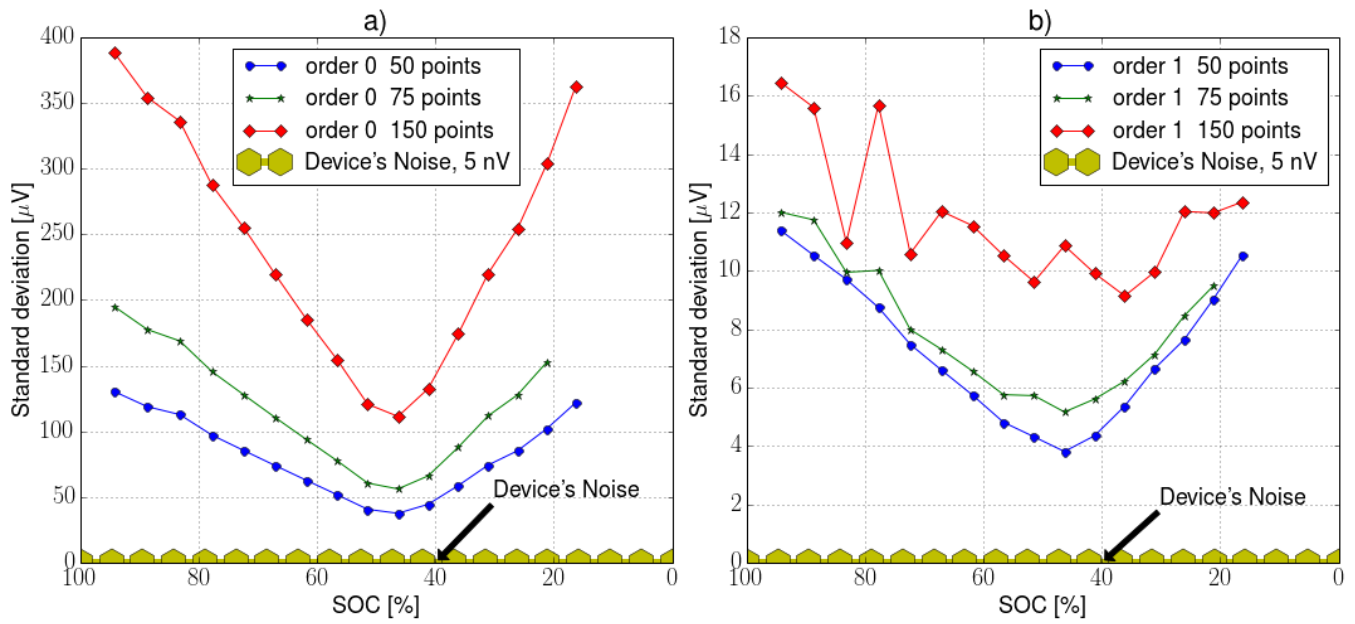


FIGURE 2.20 – Approximation quasi-stationnaire (a) et linéaire (b)

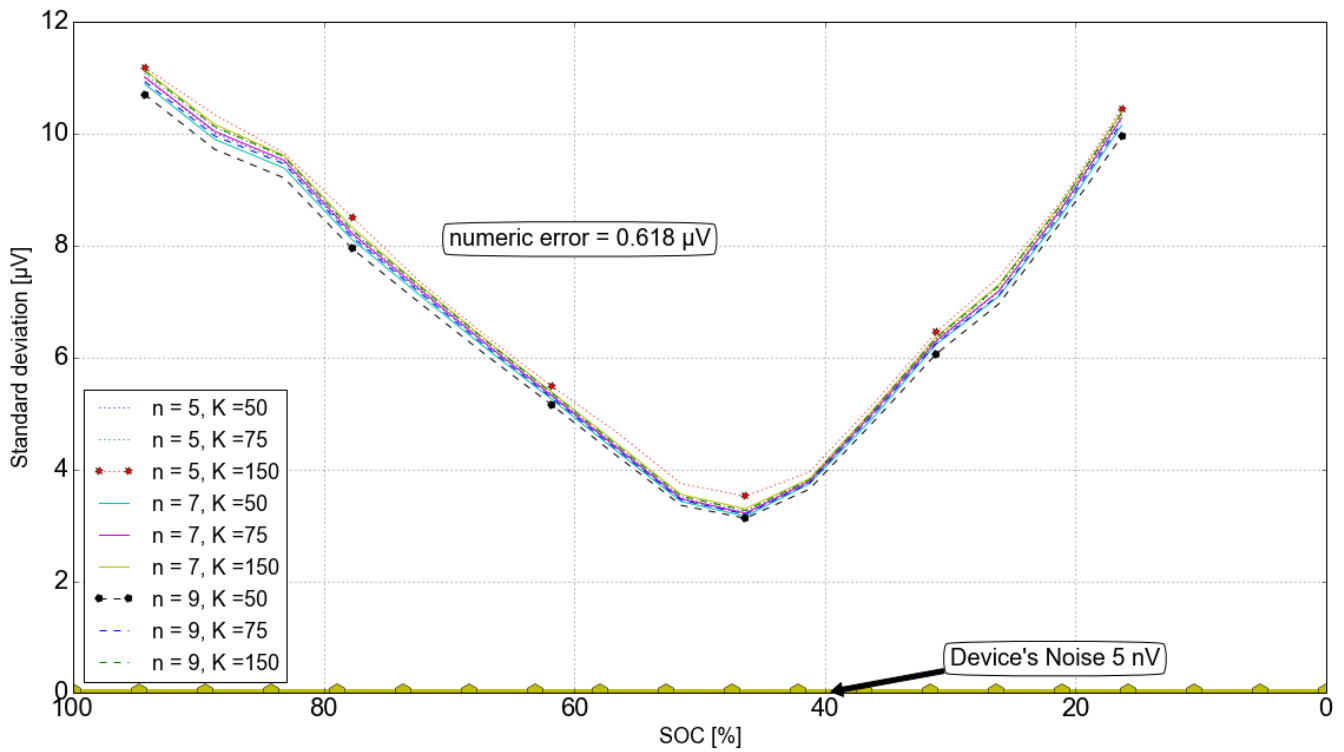


FIGURE 2.21 – Robustesse de la méthode numérique : extractions du bruit en utilisant des polynômes ($n = 5; 7; 9$ et $K = 50; 75; 150$)

2.3.4 Reproductibilité expérimentale

Nous avons pris trois batteries de même type et de vieillissements semblables. Les trois batteries font partie du même lot et sont considérées comme identiques. Nous avons expérimenté deux types de décharge : une faible à $5\ \Omega$ et une forte à $3,33\ \Omega$. Après chaque décharge, les batteries sont chargées jusqu'à $4,2\ \text{V}$, avec un chargeur connecté au réseau. La moyenne à court-terme et l'écart-type à court terme ont été calculés (*Battery 1* une décharge ; *Battery 2* deux décharge et *Battery 3* deux décharges).

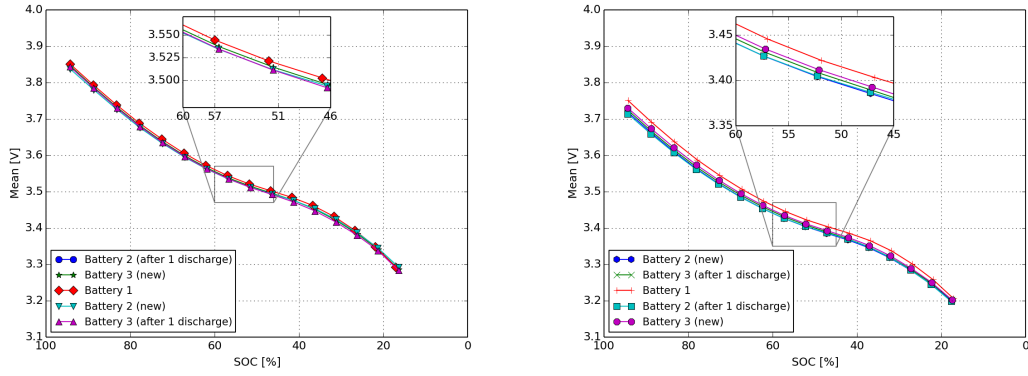
La figure 2.22 montre la reproductibilité de l'expérience sur la moyenne à court-terme (notée MCT) et l'écart-type à court-terme (noté STDCT) en changeant de batterie et la résistance de décharge ($5\ \Omega$ et $3,33\ \Omega$).

Sur les sous-figures 2.22(a) et 2.22(b), pour chaque résistance une chute de $0,6\ \text{V}$ est observée jusqu'à un SOC de 20 %. Ces figures montrent la bonne reproductibilité pour toutes les décharges dans chaque cas. Un zoom est même effectué pour apprécier cette différence. Elle n'est que de $0,025\ \text{V}$ (moins de 1%) pour toutes les batteries et dix fois plus petite que pour une même batterie après une décharge. Une différence est à noter lorsqu'on change de résistance. La tension démarre à $3,85\ \text{V}$ pour $R = 5\ \Omega$ et à $3,75\ \text{V}$ pour $R = 3,3\ \Omega$.

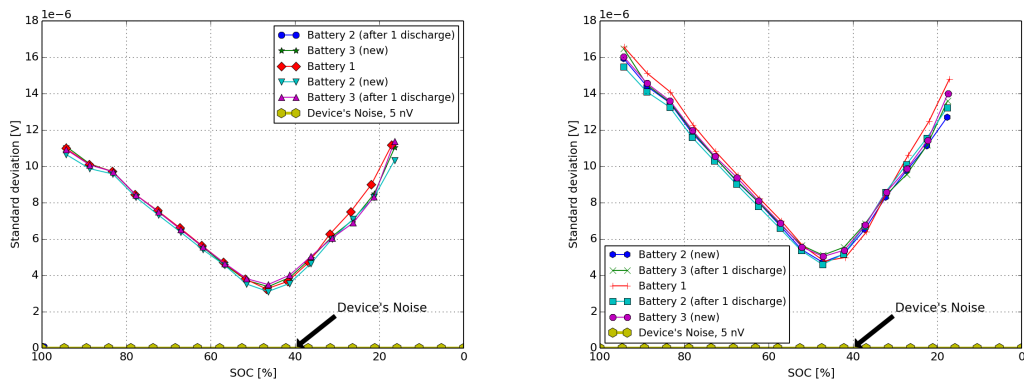
De la même manière les sous-figures 2.22(c) et 2.22(d) montrent la reproductibilité de l'expérience sur l'écart-type à court-terme en changeant la batterie (1, 2 ou 3) et la résistance de décharge $3,33$ et $5\ \Omega$ [301]. La sous-figure 2.22(c) montre l'écart-type à court-terme pour les décharges à faible courant ($5\ \Omega$). Les valeurs sont très proches entre les courbes. Ces courbes ont une allure en V en démarrant par un maximum de $11\ \mu\text{V}$ allant vers le minimum de $3\ \mu\text{V}$ pour un SOC de 55% et remontant vers $11\ \mu\text{V}$ pour les faibles SOC. La sous-figure 2.22(d) montre l'écart-type à court-terme pour les décharges à fort courant ($3,33\ \Omega$). Les valeurs sont très proches entre les courbes. Ces courbes ont une allure en V en démarrant par un maximum de $16\ \mu\text{V}$ allant vers le minimum de $5\ \mu\text{V}$ pour un SOC de 55% et remontant vers $16\ \mu\text{V}$ pour les faibles SOC. La reproductibilité est assurée, puisque les courbes sont très proches tant en allure qu'en valeurs.

Pour comparer les deux types de décharges, les deux moyennes (selon la décharge) des écart-types à court-terme ont été tracées sur la figure 2.23. La décharge à fort courant ($3,33\ \Omega$) est plus bruyante. Il ne s'agit pas d'une erreur de mesure puisque la différence est plus grande que la barre d'erreur (la barre d'erreur est obtenue à partir de la figure 2.22). Même si l'allure générale reste la même et malgré la différence de valeur, on remarque une légère différence de forme : Le V de la forte décharge ($3,33\ \Omega$) est plus pointu, plus fermé que le V de la faible décharge ($5\ \Omega$).

Mathématiquement, cela signifie que la dérivée $\left| \frac{\partial \text{STD}(3,33\ \Omega)}{\partial \text{SOC}} \right|$ est plus importante que $\left| \frac{\partial \text{STD}(5\ \Omega)}{\partial \text{SOC}} \right|$.



(a) Reproductibilité de Mct pour les faibles décharges, $R = 5 \Omega$ (b) Reproductibilité de Mct pour les fortes décharges, $R = 3,33 \Omega$



(c) Reproductibilité de STDct pour les faibles décharges, $R = 5 \Omega$ (d) Reproductibilité de STDct pour les fortes décharges, $R = 3,33 \Omega$

FIGURE 2.22 – Reproductibilités des Mct et des STDct pour les deux types de décharge

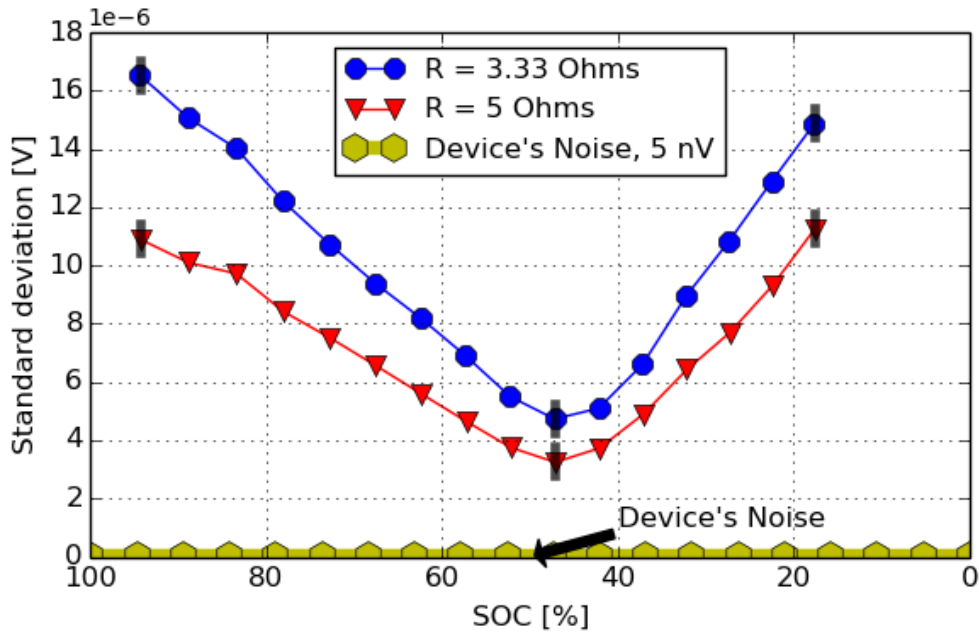


FIGURE 2.23 – Comparaison des deux écart-types à court-terme moyens des deux types de décharges

2.3.5 Effet des défaillances

Dans cette sous-section, un test de défaillances abruptes est présenté. Le protocole de ce test est le suivant : nous avons fait subir une série de court-circuits à la batterie avant de la recharger complètement. Chaque court-circuit a duré une heure. Dans la première expérience, nous avons effectué un court-circuit et dans la deuxième nous avons rajouté neuf court-circuits (pour un total de dix).

Nous avons vu dans le chapitre 1 que ces défaillances amènent à la modification physico-chimique des éléments constituant une batterie. Il s'agit de tous les éléments, aussi bien les collecteurs, l'électrolyte, les électrodes. Nous avons quand même noté que l'indicateur le plus important au niveau de la couche de passivation à la surface de l'électrode négative.

L'effet des défaillances sur les bruits de batteries est présenté sur la figure 2.24 [301]. Les courbes de tension de décharges sont similaires. Après un court-circuit la tension est abaissée de 0,04 V et après dix elle est abaissée de 0,1 V (sous-figure (a)). Sur la sous-figure (b), l'écart-type à court-terme en V évolue avec les défaillances. Il a tendance à décroître pour un SOC variant de 100% à 55% et à croître pour un SOC variant de 55% à 0%. Les valeurs maximales varient de 15 μ V à 19 μ V et les valeurs minimales de 7 μ V à 5 μ V. Le bruit de début de décharge diminue avec les défaillances, le creux du V augmente avec les défaillances et la fin de la décharge augmente aussi en fonction des défaillances.

De plus, on observe deux SOC pour lesquels les courbes se croisent pour s'inverser. Il s'agit de SOC \sim 60% et SOC \sim 27%.

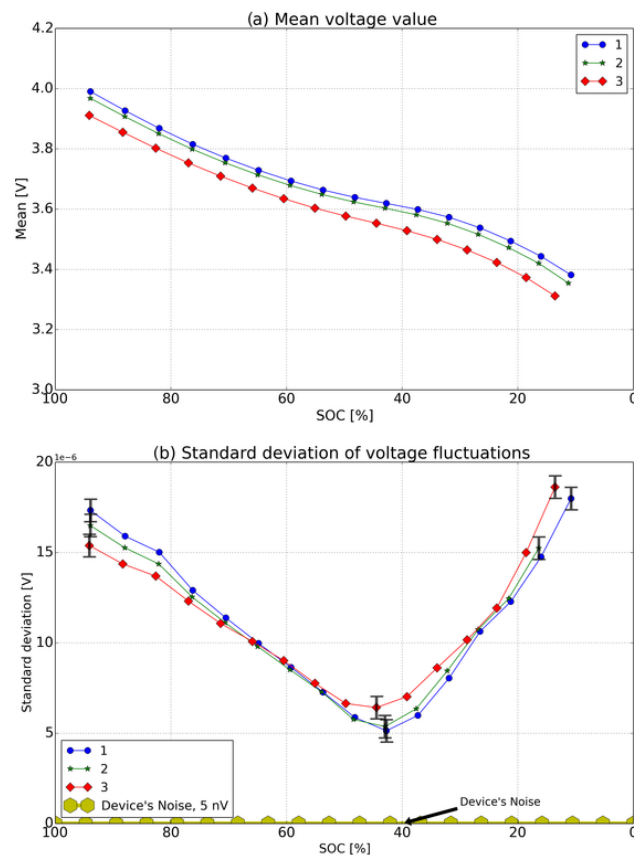


FIGURE 2.24 – Effet des défaillances sur la tension et les bruits. 1) Neuve ; 2) 1 court-circuit ; 3) 10 courts-circuits.

2.4 Conclusion

Le début de ce chapitre est consacré à l'état de l'art des bruits électriques fondamentaux (bruit thermique, bruit de grenaille et bruit en $1/f^\gamma$) pour se focaliser sur le bruit électrochimique, comportant une composante importante de bruit en $1/f^\gamma$ localisé en basse fréquence.

Nous nous focalisons ensuite sur le développement d'instrumentation afin de créer un dispositif de mesure des fluctuations. Après de maints efforts, de vaines idées et de multiples tentatives, nous avons réussi à créer un dispositif basé sur le nanovoltmètre K2182. Ce dispositif est étudié et testé dans la dernière section. Nous avons montré qu'il n'était pas bruyant et qu'il permettait de mesurer des bruits de batteries lithium-ion industrielles 18650 sans filtrage. Dans cette section, nous avons ensuite présenté une méthode qui permet d'étudier des batteries lithium-ion industrielles grâce à l'analyse des bruits électrochimiques. Comme les surfaces actives des électrodes de ces batteries industrielles sont très grandes leurs bruits électrochimiques sont très petits (quelques microvolts). Ces très petites fluctuations furent extraites pendant des décharges, c'est-à-dire en dynamique. Cette mesure nécessite donc l'utilisation d'un appareil approprié (comme par exemple le Keithley 2182) et d'un traitement numérique spécifique. Ce traitement est basé sur l'utilisation de polynômes haut degré pour interpoler de manière adéquate le signal dans des fenêtres temporelles restreintes. Les approximations quasi-stationnaire et linéaire ne permettent pas d'extraire les bruits correctement. En effet, les caractéristiques du bruit sont sensibles aux paramètres d'extraction. Cependant, l'utilisation des polynômes de degrés 5, 7 et 9 donne des résultats robustes. L'écart-type à court-terme en fonction du SOC a été mesuré pour ces batteries. Les résultats ont montré une bonne reproductibilité. Ces résultats, telle que la courbe en V obtenu avec un minimum de $3 \mu\text{V}$ (5Ω) à $5 \mu\text{V}$ ($3,33 \Omega$) situé à 55% de SOC, ont déjà fait l'objet d'une publication [301]. Différents phénomènes physico-chimiques gouvernant le fonctionnement de la batterie se superposent. Pour des SOC importants, la cinétique joue un rôle prédominant par rapport aux transferts de masse ; et pour les faibles SOC, la situation est renversée. Une étude préliminaire des défaillances abruptes a été proposée. Les dix court-circuits ont indiqué des résultats prometteurs avec une différence minimale de $1,5 \mu\text{V}$ entre la batterie défaillante et la batterie neuve. Cette différence est plus importante que la précision de mesure.

En résumé, nous avons développé une méthode expérimentale permettant de mesurer des bruits de batteries lithium-ion sans filtrer le signal. À cause des nombreuses expériences ratées et infructueuses, notre base de données est maigre. Mais, l'objet de ce travail n'a pas été d'acquérir et de traiter de nombreux signaux de batteries neuves et vieilles, mais juste de développer la méthode.

Afin de comprendre le comportement des batteries lithium-ion, je vais consacrer un chapitre entier au traitement de signal des bruits de batteries lithium-ion. Ce chapitre s'articulera en trois points de vue : le point de vue temporel, le point de vue fréquentiel et enfin le point de vue temps-fréquence. Cette approche permettra de nouvelles interprétations et notamment la localisation temporelle d'événements fréquents, ce traitement est analogue à ce que font les turbulenciers.

CHAPITRE 3

TRAITEMENT DE SIGNAL SPÉCIFIQUE DES BRUITS ÉLECTROCHIMIQUES DE BATTERIES LITHIUM-ION

Jésus-Christ est un Dieu dont on s'approche sans orgueil et sous lequel on s'abaisse sans désespoir.

Blaise PASCAL

Sommaire

3.1	Analyse temporelle	54
3.1.1	Définitions	54
3.1.2	Interprétation du skewness	56
3.1.3	Interprétation du kurtosis	56
3.1.4	Résultats	60
3.2	Analyse fréquentielle	68
3.2.1	Méthode de Fourier	68
3.2.2	Analyse paramétrique	69
3.2.3	Applications	73
3.2.4	Comparaison de l'analyse temporelle et de l'analyse fréquentielle	74
3.3	Analyse temps-fréquence	74
3.3.1	Limites de l'analyse de Fourier – Principe d'incertitude	74
3.3.2	Première approche du temps-fréquence	75
3.3.3	Fourier à court-terme	76
3.3.4	Ondelettes	84
3.3.5	Estimation paramétrique à court terme	98
3.4	Fonctions de structure	101
3.5	Conclusion	118

L'objectif de ce chapitre est de mettre au point les différentes méthodes qui peuvent approfondir notre connaissance des bruits électrochimiques des batteries lithium-ion. Grâce à ces méthodes, nous étudierons notamment :

1. leur structure temporelle et statistique ;
2. leur structure fréquentielle ;

3. et leur structure tempo-fréquentielle qui est normalement bien plus riche en information que les deux structures précédentes.

Dans le chapitre précédent, uniquement, l'écart type à court-terme (STD_{CT}) a été analysé pour la partie centrale ($SOC \in [96\%, 12\%]$) de la totalité des signaux de décharge. Dorénavant, il s'agit de faire une étude plus poussée en s'appuyant sur différentes méthodes de traitement des signaux stochastiques. D'un point de vue didactique et pédagogique, les méthodes seront présentées au début de manière mathématique et puis après la physique sous-jacente sera interprétée. D'un point de vue applicatif, les méthodes seront appliquées à dix signaux de décharges représentatifs.

Il s'agit bien de deux types d'expériences : cinq expériences de décharge à courant fort et cinq expériences de décharge à courant faible. Au final, il y a dix signaux de décharge, les numéros 70, 71, 72, 73 et 74 sont des décharges à $3,33 \Omega$ et les numéros 75, 76, 77, 78 et 79 sont des décharges à 5Ω .

La méthode d'extraction des fluctuations présentée à la section 2.3.1 sera appliquée afin d'extraire les bruits de batterie. Ensuite ils seront analysés par les diverses méthodes et outils qui sont présentés dans ce chapitre. Il s'agit des outils d'analyse suivants :

1. les moments d'ordre supérieur tels le skewness et le kurtosis ;
2. l'analyse de Fourier et sa variante à court-terme (dualité temps-fréquence) ;
3. l'estimation de modèles paramétriques comme le *Time Frequency Auto Regressive* (TFAR) ;
4. l'analyse temps-échelle par les ondelettes ;
5. les fonctions de structures du signal et leur statistiques.

En terme de conclusion, les méthodes seront comparées, tant en terme de performance, qu'en terme de commodité. La première section est consacrée à la présentation et à l'application des outils de statistiques avancées.

3.1 Analyse temporelle

L'analyse des séries temporelles par les moments d'ordre supérieurs est un outil largement utilisé en turbulence [271, 304–307], notamment pour détecter des intermittences [308–310].

3.1.1 Définitions

Cette sous-section étudie le bruit grâce aux outils statistiques skewness et kurtosis. Ce sont respectivement les moments d'ordre 3 centré adimensionné et d'ordre 4 centré adimensionné. La moyenne et l'écart-type sont des grandeurs de la même dimension que la variable aléatoire, alors que le skewness et le kurtosis sont adimensionnés. Pour accéder aux informations essentielles contenues dans un signal, celui-ci peut être vu comme la réalisation d'un processus stochastique. Les signaux analysés peuvent être vu comme des variables aléatoires. Souvent, l'analyse statistique des signaux est simplifiée grâce à l'hypothèse de stationnarité. La stationnarité est définie ci-dessous.

Définition 3 (Stationnarité – Sens fort). Soit un processus discret $(X_n)_{n \in \llbracket 1, t \rrbracket}$. Il est stationnaire au sens fort si pour toute fonction f mesurable et pour tout naturel k , $f(X_n)_{n \in \llbracket 1, t \rrbracket}$ et $f(X_n)_{n \in \llbracket 1+k, t+k \rrbracket}$ ont la même loi de probabilité.

Un processus est stationnaire au sens fort si toutes les propriétés statistiques sont invariables par une modification de l'origine du temps. Comme la loi de probabilité est souvent difficile à estimer, une définition moins stricte est préférable.

Définition 4 (Stationnarité – Sens faible). Soit un processus discret $(X_n)_{n \in \llbracket 1, t \rrbracket}$. Il est stationnaire au sens faible si son espérance ne dépend pas du temps, si sa variance est finie et ne dépend pas du temps et si sa covariance ne dépend que du retard. C'est-à-dire :

$$\forall i \in \llbracket 1, t \rrbracket \quad \mathbb{E}[X_i] = \mu \quad (3.1)$$

$$\forall (i, j) \in \llbracket 1, t \rrbracket^2 \quad \text{Cov}[X_i, X_{i-j}] = \mathbb{E}[(X_i - \mu)(X_{i-j} - \mu)] = \rho_j \quad (3.2)$$

$$\forall i \in \llbracket 1, t \rrbracket \quad \text{Var}[X_i] = \text{Cov}[X_i, X_i] = \sigma^2 \neq \infty. \quad (3.3)$$

Il est clair que les signaux de décharge de batteries analysés dans le chapitre précédent ne vérifient pas l'hypothèse de stationnarité, même au sens faible. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons vu que la tension moyenne de la batterie varie au cours du temps. Même si les fluctuations sont de moyennes nulle constante, leur écart-type varie au cours de la décharge. Ce qui est contraire à l'hypothèse faible de stationnarité.

Définition 5 (Analyse à court-terme). Afin de contourner cette difficulté, les mathématiciens ont inventé une notion de stationnarité à court-terme. Il s'agit de découper le signal à analyser x en P pièces et de considérer que le signal est stationnaire sur chaque pièce x_P . Bien sûr, lorsque P tend vers 1 cette hypothèse est complètement fautive ; et si P tend vers le nombre de points total alors cette hypothèse est vraie (mais alors l'intervalle est réduit à un seul point, donc on ne peut pas faire l'analyse statistique).

Ainsi, pour appliquer l'hypothèse de stationnarité à court-terme il faut faire un compromis et prendre un nombre de pièces ni trop grand ni trop petit. Dans notre situation pour faire une analyse statistique, l'hypothèse de stationnarité à court-terme a été faite. C'est-à-dire que sur chaque morceau, les signaux ont été considérés stationnaires.

Définition 6 (Moments centrés). Soit X une variable aléatoire statistique. Le moment centré d'ordre $i \geq 2$ est défini par

$$\mu_i = \mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^i], \quad (3.4)$$

avec $\mathbb{E}[X]$ l'espérance de X .

Définition 7 (taux de fluctuations adimensionné). Si X est une variable aléatoire, alors le taux de fluctuation adimensionné est défini par :

$$\varepsilon_X = \frac{\sigma_X}{\mathbb{E}[X]}, \quad (3.5)$$

avec $\sigma_X = \sqrt{\mu_2}$ l'écart-type (*standard deviation* en anglais) de X et $\mathbb{E}[X]$ son espérance.

Définition 8 (Skewness). Il est défini comme le rapport du moment centré d'ordre 3 et de l'écart-type au cube. Soit X une variable aléatoire de moyenne $\mu = \mathbb{E}[X]$ et d'écart-type $\sigma = \sqrt{\mu_2}$. Alors le skewness de X vaut :

$$\text{SK}(X) = \mathbb{E}\left[\left(\frac{X - \mu}{\sigma}\right)^3\right] = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}. \quad (3.6)$$

Le coefficient de dissymétrie (*skewness* en anglais) mesure l'asymétrie d'une variable aléatoire statistique. C'est-à-dire que si le skewness est positif, la distribution est penchée à gauche et étalée à droite ; sinon, elle est penchée à droite et étalée à gauche (cf. figure 3.1¹). Pearson avait défini une estimation du skewness non-paramétrique comme

1. http://fr.wikipedia.org/wiki/Asym%C3%A9trie_%28statistiques%29

$SK(X) = 3\frac{\mu-v}{\sigma}$, avec μ la moyenne, σ l'écart-type et v la médiane. La médiane est la valeur de probabilité pour laquelle la densité est répartie en deux aires égales. Pour des distribution centrées, la médiane vaut la moyenne. Ce qui implique que les distributions centrées ont un skewness nul.

Définition 9 (Kurtosis). Il est défini comme étant le rapport entre le moment centré d'ordre 4 et le carré du moment centré d'ordre 2. Soit X une variable aléatoire statistique de moyenne $\mu = \mathbb{E}[X]$ et d'écart-type $\sigma = \sqrt{\mu_2}$. Alors le kurtosis de X vaut :

$$KU(X) = \mathbb{E} \left[\left(\frac{X - \mu}{\sigma} \right)^4 \right] = \frac{\mu_4}{\mu_2^2}. \quad (3.7)$$

Le kurtosis normalisé vaut le kurtosis retranché de 3 (kurtosis de la loi normale).

Le coefficient d'aplatissement (*kurtosis* en anglais) mesure l'aplatissement d'une variable aléatoire statistique. C'est-à-dire que si le kurtosis est élevé, alors la distribution est pointue en sa moyenne avec des bords étalés. Le paragraphe suivant donne des détails et explique cette notion de kurtosis à travers quelques exemples.

3.1.2 Interprétation du skewness

Pour comprendre cette notion de skewness et l'illustrer, deux types de bruit, générés artificiellement, sont utilisés. Le premier bruit généré est créé en utilisant la fonction Gamma comme densité de probabilité. Le deuxième bruit généré est créé en utilisant une fonction hypergéométrique comme densité de probabilité. Il faut noter que la moyenne de ces deux bruits est nulle. Leurs densités de probabilité sont tracées sur les sous-figures 3.1(a) & 3.1(b) et les bruits sur les sous-figures 3.1(c) & 3.1(d).

La loi Gamma, dont le skewness est négatif, est penchée à gauche. La loi hypergéométrique continue, dont le skewness est positif, est penchée à droite. À propos de la loi Gamma ($SK < 0$) la probabilité d'une valeur supérieure à la moyenne est plus importante que la probabilité d'une valeur inférieure à la moyenne :

$$p(X > \mu) > p(X < \mu). \quad (3.8)$$

À propos de la loi hypergéométrique continue ($SK > 0$) c'est l'inverse : la probabilité d'une valeur inférieure à la moyenne est plus importante que la probabilité d'une valeur supérieure à la moyenne :

$$p(X > \mu) < p(X < \mu). \quad (3.9)$$

3.1.3 Interprétation du kurtosis

Pour comprendre cette notion de kurtosis et l'illustrer, quatre types de bruit, générés artificiellement, sont utilisés. Ils sont présentés par leurs densités de probabilité dans les définitions 10 à 13.

Définition 10 (Loi uniforme continue). La densité de probabilité de la loi uniforme est une fonction porte

$$\forall (a, b) \in \mathbb{R}^2 \forall X \in \mathbb{R} \quad p(X) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & a \leq X \leq b \\ 0 & X \in \mathbb{R} \setminus [a, b] \end{cases}, \quad (3.10)$$

paramétrée par deux réels a et b . C'est-à-dire que pour tout couple $(u, v) \in [a, b]^2$, il y a $p(u) = p(v) = \frac{1}{b-a}$.

Dans les exemples traités plus tard, la distribution sera centré en 0, c'est-à-dire $a = -b$ (avec $b > 0$) et l'intervalle sera $[-b, b]$.

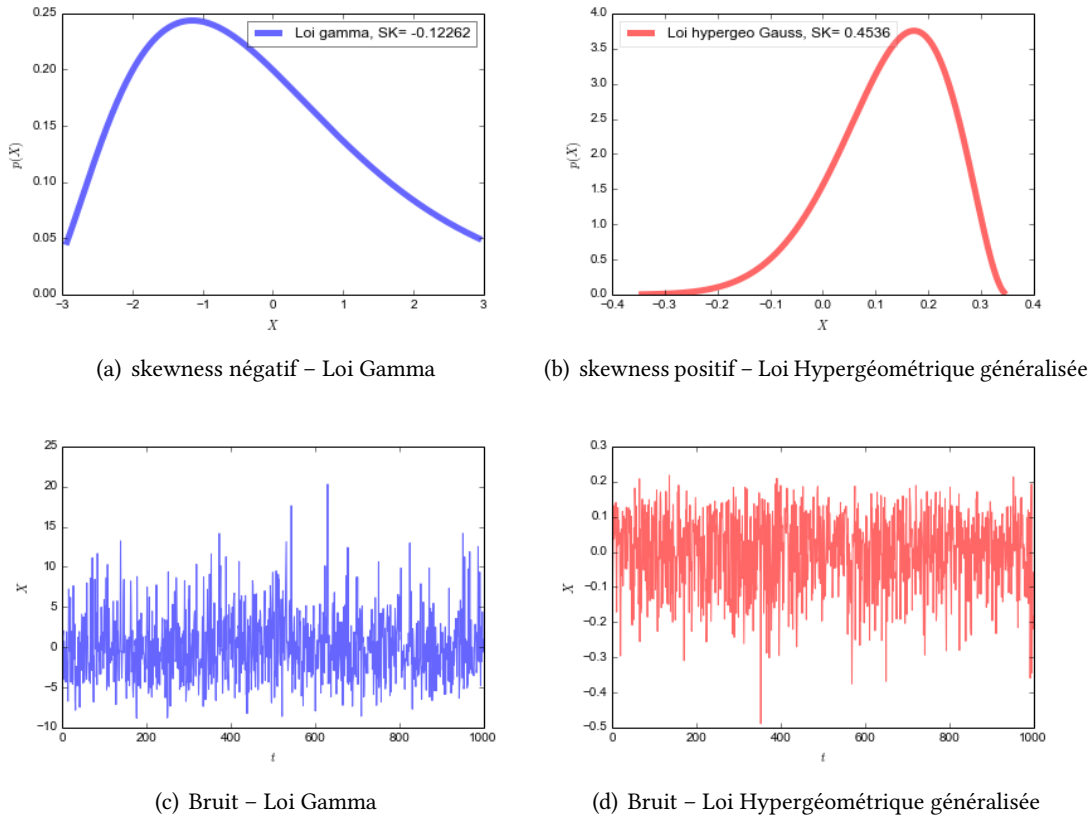


FIGURE 3.1 – Différence de signe du skewness – Loïs de probabilités & Bruits artificiels

Définition 11 (Loi normale). La densité de probabilité de la loi normale est

$$\forall(\sigma, \mu) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+ \forall X \in \mathbb{R} \quad p(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^2}. \quad (3.11)$$

La loi normale est paramétrée par sa moyenne (appelée aussi espérance) μ et son écart-type σ .

Lorsqu'une variable aléatoire X suit une loi normale, elle est notée $X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma)$. Dans les exemples traités plus tard, la distribution sera une loi normale centrée réduite, c'est-à-dire $\mu = 0$ et $\sigma = 1$.

Cette distribution est historique. Abraham de MOIVRE fût son découvreur en 1733 en travaillant sur la factorielle. Ensuite le prince des mathématiques, Carl Friedrich GAUSS, l'utilisa pour quantifier des erreurs dans ses calculs d'astronomie. Grâce à lui cette distribution fût popularisée et cette forme de courbe porte désormais son nom : les « gaussiennes ». Elle est à la base du théorème central limite. Le nom « normal » est donné par Henri POINCARRE.

Définition 12 (Loi de Laplace). La densité de probabilité de la loi de Laplace est

$$\forall(\sigma, \mu) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+ \forall X \in \mathbb{R} \quad p(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} e^{-\sqrt{2}\frac{|X-\mu|}{\sigma}}, \quad (3.12)$$

paramétrée par sa moyenne (appelée aussi espérance) μ et son écart-type $\sigma > 0$.

Définition 13 (Loi sécante hyperbolique). La densité de probabilité de la loi de sécante hyperbolique est

$$\forall X \in \mathbb{R} \quad p(X) = \frac{1}{2} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi}{2}X\right), \quad (3.13)$$

Loi	Kurtosis normalisé	Couleur
Uniforme continue	-1.2	magenta
Normale	0	noir
Peigne de Dirac	∞	vert
Laplace	3	rouge
Sécante hyperbolique	2	orange

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques de différentes lois de probabilités

où la fonction sécante hyperbolique est définie comme

$$\text{sech}: \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ x & \longmapsto & \text{sech}(x) = \frac{1}{\cosh(x)} = \frac{2}{e^x + e^{-x}} \end{cases} \quad (3.14)$$

Définition 14 (Loi Peigne de Dirac). La loi Peigne de Dirac est défini par sa représentation temporelle

$$X(n) = A \sum_{i \in \mathbb{Z}} \delta(i - \omega n), \quad (3.15)$$

paramétrée par A et ω . Il s'agit d'une somme de fonction de Dirac. Sa densité de probabilité est un Dirac en zéro. Son kurtosis est quasi infini.

Toute ces distributions ont été tracées sur la figure 3.3(a). Les kurtosis normalisés des différentes lois sont donnés par le tableau 3.1. Notamment le kurtosis normalisé de la loi uniforme continue qui est négatif et vaut -1.2 . Au niveau du kurtosis, il suffit de voir, par exemple, la différence entre une loi normale et une loi uniforme, voire même la différence entre une loi normale et une loi de Laplace (figure 3.3(a)).

Pour une interprétation plus physique, les différents bruits X ont été simulés numériquement. Ils sont tracés en fonction du temps t sur les sous-figures de la figure 3.2 (page 59). Ces bruits sont tous dé-moyennés (moyenne nulle) et d'écart-type égaux. Sur ces figures, la différence de type de bruit est visible sur l'évolution autour de l'enveloppe du bruit. L'enveloppe du bruit est la ligne générée par une forte concentration de valeurs.

En effet, le bruit uniforme de la figure 3.2(a) est bien réparti de manière équiprobable entre son minimum et son maximum. Le bruit normal montre une faible tendance à s'écarter de l'enveloppe (figure 3.2(b)). Cette tendance est légèrement accentuée pour le bruit sécante hyperbolique (figure 3.2(c)) et Laplace (figure 3.2(d)). Enfin, le bruit du peigne de Dirac développe complètement la tendance à s'écarter de l'enveloppe, comme le montre la figure 3.2(e). Les histogrammes de ces bruits numériques ont été calculés puis affichés sur la figure 3.3(b). Ils ne sont pas continus à cause du caractère numérique du calcul. En effet, c'est un histogramme et non une densité de probabilité continue. C'est-à-dire qu'il faut choisir un paramètre numérique, un nombre de classe qui permet de discrétiser l'étendue de la variable aléatoire continue X . Les histogrammes numériques sont très proches des histogrammes théoriques (figure 3.3(a)), ainsi que les valeurs de skewness et kurtosis normalisé. Ce qui montre bien la justesse des simulations.

Pour aller plus loin, l'analyse spectrale de ces bruits numériques est présentée par la figure 3.3(c) (page 60). La densité spectrale est calculée sur la longueur totale du signal. La fréquence d'échantillonnage a été réglée à $f_s = 2$ Hz (pour faire en sorte que la densité soit dans la bande 1×10^{-3} Hz à 1 Hz). Pour une meilleure lecture les spectres ont été décalés en ordonnés d'un facteur 10 entre chacun ; c'est-à-dire qu'un réalité ils sont tous superposés à la densité du bruit uniforme. Les densités spectrales sont quasi-constantes et aucun pic ne se présente. Ces densités spectrales ont toutes la même allure : légère croissance de 1×10^{-3} Hz à 1×10^{-2} Hz suivie d'un pallier constant jusqu'à 1 Hz. La densité spectrale de puissance du bruit peigne de Dirac comprend des pics et c'est normal. L'auto-corrélation d'un peigne de Dirac et un peigne de Dirac. Ensuite, la transformée de Fourier d'un peigne de Dirac est aussi un peigne de

Dirac.

Ainsi cette analyse spectrale n'a pas montré de signatures particulières ni de différences entre ces bruits. Les bruits sont générés par un ordinateur, ils sont donc blancs ce qui implique que leur spectre est plat. Du coup l'analyse spectrale ainsi faite est complètement logique !

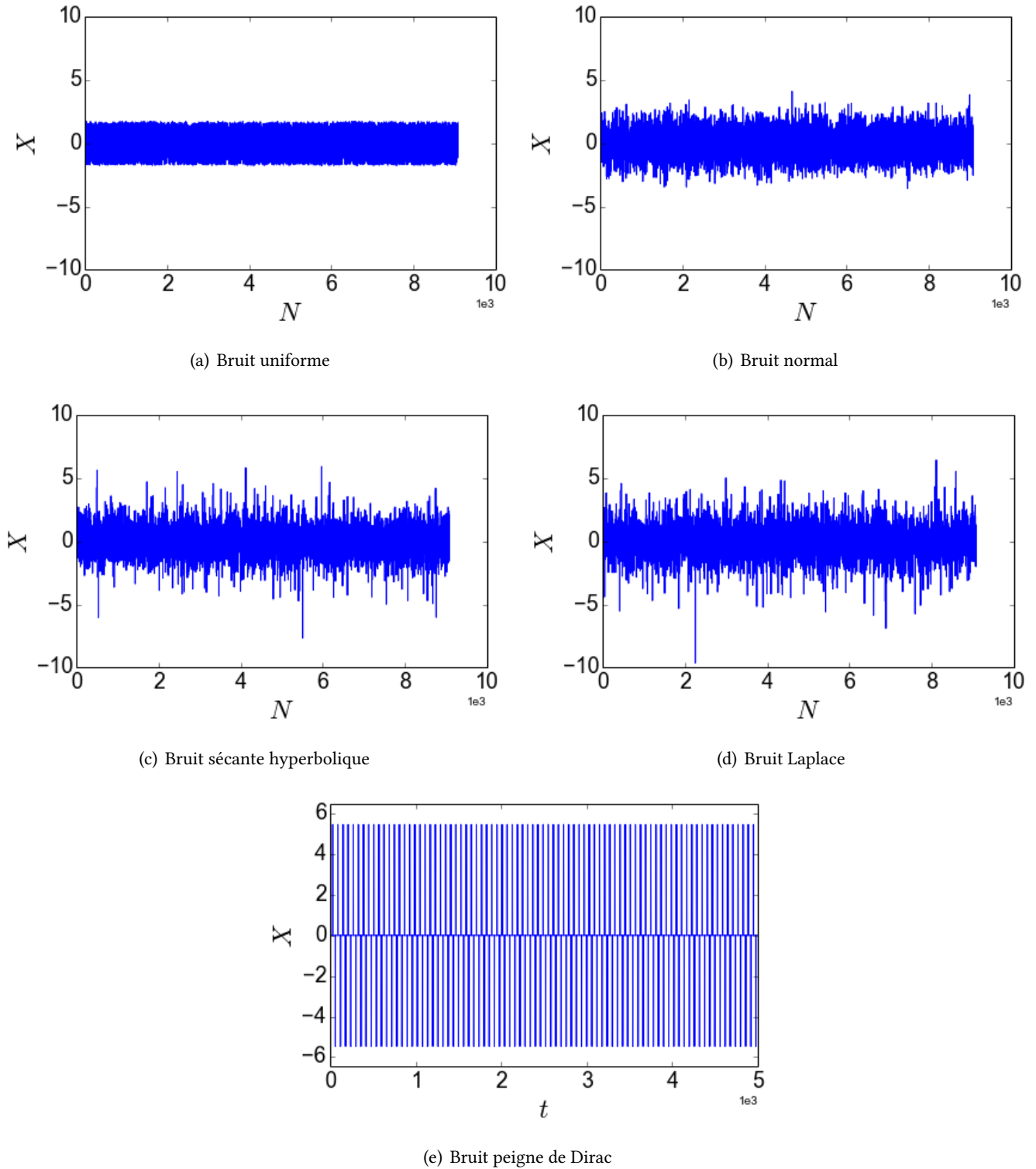


FIGURE 3.2 – Différents type de bruit

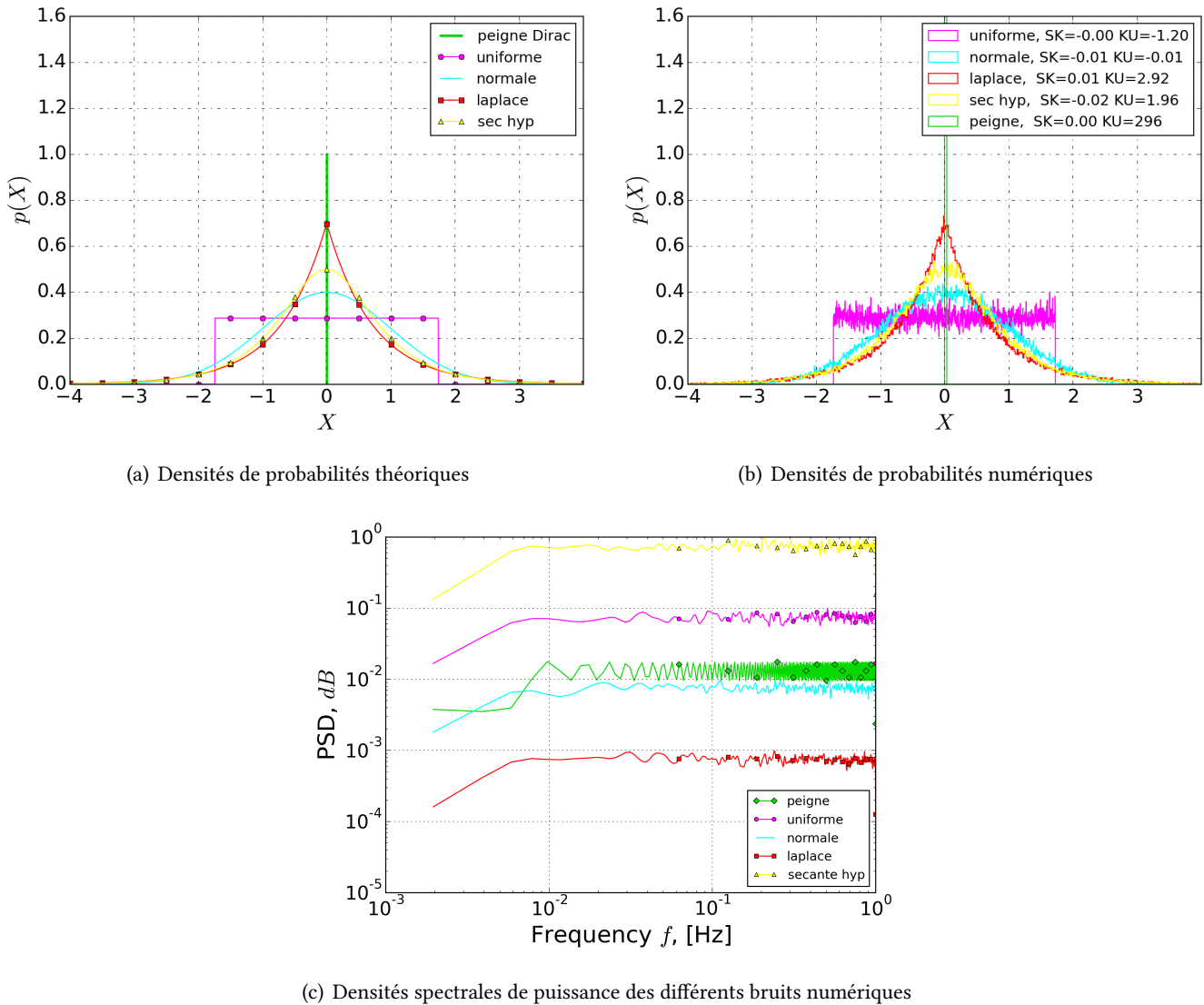


FIGURE 3.3 – Densités de probabilité théoriques & numériques des différents bruits

3.1.4 Résultats

Parmi les dix signaux, les numéros 70, 71, 72, 73 et 74 sont des décharges à $3,33 \Omega$ et les numéros 75, 76, 77, 78 et 79 sont des décharges à 5Ω . Il y a bien deux types de décharges, une à fort courant (qui correspond à la résistance de $3,33 \Omega$) et l'autre à faible courant (qui correspond à la résistance de 5Ω). Les outils statistiques sont utilisés sur les fluctuations de tension de la batterie pendant la décharge (extraites par la méthode exposée au chapitre précédent). Il faut souligner dès maintenant que les signaux de décharges montrent une excellente reproductibilité vis-à-vis du traitement statistique.

On rappelle qu'un signal expérimental de bruit électrochimique de batterie lithium-ion est composé de trois parties :

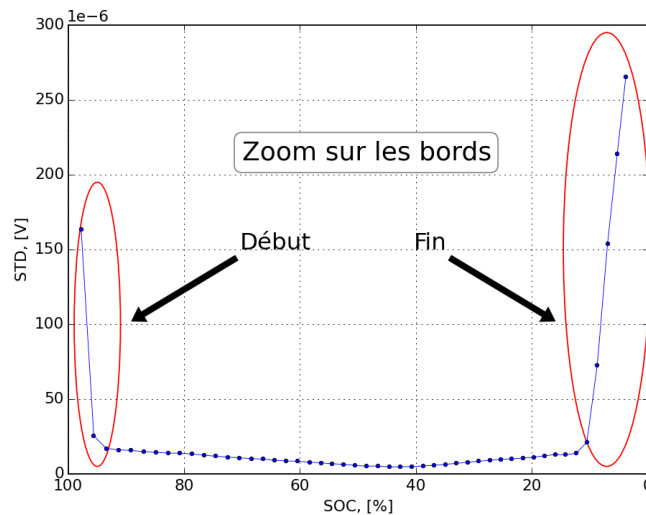
- le début, dans lequel le SOC varie de 100 % à 96.4% ;
- le milieu, dans lequel le SOC varie de 96.4% à 12.2% ;
- la fin, dans laquelle le SOC varie de 12.2% à 3%.

Dans le chapitre précédent, seule la partie qui concerne le milieu de décharge nous avait intéressé. Dorénavant, il s'agit d'analyser aussi le début et la fin de la décharge grâce à un « zoom ». Pour analyser les bords des décharges, le

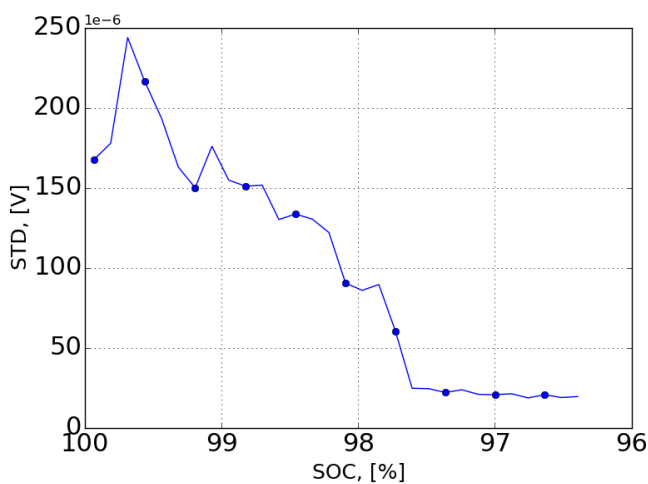
zoom a été effectué comme l'explique la figure 3.4. La sous-figure 3.4(a) présente la totalité de l'écart-type à court terme (STD_{CT}). L'écart-type à court terme est dilaté sur les bords du signal et est présenté par les sous-figures 3.4(b) (début de la décharge) et 3.4(c) (fin de la décharge). C'est-à-dire que sur les bords le nombre de morceaux de découpage augmente (le nombre de points de la partie du signal par morceau diminue).

Ainsi, le signal peut être séparé en trois parties : le début de la décharge, le milieu de la décharge et la fin de la décharge. Ces trois parties sont localisables sur les fluctuations extraites (figure 2.19). Les trois grandeurs statistiques présentées ci-avant ont été utilisées pour analyser chaque morceau. Soit au final dix-huit figures (3 grandeurs \times 3 morceaux \times 2 courants) seront affichées et commentées. Une analyse à court-terme sera implémentée.

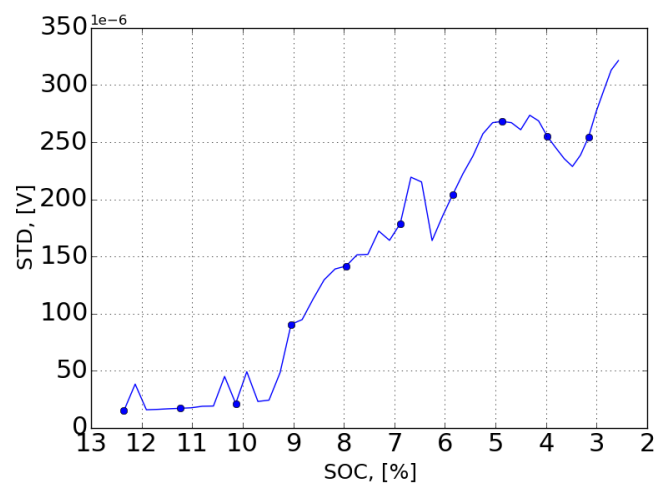
Il s'agit de découper chaque partie (début, milieu et fin) du signal en morceaux et de calculer les grandeurs statistiques sur chaque morceau. Bien sûr, pour être possible, il faut supposer que le signal est quasi-stationnaire sur chaque morceau. L'intérêt est de voir l'évolution et le comportement au cours de la décharge des grandeurs (STD, SKW, et KU) sur ces trois parties. Plus le nombre de morceaux de découpage est élevée, plus l'approximation « instantanée » est vérifiée, cependant il faut conserver suffisamment de points dans un morceau pour que l'analyse conserve du sens.



(a) Écart-type à court-terme de la totalité du signal



(b) Zoom début



(c) Zoom fin

FIGURE 3.4 – Illustration de la notion de zoom

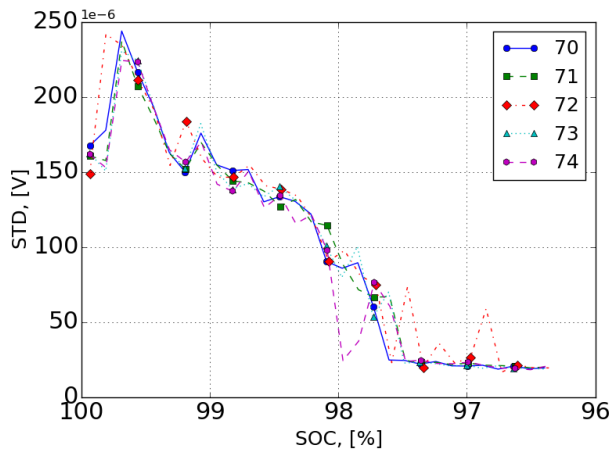
Écart-types à court-terme Dans ce paragraphe, l'analyse de l'écart-type à court-terme sera faite sur chaque morceau et pour chaque type de décharge. Cet écart-type à court-terme est assimilé à la puissance instantanée du bruit électrochimique. L'écart-type à court-terme est tracé en fonction du SOC pour chaque partie et chaque décharge.

Les sous-figures 3.5(a) et 3.5(b) présentent la puissance instantanée du bruit électrochimique du début des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 100% à 96.4%. Pour la décharge à fort courant (figure 3.5(a)), le bruit passe par un maximum aux alentours de 250 μV pour un SOC = 99.7% et ne décroît rapidement que pour un SOC = 97.7%. Pour la décharge à faible courant (figure 3.5(b)), le bruit est maximal (200 μV) dès le début de la décharge et décroît rapidement vers une vingtaine de microvolts pour SOC = 99%. Ainsi, la décharge à fort courant provoque plus de bruit au début de la décharge.

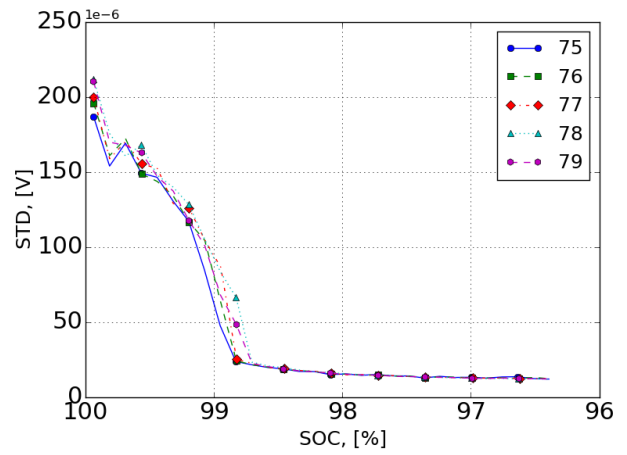
Les sous-figures 3.6(a) et 3.6(b) présentent la puissance instantanée du bruit électrochimique du milieu des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 96.4% à 12.2%. L'allure générale de ces courbes est une forme en V. Ces courbes ont déjà été présentées au chapitre précédent (figure 2.22). Le minimum est atteint lorsque SOC \sim 45% pour les deux décharges. Les valeurs de la décharge à fort courant (figure 3.6(a)) sont plus importantes que les valeurs de la décharge à faible courant (figure 3.6(b)). Donc, dans le milieu de la décharge la puissance du bruit croît avec le courant de décharge.

Les sous-figures 3.7(a) et 3.7(b) présentent la puissance instantanée du bruit électrochimique de la fin des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 12.2% à 3%. Pour la décharge à faible courant (figure 3.7(b)) le bruit augmente fortement autour de SOC \sim 8.5%. La valeur du bruit passe de 30 μV à 100 μV . Ensuite le bruit atteint un pallier autour de SOC = 5% et une valeur maximale de bruit de 250 μV . Pour la décharge à fort courant (figure 3.7(a)) le bruit augmente fortement autour de 10%. La valeur du bruit passe de 30 μV à 100 μV . Ensuite le bruit croît jusqu'à un maximum de bruit de 300 μV autour de SOC = 5%. Ainsi, la décharge à fort courant provoque plus de bruit à la fin de la décharge et plus tôt (en terme de SOC).

La structure interne du bruit est complètement différente au début (SOC > 85%) et à la fin (SOC < 10%) de celle enregistrée pour le milieu (10% < SOC < 85%). Le bruit électrochimique est sensible aux différents phénomènes physico-chimiques qui gouverne le fonctionnement des batteries Li-ion. L'écart-type à court-terme est une grandeur reproductible, puisqu'il n'y a pas de différences brutales d'une décharge à l'autre. Les allures et les points spéciaux sont quasiment les mêmes pour chaque décharge.

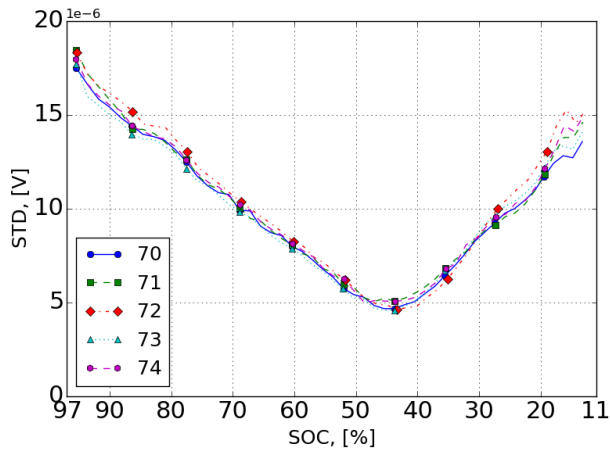


(a) Début ($R=3\Omega$ - fort courant)

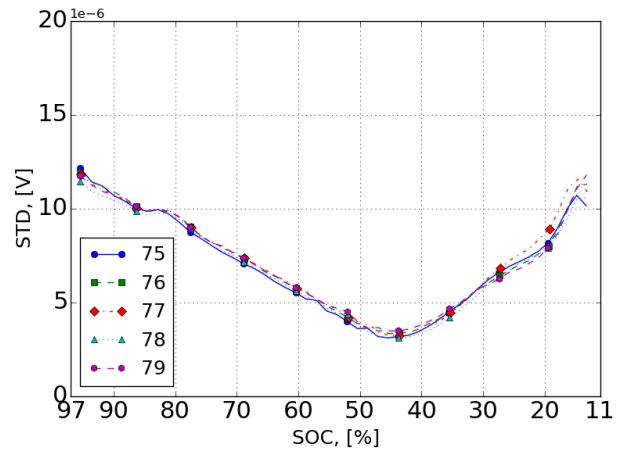


(b) Début ($R=5\Omega$ - faible courant)

FIGURE 3.5 – Écart-type à court-terme du début de décharge

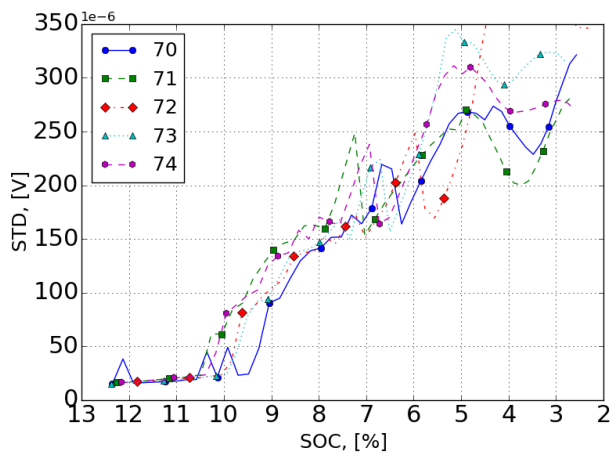


(a) Milieu ($R=3\Omega$ - fort courant)

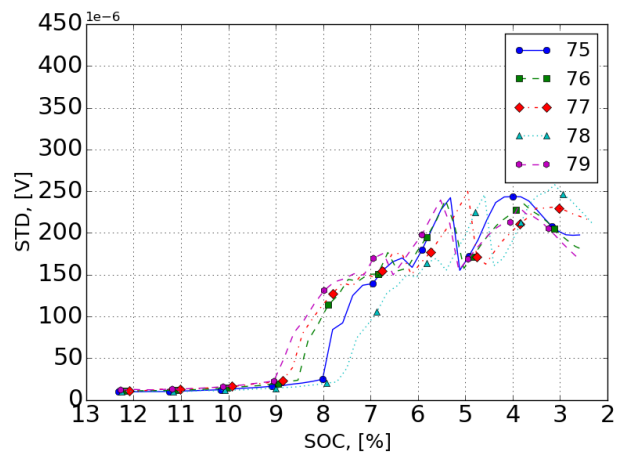


(b) Milieu ($R=5\Omega$ - faible courant)

FIGURE 3.6 – Écart-type à court-terme du milieu de décharge



(a) Fin ($R=3\Omega$ - fort courant)



(b) Fin ($R=5\Omega$ - faible courant)

FIGURE 3.7 – Écart-type à court-terme de la fin de décharge

Skewness à court terme Dans ce paragraphe, l'analyse du skewness à court-terme sera faite sur chaque morceau et pour chaque type de décharge. Le skewness à court terme est tracé en fonction du SOC pour chaque partie et chaque décharge.

Les sous-figures 3.8(a) et 3.8(b) présentent le skewness à court terme du début des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 100% à 96.4%. Pour le fort courant (sous-figure 3.8(a)), entre SOC = 100.0% et SOC = 98.5%, le skewness ne varie pas de manière significative. Entre SOC = 98.5% et SOC = 97.5% le skewness présente des variations plus importantes entre -1 et 1 . Entre SOC = 97.5% et SOC = 96.5%, le skewness se rapproche plus de zéro et oscille beaucoup moins vite. De la même manière pour le faible courant (sous-figure 3.8(b)), le skewness n'oscille que faiblement aux alentours de SOC = 99% avec de faibles valeurs (entre -0.5 et 0.5), ensuite le skewness se rapproche plus de zéro et oscille beaucoup moins vite.

Les sous-figures 3.9(b) et 3.9(a) présentent le skewness à court terme du milieu des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de SOC = 96.4% à SOC = 12.2%. Par rapport aux sous-figures précédentes, l'échelle des ordonnées a été agrandi (zoom effectué) pour montrer que le skewness est nul constant sur cette partie de la décharge (quelque soit le courant).

Les sous-figures 3.10(b) et 3.10(a) présentent le skewness à court terme de la fin des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de SOC = 12.2% à SOC = 3%. L'échelle des ordonnées est identique à celle des sous-figures du début de décharge (sous figures 3.8(b) et 3.8(a)) c'est-à-dire $SKW \in [-3, 3]$ pour montrer que le skewness à court terme évolue dans cette partie de décharge. En effet, pour le fort courant (sous-figure 3.8(a)), entre SOC = 12.2% et SOC = 7.5%, le skewness présente des oscillations entre -2 et 2 (plus fortes que le début de la décharge) et ensuite se rapproche de zéro jusqu'à SOC = 3%. Pour le faible courant, les oscillations sont moins fortes (entre -0.5 et 0.5) et sont concentrées autour de SOC = 8%.

Ainsi, la variation du skewness à court-terme en fonction du SOC semble être très faiblement sensible au courant de décharge, notamment en début et fin de décharge. Globalement, la valeur du skewness à court-terme pendant la décharge est proche de zéro.

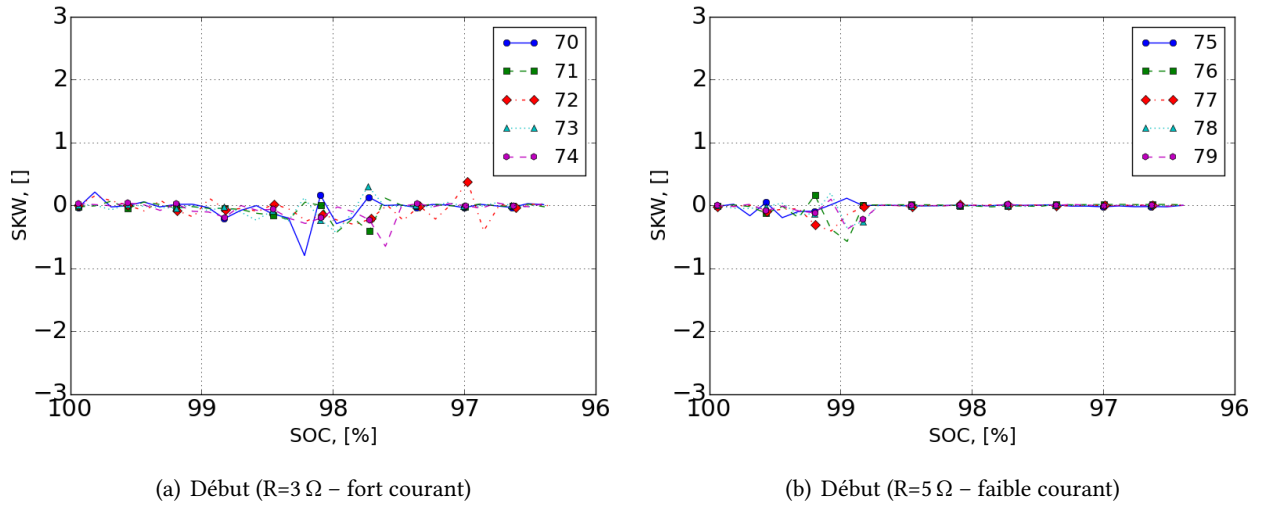


FIGURE 3.8 – Skewness à court terme du début de décharge

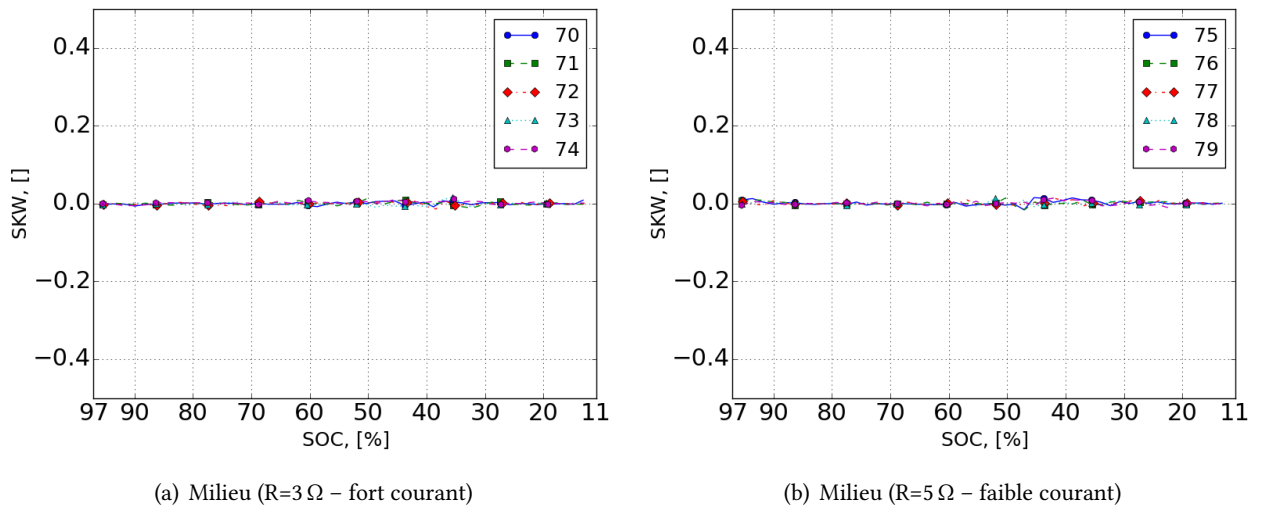


FIGURE 3.9 – Skewness à court terme du milieu de décharge

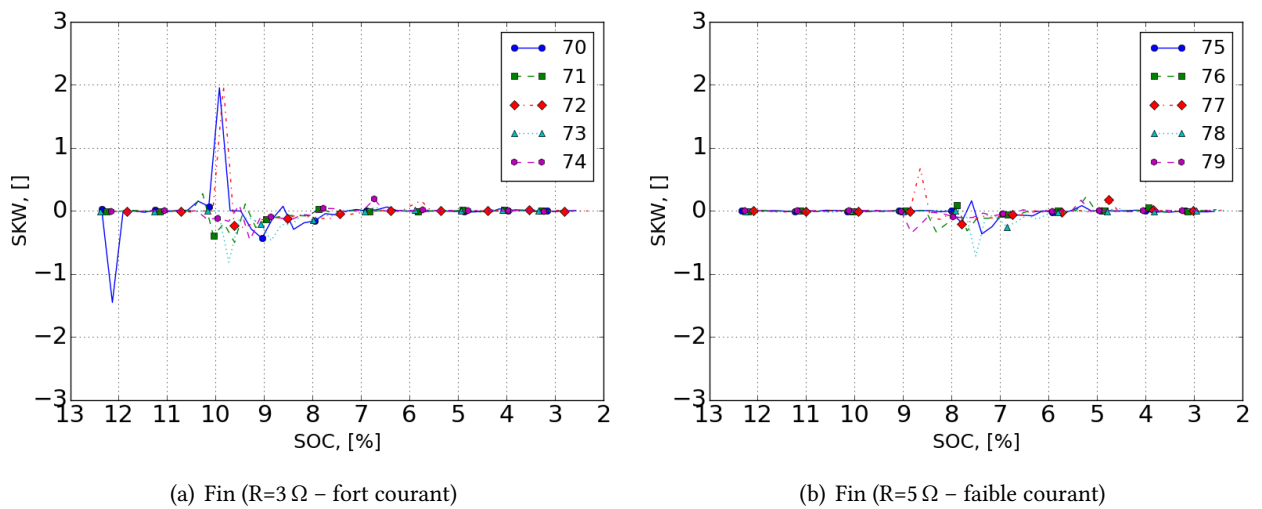


FIGURE 3.10 – Skewness à court terme de la fin de décharge

Kurtosis normalisé à court terme Dans ce paragraphe, l'analyse du kurtosis normalisé à court-terme sera faite sur chaque morceau et pour chaque type de décharge. Le kurtosis normalisé à court terme est tracé en fonction du SOC pour chaque partie et chaque décharge. On rappelle que le kurtosis normalisé est le kurtosis « vrai » retranché de 3, donc c'est normal qu'il puisse prendre des valeurs négatives jusqu'à un minimum de -3 .

Les sous-figures 3.11(a) et 3.11(b) présentent le kurtosis normalisé à court terme du début des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 100% à 96.4%. Pour le fort courant (figure 3.11(a)) le kurtosis normalisé varie intensément et très rapidement sur l'intervalle de SOC [98.2%, 96.5%], avec des pics assez non-reproductibles. Ensuite il semble varier plus calmement. Pour le faible courant (figure 3.11(b)) le kurtosis normalisé varie très rapidement dans l'intervalle [100%, 98.8%], avec des pics assez non-reproductibles, mais plus faiblement que pour le fort courant. Ensuite, pour $99.8\% > \text{SOC} > 96.5\%$ le kurtosis normalisé tend rapidement vers -1.2 et n'oscille presque pas.

Les sous-figures 3.12(a) et 3.12(b) présentent le kurtosis normalisé à court terme du milieu des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de 96.4% à 12.2%. Le kurtosis normalisé ne varie que brusquement et brièvement aux alentours de SOC = 50% de manière assez reproductible. Cette variation est plus forte pour le faible courant (sous-figure 3.12(b)) que pour le fort courant (sous-figure 3.12(a)).

Les sous-figures 3.13(a) et 3.13(b) présentent le kurtosis normalisé à court terme de la fin des décharges. Dans cette partie de décharge, le SOC varie de SOC = 12.2% à SOC = 3%. Pour la décharge à fort courant (sous-figure 3.13(a)), le kurtosis normalisé à court terme varie entre SOC = 12% et SOC = 8% en atteignant des maxima extrêmement élevés (comme 8, 13 ou 30, ce qui indique une structure des fluctuations très particulières) de manière assez non-reproductible (comme au début de la décharge) et ne tend vers -1.2 pour $8\% > \text{SOC} > 3\%$. Pour la décharge à faible courant, les variations du kurtosis normalisé sont localisées entre SOC = 9% et SOC = 6% et les variations sont plus faibles (maximum de 12) mais toujours de manière assez non-reproductible. En dehors de l'intervalle de SOC de [6%, 9%] le kurtosis normalisé vaut approximativement -1.2 . Le kurtosis normalisé d'une loi uniforme vaut -1.2 , alors le bruit de la décharge dans les zones où le kurtosis normalisé vaut -1.2 ressemble au bruit de la loi uniforme.

Conclusion Les résultats obtenus sont robustes. En effet, pour un même courant, l'évolution de l'écart-type à court terme, du skewness à court terme et du kurtosis normalisé à court terme (en excluant les maximums brefs et non-reproductibles) ne changent que faiblement d'une expérience à une autre.

Les résultats obtenus sur le skewness et le kurtosis normalisé ne sont pas aussi révélateurs que ceux obtenus sur l'écart-type (présentés au chapitre précédent). En effet, l'écart-type peut passer du simple au quadruple ($4 \mu\text{V}$ à $16 \mu\text{V}$ figure 2.22) avec une décroissance suivie d'une croissance plus forte durant une décharge. Quelque soit le type de décharge, le skewness et le kurtosis normalisé ne semble pas évoluer de manière aussi importante au milieu des décharges que sur les bords.

Ce qui montre bien que les fluctuations des décharges présentent bien plus de complexité dans leurs origines, dans leurs natures et dans leurs structures internes sur les bords des décharges (début et fin) que dans le milieu des décharges. Au milieu de la décharge les bruits ressemblent au bruit de la loi uniforme.

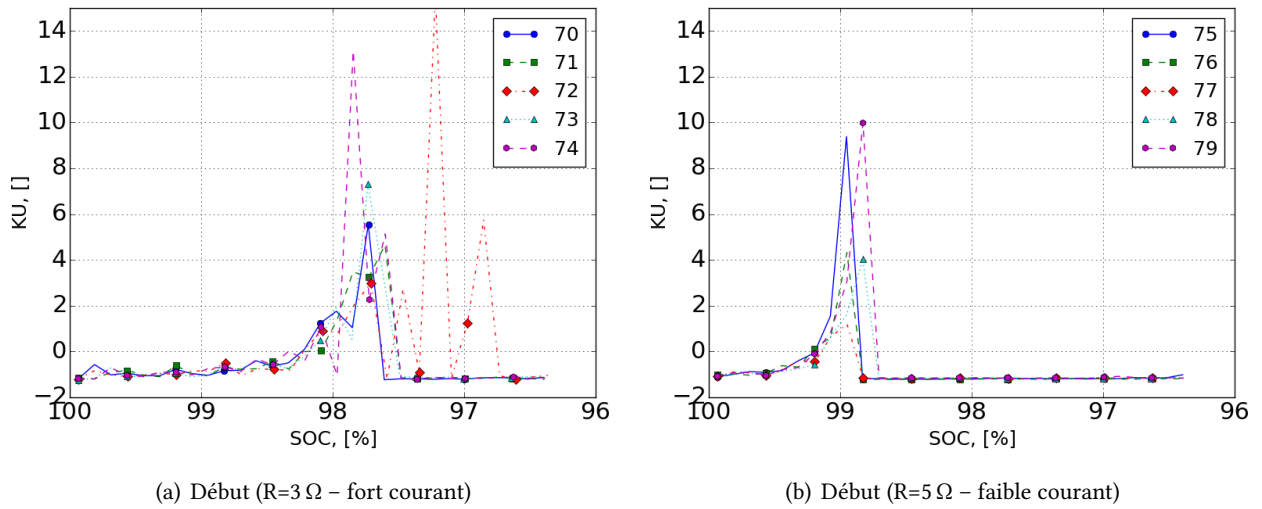


FIGURE 3.11 – Kurtosis normalisé à court-terme du début de décharge

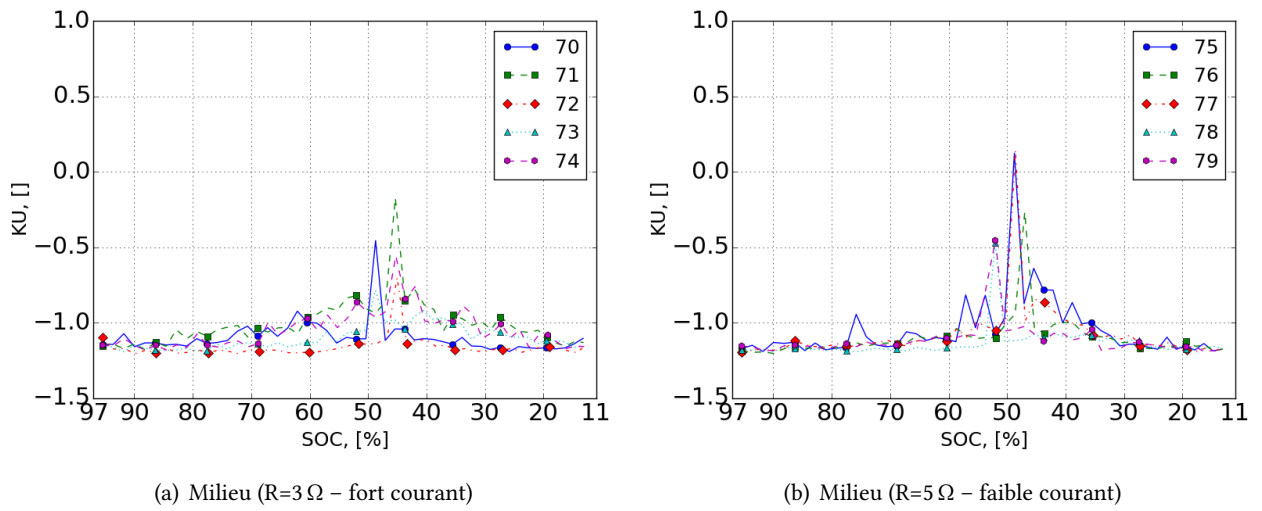


FIGURE 3.12 – Kurtosis normalisé à court-terme du milieu de décharge

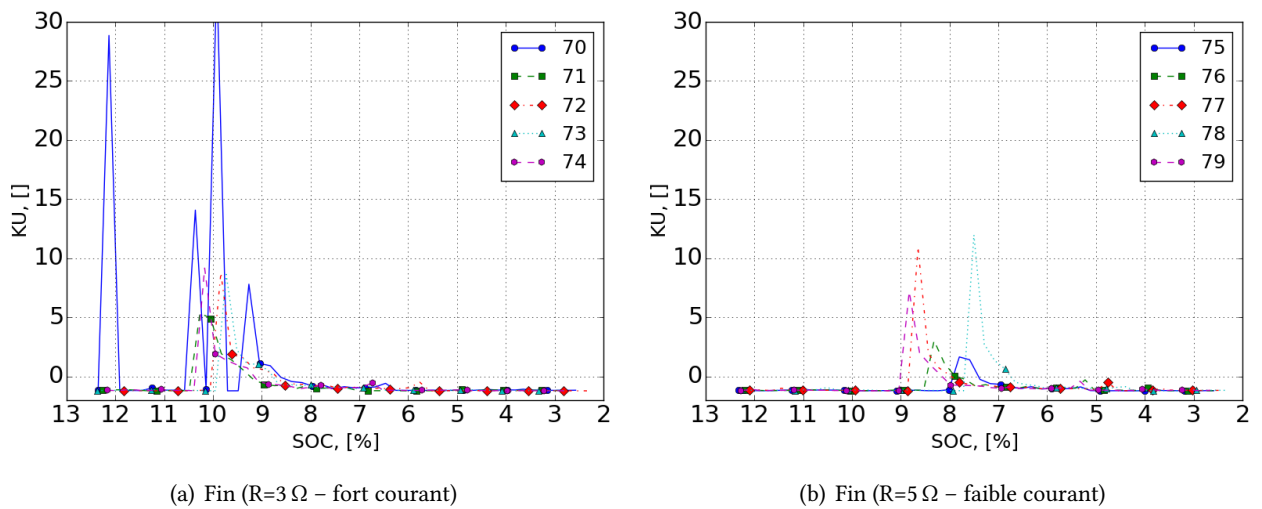


FIGURE 3.13 – Kurtosis normalisé à court-terme de la fin de décharge

3.2 Analyse fréquentielle

L'analyse fréquentielle par la méthode spectrale d'un signal consiste à calculer la quantité de puissance contenue dans les différentes composantes fréquentielles de ce signal. Au signal $x(t)$, les traiteurs de signaux associent une quantité notée PSD appelée la densité spectrale de puissance, *Power Spectral Density* (PSD), qui dépend de la fréquence f . Le nombre $\text{PSD}(f)df$ estime la quantité de puissance contenue dans le signal x dans la bande de fréquence $[f, f + df]$. Nous avons défini directement la densité spectrale de puissance à partir de la transformée de Fourier, comme dans la définition 28 (page 162).

3.2.1 Méthode de Fourier

Par la suite, nous avons noté x le signal analysé. Lorsque le signal $x(t)$ analysé est numérique, alors la fonction x représentative se transforme en une suite $(x_n)_{n \in \mathbb{Z}}$ représentative des échantillons du signal pris à intervalle de temps $\Delta t = \frac{1}{f_e}$ constant, avec f_e la fréquence échantillonnage. Donc il suffit de reprendre les définitions de toutes les grandeurs utilisées dans la suite et de remplacer l'intégrale sur un horizon infini $\int_{\mathbb{R}}$ par une somme sur un intervalle d'entiers fini $\sum_{k \in [0, N]}$, où N est la longueur finie du signal numérique.

Théorie

Les idées qui furent développées au XIX^e siècle grâce aux travaux de Jean Baptiste Joseph FOURIER mènent au concept que tout signal périodique est une somme de signaux oscillants. Ses travaux portèrent principalement sur la propagation de la chaleur qui l'ont amener à modéliser la température sous forme de séries qui portent désormais son nom (définition 25 page 160).

Théorème 1 (Wiener et Khintchine). *La densité spectrale de puissance d'un signal est la transformée de Fourier de sa fonction d'auto-corrélation. Soit un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, alors*

$$\text{PSD}_x = \mathcal{F} \{R_x\}. \quad (3.16)$$

Ce rappel mathématique (approfondissement disponible à l'annexe B) est utile pour comprendre l'implémentation des outils Fourier dans les différents langage de programmation (MatLab, SciPy). Notamment le théorème de Wiener et Khintchine qui est utilisé dans l'implémentation du calcul de la PSD. Puisqu'il est bien plus facile de calculer l'auto-corrélation d'un signal et d'en prendre la transformée de Fourier, plutôt que de calculer la limite de la définition 28 (page 162) pour chaque fréquence f .

Résultats

Les densités spectrales de puissance des décharges 70 à 79 sont présentées dans la figure 3.14. La sous-figure de gauche 3.14(a) présente les densités spectrales de puissance des bruits extraits durant la décharge rapide à fort courant (3,33 Ω) et la sous-figure de droite 3.14(b) présente les densités spectrales de puissance des bruits extraits durant la décharge lente à faible courant (5 Ω).

Ce sont quasiment les mêmes, ce qui montre encore la bonne reproductibilité des mesures des bruits électrochimiques de batteries lithium-ion. La plupart des valeurs des densités spectrales de puissance sont concentrées dans la partie -50 à -25 dB Hz⁻¹. Néanmoins, quelques pics reproductibles apparaissent pour certaines valeurs de fréquence, notamment pour 1,15 ; 1,6 ; 2,3 ; 3 ; 4 et 4,75 Hz. Une forte croissance est visible de 0 à 0,5 Hz.

Bien que l'analyse spectrale classique de Fourier nous renseigne sur la répartition énergétique en terme de fréquence du signal analysé, il faut prendre en compte la nature non-stationnaire du signal. Les densités spectrales de

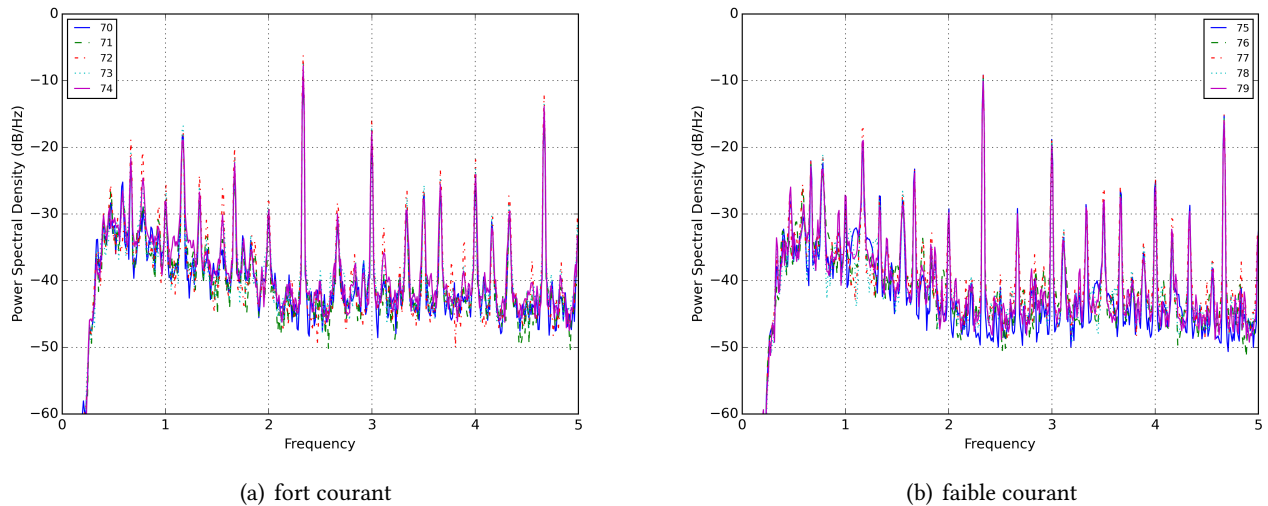


FIGURE 3.14 – Densités spectrales de puissance de chaque décharges (en dB) calculées avec la méthode classique

puissance estimés grâce à la méthode de Fourier sont tracés sur les sous-figures de la figure 3.14. La densité spectrale de puissance instantanée ne peut pas être estimée parfaitement, à cause du principe d’incertitude (sous-section 3.3.1).

Néanmoins, d’autres manière d’estimer la densité spectrale de puissance existent. Il s’agit des modèles paramétriques, qui donnent une densité spectrale de puissance que le traiteur peut paramétrer. Selon le paramètre réglé la densité spectrale de puissance est plus ou moins détaillée, c’est-à-dire au niveau de nombre de pics présents ou non. Cet outil de traitement de signal est présenté dans la sous-section suivante (sous-section 3.2.2), avec son principe, son calcul, sa représentation graphique et son bilan.

3.2.2 Analyse paramétrique

Les principaux objectifs de l’analyse paramétrique consiste à décrire, comparer et prédire l’évolution de grandeurs quantifiables. En effet, l’analyse paramétrique par l’emploi des séries temporelles est utilisée pour décrire les tendances en économétrie afin de détecter les crises économiques [311]. En acoustique, l’analyse paramétrique est utilisée pour reconnaître des mots parlés [312], pour détecter des bouffées intermittentes turbulentes [307] et des « crackle noise » [310]. L’analyse paramétrique permet aussi de prédire l’évolution des processus étudiés en s’appuyant sur le passé et d’événements particuliers. Notamment lorsqu’il s’agit de cours boursier, d’évolution démographique, enfin tout ce qui peut être décrit par une série temporelle.

Une série temporelle est une suite d’événements (ou ici de mesures) (X_n) indexée par \mathbb{N} , où \mathbb{N} représente le temps discrétisé. Il peut s’agir d’un processus (X) et d’une suite de variables aléatoires (X_n) . Les recherches autour des séries temporelles en cours se concentrent sur deux axes principaux : la recherche des principales propriétés théoriques, afin de mieux modéliser ; et l’estimation des paramètres des modèles en fonction des données, afin de s’adapter au cas par cas et de prévoir les événements de manière pratique. Pour modéliser les séries temporelles, il existe des modèles appelés *Auto Regressive Moving Average* et noté $ARMA(p, q)$. Nous les avons étudiés dans le paragraphe suivant.

Présentation des modèle *Auto Regressive Moving Average* (ARMA)

L’idée des modèles ARMA est d’étudier la mémoire et la robustesse d’une série temporelle $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$. Pour un signal numérique x , et deux entiers p et q , un modèle ARMA noté $ARMA(p, q)$ est défini par une équation de

réurrence :

$$\forall n \in \mathbb{N} \quad x_n = u_n + \sum_{k=1}^p a_k x_{n-k} + \sum_{l=1}^q b_l u_{n-l}, \quad (3.17)$$

où x est le signal, u une perturbation de type bruit et $a = (a_k)_{k \in [1,p]}$ $b = (b_l)_{l \in [1,q]}$ deux suites de coefficients à trouver. Il existe des algorithmes qui permettent de calculer les suites de paramètres a et b .

Exemple 1 (Moyennes glissantes). La moyenne glissante est une application des modèles ARMA. En effet, si la suite a est nulle alors pour tout n , $x_n = \sum_{l=0}^q b_l u_{n-l}$ est une moyenne glissante de u .

Cette équation traduit le fait qu'on essaye de modéliser le signal pas à pas. C'est-à-dire qu'on étudie l'impact des échantillons retardés $x_{n-1}, \dots, x_{n-k}, \dots, x_{n-p}$ sur l'échantillon actuel x_n . Cet impact peut être stabiliser ou déstabiliser par l'ajout de perturbations $u_n, \dots, u_{n-l}, \dots, u_{n-q}$.

Pour mieux comprendre cette notion, nous allons voir que cette équation est équivalente à un filtre numérique, c'est-à-dire ni plus ni moins qu'une fonction de transfert. Il convient de rappeler que la transformée en Z est l'équivalent (pour les signaux numériques) de la transformée de Laplace (pour les signaux analogiques). Le théorème du retard permet d'exprimer un échantillon retardé en fonction de l'actuel par :

$$\forall k \in \mathbb{Z} \quad Z\{x_{n-k}\} = z^{-k} Z\{x_n\}. \quad (3.18)$$

Lorsqu'on applique la transformée en Z à l'équation de récurrence et en notant $X(z) = Z\{x_n\}$ et $U(z) = Z\{u_n\}$:

$$X(z) = U(z) + \sum_{k=1}^p a_k Z\{x_{n-k}\} + \sum_{l=1}^q b_l Z\{u_{n-l}\}, \quad (3.19)$$

en appliquant le théorème du retard, il vient :

$$X(z) = U(z) + \sum_{k=1}^p a_k z^{-k} X(z) + \sum_{l=1}^q b_l z^{-l} U(z). \quad (3.20)$$

Alors en regroupant les termes de l'équation et en notant $A(z) = 1 - \sum_{k=1}^p a_k z^{-k}$ et $B(z) = 1 + \sum_{l=1}^q b_l z^{-l}$ on écrit :

$$A(z)X(z) = B(z)U(z). \quad (3.21)$$

On peut alors définir une fonction de transfert $H(z) = \frac{B(z)}{A(z)}$. Alors le modèle ARMA(p, q) peut être vu comme la sortie d'un filtre linéaire $H(z)$ attaqué en entrée par une fonction u .

Si $B(z) = 1$ alors $H(z) = \frac{1}{A(z)}$ et cette fonction de transfert n'a que des pôles. Cette fonction de transfert est aussi appelée *tous pôles*. Dans ce cas un échantillon x_n est exprimé comme une combinaison linéaire des p échantillons précédents $x_{n-1}, \dots, x_{n-k}, \dots, x_{n-p}$, voilà pourquoi on qualifie aussi ce modèle d'auto-régressif (en anglais *Auto Regressive*), parce que la régression s'effectue sur ses propres valeurs retardées sans ajouter de perturbation u_n .

Si $A(z) = 1$ alors $H(z) = B(z)$ et cette fonction de transfert n'a que des zéros. Cette fonction de transfert est aussi appelée *tous zéros*. Dans ce cas un échantillon x_n est exprimé comme combinaison linéaire des $q+1$ échantillons $u_n, \dots, u_{n-l}, \dots, u_{n-q}$. Ainsi, pour tout naturel n , $x_n = \sum_{l=0}^q b_l u_{n-l}$ et donc comme n varie on peut qualifier x comme une moyenne glissante (en anglais *Moving Average*) sur $q+1$ termes de u .

En reprenant l'équation (3.21) et en supposant que l'entrée u est un bruit gaussien de variance σ^2 , la densité

spectrale de puissance d'un modèle ARMA(p, q) vaut (en $z = e^{2i\pi f}$) :

$$\text{PSD}_x(f) = \sigma^2 \frac{|B(e^{2i\pi f})|^2}{|A(e^{2i\pi f})|^2}. \quad (3.22)$$

De manière globale, les densités spectrales des modèles auto-régressifs (dont la fonction de transfert n'a que des pôles) possèdent des pics intrinsèquement liés aux « pôles » et les densités spectrales des modèles à moyennes glissantes (dont la fonction de transfert n'a que des zéros) possèdent des creux intrinsèquement liés aux « zéros ».

Dans la suite, les modèles auto-régressifs seront utilisés pour modéliser les signaux, parce que ce sont plutôt les pics des densités spectrales de puissance qui ont retenu notre attention.

Estimation – Moindres carrés & Méthode de Burg

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux modèles auto-régressifs. Parce que ce sont eux qui caractérisent les pôles, donc les pics de la densité spectrale de puissance associée. En outre, ils caractérisent comment le passé d'une série temporelle agit sur l'instant présent. La définition est rappelée. L'équation d'un modèle auto-régressif d'ordre p , AR(p) est :

$$\forall n \in \mathbb{N} \quad x(n) = \hat{x}(n) + \varepsilon(n) \quad (3.23)$$

$$= \sum_{k=1}^p a_k x(n-k) + \varepsilon(n) \quad (3.24)$$

avec l'estimation $\hat{x}(n)$ et l'erreur $\varepsilon(n)$. Pour estimer le modèle, il faut estimer la suite des coefficients $(a_k)_{k \in \llbracket 0, p \rrbracket}$.

Nous présentons deux méthodes : la méthode de la covariance qui mène aux équations de Yule-Walker (résolubles avec la méthode de Levinson qui inverse les matrices de Tœplitz) ; et la méthode de Burg qui maximise l'entropie de Shannon.

Méthode des covariances Pour estimer les coefficients $a = (a_k)_{k \in \llbracket 1, p \rrbracket}$, il faut minimiser l'erreur ε selon les moindres carrés. C'est-à-dire qu'il s'agit de minimiser le critère

$$J = \sum_{n=0}^{N-1} \varepsilon(n)^2 = \sum_{n=0}^{N-1} \left(x(n) - \sum_{k=1}^p a_k x(n-k) \right)^2, \quad (3.25)$$

avec N la longueur du signal. Pour ce faire, il faut que le gradient de J s'annule :

$$\forall j \in \llbracket 1, p \rrbracket \quad \frac{dJ}{da_j} = 0. \quad (3.26)$$

En effectuant ce calcul, il vient l'équation matricielle :

$$Ra = r, \quad (3.27)$$

avec la matrice de covariance $R = (R_{(i,j) \in \llbracket 1, p \rrbracket^2})$, le vecteur des paramètres $a = (a_j)_{j \in \llbracket 1, p \rrbracket}$ et $r = (r_j)_{j \in \llbracket 1, p \rrbracket}$. L'équation (3.27) est aussi appelée équations de Yule-Walker [313, 314] :

$$\forall j \in \llbracket 1, p \rrbracket \quad \sum_{i=1}^p R_{i,j} a_i = r_j. \quad (3.28)$$

La notation est telle que

$$\forall j \in \llbracket 1, p \rrbracket \quad r_j = \text{Cov} [x(0), x(j)] \quad (3.29)$$

$$\forall (i, j) \in \llbracket 1, p \rrbracket^2 \quad R_{i,j} = \text{Cov} [x(i), x(j)]. \quad (3.30)$$

La covariance a déjà été définie à l'équation (3.2). La matrice de covariance R est symétrique, c'est-à-dire que $\text{Cov} [x(i), x(j)] = \text{Cov} [x(j), x(i)]$, semi-définie et positive. Donc le théorème spectral affirme qu'elle est diagonalisable, sa matrice de passage P est orthogonale. La suite $(\lambda_n)_{n \in \mathbb{N}}$ de ses valeurs propres est positive et décroissante.

Dans le cas où le signal est *stationnaire* ; la covariance ne dépend que du retard. Alors la matrice de covariance est de Toeplitz, c'est-à-dire que $R_{i,j} = r_{|i-j|}$. Bien que l'algorithme du pivot de Gauss inverse des matrices en $O(p^3)$, l'algorithme de Levinson inverse les matrices de Toeplitz en $O(p^2)$. Ainsi, les coefficients de la matrice de covariance peuvent être ré-écrit :

$$\forall (i, j) \in \llbracket 1, p \rrbracket^2 \quad R_{i,j} = r_{|i-j|} = \text{Cov} [x(0), x(|i-j|)]. \quad (3.31)$$

Les signaux analysés ici (décharge de batteries) ne sont pas stationnaires (cf figures 2.19, 2.24 et 2.22), ils peuvent l'être par morceaux, mais sûrement pas sur la totalité.

D'autres méthodes de résolution et d'identification des paramètres $(a_j)_{j \in \llbracket 1, p \rrbracket}$ existent, notamment la méthode de Burg.

Méthode de Burg Elle consiste à maximiser l'entropie de Shannon afin de trouver le processus le « plus aléatoire » qui modélise l'auto-covariance [315, 316]. L'entropie de Shannon est une fonction qui représente la quantité d'information contenue dans une série temporelle. Formellement, elle est définie par :

$$H(X) = -\mathbb{E} [\log_2 P(X)] = -\sum_{i=1}^n P_i \log_2 P_i, \quad (3.32)$$

avec $P(X)$ la densité de probabilité et les probabilités P_i dans le cas discret. On prend par exemple des expériences de tirages. Soient trois types de boules (rouge, bleu et jaune) dans une urne. Dans une première expérience supposons qu'on ait mille boules, avec une boule rouge, cinq boules bleues et 994 boules jaunes. Alors l'entropie de Shannon vaut :

$$H(X) = -\frac{1}{1000} \log_2 \left(\frac{1}{1000} \right) - \frac{5}{1000} \log_2 \left(\frac{5}{1000} \right) - \frac{994}{1000} \log_2 \left(\frac{994}{1000} \right) \quad (3.33)$$

$$= 0.0568. \quad (3.34)$$

Dans une deuxième expérience supposons qu'on ait au total trois boules et une boule de chaque type. Alors l'entropie de Shannon vaut :

$$H(X) = -\frac{1}{3} \log_2 \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{1}{3} \log_2 \left(\frac{1}{3} \right) - \frac{1}{3} \log_2 \left(\frac{1}{3} \right) \quad (3.35)$$

$$= 1.5850. \quad (3.36)$$

Dans la première expérience, une boule jaune est quasi-certaine d'être tirée. Ce qui implique une très faible entropie de Shannon. En revanche dans la deuxième expérience, les chances sont équiprobables et donc l'entropie de Shannon est maximale. Cette notion d'entropie de Shannon est à rapprochée de l'entropie thermodynamique de Boltzmann

qui quantifie l'idée de chaos dans la matière et dans les échanges énergétiques. Nous avons utilisé la méthode de Burg dans le programme Python grâce au module « spectrum » de Thomas COKELAER ².

3.2.3 Applications

Moyennes glissantes

Comme on l'a déjà précisé, une des premières applications des modèles ARMA sont les moyennes glissantes. On peut rappeler l'équation :

$$\forall n \in \mathbb{N}, x_n = \sum_{l=0}^q b_l u_{n-l} \quad (3.37)$$

est une moyenne glissante de u . Le deuxième exemple est le spectre de Burg, dont les coefficients ont été estimés avec la méthode de Burg.

Spectres de Burg

Dès que les coefficients sont estimés, par la méthode de Burg, la densité spectrale de puissance est calculée grâce à l'équation (3.22). Les densités spectrales de puissance résultantes de l'estimation par la méthode de Burg sur les signaux de décharges sont visibles sur les figures 3.15(a) et 3.15(b). Les paramètres choisis pour calculer les densités spectrales de puissance sont : $p = 20$, $q = 0$, et $NFFT = 2^{10}$.

Ces densités spectrales sont plus lisses, plus régulières, que celles estimés par la méthode classique (figure 3.14). En effet, la présence des pics importants est notable. Le pic le plus important se situe vers 2,3 Hz. Le taux de fluctuations est aussi moins important. Ceci est dû à l'ordre du modèle, parce que si p tend vers l'infini, alors on retrouve la forme de la densité spectrale estimée avec la méthode classique (transformée de Fourier de l'auto-corrélation). Néanmoins, l'estimation de la PSD pour le signal 76 présente une différence importante au niveau des valeurs et de la forme. En effet, son niveau est supérieur d'approximativement 10 dB par rapport aux autres signaux ; de plus sa forme n'est pas

2. <http://thomas-cokelaer.info/software/spectrum/html/contents.html>

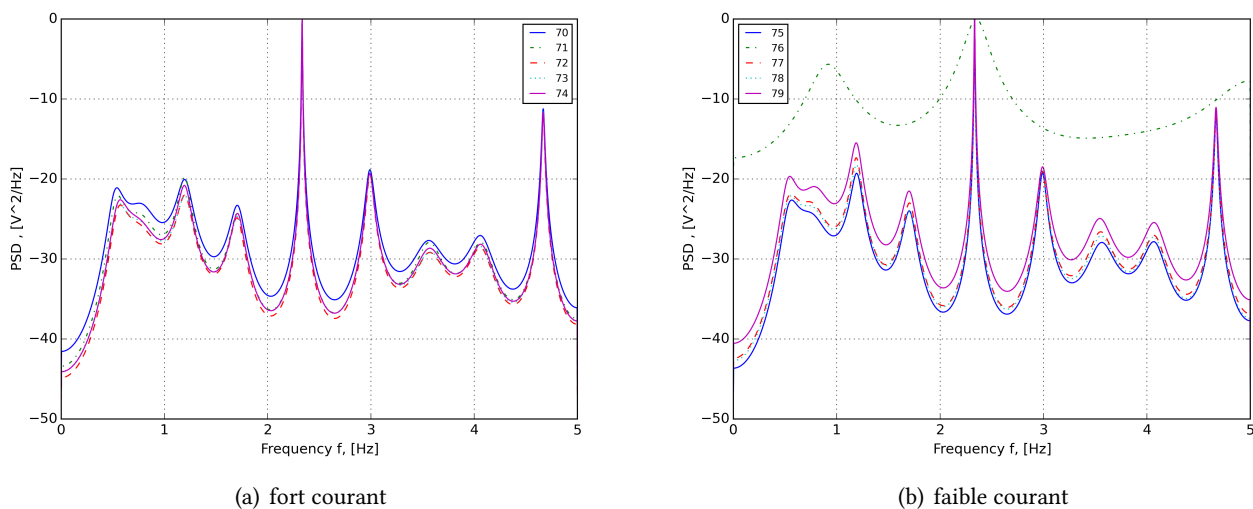


FIGURE 3.15 – Densités spectrales de puissance de chaque décharges (en dB) calculées par la méthode de Burg

trop similaire, c'est-à-dire que quelques pôles ne sont pas présents, il y a moins de pics que sur les autres densités spectrales.

TFAR

Dans la section 3.3 relative à l'analyse temps-fréquence, on verra que les modèles auto-régressifs peuvent être vu à court-terme (comme je l'ai expliqué plus haut) et ils seront expliqués dans la sous-section 3.3.5 page 98.

3.2.4 Comparaison de l'analyse temporelle et de l'analyse fréquentielle

Bien que l'analyse temporelle et l'analyse fréquentielle fournissent toutes les deux des informations complémentaires, il faut noter que : l'analyse fréquentielle fournit des informations sur la structure du signal et l'analyse temporelle donne des informations sur la nature du signal : sa régularité, la localisation de ses événements stochastiques et des bouffées turbulentes. En effet, les spectres (de Fourier et de Burg) sont des fonctions de la fréquence f uniquement. Ils ne renseignent que sur la périodicité des signaux, c'est-à-dire leur structure. Alors que les grandeurs statistiques à court-terme (STD, SKW et KU) sont des fonctions du temps t , si bien qu'elles ne renseignent que sur l'évolution temporelle des signaux.

De cette constatation est née une nouvelle approche : il serait préférable d'analyser le signal quelque part entre l'approche temporelle et l'approche fréquentielle. Il s'agit de l'analyse temps-fréquence.

3.3 Analyse temps-fréquence

3.3.1 Limites de l'analyse de Fourier – Principe d'incertitude

Par analogie avec les probabilités, les moments temporels et fréquentiels d'ordre 1 et 2 peuvent être définis :

Définition 15 (moments). Pour un signal x d'énergie finie, l'époque moyenne t_0 est le moment temporel d'ordre 1 et la fréquence moyenne f_0 est le moment fréquentiel d'ordre 1 (équation (3.38)). L'incertitude temporelle σ_t est le moment temporel d'ordre 2 centré et l'incertitude fréquentielle σ_f est le moment fréquentiel d'ordre 2 centré (équation (3.39)).

$$t_0 = \frac{1}{E_x} \int_{\mathbb{R}} t |x(t)|^2 dt; \quad f_0 = \frac{1}{E_x} \int_{\mathbb{R}} f |X(f)|^2 df; \quad (3.38)$$

$$\sigma_t = \left(\frac{1}{E_x} \int_{\mathbb{R}} (t - t_0)^2 |x(t)|^2 dt \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \sigma_f = \left(\frac{1}{E_x} \int_{\mathbb{R}} (f - f_0)^2 |X(f)|^2 df \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.39)$$

Le principe d'incertitude, énoncé en 1927 par Werner HEISENBERG dans le cadre de la théorie quantique, décrit l'impossibilité de mesurer de manière simultanée et exacte (c'est-à-dire de manière infiniment précise) la position et l'impulsion d'une particule, comme le montre la figure 3.16. Comme le dit l'article³ de la figure : « L'onde étant de fréquence pure, son impulsion est définie mais elle n'est pas localisée dans l'espace. Inversement, le corpuscule est localisé mais n'a pas de fréquence déterminée. Le cas général est celui du paquet d'ondes qui est distribué en fréquence comme en espace. Du fait de la dualité entre les deux représentations l'étalement spatial est inversement proportionnel à l'étalement fréquentiel. » En théorie quantique, ce principe s'exprime par l'inégalité $\Delta k \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$ où Δk désigne l'incertitude sur la quantité de mouvement de la particule et Δx désigne l'incertitude sur la position et h la constante de Planck. Ici, il s'agit d'appliquer ce principe d'incertitude au temps et à la fréquence. C'est-à-dire que

3. http://fr.wikipedia.org/wiki/Principe_d%27incertitude

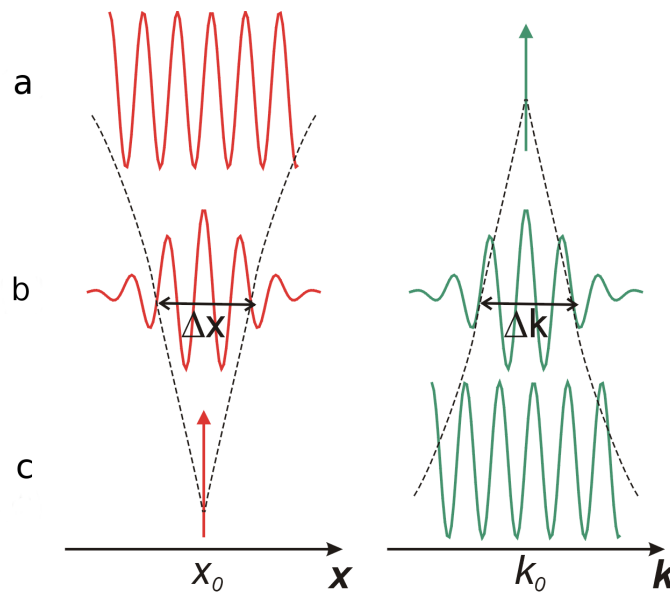


FIGURE 3.16 – Vues spatiale (position x) et fréquentielle (impulsion k) de (a) une onde, (b) un paquet d'ondes et (c) un corpuscule.

le spectre instantané est impossible. Il s'énonce sous la forme d'une inégalité :

$$\sigma_t \sigma_f \geq \frac{1}{4\pi}. \quad (3.40)$$

Si on lit la démonstration (annexe B page 163), on se rend compte que le cas d'égalité se produit lorsque les deux vecteurs pris en compte pour appliquer le théorème de Cauchy-Schwarz sont liés, c'est-à-dire s'il existe un complexe $k \in \mathbb{C}$ (avec $\Re(k) \leq 0$ pour que la solution soit à énergie finie) tel que

$$\forall t \in \mathbb{R} \quad \frac{dx(t)}{dt} = kt x(t). \quad (3.41)$$

Les solutions de cette équation différentielle forment l'ensemble :

$$\forall k < 0 \quad \mathcal{G}_k = \left\{ x: \begin{cases} \mathbb{R} \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t \longmapsto & x_0 \exp\left(\frac{1}{2}(2\pi i f t + kt^2)\right) / x_0 \in \mathbb{R} f \in \mathbb{R} \end{cases} \right\}. \quad (3.42)$$

La transformée de Fourier est une analyse globale. Elle ne contient aucune information sur la régularité ni sur la fréquence instantanée locale du signal. Il faut comprendre la notion de localisation en temps et en fréquence. Ce qui amène à une nouvelle approche. Au lieu d'analyser un signal soit en temporel, ou soit en fréquentiel, il s'agit d'être à cheval entre ces deux visions et de regarder le signal en temps-fréquence (cf sous-section 3.3.2).

3.3.2 Première approche du temps-fréquence

Les signaux stationnaires forment un sous-ensemble d'un ensemble beaucoup plus vaste : l'ensemble des signaux non-stationnaires. En effet, ils sont présents partout. Les domaines physiques significatifs où les signaux non-stationnaires se manifestent sont : l'acoustique, la turbulence, la sismologie, l'électromagnétisme, l'électrochimie. L'exemple d'une partition musicale est plus parlant [317]. En effet lorsqu'un musicien joue sa musique, les notes varient au fil du temps pour créer l'harmonie.

Les signaux non-stationnaires ne peuvent pas être traités correctement par l'analyse spectrale classique de Fourier. Parce qu'une analyse spectrale classique détectera la fréquence d'une note mais pas la date à laquelle elle est

jouée. Pour remédier à ce problème plusieurs méthodes sont apparues. Notamment, l'analyse de Fourier à court-terme qui découpe le signal en tranches par une fenêtre glissante h , puis analyse chaque tranche par une densité spectrale classique.

3.3.3 Fourier à court-terme

La première analyse temps-fréquence proposée est tout naturellement la transformée de Fourier à court-terme [318] qui mène au spectrogramme (analogue à la densité spectrale de puissance) [319]. Il s'agit d'effectuer une analyse de Fourier, non sur l'ensemble du signal, mais seulement sur une portion. Ainsi le signal est fenêtré et cette fenêtre glisse pour donner à cette analyse le paramètre temporel. La notion de fenêtrage et la définition des fenêtres sont exposées dans le paragraphe suivant. La transformée de Fourier à court-terme sera formellement définie plus tard (définition 17). Les cinq fenêtres définies ci-après et leur transformée de Fourier sont tracées sur les figures 3.17 à 3.22. En ordonnée, sur le graphique de la transformée de Fourier (sous-figure de droite en jaune) l'échelle est en décibels pour mieux apprécier l'atténuation des lobes secondaires.

Fenêtrage

Définition 16 (fenêtre). Une fenêtre h est une fonction à valeur réelle, à énergie finie, à support compact $[-T, T]$ ou à décroissance rapide et généralement paire.

Exemple 2 (Porte). La fonction porte Π_{T,t_0} , nulle en dehors de $[t_0 - T, t_0 + T]$, est définie par

$$\Pi_{T,t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & U(t + t_0 + T) - U(t + t_0 - T) = \begin{cases} 1 & t \in [t_0 - T, t_0 + T] \\ 0 & t \in \mathbb{R} \setminus [t_0 - T, t_0 + T] \end{cases} \end{cases}, \quad (3.43)$$

où U est la distribution échelon de Heavyside (intégrale de la distribution Dirac δ). Π_{T,t_0} est la plus simple fenêtre possible.

Exemple 3 (Hann). La fenêtre de Hann Hn_{T,t_0} , nulle en dehors de $[t_0 - T, t_0 + T]$, est définie par

$$Hn_{T,t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & \frac{1}{2} (1 - \cos(2\pi \frac{t-t_0}{T})) \Pi_T(t - t_0) \end{cases}. \quad (3.44)$$

Exemple 4 (Hamming). La fenêtre de Hamming Hm_{T,t_0} , nulle en dehors de $[t_0 - T, t_0 + T]$, est définie par

$$Hm_{T,t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & (0.54 - 0.46 \cos(2\pi \frac{t-t_0}{T})) \Pi_T(t - t_0) \end{cases} \quad (3.45)$$

Exemple 5 (Blackman). La fenêtre de Blackman B_{T,t_0} , nulle en dehors de $[t_0 - T, t_0 + T]$, est définie par

$$B_{T,t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & (0.42 - 0.5 \cos(2\pi \frac{t-t_0}{T}) + 0.08 \cos(4\pi \frac{t-t_0}{T})) \Pi_T(t - t_0) \end{cases}. \quad (3.46)$$

Exemple 6 (Nuttall). La fenêtre de Nuttall N_{T,t_0} , nulle en dehors de $[t_0 - T, t_0 + T]$, est définie par

$$N_{T,t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & \Pi_T(t - t_0) (0.364 - 0.49 \cos(2\pi \frac{t-t_0}{T}) + 0.137 \cos(4\pi \frac{t-t_0}{T}) - 0.01 \cos(6\pi \frac{t-t_0}{T})) \end{cases}. \quad (3.47)$$

Exemple 7 (Gaussienne). La gaussienne est une fenêtre à décroissance rapide et à support non-compact

$$G_{t_0} : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{R} \\ t & \longmapsto & e^{-\pi \frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}} \end{cases} . \quad (3.48)$$

Le paramètre temporel t_0 des fenêtres varie. C'est fondamental pour appréhender la notion de transformée de Fourier à court-terme. Grâce à lui, la fenêtre glisse sur le signal. Le choix d'une fenêtre doit se faire en tenant compte du compromis entre la largeur du lobe principal et l'importance des lobes secondaires sur la transformée de Fourier. Ce compromis exprime la conservation de l'aire sous la courbe des transformées de Fourier. En effet, soit la surface est concentrée dans le lobe principal (qui est large) et donc les lobes secondaires sont très atténués ; soit la surface est répartie et donc les lobes secondaires ne sont pas atténués. Ce compromis est visible sur les fenêtres tracées ci-après, notamment si la fenêtre porte et la fenêtre de Hann sont comparées. La transformée de Fourier fenêtre de Hann possède un lobe principal plus large et des lobes secondaires plus atténués que la transformée de Fourier de la fonction porte.

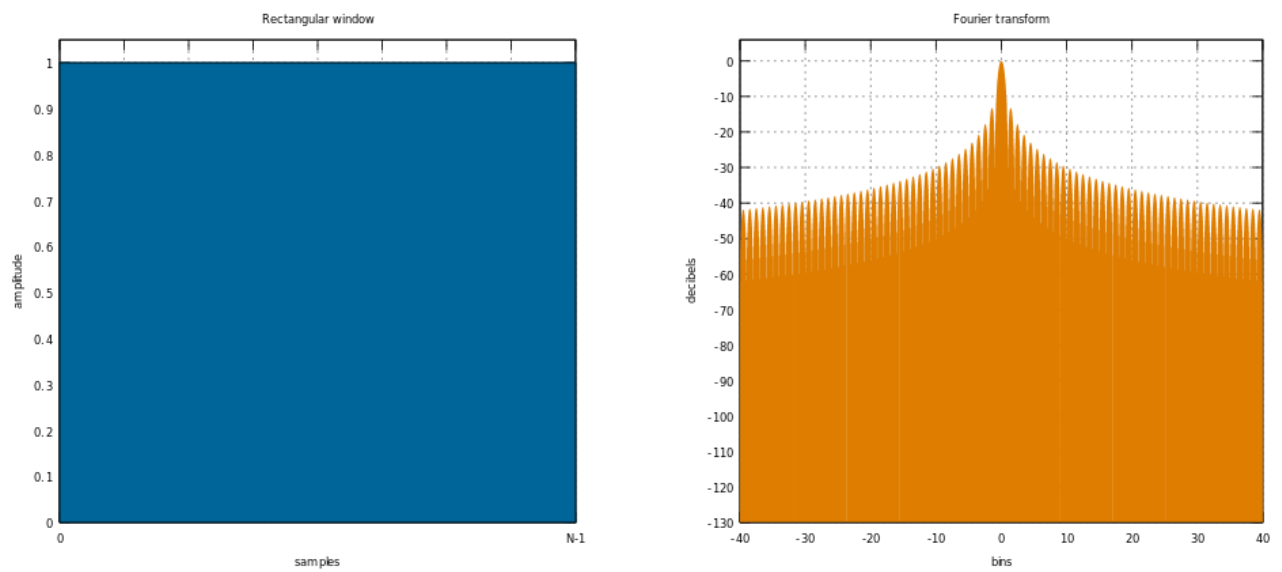
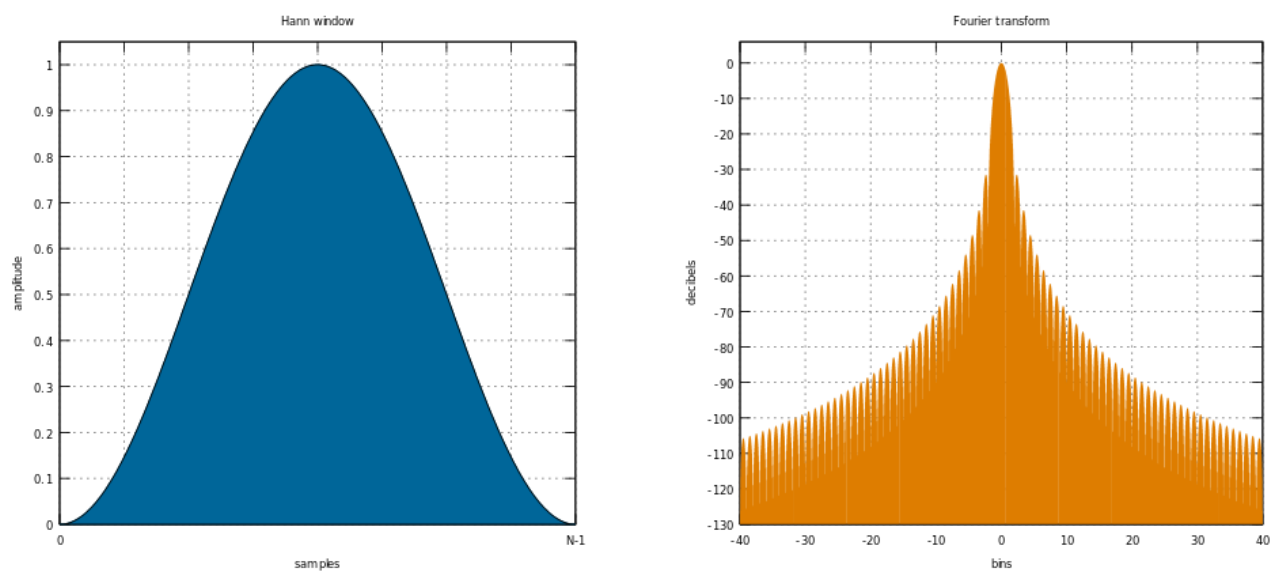
S'il faut discerner deux raies proches, le lobe principal doit être étroit. Sinon si le signal est imprégné d'interférences larges bandes, il faut utiliser une fenêtre avec de faibles lobes secondaires. En effet, fenêtrer une simple forme d'onde comme $\cos(2\pi ft)$ entraîne des valeurs non nulles sur sa transformée de Fourier à des fréquences autres que f , ce qui est communément appelée la fuite spectrale. La fuite a tendance à être plus élevée à proximité de f et moins élevée à des fréquences plus éloignées de f .

Si la forme d'onde en cours d'analyse comprend deux sinusoides de fréquences différentes, une fuite peut interférer avec la capacité de les distinguer spectralement. Si leurs fréquences sont très différentes avec une composante plus faible que l'autre, alors une fuite spectrale provenant de la plus grande peut masquer la présence de la plus faible. Mais si les fréquences sont similaires, la fuite peut les confondre même lorsque les sinusoides sont d'amplitudes différentes.

La fenêtre rectangulaire a d'excellentes caractéristiques de résolution pour des sinusoides d'amplitudes comparables, mais c'est un mauvais choix pour des sinusoides d'amplitudes différentes. Ce défaut est parfois appelé : faible plage dynamique. Les fenêtres avec une résolution et une sensibilité plus pauvre sont situées à l'autre extrême de la gamme dynamique. Elles ont la capacité de révéler sinusoides relativement faibles en présence de bruit additif aléatoire important. En effet, le bruit produit une réponse plus forte avec des fenêtres à haute gamme dynamique qu'avec des fenêtres à haute résolution.

Par conséquent, les fenêtres de haute gamme dynamique sont le plus souvent justifiées dans les applications à large bande, où le spectre en cours d'analyse est prévu pour contenir de nombreux composants différents de différentes amplitudes. Entre les deux extrêmes sont des fenêtres modérées, comme celle de Hamming et celle de Hann. Elles sont couramment utilisées dans des applications à bande étroite, comme le spectre d'une voie téléphonique.

Finalement, l'analyse spectrale à court terme implique un compromis entre la résolution des composantes d'amplitudes différentes avec des fréquences similaires et de différencier des composantes d'amplitudes similaires avec des fréquences différentes. Ce compromis se produit lorsque la fenêtre est choisie.

FIGURE 3.17 – Fenêtre rectangulaire Π FIGURE 3.18 – Fenêtre de Hann H_n

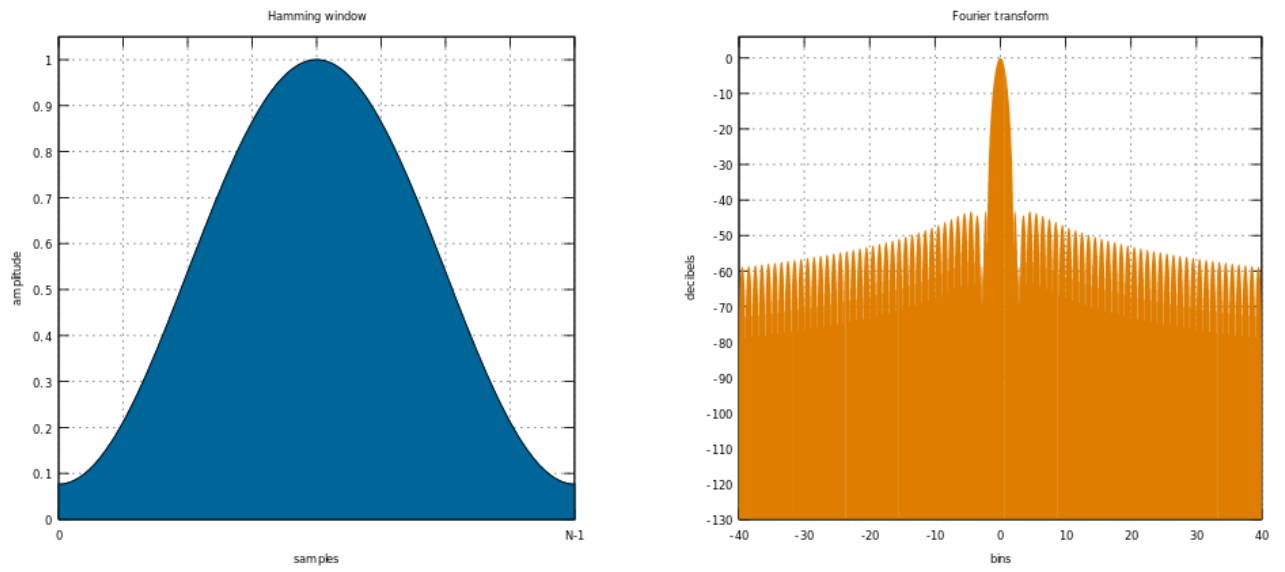


FIGURE 3.19 – Fenêtre de Hamming Hm

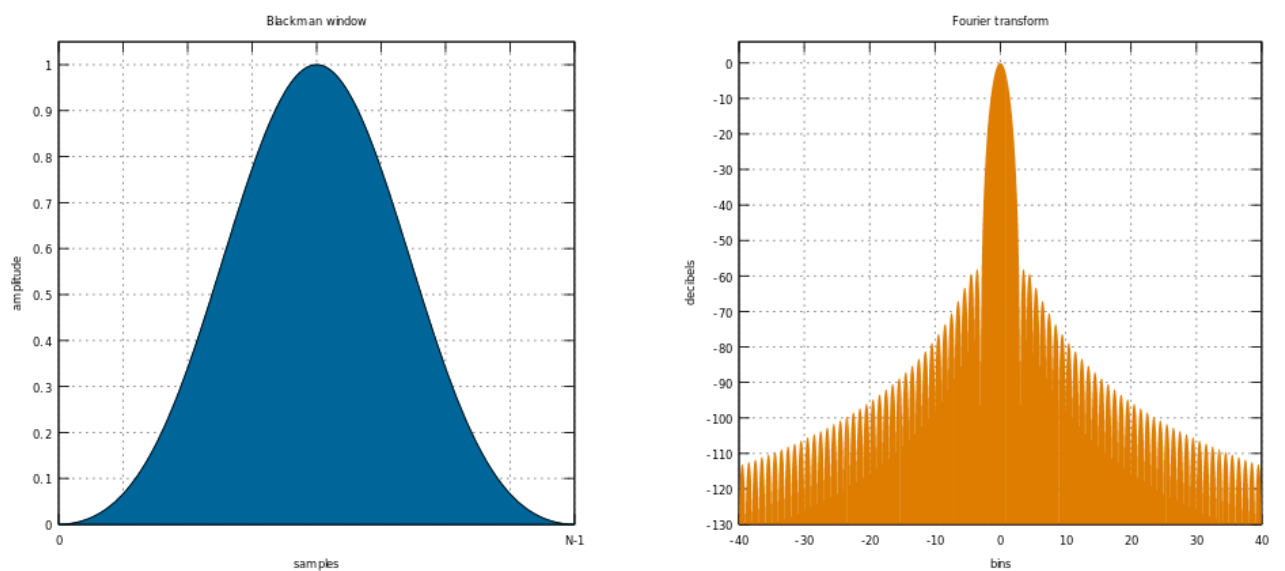


FIGURE 3.20 – Fenêtre de Blackman B

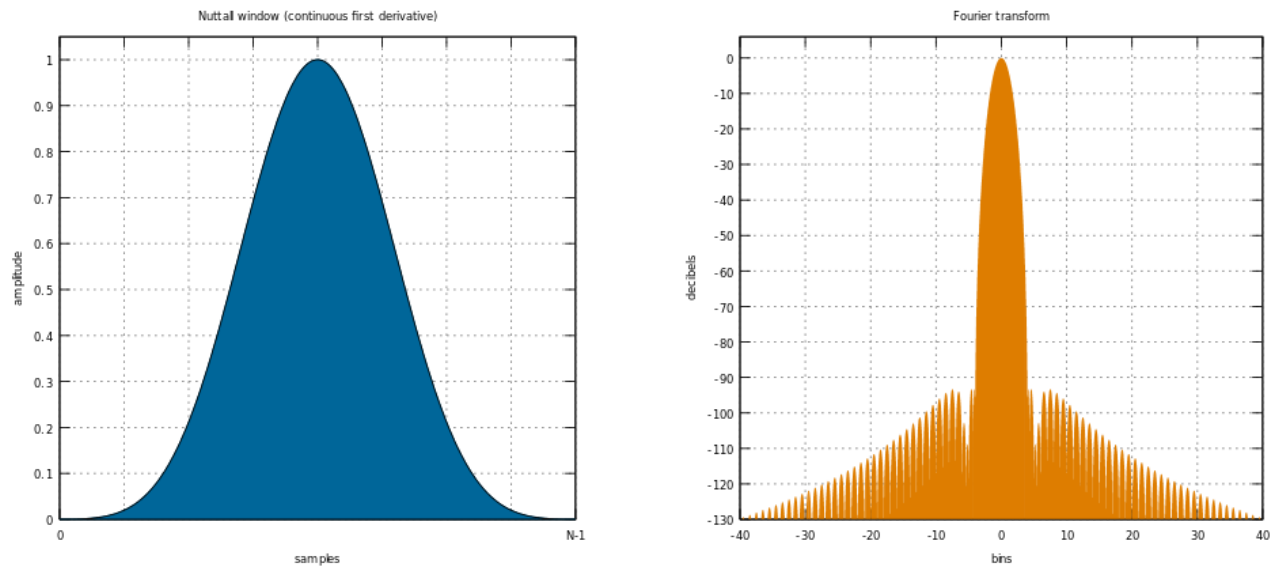


FIGURE 3.21 – Fenêtre de Nuttall N

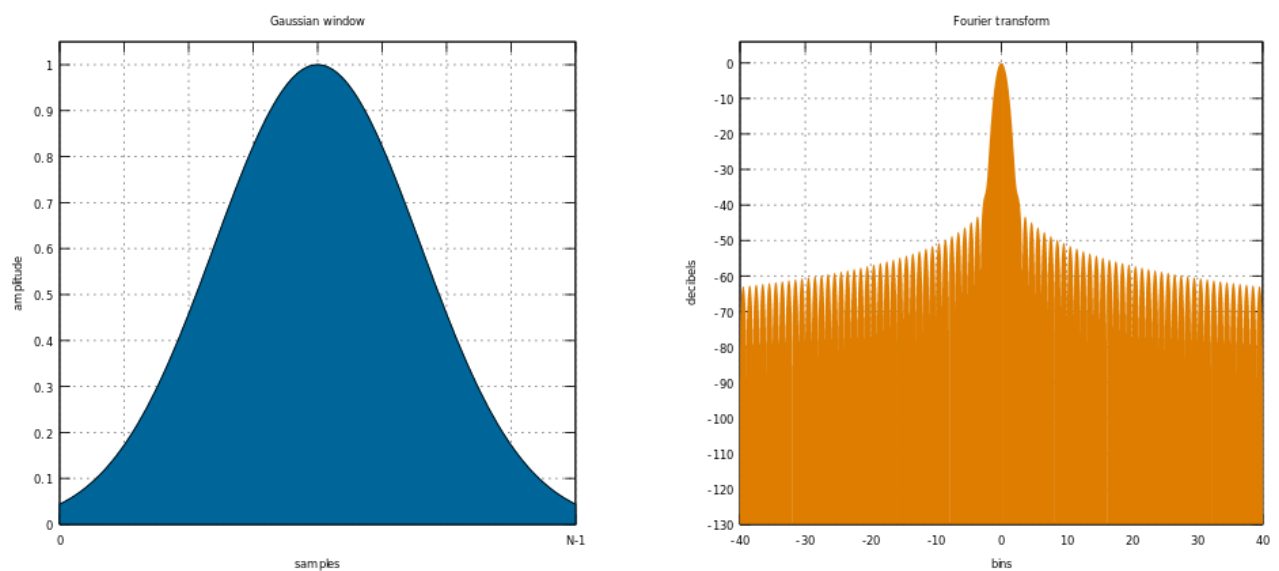


FIGURE 3.22 – Fenêtre Gaussienne G

Transformée de Fourier à court terme & Spectrogramme

La transformée de Fourier à court terme (notée TFCT), aussi appelée Short Time Fourier Transform (STFT) est définie (déf. 17) comme la transformée de Fourier du signal fenêtré.

Définition 17 (TFCT). Soit un signal x intégrable et une fenêtre h . La transformée de Fourier à court terme de x notée TFCT est définie par :

$$\forall (\tau, f) \in \mathbb{R}^2 \quad \text{TFCT}_{h,x}(\tau, f) = \mathcal{F}\{x_h(t, \tau)\}(f) = \int_{\mathbb{R}} x(t)h^*(t - \tau)e^{-2i\pi ft} dt. \quad (3.49)$$

Elle peut être interprétée comme une projection sur les atomes de Fourier à fenêtre $h_{\tau,f}(t) = h^*(t - \tau)e^{-2i\pi ft}$ [320], puisque :

$$\forall (\tau, f) \in \mathbb{R}^2 \quad \text{TFCT}_{h,x}(\tau, f) = \langle x | h_{\tau,f} \rangle. \quad (3.50)$$

Définition 18 (Spectrogramme). Le spectrogramme est le carré du module de la transformée de Fourier à court terme. Soit un signal x intégrable et une fenêtre h , le spectrogramme est défini tel que :

$$\forall (\tau, f) \in \mathbb{R}^2 \quad S_{x,h}(\tau, f) = |\text{TFCT}_{h,x}(\tau, f)|^2 = \left| \int_{\mathbb{R}} x(t)h^*(t - \tau)e^{-2i\pi ft} dt \right|^2. \quad (3.51)$$

Il est analogue à la densité spectrale de puissance lors d'une analyse de Fourier classique.

Le paramètre τ donne la dimension temporelle et le paramètre f sa dimension spectrale. Le spectrogramme est une fonction de deux variable, qui se représente par une nappe. Il reste la question du choix de la fenêtre. En pratique, la fenêtre influe sur les bords.

Résultats

Les spectrogrammes des décharges 70 à 79 sont présentées sur les figures 3.23(a) à 3.27(b) en utilisant la fenêtre de Hann. L'axe des abscisses représente le temps, celui des ordonnées, la fréquence variant de 0 Hz à 5 Hz. L'échelle des couleurs est en décibels. Une structure est repérable au niveau des fréquences dans le milieu de la bande vers 2,3 Hz. Vers la fin, une augmentation de niveau dans toute la bande de fréquences est visible. De plus, les fluctuations à très basses fréquences, sous 0,1 Hz, sont beaucoup moins fortes que le reste de la bande.

Sur les graphiques de la transformée de Fourier à court-terme :

- pour les fortes décharges (70, 71, 72, 73 et 74) le début du signal s'étend de 0 à 200 secondes, le milieu de 200 à 8200 secondes et la fin de 8200 à 9200 secondes ;
- pour les faibles décharges (75, 76, 77, 78 et 79) le début du signal s'étend de 0 à 125 secondes, le milieu de 125 à 11900 secondes et la fin de 11900 à 13600 secondes.

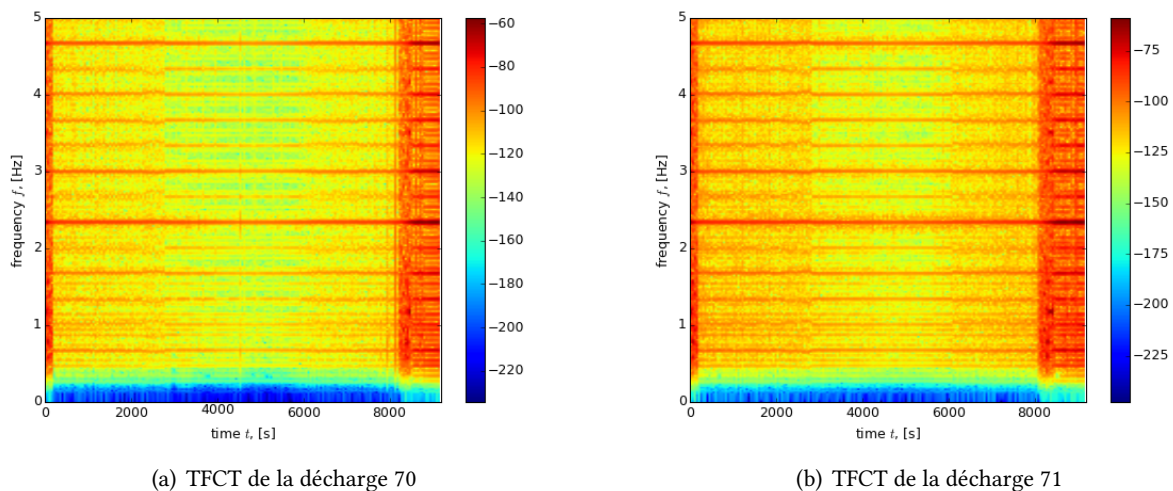


FIGURE 3.23 – TFCT des décharges 70 et 71

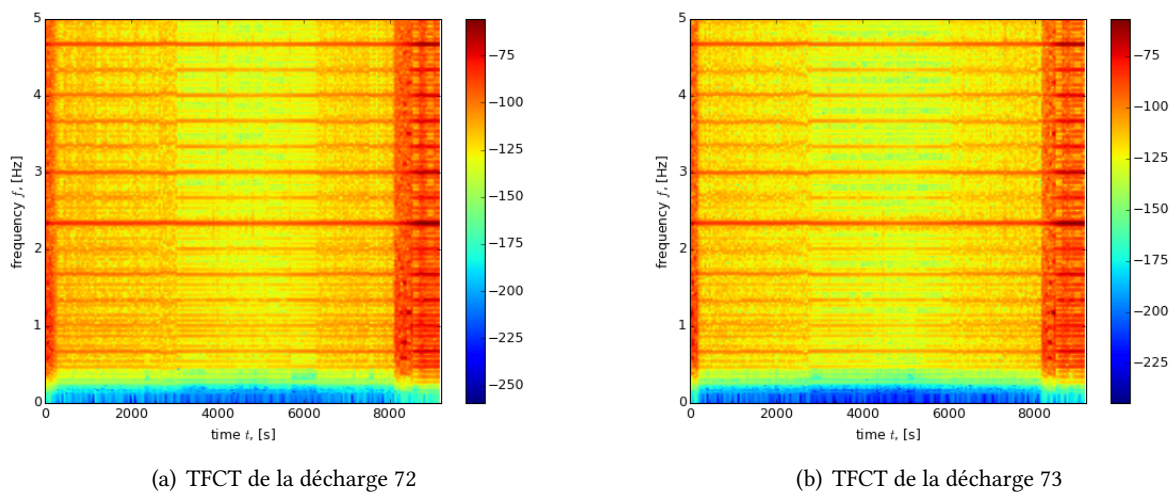


FIGURE 3.24 – TFCT des décharges 72 et 73

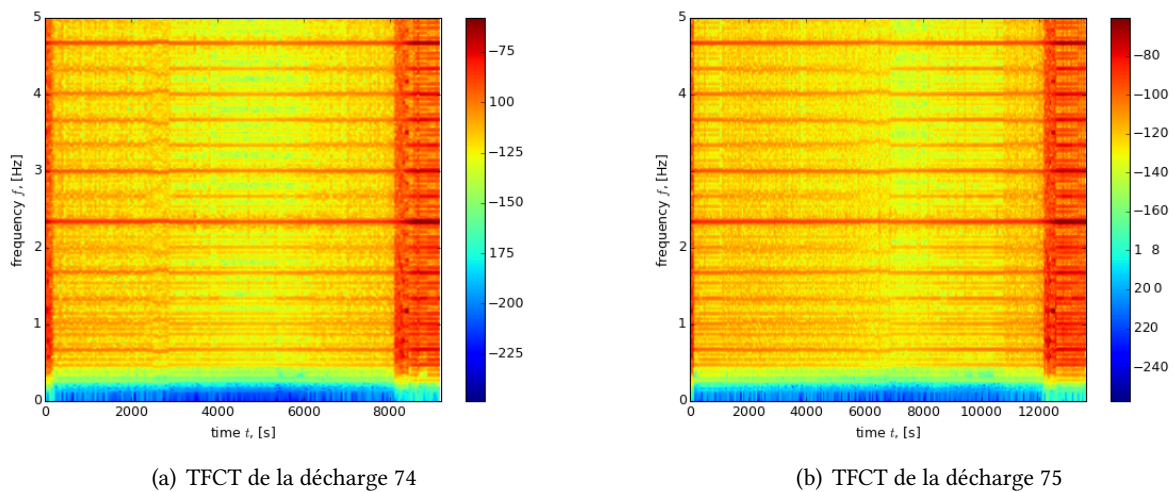
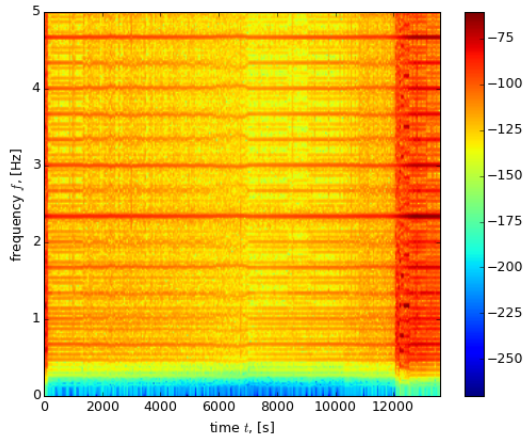
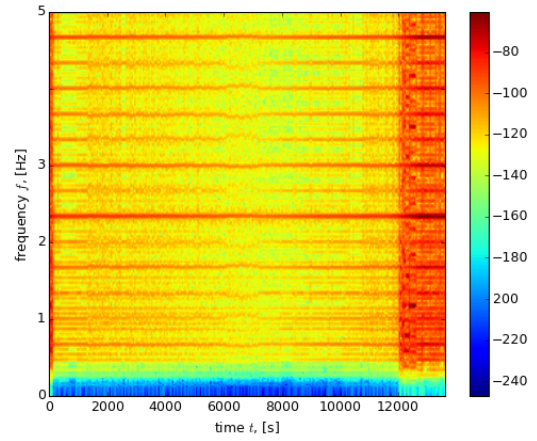


FIGURE 3.25 – TFCT des décharges 74 et 75

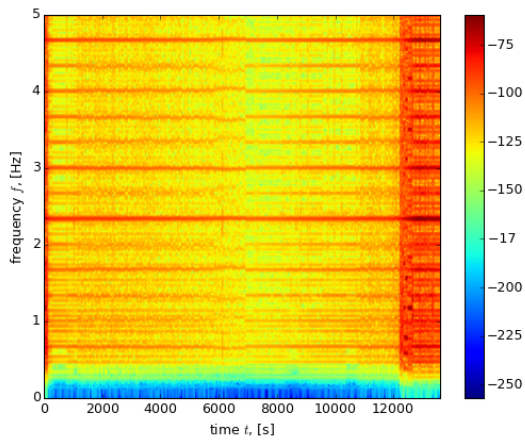


(a) TFCT de la décharge 76

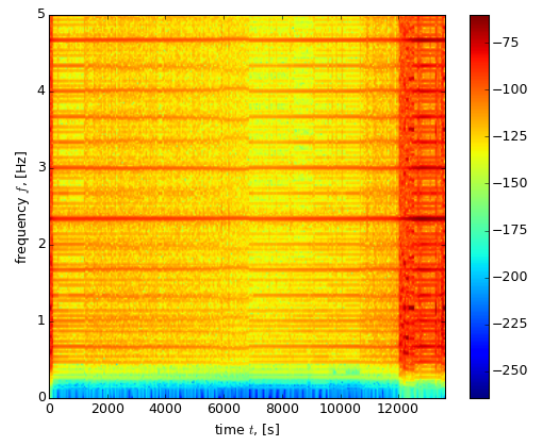


(b) TFCT de la décharge 77

FIGURE 3.26 – TFCT des décharges 76 et 77



(a) TFCT de la décharge 78



(b) TFCT de la décharge 79

FIGURE 3.27 – TFCT des décharges 78 et 79

3.3.4 Ondelettes

Les ondelettes sont des fonctions mathématiques qui coupent les données en différentes composantes de fréquence, puis qui permettent d'analyser chaque composante avec une résolution donnée. Elles ont des avantages par rapport aux méthodes traditionnelles de Fourier dans l'analyse des situations physiques où le signal contient des discontinuités, des instationnarités et des pointes singulières. Les ondelettes ont été développées indépendamment dans les domaines des mathématiques, de la physique quantique, du génie électrique, et de la géologie sismique [321–323]. Les échanges entre ces domaines au cours des années 1980 ont conduit à de nombreuses nouvelles applications dans des domaines très variés telles que la compression d'image, la turbulence, la vision humaine, le radar, et la prévision des séismes. En outre, les ondelettes ont déjà montré leur efficacité d'analyse des signaux électrochimiques [324–329].

Introduction

De manière intuitive, une ondelette est une « petite » onde, une oscillation de courte durée. Le terme ondelette fut créé en 1984 par les mathématiciens Jean MORLET et Alex GROSSMANN [330]. Elle se traduit en anglais par le mot *wavelet*.

En 1909, Alfred HAAR définit une fonction composée d'une impulsion positive suivie d'une impulsion négative qui peut être considérée comme la première ondelette. Plus formellement, l'ondelette est définie par la définition 19.

Définition 19. Une ondelette ψ est une fonction à énergie finie (dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{C})$) normalisée ($\|\psi\|_2 = 1$) centrée autour de zéro et de moyenne nulle.

Une ondelette ψ est dite admissible si son critère $C_\psi = \int_0^\infty \widehat{\psi}(f) \frac{df}{f}$ est fini, avec $\widehat{\psi}$ la transformée de Fourier de ψ . Il faut s'assurer que $\widehat{\psi}(0) = 0$ (c'est pour ça que les ondelettes sont de moyenne nulles) et que ψ décroisse vite en $+\infty$. Une famille d'ondelettes est obtenue en dilatant par s et translatant par u l'ondelette mère ψ :

$$\forall t \in \mathbb{R} \quad \psi_{u,s}(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi\left(\frac{t-u}{s}\right). \quad (3.52)$$

Pour $s = 1$ la famille d'ondelettes est composée des translatés de l'ondelette mère. Le paramètre s est l'échelle. C'est une analyse temps-échelle et non temps-fréquence. Cependant il y a une relation entre l'échelle et une pseudo-fréquence :

$$f_s = \frac{f_c}{s\Delta t}, \quad (3.53)$$

où $f_c = \frac{1}{E_\psi} \int_0^\infty |\mathcal{F}\{\psi\}(f)|^2 f df$ est la fréquence centrale de l'ondelette, s est l'échelle correspondante et Δt est la période d'échantillonnage. Il faut penser l'échelle comme un pseudo-inverse de la fréquence. Si l'échelle est grande, alors la fréquence du phénomène analysé est petite et *vice-versa*.

Il s'agit d'analyser les signaux par les ondelettes, comme avec Fourier. On compare les formes du signal avec celles de l'ondelette. On transforme le signal par l'ondelette.

Définition 20. Soit un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C})$, la transformée en ondelettes continue $\mathcal{W}x$ est définie comme la projection de x sur la famille engendrée par l'ondelette mère ψ :

$$\forall (u, s) \in \mathbb{R}^2 \quad \mathcal{W}x(u, s) = \langle x | \psi_{u,s} \rangle = \int_{\mathbb{R}} x(t) \frac{1}{\sqrt{s}} \psi^*\left(\frac{t-u}{s}\right) dt. \quad (3.54)$$

La transformée en ondelettes peut se réécrire comme un produit de convolution :

$$\forall (u, s) \in \mathbb{R}^2 \quad \mathcal{W}x(u, s) = [f \star \bar{\psi}_s](u); \quad (3.55)$$

avec pour toute échelle s et tout temps t :

$$\bar{\psi}_s(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi^* \left(\frac{-t}{s} \right). \quad (3.56)$$

Il faut distinguer les ondelettes réelles (qui sont à valeurs dans \mathbb{R}) et les ondelettes analytiques (à valeurs dans \mathbb{C} qui se composent d'une partie réelle et d'une partie imaginaire). Une fonction à valeurs complexes x_a est analytique si sa transformée de Fourier est nulle pour les fréquences nulles $\mathcal{F}\{x_a\}(f \leq 0) = 0$.

Ondelettes réelles

Si l'ondelette est à valeur réelles, alors la transformée en ondelettes continue devient :

$$\forall (u, s) \in \mathbb{R}^2 \quad \mathcal{W}x(u, s) = \langle x | \psi_{u,s} \rangle = \int_{\mathbb{R}} x(t) \frac{1}{\sqrt{s}} \psi \left(\frac{t-u}{s} \right) dt. \quad (3.57)$$

Exemple 8 (chapeau mexicain). La dérivée seconde d'une gaussienne est une ondelette. Elle est appelée chapeau mexicain. Elle s'exprime par :

$$\forall \sigma > 0 \quad \forall t \in \mathbb{R} \quad \psi_\sigma(t) = \frac{2}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{3}\sigma} \left(1 - \frac{t^2}{\sigma^2} \right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.58)$$

Son graphique est donné par la figure 3.28.

Si l'ondelette réelle ψ est admissible, i.e. $C_\psi = \int_0^\infty \widehat{\psi}(f) \frac{df}{f}$ est fini, alors la transformée qu'elle induit est inversible [331]. Comme le montre le théorème 2.

Théorème 2 (CALDERÓN, GROSMANN et MORLET). Soit ψ une ondelette réelle admissible alors tout signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ vérifie :

$$\forall t \in \mathbb{R} \quad x(t) = \frac{1}{C_\psi} \int_{s=0}^{+\infty} \int_{u \in \mathbb{R}} \mathcal{W}x(u, s) \frac{1}{\sqrt{s}} \psi \left(\frac{t-u}{s} \right) du \frac{ds}{s^2}. \quad (3.59)$$

De plus la transformée en ondelettes continue conserve l'énergie du signal :

$$\int_{\mathbb{R}} |x(t)|^2 dt = \frac{1}{C_\psi} \int_{s=0}^{+\infty} \int_{u \in \mathbb{R}} |\mathcal{W}x(u, s)|^2 du \frac{ds}{s^2}. \quad (3.60)$$

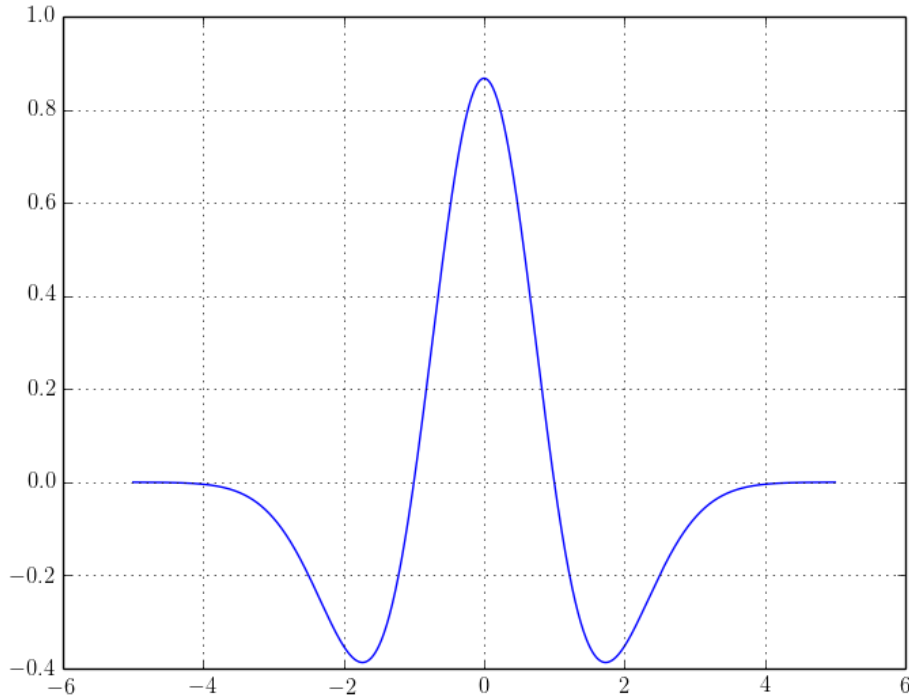
Ondelette analytiques

La représentation analytique d'un signal réel x est $x_a = x + i\mathcal{H}\{x\}$, avec $\mathcal{H}\{x\}$ la transformée de Hilbert de x , définie ci-après.

Définition 21. Soit un signal x intégrable, en notant $t \mapsto h(t) = \frac{1}{\pi t}$, alors la transformée de Hilbert de x vaut :

$$\mathcal{H}\{x\}(t) = vp \{(h * x)(t)\} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{t-\varepsilon} \frac{s(\tau) d\tau}{\pi(t-\tau)} + \int_{t+\varepsilon}^{+\infty} \frac{s(\tau) d\tau}{\pi(t-\tau)} \right\}, \quad (3.61)$$

avec vp la valeur principale de Cauchy.

FIGURE 3.28 – Ondelette chapeau mexicain avec $\sigma = 1$

L'effet principal de la transformée de Hilbert est de retourner la transformée de Fourier pour des fréquences négatives :

$$\forall f < 0 \quad \mathcal{F}\{\mathcal{H}\{x\}\}(f) = -i \cdot \text{sgn}(f) \mathcal{F}\{x\}(f). \quad (3.62)$$

Soit ψ_a une ondelette analytique, alors pour $f \leq 0$ $\mathcal{F}\{\psi_a\}(f) = 0$. La partie réelle $\mathcal{F}\{\psi\} = \Re(\mathcal{F}\{\psi_a\})$ vaut :

$$\mathcal{F}\{\psi\}(f) = \frac{\mathcal{F}\{\psi_a\}(f) + \mathcal{F}\{\psi_a\}^*(-f)}{2} \iff \mathcal{F}\{\psi_a\}(f) = 2\text{sgn}(f) \mathcal{F}\{\psi\}(f). \quad (3.63)$$

Exemple 9 (Ondelette de Morlet). L'ondelette de Morlet est définie par :

$$\forall f > 0 \quad \forall \sigma > 0 \quad \forall t \in \mathbb{R} \quad x(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{2\pi i f t - \frac{t^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.64)$$

Il s'agit d'une ondelette analytique. Sa représentation graphique est tracée sur la figure 3.29.

Le scalogramme $P_{\mathcal{W}x} = |\mathcal{W}x|^2$ peut être interprété comme une densité d'énergie.

Résultats

Nous avons choisi d'utiliser la transformée en ondelettes continue induite par l'ondelette de Morlet. Les fluctuations extraites des décharges peuvent être découpées en trois morceaux : début, milieu et fin. Si la transformée en ondelettes continue est appliquée sur la totalité du signal, alors rien n'est visible. Notamment pour le milieu de la décharge : les calculs ont montré que le skewness est nul et le kurtosis normalisé est quasi constant égal à -1.2 (résultats dans la sous-section 3.1.4). Ce qui implique que cette portion de signal se rapproche d'un bruit uniforme.

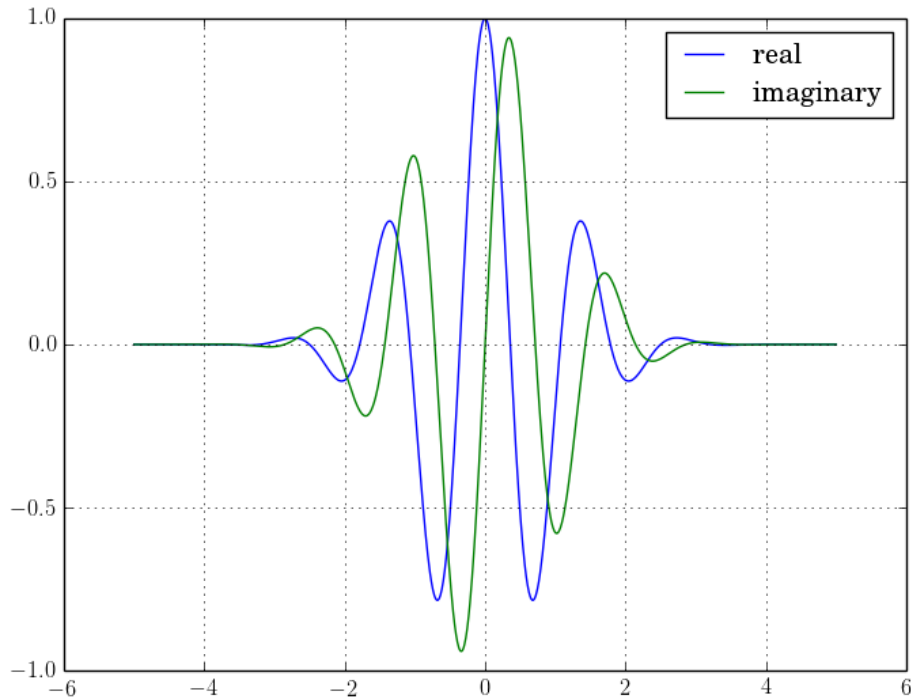


FIGURE 3.29 – Ondelette de Morlet (partie Imaginaire et Réelle) avec $\sigma = 1$ et $f_0 = 0.7$.

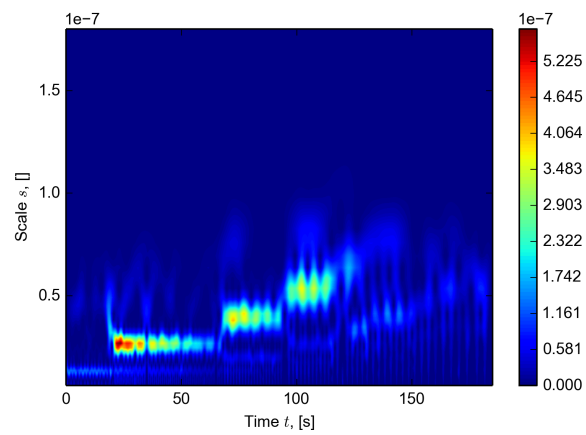
Les scalogrammes des milieux de décharge ne montre quasiment rien, ou juste presque du bleu. Ce qui indique que la transformée en ondelettes continue est nulle sur cette portion. Les scalogrammes sont calculés grâce au module Python `wavelet` développé par TORRENCE et COMPO⁴ [332]. Les résultats sont présentés sur les figures 3.30 à 3.39.

Pour chaque début de décharge, nous pouvons remarquer la présence d'une structure reproductive. Cette structure est constituée de trois taches qui se suivent sur l'axe des temps (abscisses) et sur l'axe des échelles (ordonnées) de manière croissante. Néanmoins, il y a souvent une tache plus importante que les deux autres.

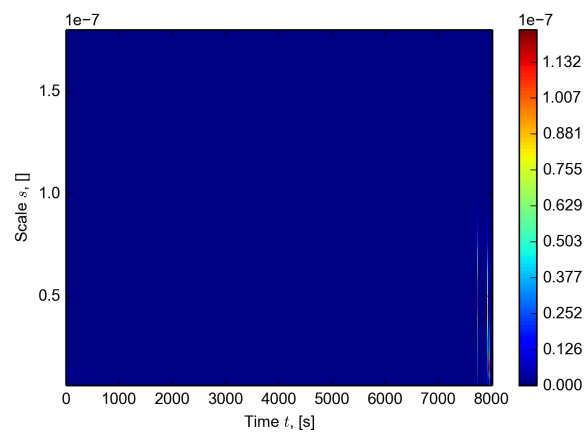
Pour chaque fin de décharge, nous remarquons la présence d'une structure reproductive. Cette structure est constituée de trois demi-taches et d'une tache étalée temporellement qui se suivent sur l'axe des temps (abscisses) et sur l'axe des échelles (ordonnées) de manière décroissante. La même remarque sur l'échelle des couleurs est applicable.

Pour chaque milieu de décharge, nous remarquons que la quasi-totalité du scalogramme est nul, sauf pour quelque micro-taches isolées. Néanmoins, lorsqu'on compare l'échelle des couleurs de ces scalogrammes à celle des scalogrammes du début et de la fin des décharges, on constate que l'échelle des couleurs du milieu atteint un maximum de 10^{-9} , ce qui est cent fois plus petit que le maximum 10^{-7} de l'échelle des couleurs des scalogrammes du début et de la fin. Ce qui veut dire que les intermittences observées sur le scalogramme du milieu de la décharge sont négligeables par rapport aux intermittences du début et de la fin des décharges.

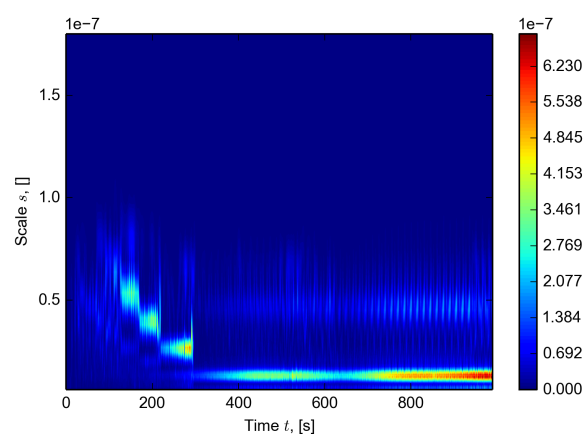
4. Source : <https://github.com/aaren/wavelets/>



(a) Début

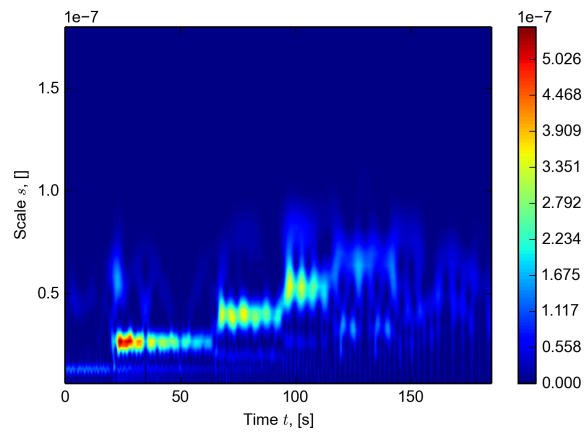


(b) Milieu

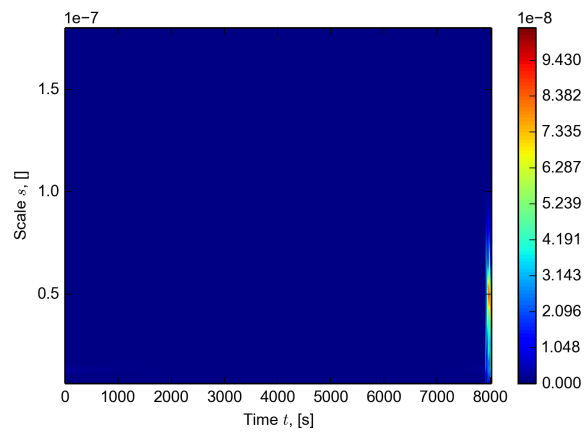


(c) Fin

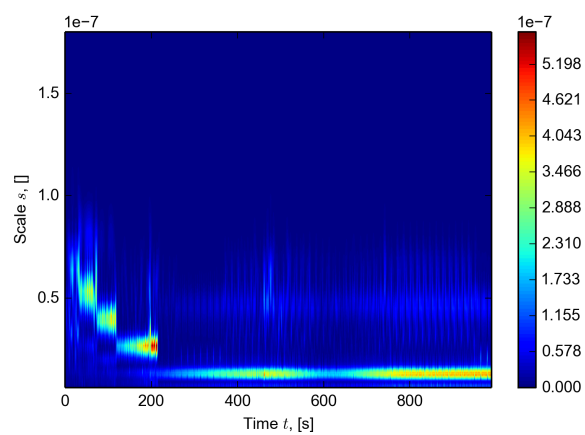
FIGURE 3.30 – Scalogrammes de la décharge 70



(a) Début

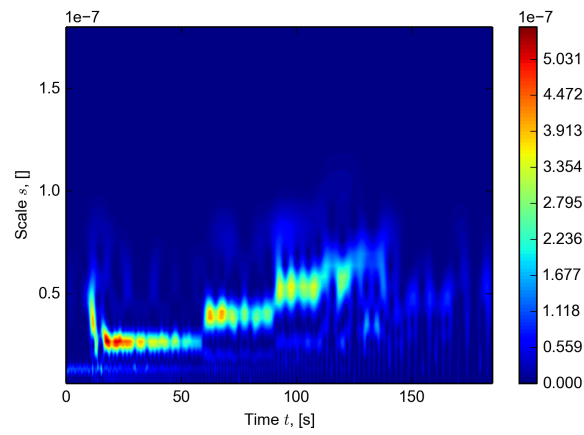


(b) Milieu

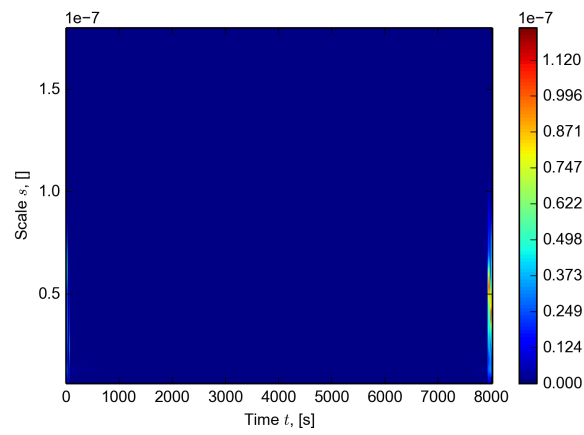


(c) Fin

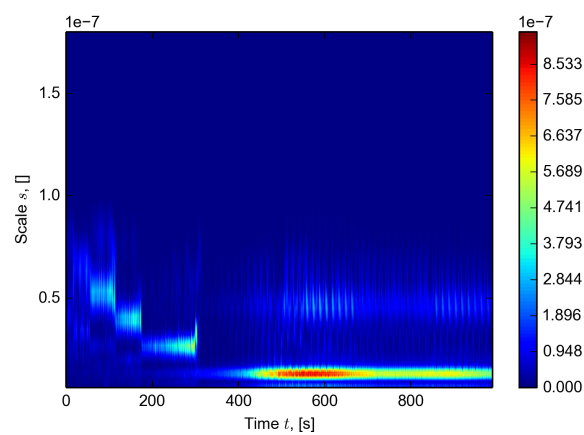
FIGURE 3.31 – Scalogrammes de la décharge 71



(a) Début

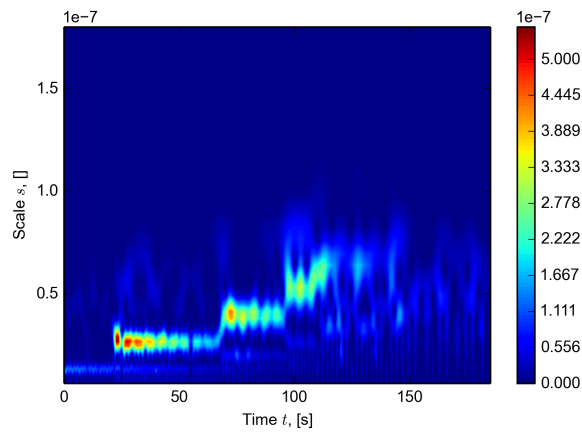


(b) Milieu

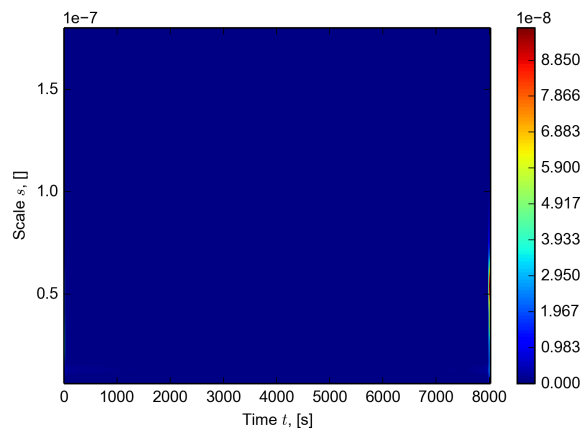


(c) Fin

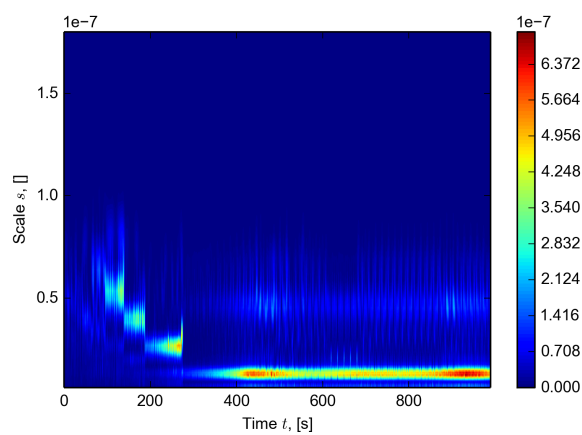
FIGURE 3.32 – Scalogrammes de la décharge 72



(a) Début

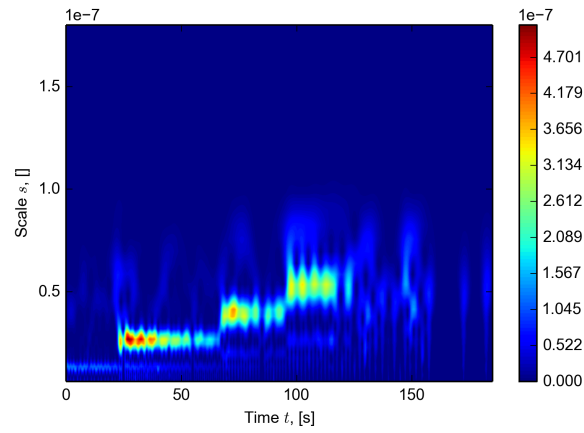


(b) Milieu

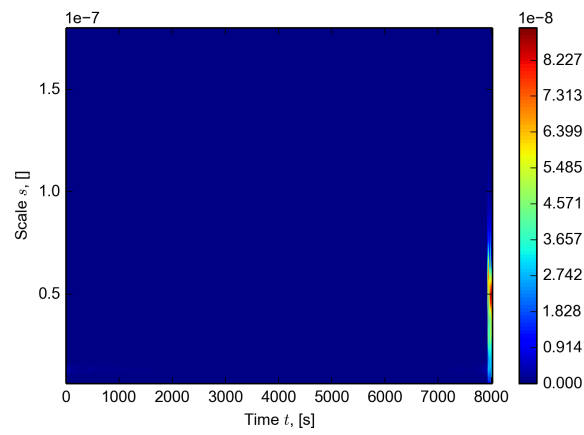


(c) Fin

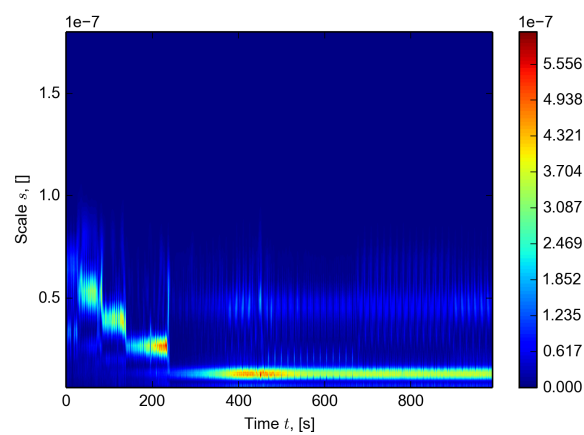
FIGURE 3.33 – Scalogrammes de la décharge 73



(a) Début

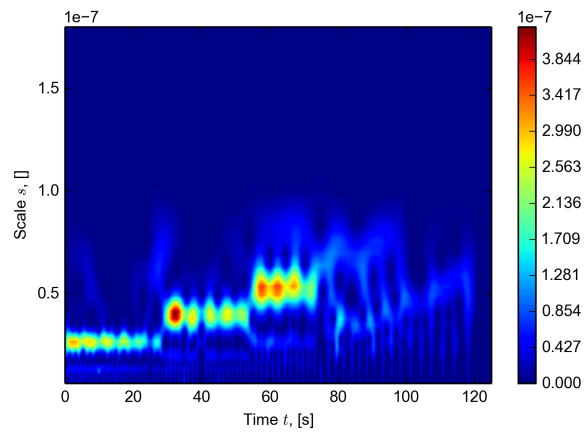


(b) Milieu

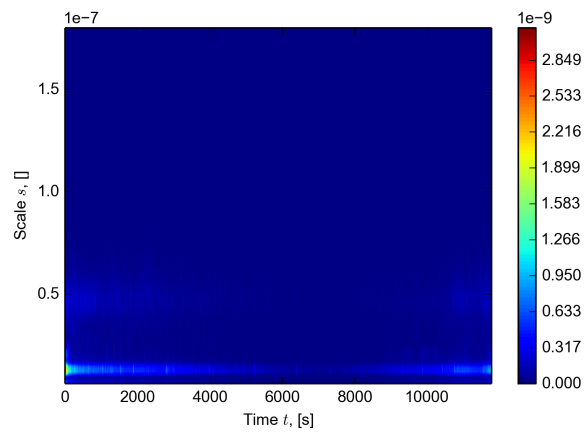


(c) Fin

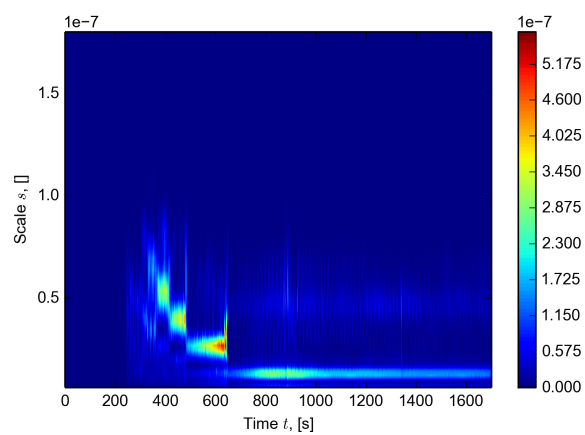
FIGURE 3.34 – Scalogrammes de la décharge 74



(a) Début

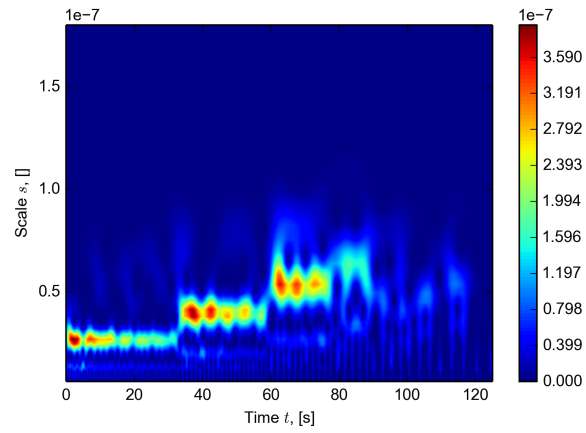


(b) Milieu

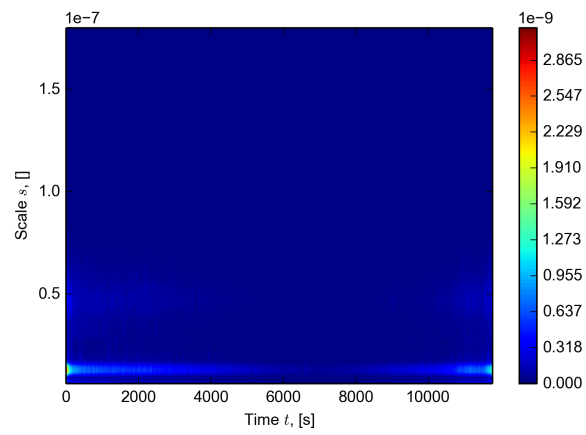


(c) Fin

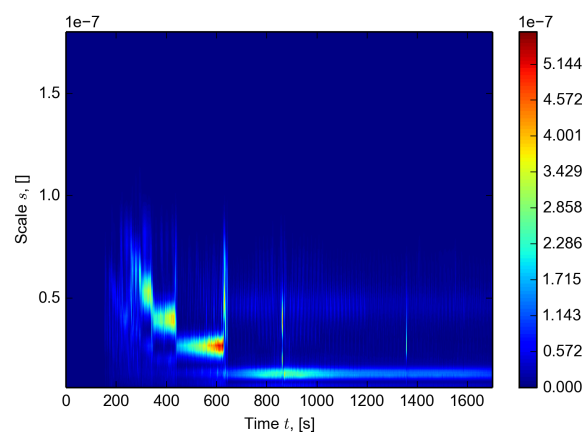
FIGURE 3.35 – Scalogrammes de la décharge 75



(a) Début

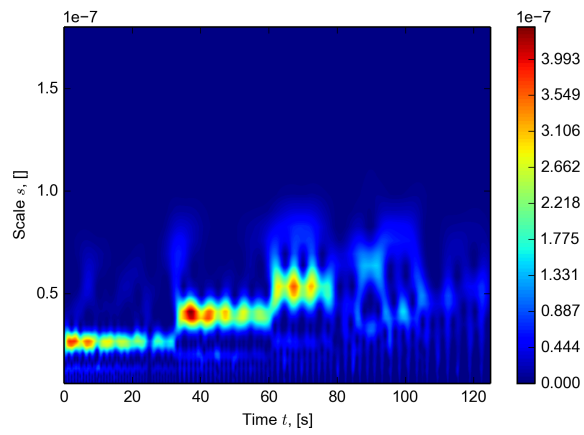


(b) Milieu

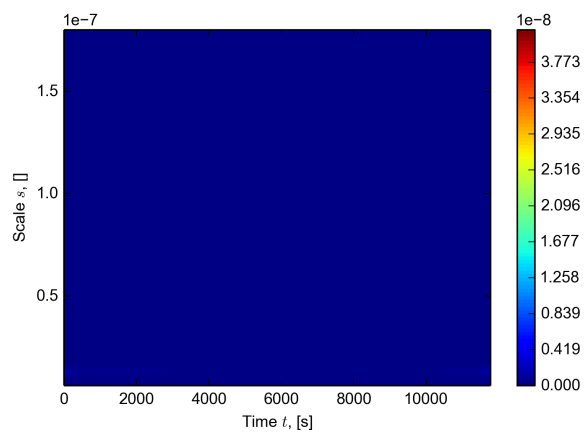


(c) Fin

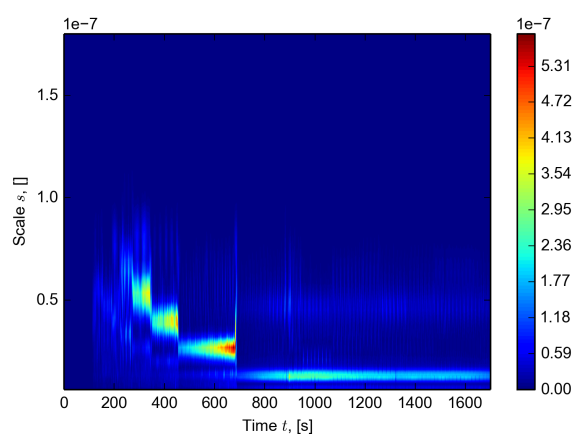
FIGURE 3.36 – Scalogrammes de la décharge 76



(a) Début

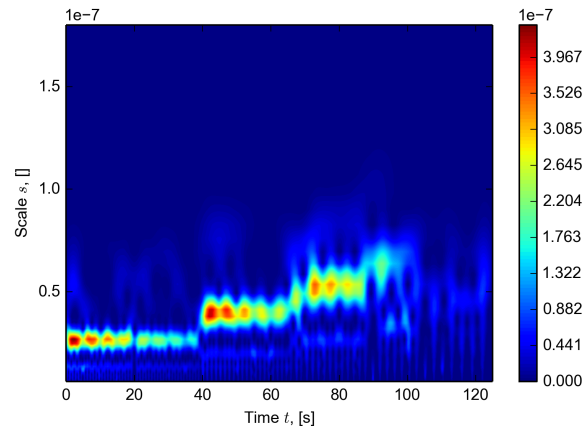


(b) Milieu

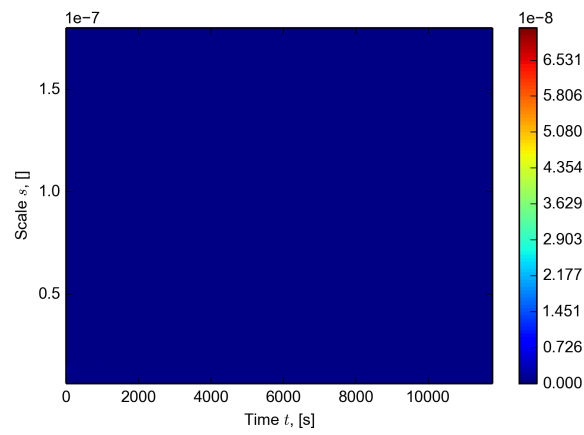


(c) Fin

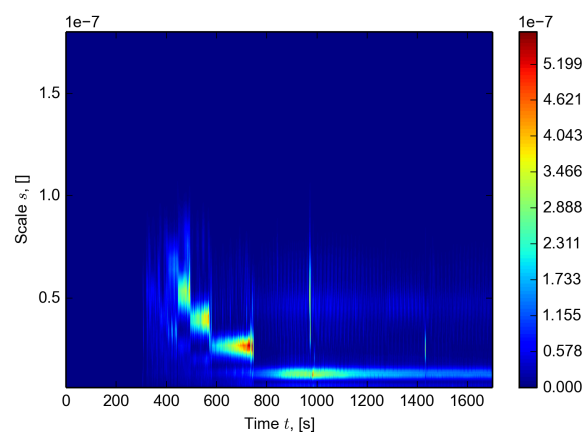
FIGURE 3.37 – Scalogrammes de la décharge 77



(a) Début

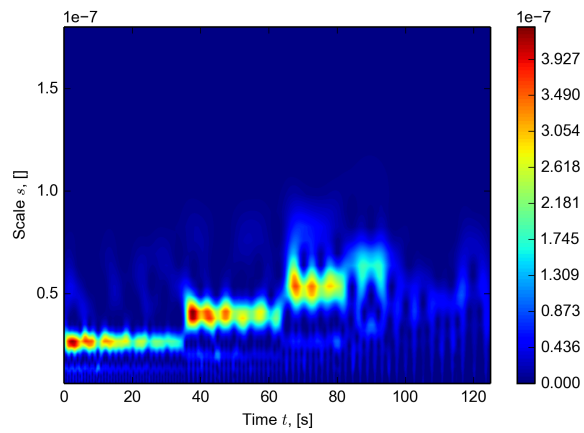


(b) Milieu

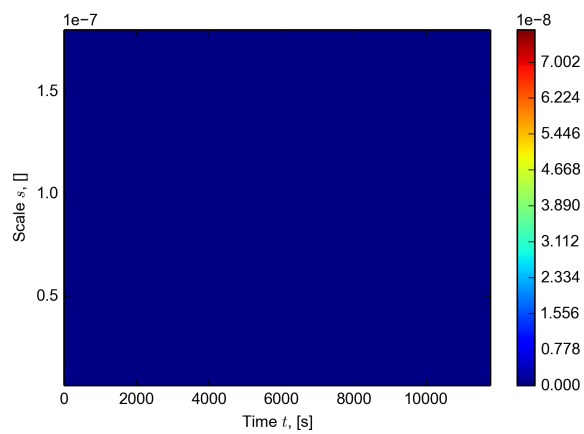


(c) Fin

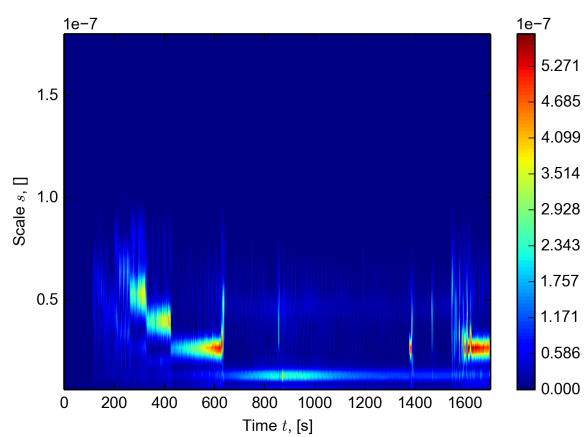
FIGURE 3.38 – Scalogrammes de la décharge 78



(a) Début



(b) Milieu



(c) Fin

FIGURE 3.39 – Scalogrammes de la décharge 79

3.3.5 Estimation paramétrique à court terme

Présentation

Certains phénomènes non stationnaires peuvent être considérés comme « localement stationnaires » dans le sens où un modèle standard, comme un modèle $AR(p)$, fournit une forme fonctionnelle appropriée et utile pour le processus de génération de données. Mais son adéquation repose sur l'autorisation des paramètres définis à prendre différentes valeurs dans le temps. Ce concept simple est en fait assez puissant dans certaines applications, ce qui en fait la base de méthodes très répandues de lissage local dans les séries temporelles ; notamment dans de nombreux domaines des sciences sociales et naturelles, de traitement du signal et de prévisions à court terme dans les affaires et l'économie.

Il s'agit de reprendre la même idée que pour la TFCT pour estimer les paramètres auto-régressifs. Nul besoin de fenêtre ici, il s'agit juste de tronquer le signal x en N signaux x_n et d'estimer pour chaque x_n les paramètres auto-régressifs (comme nous l'avons fait dans la sous-section 3.2.2). Ensuite nous appliquons l'équation (3.22) pour calculer le spectre $S_{x_n}(f)$ de chaque morceau x_n . La concaténation de tous les spectres donne une fonction de deux variables appelée le *Time Frequency Auto Regressive* (TFAR) du signal x :

$$TFAR_x(\tau_n, f) = \bigcup_{n \in \llbracket 1, N \rrbracket} S_{x_n}(f). \quad (3.65)$$

Plus formellement :

$$\forall n \in \llbracket 0, N \rrbracket \quad S_{x_n}(f) = \sigma_n^2 \frac{1}{|1 + \sum_{k=1}^p a_{k,n} e^{-2i\pi k f}|}; \quad (3.66)$$

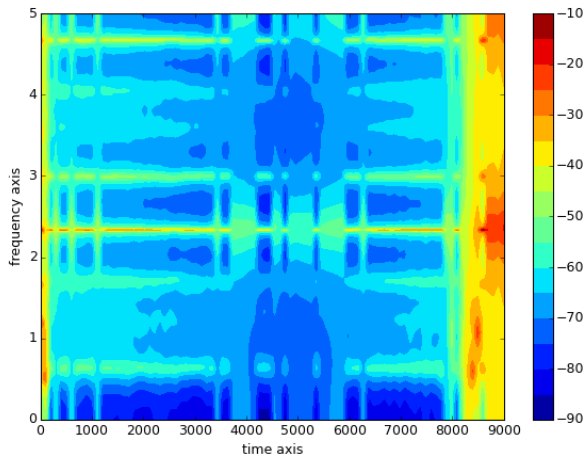
$$TFAR_x(\tau, f) = (S_{x_n}(f))_{n \in \llbracket 0, N \rrbracket}. \quad (3.67)$$

Le TFAR est une fonction de deux variables. Il est représenté par une nappe en fonction du temps τ_n et de la fréquence f . Numériquement il s'agit d'une matrice, alors que la densité spectrale n'est qu'un vecteur

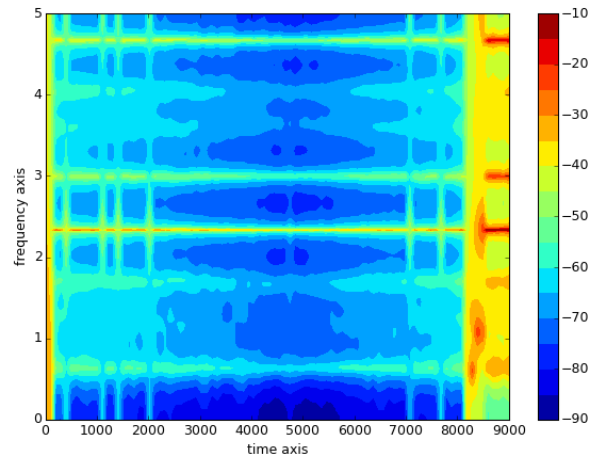
Résultats

Les TFAR des décharges 70 à 79 sont présentées sur les figures 3.40(a) à 3.44(b). L'échelle des couleurs est en déci-bels. Une structure est repérable au niveau des fréquences dans le milieu de la décharge. Pour les décharges les plus rapides (70 – 74), une structure reproductible à la fin est repérable, comme les bruits sont plus importants. Pour les décharges lentes (75 – 79), des intermittences sont repérables vers 2 000, 4 000, 6 000, 8 000, 10 000 secondes.

Les grosses intermittences du début et de la fin de la décharge n'apparaissent pas sur le TFAR. Sûrement, parce que cet outil zoom beaucoup. Du coup, seules les petites intermittences apparaissent et les grosses sont invisibles. L'idée de cet outil est de détecter des « cascades » d'intermittences.

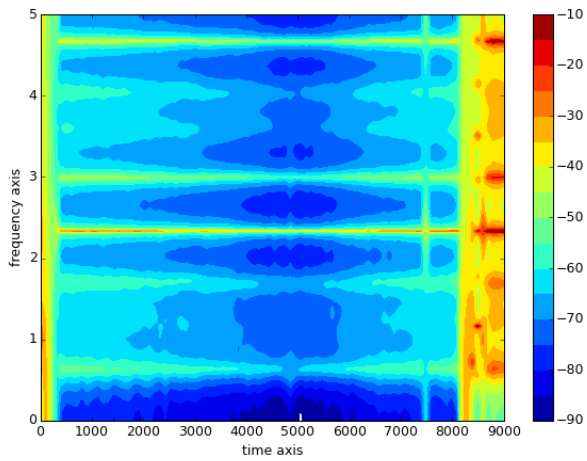


(a) TFAR de la décharge 70

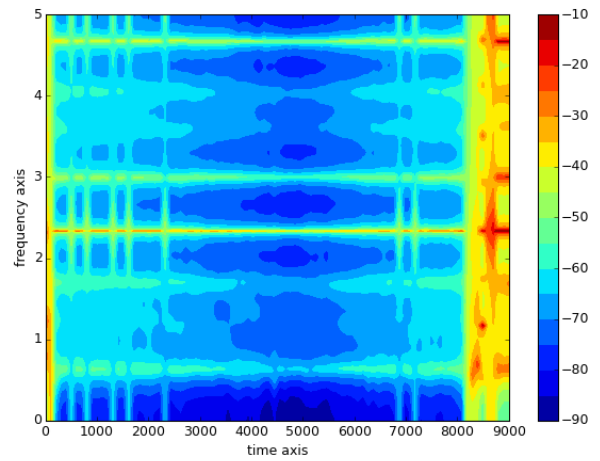


(b) TFAR de la décharge 71

FIGURE 3.40 – TFAR des décharges 70 et 71

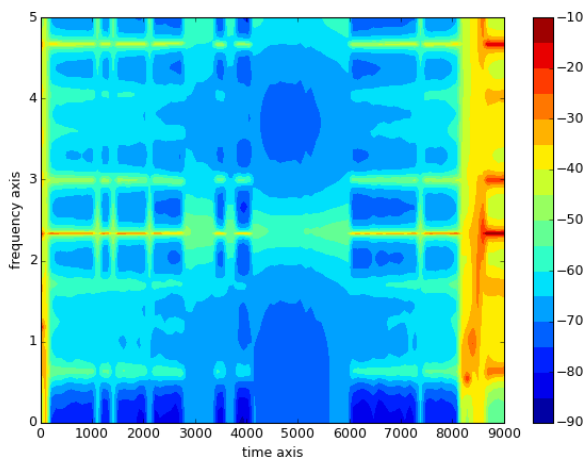


(a) TFAR de la décharge 72

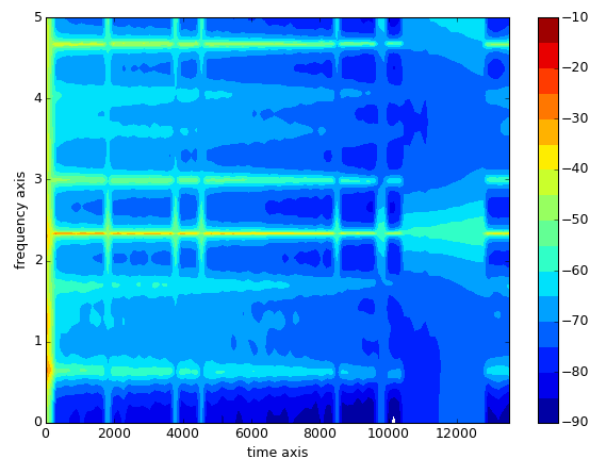


(b) TFAR de la décharge 73

FIGURE 3.41 – TFAR des décharges 72 et 73



(a) TFAR de la décharge 74



(b) TFAR de la décharge 75

FIGURE 3.42 – TFAR des décharges 74 et 75

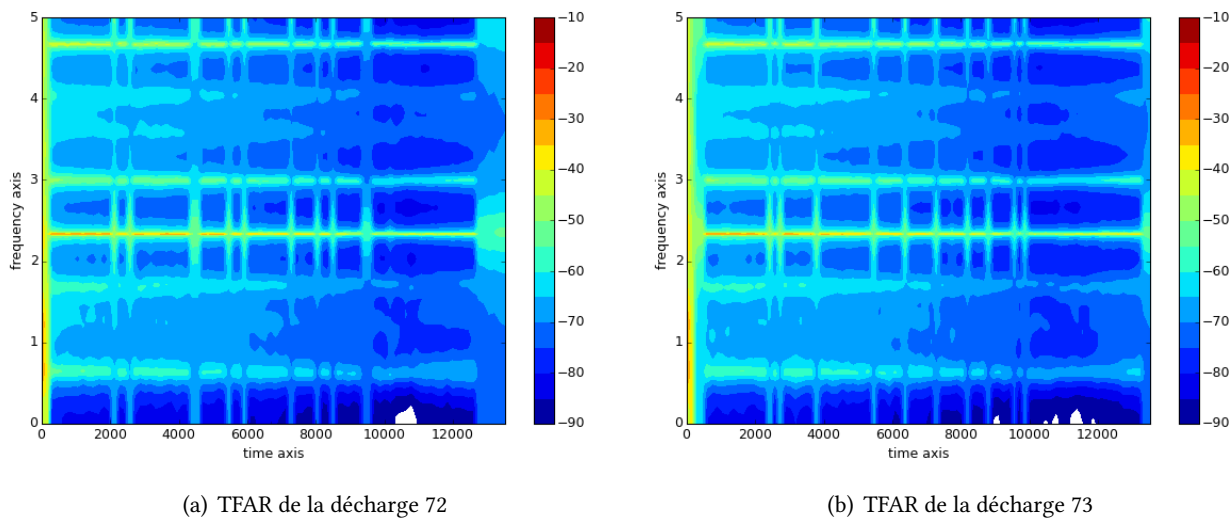


FIGURE 3.43 – TFAR des décharges 76 et 77

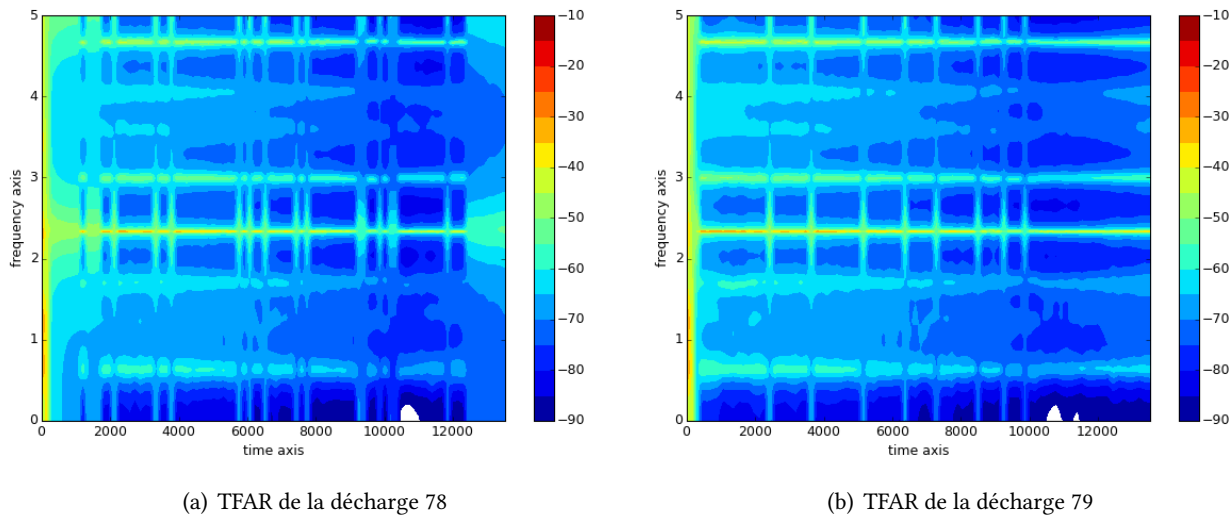


FIGURE 3.44 – TFAR des décharges 78 et 79

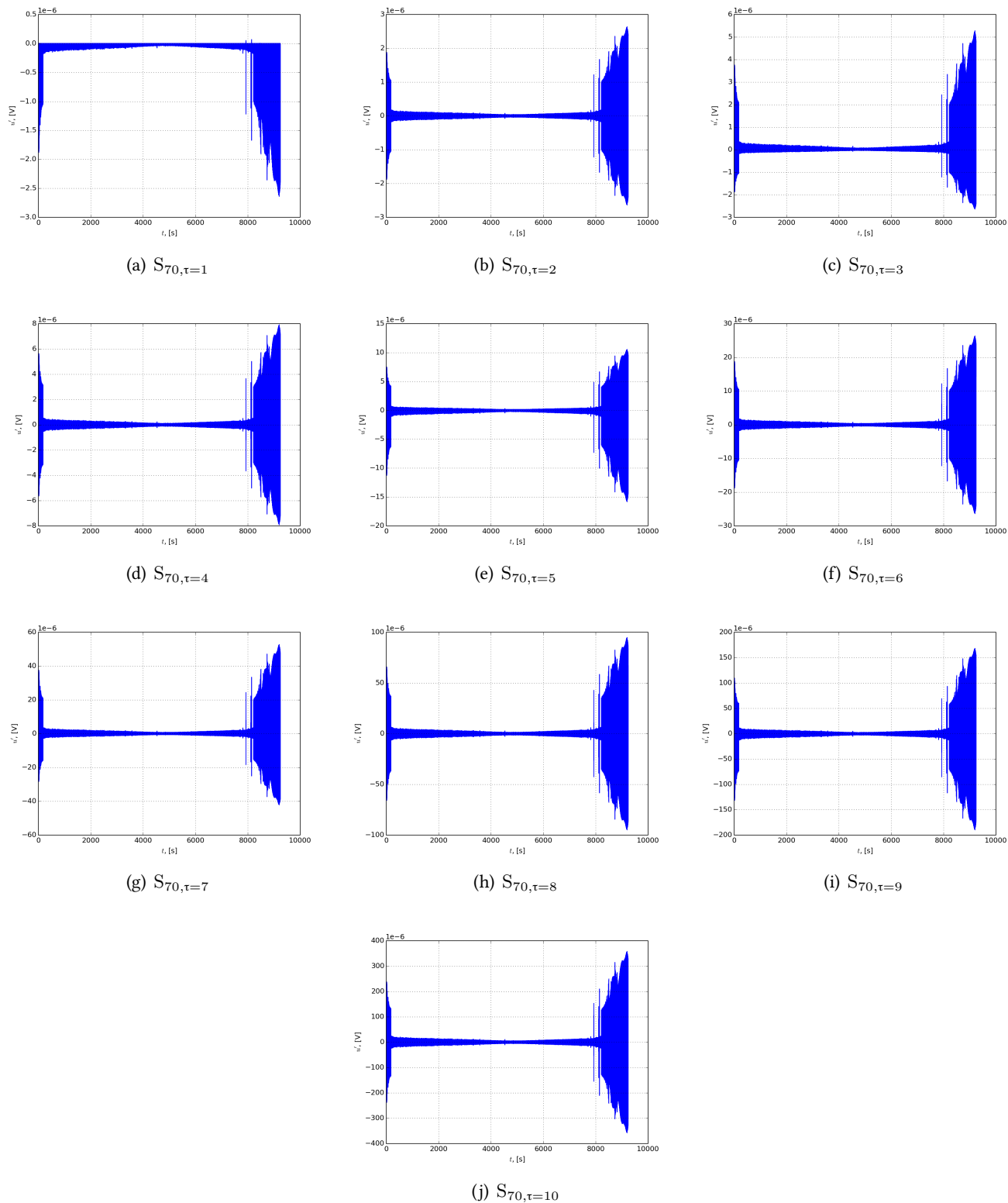
3.4 Fonctions de structure

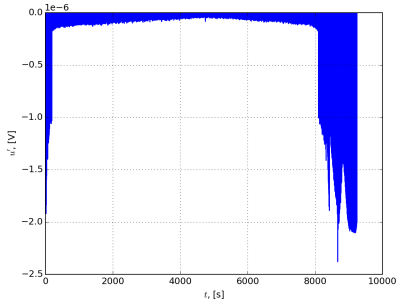
L'avantage des fonctions de structure est qu'il n'est pas nécessaire d'extraire les bruits du signal de décharge. Les fonctions de structures sont un outil mathématique qui permet d'identifier des structures dites cohérentes dans le chaos de la turbulence [333, 334], introduites au milieu du XX^e siècle par Andreï Nikolaïevitch KOLMOGOROV.

Définition 22 (Fonctions de structure). Soit x le signal à analyser et un réel τ , alors la fonction de structure notée $S_\tau^x(t)$ vaut :

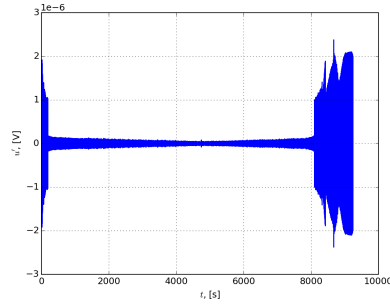
$$\forall t \in \mathbb{R} \quad S_\tau^x(t) = x(t + \tau) - x(t). \quad (3.68)$$

La fonction de structure agit comme un filtre. Grâce à elle on peut extraire des informations. Dans le cadre de cette thèse, le signal à analyser par les fonctions de structures est la tension brute mesurée grâce au Keithley 2182. Il ne s'agit pas d'extraire de fluctuations numériquement. Les fonctions de structure le font à la place de la méthode numérique présentée au chapitre précédent. Sur les figures 3.45 à 3.54, la fonctions de structure ressemble beaucoup aux fluctuations. Une comparaison de la statistique peut être faite pour affirmer ou infirmer cette première constatation. Les trois grandeurs statistiques à court-terme (écart-type, skewness et kurtosis) sont calculées et leurs résultats sont affichés dans les paragraphes suivants dédiés. Ainsi, la fonction de structure ressemble aux fluctuations, cependant une différence est notable lorsque le retard τ varie. Le paramètre τ commande le filtrage. Lorsque τ augmente, la fonction de structure s'intensifie : sa puissance augmente.

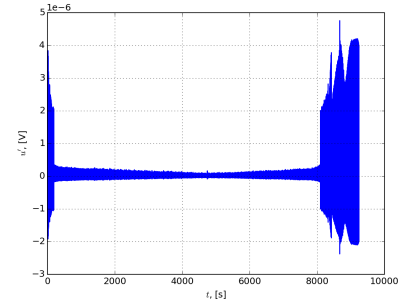
FIGURE 3.45 – Fonctions de structure du signal 70 pour $p \in [1, 10]$



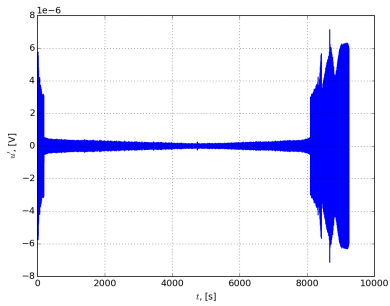
(a) $S_{71, \tau=1}$



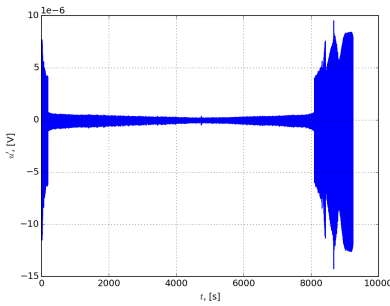
(b) $S_{71, \tau=2}$



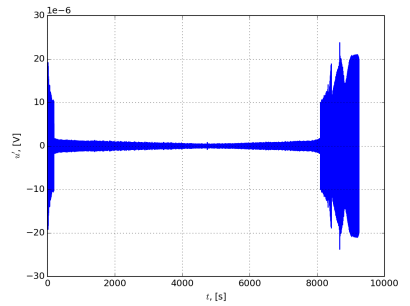
(c) $S_{71, \tau=3}$



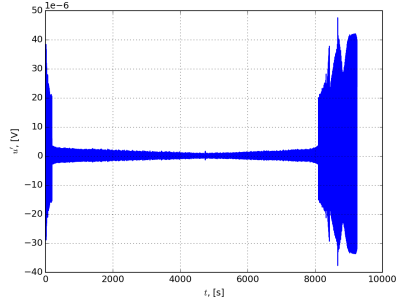
(d) $S_{71, \tau=4}$



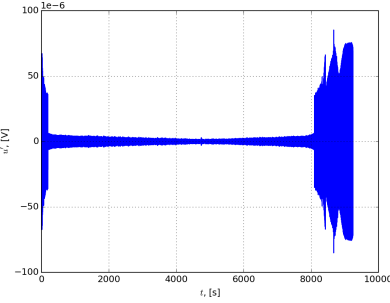
(e) $S_{71, \tau=5}$



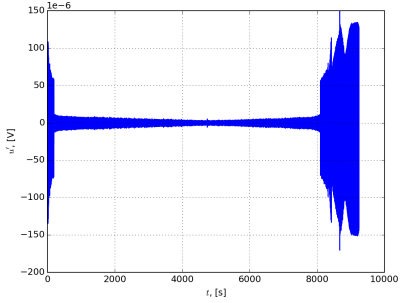
(f) $S_{71, \tau=6}$



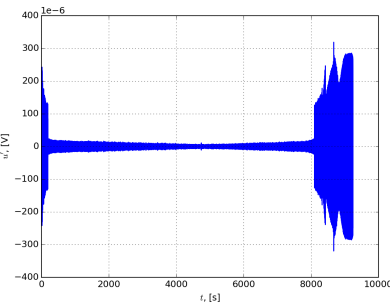
(g) $S_{71, \tau=7}$



(h) $S_{71, \tau=8}$

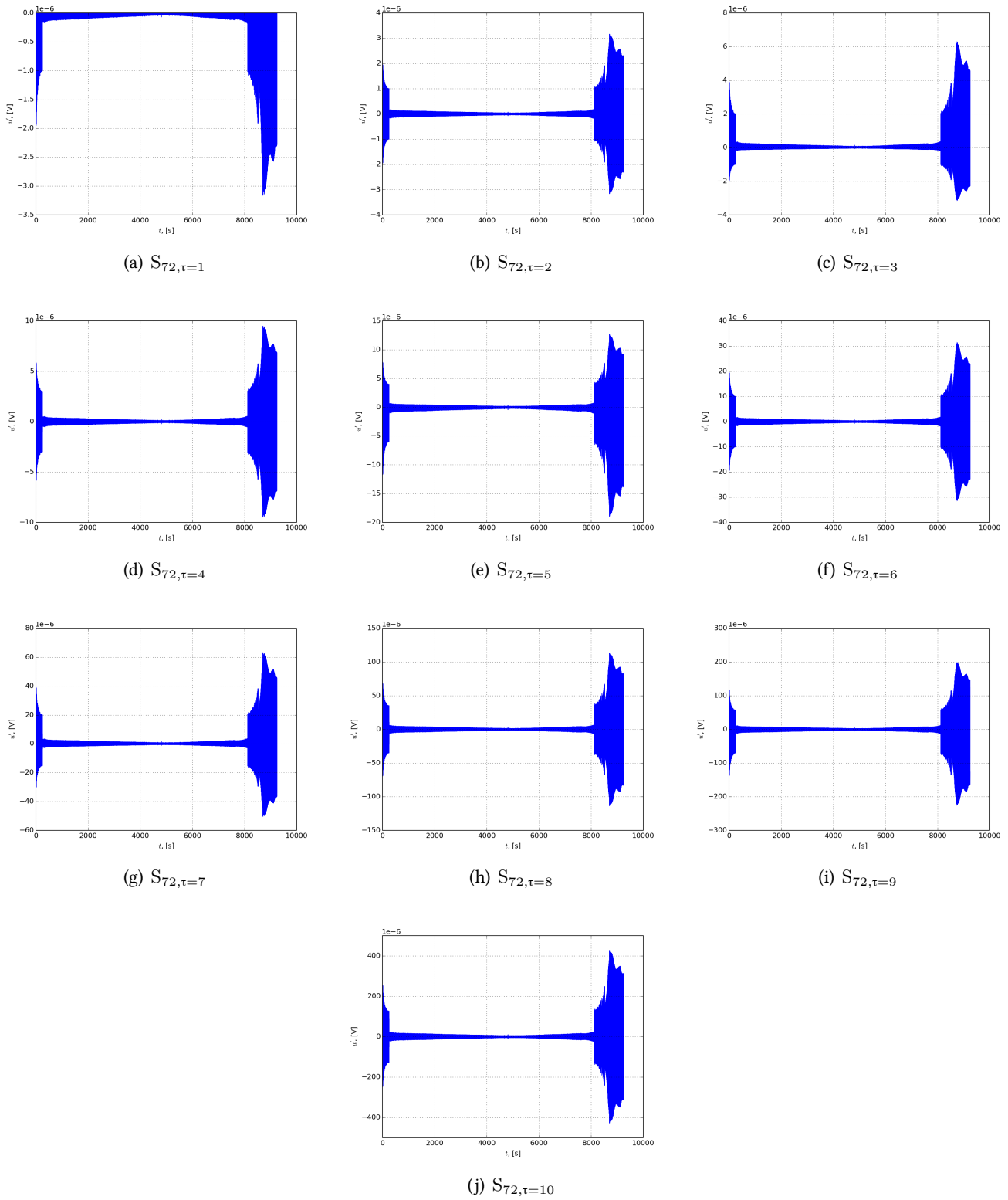


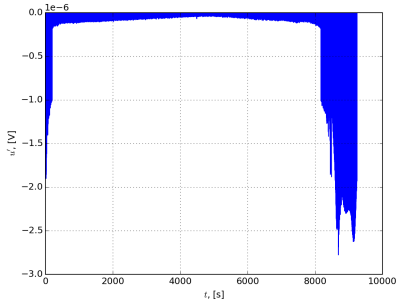
(i) $S_{71, \tau=9}$



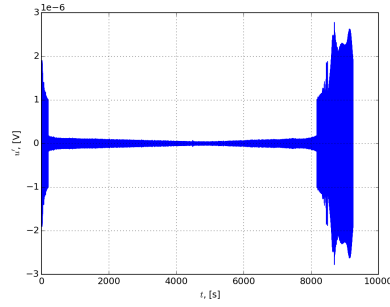
(j) $S_{71, \tau=10}$

FIGURE 3.46 – Fonctions de structure du signal 71 pour $p \in [1, 10]$

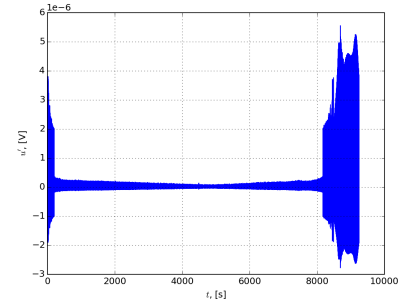
FIGURE 3.47 – Fonctions de structure du signal 72 pour $p \in [1, 10]$



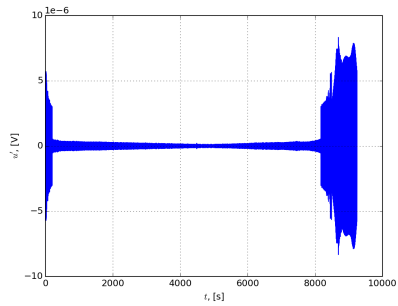
(a) $S_{73, \tau=1}$



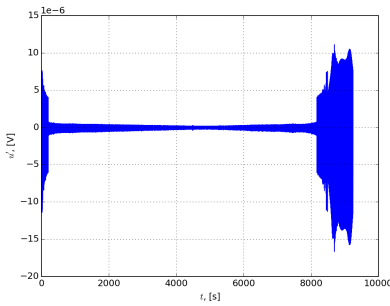
(b) $S_{73, \tau=2}$



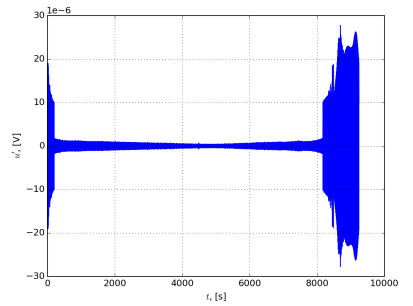
(c) $S_{73, \tau=3}$



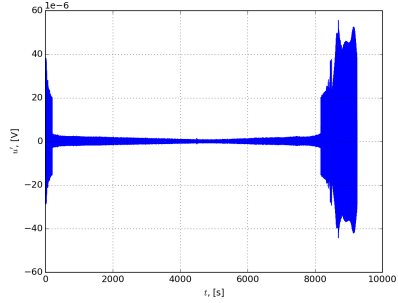
(d) $S_{73, \tau=4}$



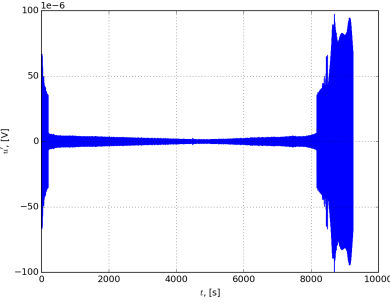
(e) $S_{73, \tau=5}$



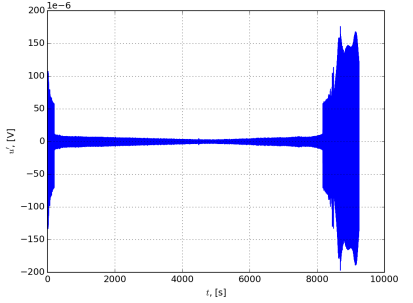
(f) $S_{73, \tau=6}$



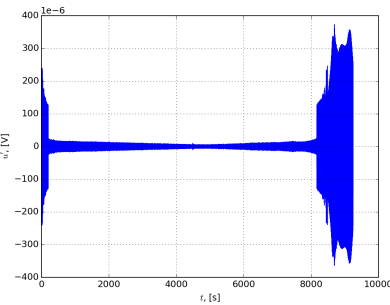
(g) $S_{73, \tau=7}$



(h) $S_{73, \tau=8}$

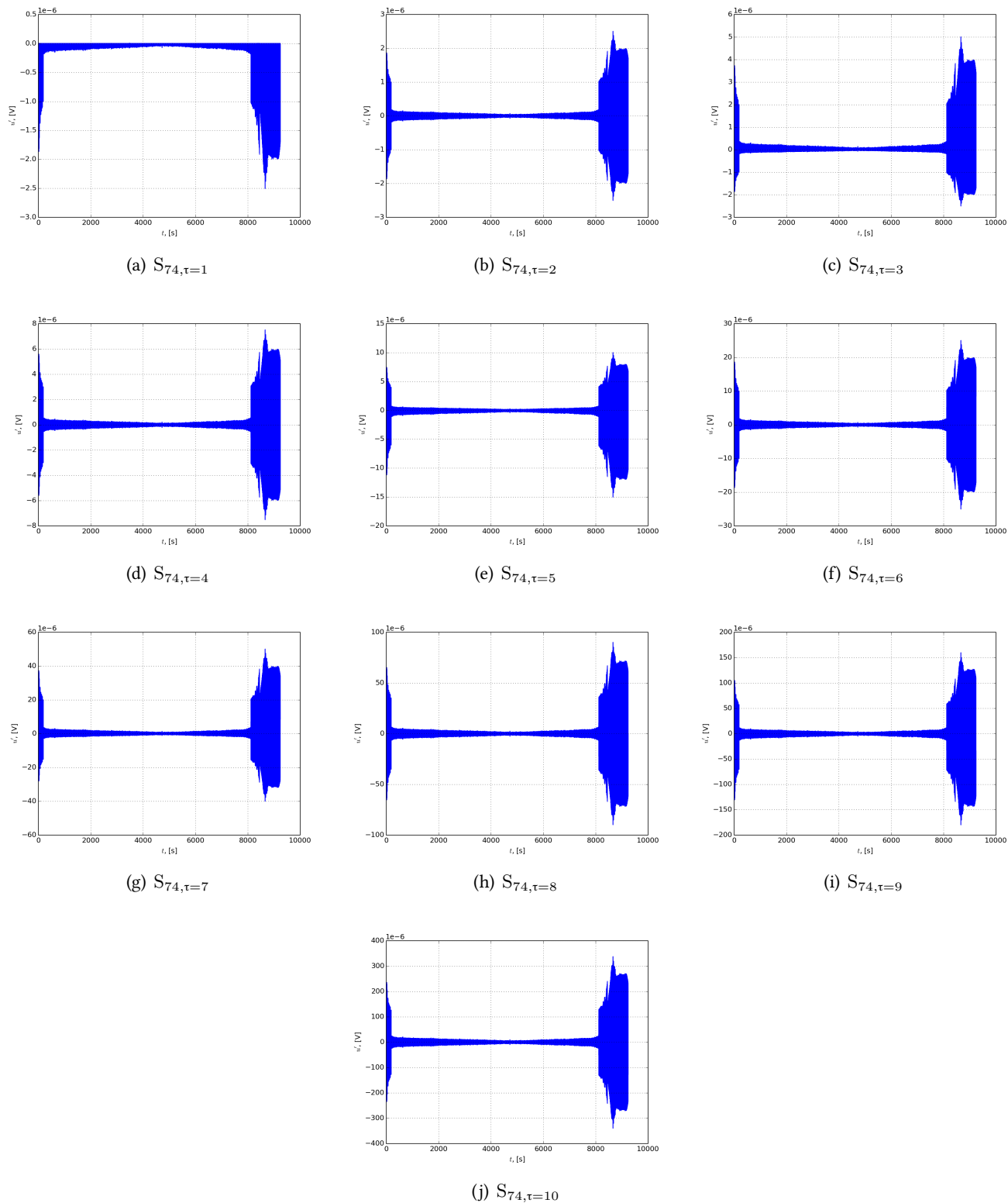


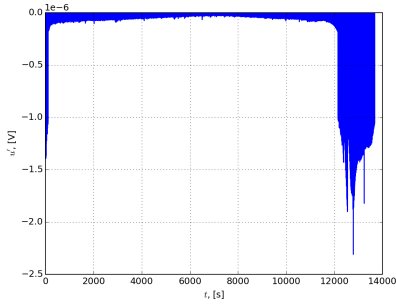
(i) $S_{73, \tau=9}$



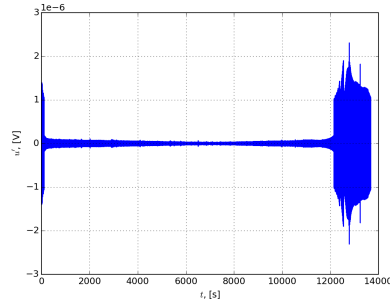
(j) $S_{73, \tau=10}$

FIGURE 3.48 – Fonctions de structure du signal 73 pour $p \in [1, 10]$

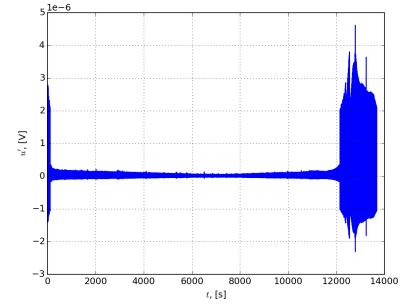
FIGURE 3.49 – Fonctions de structure du signal 74 pour $p \in [1, 10]$



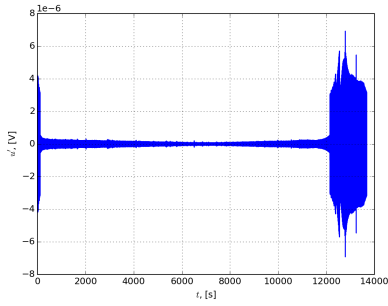
(a) $S_{75, \tau=1}$



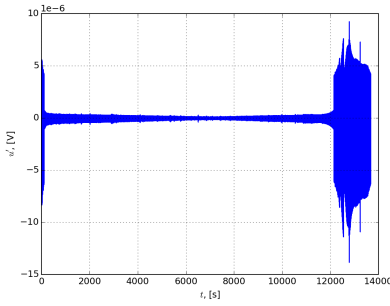
(b) $S_{75, \tau=2}$



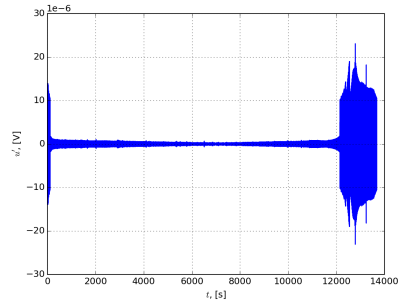
(c) $S_{75, \tau=3}$



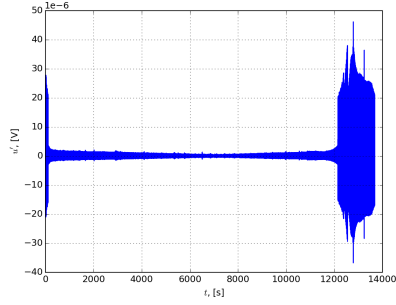
(d) $S_{75, \tau=4}$



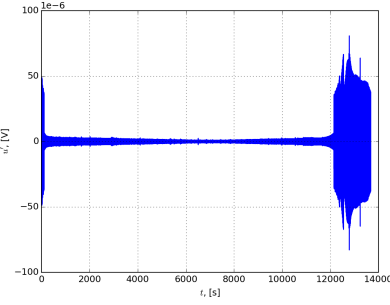
(e) $S_{75, \tau=5}$



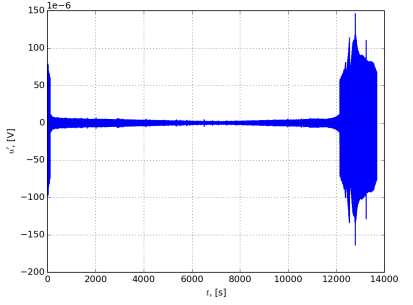
(f) $S_{75, \tau=6}$



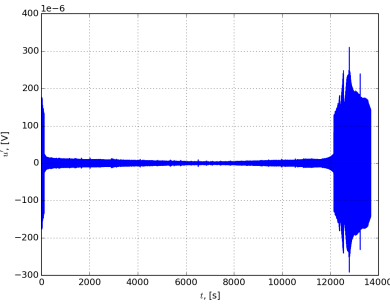
(g) $S_{75, \tau=7}$



(h) $S_{75, \tau=8}$

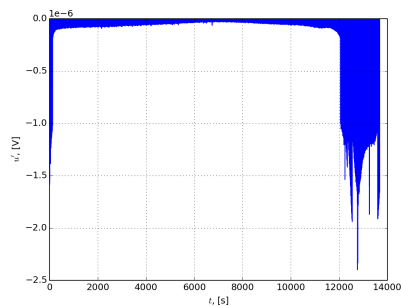
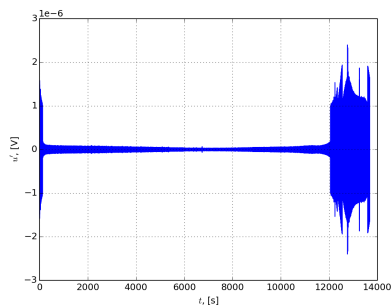
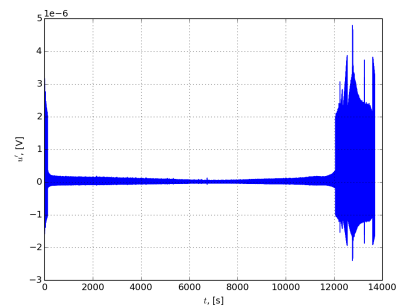
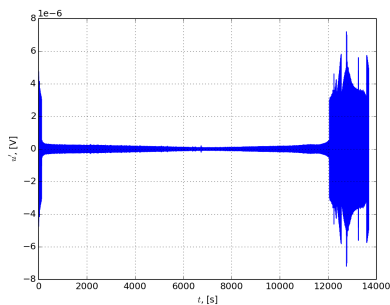
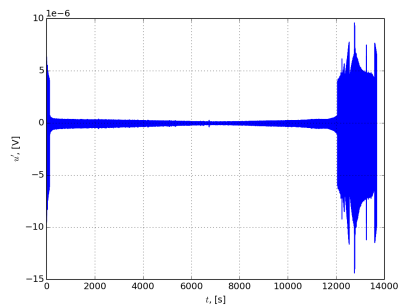
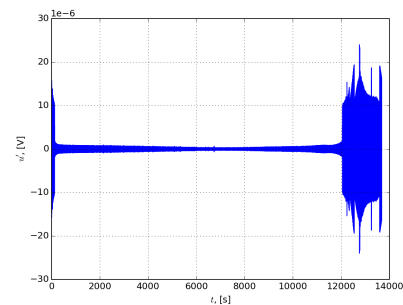
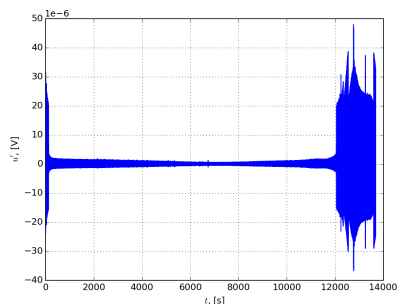
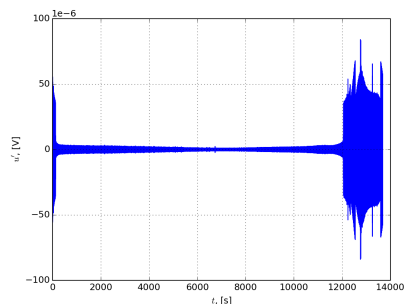
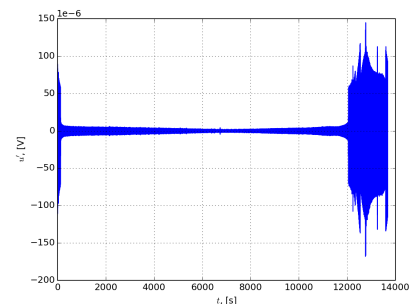
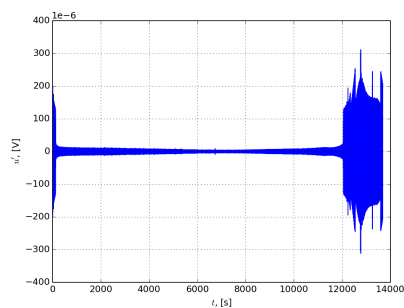


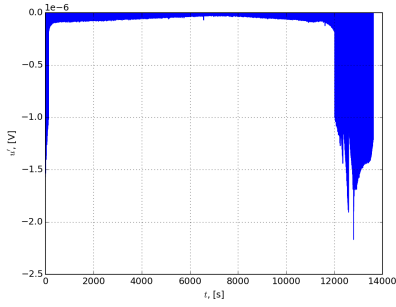
(i) $S_{75, \tau=9}$



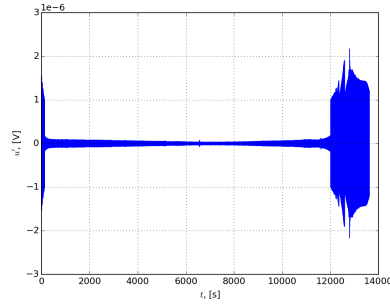
(j) $S_{75, \tau=10}$

FIGURE 3.50 – Fonctions de structure du signal 75 pour $p \in [1, 10]$

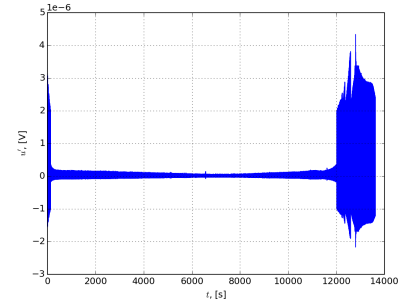
(a) $S_{76, \tau=1}$ (b) $S_{76, \tau=2}$ (c) $S_{76, \tau=3}$ (d) $S_{76, \tau=4}$ (e) $S_{76, \tau=5}$ (f) $S_{76, \tau=6}$ (g) $S_{76, \tau=7}$ (h) $S_{76, \tau=8}$ (i) $S_{76, \tau=9}$ (j) $S_{76, \tau=10}$ FIGURE 3.51 – Fonctions de structure du signal 76 pour $p \in [1, 10]$



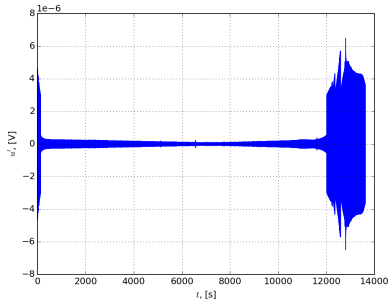
(a) $S_{77, \tau=1}$



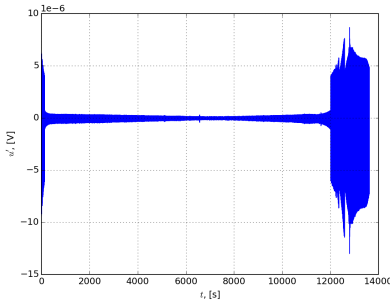
(b) $S_{77, \tau=2}$



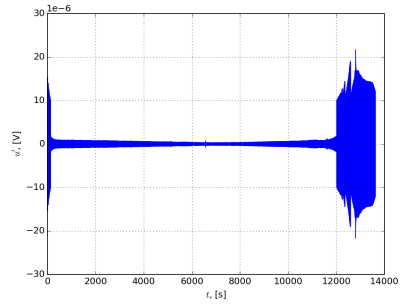
(c) $S_{77, \tau=3}$



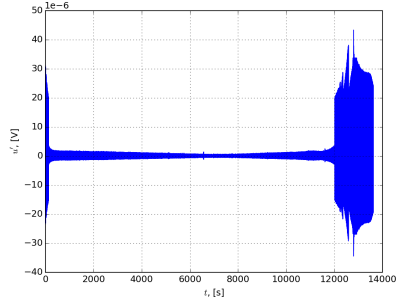
(d) $S_{77, \tau=4}$



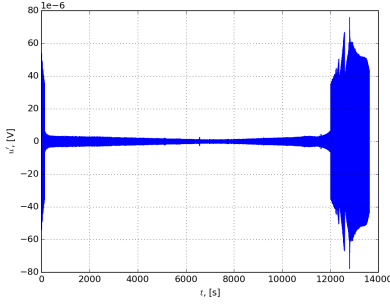
(e) $S_{77, \tau=5}$



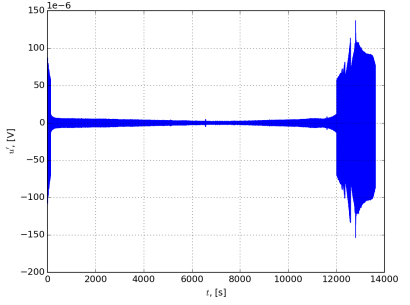
(f) $S_{77, \tau=6}$



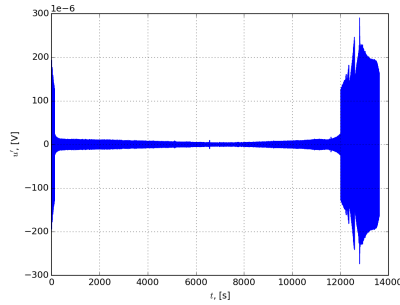
(g) $S_{77, \tau=7}$



(h) $S_{77, \tau=8}$

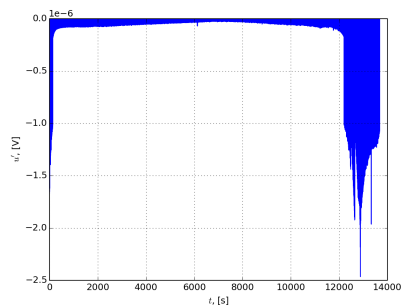
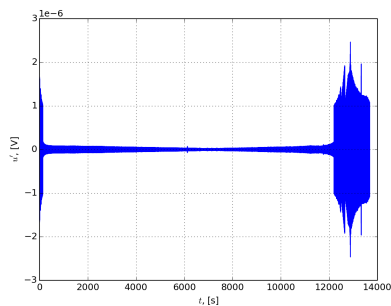
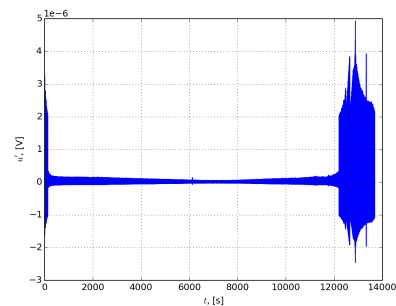
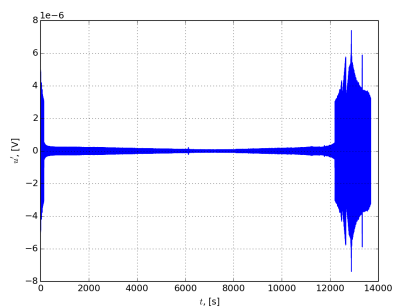
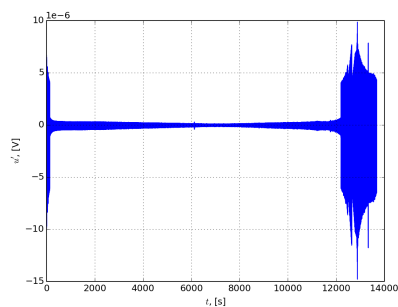
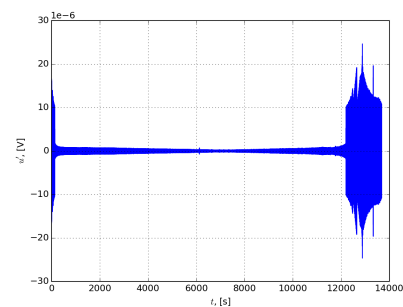
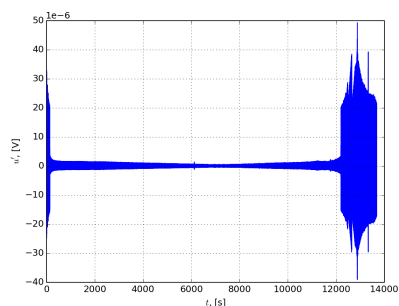
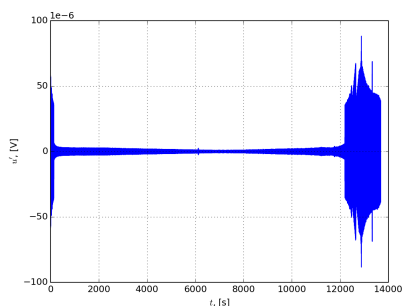
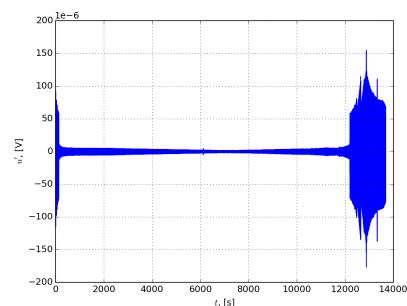
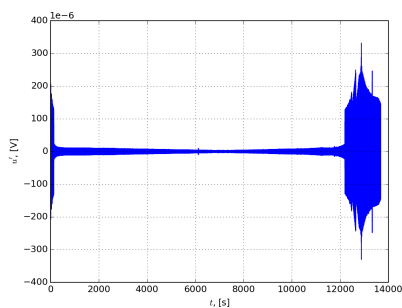


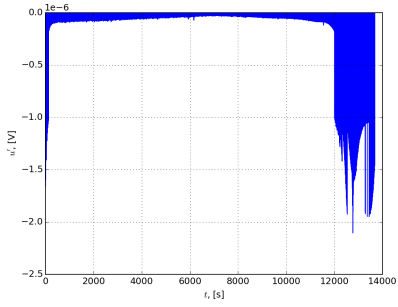
(i) $S_{77, \tau=9}$



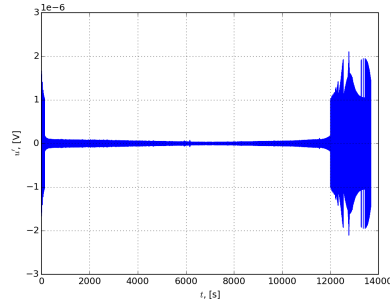
(j) $S_{77, \tau=10}$

FIGURE 3.52 – Fonctions de structure du signal 77 pour $p \in [1, 10]$

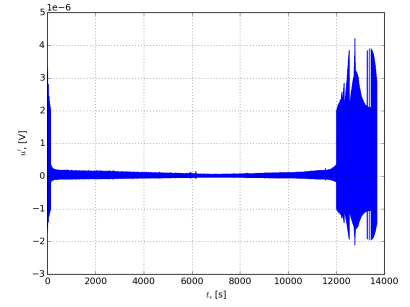
(a) $S_{78, \tau=1}$ (b) $S_{78, \tau=2}$ (c) $S_{78, \tau=3}$ (d) $S_{78, \tau=4}$ (e) $S_{78, \tau=5}$ (f) $S_{78, \tau=6}$ (g) $S_{78, \tau=7}$ (h) $S_{78, \tau=8}$ (i) $S_{78, \tau=9}$ (j) $S_{78, \tau=10}$ FIGURE 3.53 – Fonctions de structure du signal 78 pour $p \in [1, 10]$



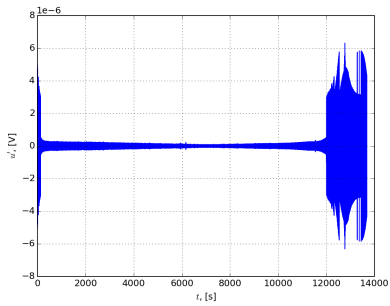
(a) $S_{79, \tau=1}$



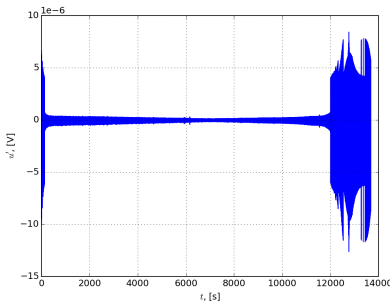
(b) $S_{79, \tau=2}$



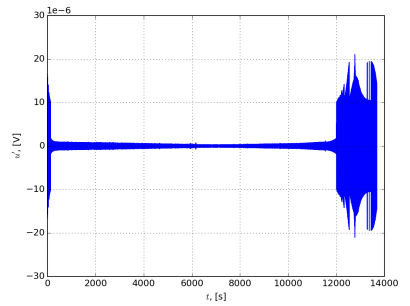
(c) $S_{79, \tau=3}$



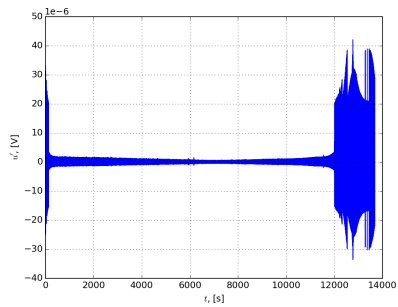
(d) $S_{79, \tau=4}$



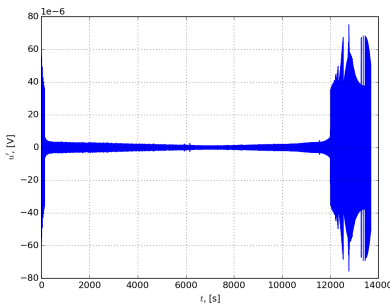
(e) $S_{79, \tau=5}$



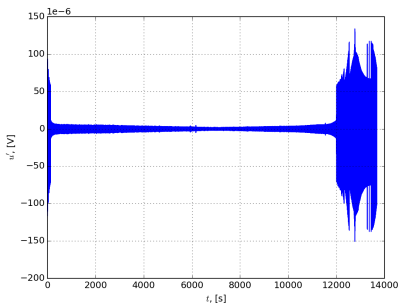
(f) $S_{79, \tau=6}$



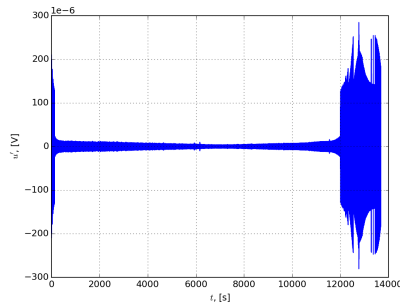
(g) $S_{79, \tau=7}$



(h) $S_{79, \tau=8}$



(i) $S_{79, \tau=9}$

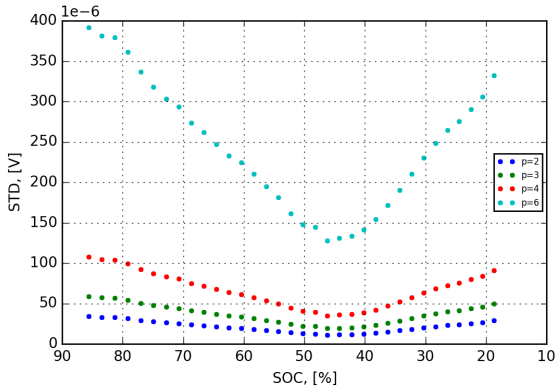


(j) $S_{79, \tau=10}$

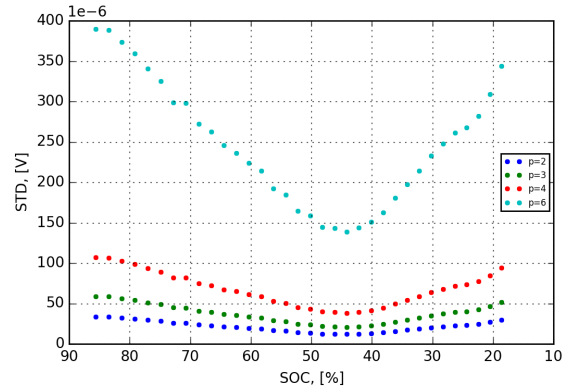
FIGURE 3.54 – Fonctions de structure du signal 79 pour $p \in [1, 10]$

Écart-type à court-terme L'écart-type à court-terme en fonction du SOC pour les dix décharges et pour $\tau \in \{2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t, 6\Delta t\}$ est affiché pour chaque décharge dans une figure dédiée. Les figures sur lesquelles sont affichées l'écart-type à court-terme sont les figures 3.55(a) à 3.59(b).

Tout d'abord, on remarque que la valeur de l'écart-type à court-terme dépend du retard $\tau = p$. En effet, plus le retard augmente, plus l'écart-type à court-terme prend des valeurs importantes. Nous l'avons déjà constaté dans le paragraphe précédent. De plus, on peut remarquer que l'allure générale reste une courbe en V. Ce qui ressemble fortement aux écart-types à court-terme des fluctuations extraites numériquement, que nous avons présentées au paragraphe 3.1.4.

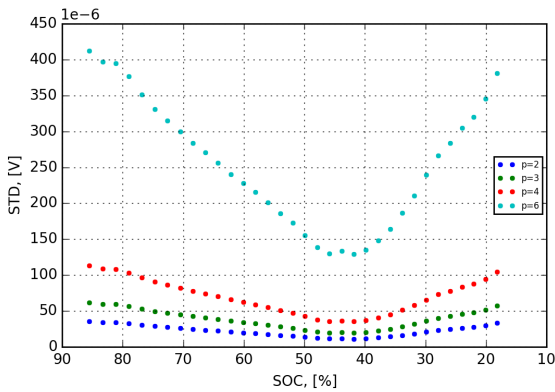


(a) STD $S_{70, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

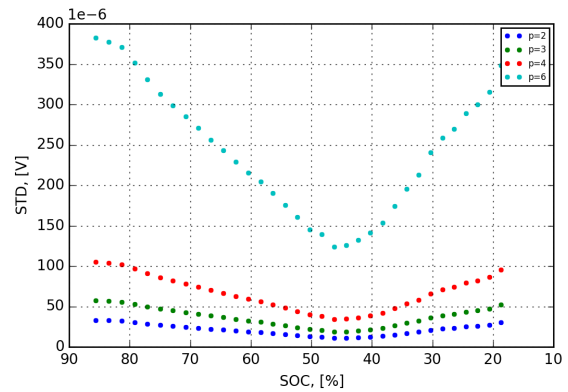


(b) STD $S_{71, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.55 – Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71

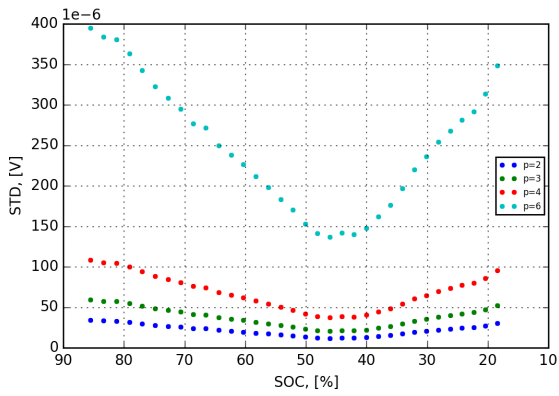


(a) STD $S_{72, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

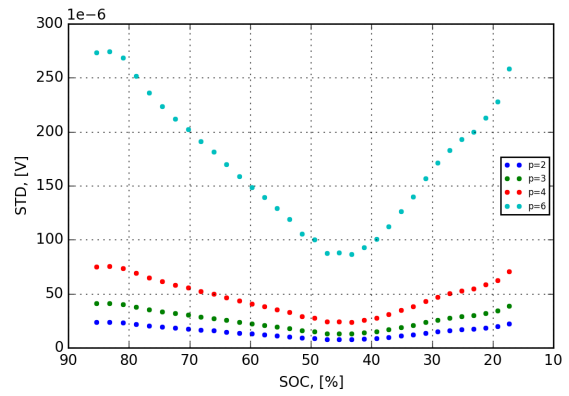


(b) STD $S_{73, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.56 – Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73

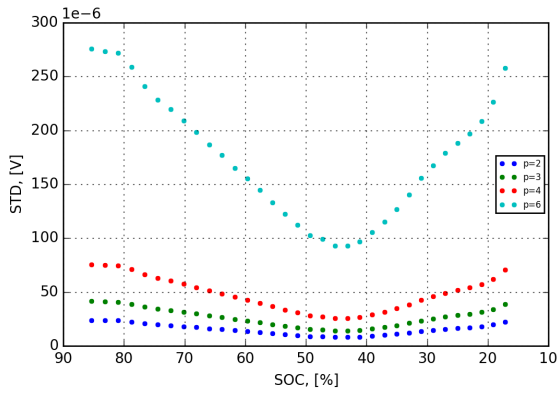


(a) $STD S_{74, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

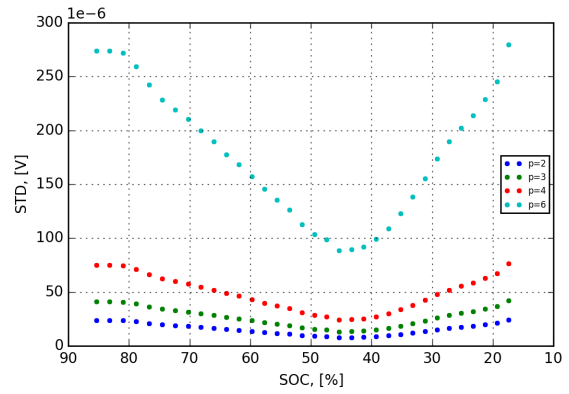


(b) $STD S_{75, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.57 – Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75

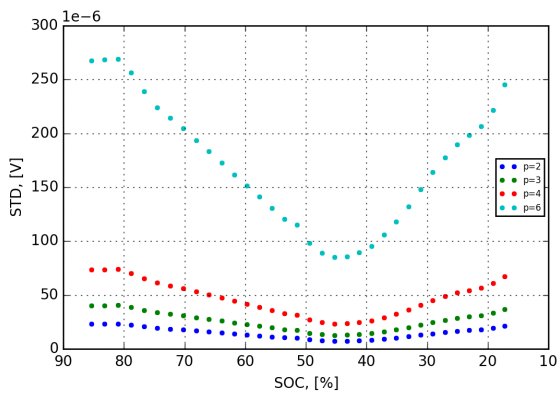


(a) $STD S_{76, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

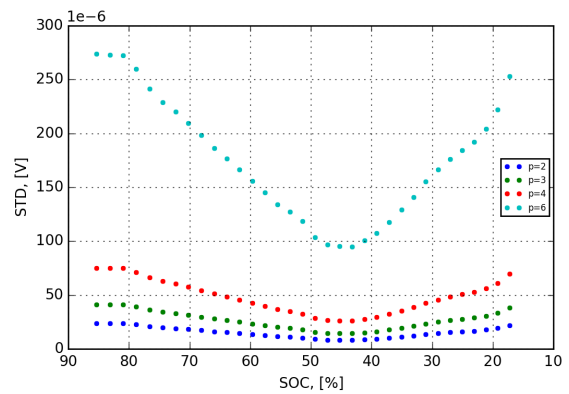


(b) $STD S_{77, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.58 – Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77



(a) $STD S_{78, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$



(b) $STD S_{79, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.59 – Écart-type à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79

Skewness à court-terme Le skewness à court-terme en fonction du SOC pour les dix décharges et pour $\tau \in \{2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t, 6\Delta t\}$ est affiché pour chaque décharge dans une figure dédiée. Les figures sur lesquelles sont affichées le skewness à court-terme sont les figures 3.60(a) à 3.64(b).

Tout d’abord, on remarque que la valeur du skewness à court-terme dépend du retard $\tau = p$. En effet, pour les retards à valeurs impaires 1, 3 et 5 le skewness est identiquement nul. Mais pour $p = 2$ et $p = 4$, le skewness évolue de manière assez reproductive entre 0.8 et 1.0.

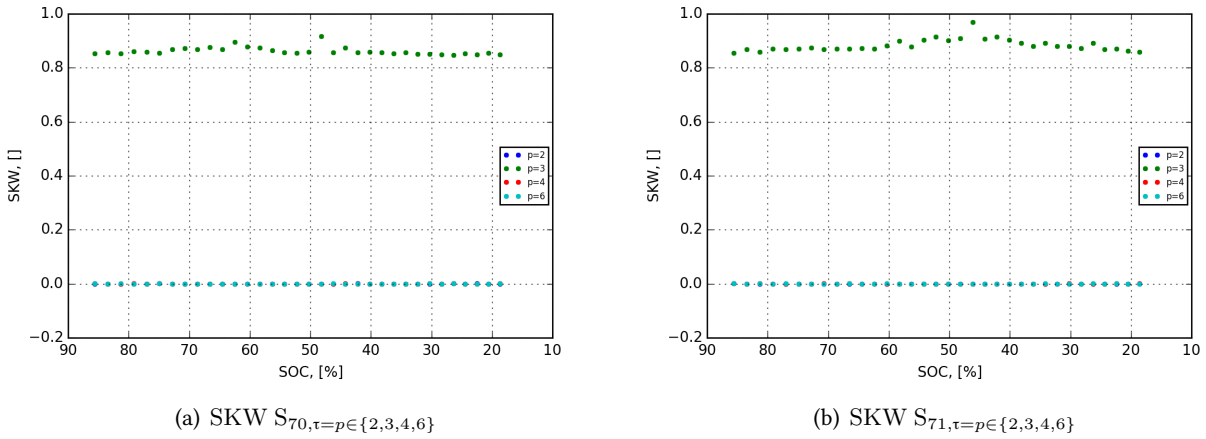


FIGURE 3.60 – Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71

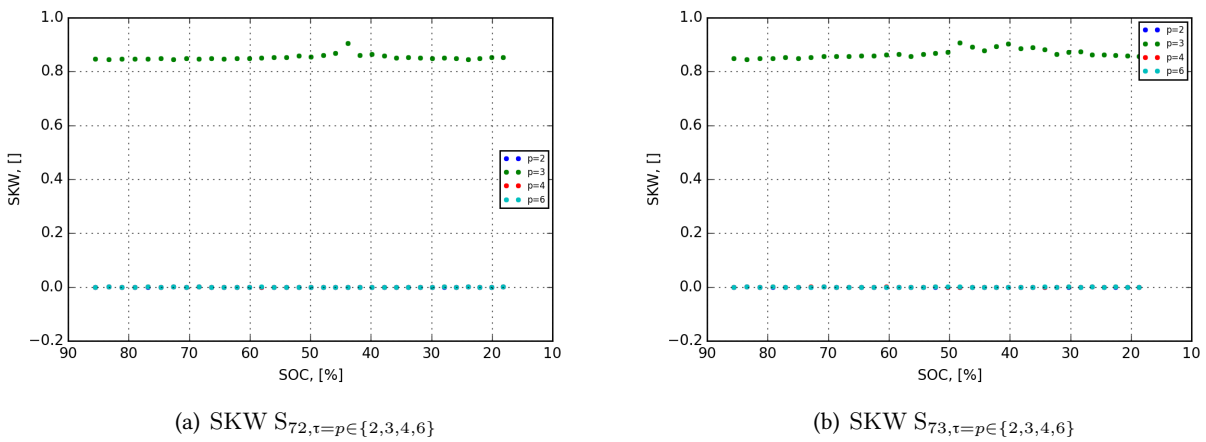
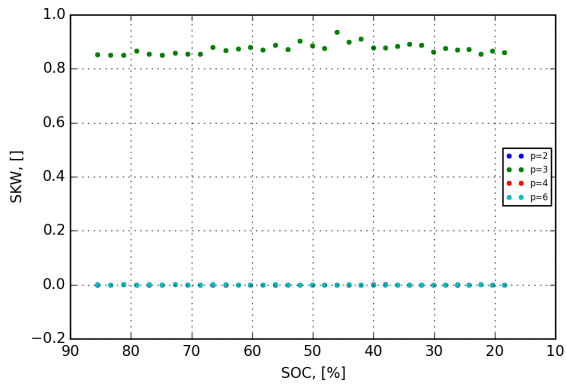
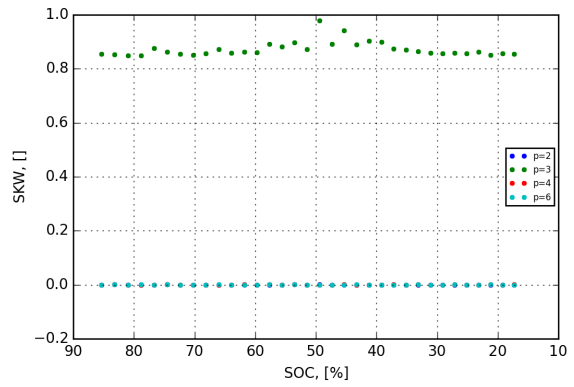


FIGURE 3.61 – Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73

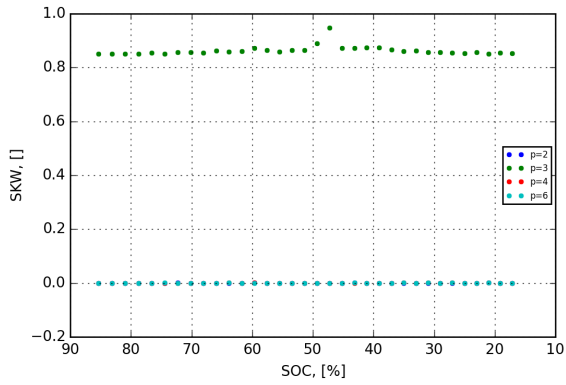


(a) SKW $S_{74, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

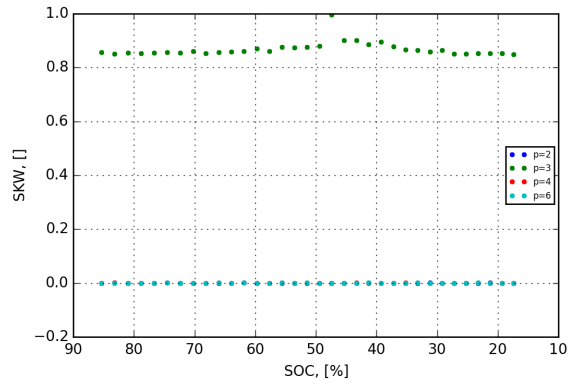


(b) SKW $S_{75, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.62 – Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75

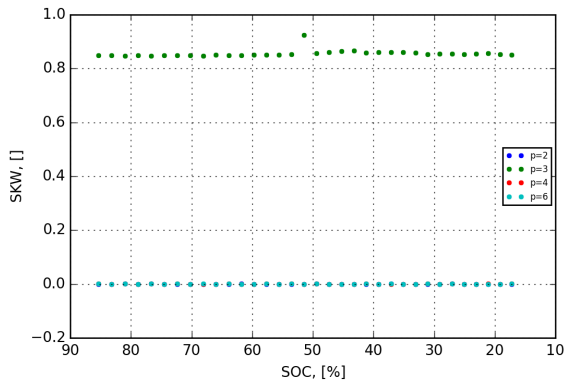


(a) SKW $S_{76, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

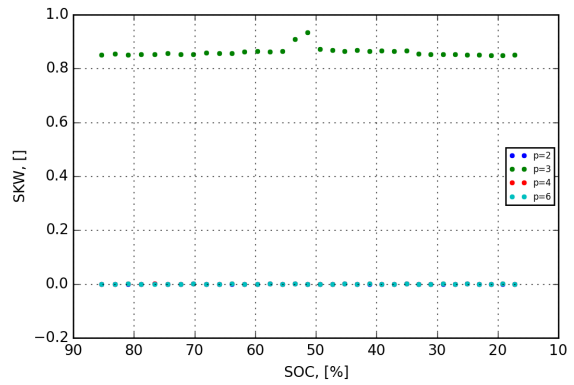


(b) SKW $S_{77, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.63 – Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77



(a) SKW $S_{78, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$



(b) SKW $S_{79, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.64 – Skewness à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79

Kurtosis à court-terme Le kurtosis à court-terme en fonction du SOC pour les dix décharges et pour $\tau \in \{2\Delta t, 3\Delta t, 4\Delta t, 6\Delta t\}$ est affiché pour chaque décharge dans une figure dédiée. Les figures sur lesquelles sont affichées le kurtosis à court-terme sont les figures 3.65(a) à 3.69(b).

Tout d’abord, on remarque que la valeur du kurtosis à court-terme dépend du retard $\tau = p$. En effet, pour les retards $p = 3$ et $p = 2$ les kurtosis sont confondus. Cependant, pour $p = 3, 4$ et 6 les kurtosis sont disjoints et évoluent de manière similaire d’un p à l’autre. On pourrait croire qu’il s’agit de la même courbe décalée.

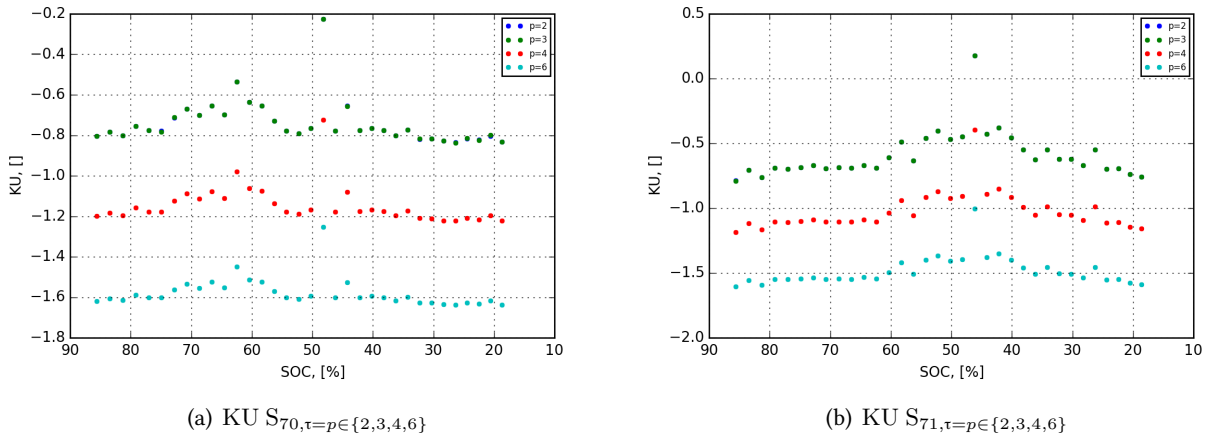


FIGURE 3.65 – Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 70 et 71

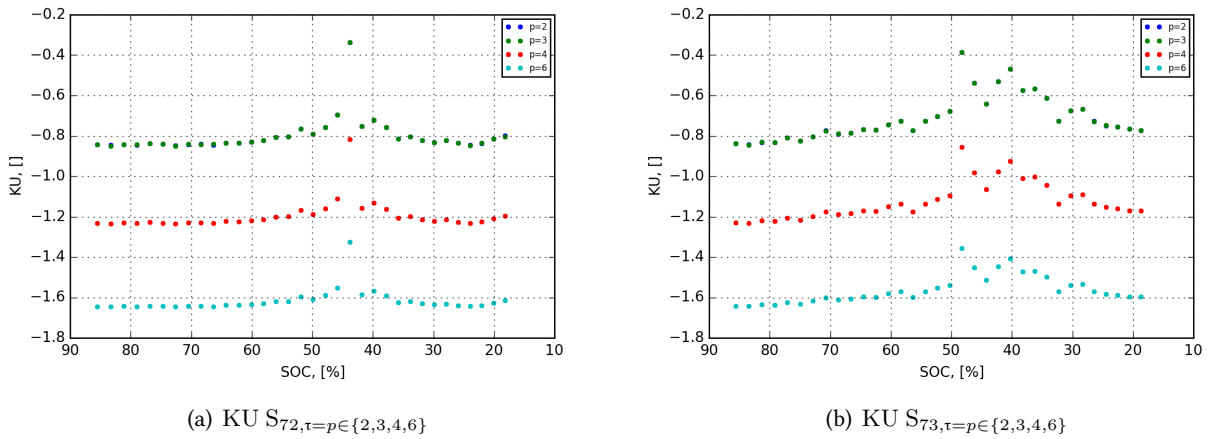
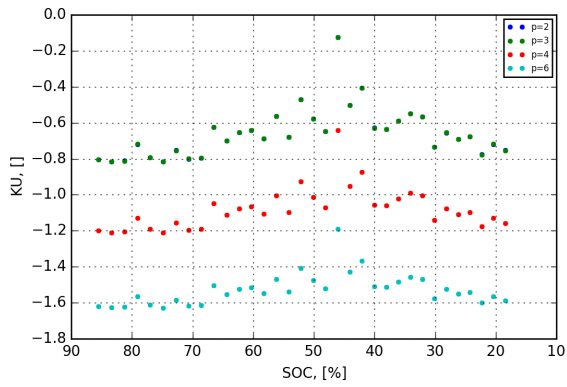
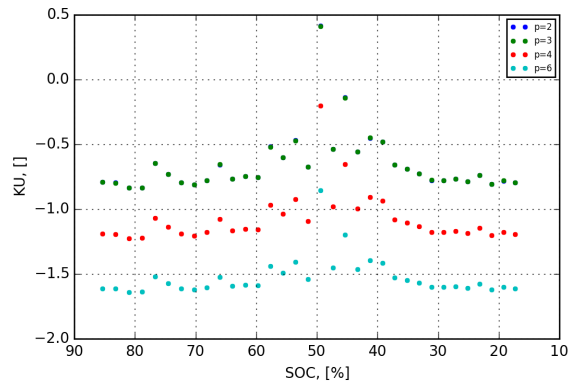


FIGURE 3.66 – Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 72 et 73

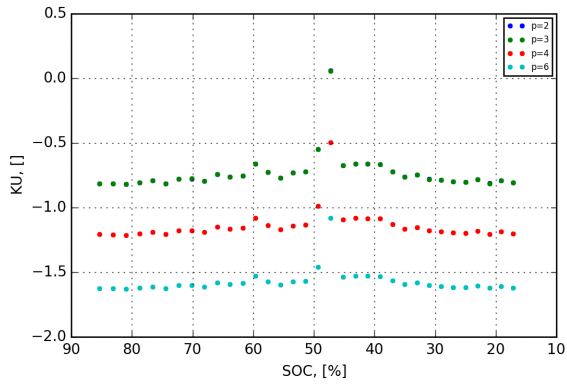


(a) $KU S_{74, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

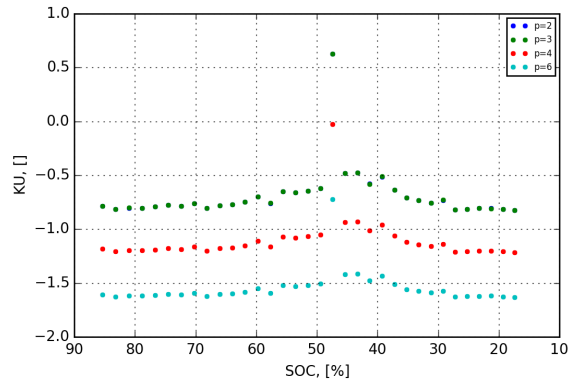


(b) $KU S_{75, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.67 – Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 74 et 75

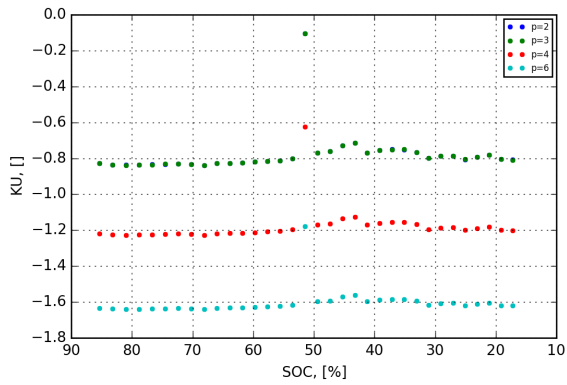


(a) $KU S_{76, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

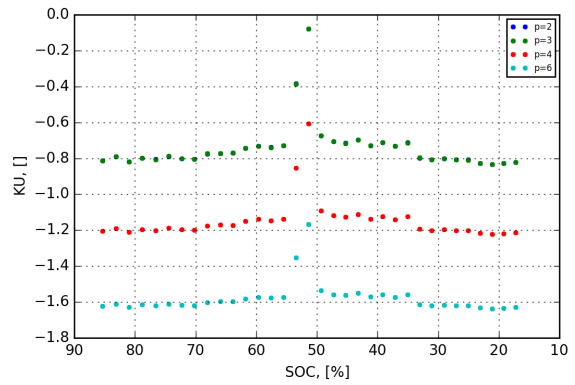


(b) $KU S_{77, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.68 – Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 76 et 77



(a) $KU S_{78, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$



(b) $KU S_{79, \tau=p \in \{2,3,4,6\}}$

FIGURE 3.69 – Kurtosis à court-terme des fonctions de structure des décharges 78 et 79

3.5 Conclusion

Les différents outils de traitement de signal non-stationnaires ont été utilisés dans ce chapitre pour générer des descripteurs statistiques permettant la caractérisation *in-situ* du système (batterie lithium-ion). Ils ont démontré leurs efficacité par leur richesse et leur rapidité. En effet, avant cette recherche, nous avions très peu d'informations sur le bruit électrochimique des batteries lithium-ion et il était impossible de privilégier une seule méthode. Il a fallu utiliser plusieurs approches par des outils de traitements divers et variés. Des informations nouvelles ont été dévoilées telles que des structures cohérentes et des irrégularités. L'analyse de Fourier classique n'aurait pu en faire autant. En effet, l'analyse par l'écart-type à court-terme montre que la structure interne du bruit est complètement différente au début et à la fin de celle enregistrée pour le milieu de la décharge.

Le bruit électrochimique est sensible aux différents phénomènes physico-chimiques qui gouvernent le fonctionnement des batteries lithium-ion. L'analyse spectrale classique et l'analyse spectrale paramétrique nous ont dévoilé la présence d'une fréquence dominante dans les bruits de batteries qui se situe vers 2,3 Hz. L'analyse en temps-fréquence par la transformée de Fourier à fenêtre a confirmé le constat de l'analyse par l'écart-type à court-terme : à savoir que la structure interne du signal dépend du temps et que le spectrogramme a des valeurs plus importantes aux extrémités de la décharge et la présence d'une fréquence centrale vers 2,3 Hz sur toute la décharge. L'analyse paramétrique à court-terme montre des structures étranges et complètement différentes selon le courant de décharge, néanmoins reproductibles. L'analyse en temps-échelle par l'ondelette de Morlet démontre toute la finesse et la puissance de l'analyse par ondelette en détaillant de manière extraordinaire les structures du début et de la fin des décharges. Il faut noter, au début des décharges, la présence de trois taches, et à la fin la présence de trois demi-taches et d'une tache bien étalée temporellement. Alors que rien n'est visible pour le milieu de la décharge. Ce qui montre encore la différence de régime et de complexité sur les extrémités des décharges. Enfin les fonctions de structures sont un autre outil qui permet d'extraire les fluctuations sans se soucier d'algorithmes à base de régression et d'optimisation. Les fonctions de structure ont montré un étrange comportement et une sensibilité énorme au retard pris en compte intrinsèquement.

L'analyse par le skewness à court terme et le kurtosis à court-terme ont montré que le milieu de la décharge ressemble fortement à un bruit uniforme centré, caractérisé par un écart-type à court-terme en forme de V et des cascades d'intermittences visibles sur le TFAR. Un bilan sur les différentes méthodes est fait dans le tableau 3.2.

Chaque méthode de l'analyse statistique génère des descripteurs statistiques pour la caractérisation du phénomène étudié. Ces descripteurs statistiques peuvent être utilisés pour la caractérisation de l'état de santé des batteries, pour la caractérisation du phénomène de vieillissement et pour le pronostic de *Residual Life Time* (RUL) et *End Of Life* (EOL). Certainement, une base de données plus importante doit être obtenue pour atteindre ces objectifs. Cependant, ce travail dépasse le cadre de notre action qui vise plutôt à l'élaboration et au développement d'une méthodologie permettant la construction correcte d'une base de données sur le vieillissement des batteries lithium-ion qui s'appuie sur des descripteurs statistiques.

Le chapitre suivant présentera deux approches pour la modélisation de comportement des batteries lithium-ion. Le premier modèle simulera le fonctionnement global de batteries industrielles de DCNS avec l'objectif de prédiction de *Residual Life Time* (RUL) et le deuxième simulera les bruits d'une batterie lithium-ion.

Méthode	Idée	Zone	Avantage	Inconvénient
Statistique	Découpage	plutôt milieu	interprétable facilement	hypothèse de stationnarité locale
Fourier	Projection	Global	Outil traditionnel	hypothèse de stationnarité
Burg	Minimum d'entropie de Shannon	Global	Paramétrable	calcul divergeant parfois
TFCT	Projection par morceau	milieu et fin	facilement interprétable	hypothèse de stationnarité locale
TFAR	Minimum d'entropie de Shannon par morceau	milieu	détection facile des intermittences	divergeant parfois
Ondelettes	Projection	début et fin	analyse détaillée	
Fonctions de structures	Extraction de fluctuations	partout	facilement calculable	difficilement interprétable

TABLEAU 3.2 – Résumé des méthodes de traitement du signal

Le chemin est long du projet à la chose.

Jean-Baptiste POQUELIN dit Molière

Sommaire

4.1	Modèle de décharge de batterie lithium-ion	122
4.1.1	Démarche	122
4.1.2	Initialisation du calcul	123
4.1.3	Confrontation du modèle face à l'expérience	125
4.1.4	Estimation du coefficient A optimal	130
4.1.5	Prédiction des profils	130
4.1.6	Conclusion	131
4.2	Modèle des bruits de batteries lithium-ion	133
4.2.1	Démarche	133
4.2.2	Résultats	134
4.3	Conclusion	136

Ce chapitre présente une modélisation des batteries lithium-ion par deux aspects : la tension globale et les fluctuations de tension. La démarche de ce travail de thèse visait au départ le diagnostic des batteries lithium-ion. Cependant, à la place de cet énorme travail sur le plan expérimental, nous avons fourni une méthodologie qui permet d'analyser les bruits électrochimiques. Cette méthodologie permettra un futur travail de diagnostic des batteries lithium-ion, qui nécessitera un travail expérimental de vieillissement accéléré. DCNS nous a fourni des données d'essais en puissance, dont un récapitulatif est donné par le tableau 4.1.

La première section explique la modélisation des batteries lithium-ion de DCNS et la deuxième section explique la modélisation des bruits électrochimiques des batteries lithium-ion Samsung 18650.

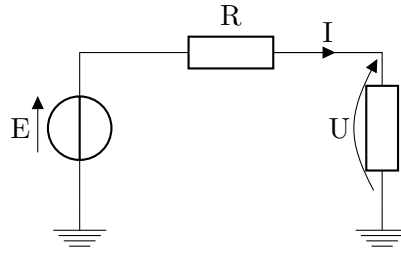


FIGURE 4.1 – Modèle électrique équivalent de la batterie

4.1 Modèle de décharge de batterie lithium-ion

Pour des raisons évidentes de confidentialité avec notre partenaire industriel DCNS, nous sommes dans l'obligation de taire les valeurs numériques relatives aux puissances électriques, aux tensions électriques, aux intensités électriques et aux capacités de stockage des batteries Li-ion étudiées ici.

Le vieillissement d'une batterie est caractérisé par une baisse de performance au fil du temps. La baisse de performances est due à l'augmentation de sa résistance interne et aussi à la baisse de sa capacité. La capacité d'une batterie se mesure en ampère-heure (A h) ou en coulomb (1 A h=3600 C) et ne doit pas être confondue avec la capacité électrique qui se mesure en farad (1 F = 1 C V⁻¹). La capacité est une grandeur qui quantifie la notion de stockage d'énergie dans une batterie. Dans la littérature l'allure de cette baisse a été profilée en racine carrée [170, 176, 193, 219, 335–339]. Si la capacité de la batterie est notée C en A h, sa capacité initiale C₀ en A h, et le temps de vieillissement V en jours (j), alors :

$$C(V) = C_0 - A\sqrt{V}. \quad (4.1)$$

L'équation (4.1) a été utilisée pour dépouiller des données de DCNS qui seront présentée par la suite. La capacité nominale est de C₀. Le coefficient A optimal est A_{opt}. Le paragraphe 4.1.4 explique la procédure de calcul de A_{opt}. L'équation (4.1) et les paramètres ci-dessus furent utilisés pour tracer ces courbes. L'origine du vieillissement de la batterie est estimé à la date du 10 février 2008. Un modèle de vieillissement basé sur des études statistiques a déjà été publié [168]. L'approche présentée ici sera différente. Dans un premier temps, nous supposons un modèle électrique équivalent. Dans un deuxième temps, un algorithme récursif sera implémenté pour calculé les différents paramètres. Ensuite le modèle sera comparé avec les données expérimentales de DCNS.

4.1.1 Démarche

Le modèle électrique équivalent de la batterie en décharge est donné par la figure 4.1. Sur cette figure, la résistance de droite symbolise la résistance qui consomme la puissance. La résistance R[SOC] est la résistance interne. Alors :

$$U[\text{SOC}(t)] = E[\text{SOC}(t)] - R[\text{SOC}(t)]I(t), \quad (4.2)$$

avec U[SOC] la tension aux bornes de la batterie en décharge, E[SOC] la tension à vide aux bornes de la batterie (OCV, Open Circuit Voltage), I le courant soumis à la batterie en décharge et R[SOC] la résistance interne de la batterie. La puissance de la batterie est

$$P(t) = U[\text{SOC}(t)] \cdot I[\text{SOC}(t)]. \quad (4.3)$$

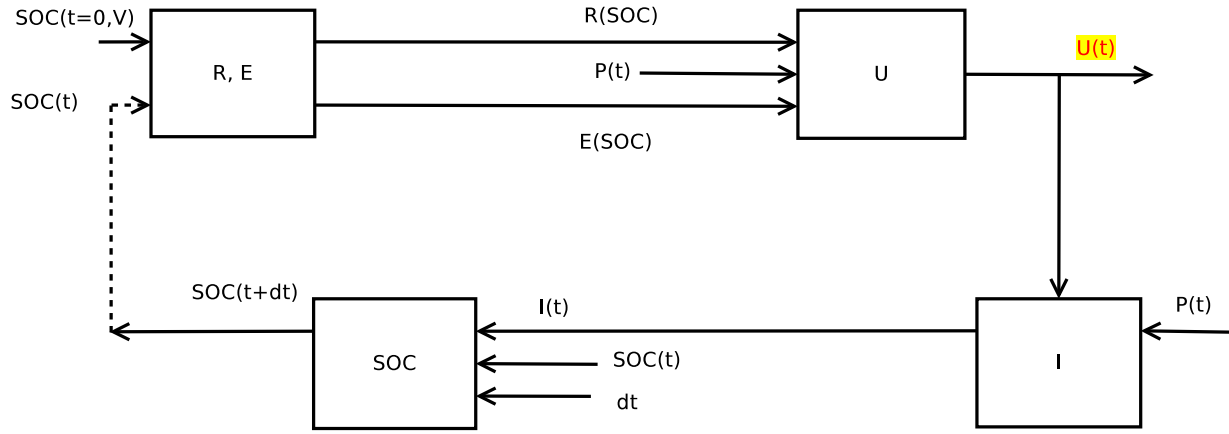


FIGURE 4.2 – Organigramme du calcul itératif de la tension

En remplaçant le courant dans l'équation (4.3), il vient :

$$P(t) = U[\text{SOC}(t)] \left(\frac{E[\text{SOC}(t)] - U[\text{SOC}(t)]}{R[\text{SOC}(t)]} \right). \quad (4.4)$$

En développant :

$$U[\text{SOC}(t)]^2 - U[\text{SOC}(t)]E[\text{SOC}(t)] + R[\text{SOC}(t)]P(t) = 0, \quad (4.5)$$

et en résolvant, on obtient :

$$U[\text{SOC}(t)] = \frac{E[\text{SOC}(t)]}{2} + \sqrt{\left(\frac{E[\text{SOC}(t)]}{2} \right)^2 - R[\text{SOC}(t)]P(t)}. \quad (4.6)$$

La deuxième solution (celle avec un signe négatif devant la racine carrée) n'est pas prise en compte car si $P = 0$ alors $U = E$ d'après l'équation (4.2). À partir de l'équation (4.3), le courant vaut

$$I(t) = \frac{P(t)}{U[\text{SOC}(t)]}. \quad (4.7)$$

La variation de *State of Charge* (SOC) est calculée :

$$\text{SOC}(t + dt) = \text{SOC}(t) - \frac{100}{C_0} I(t) dt, \quad (4.8)$$

en comptant le courant positivement pendant la décharge (le courant peut être compté négativement pendant la décharge [340]). L'impact du vieillissement sur les performances de la batterie est sensible sur le SOC initial :

$$\text{SOC}(t = 0, V) = 100 \frac{C(V)}{C_0} = 100 - 100 \frac{A\sqrt{V}}{C_0}. \quad (4.9)$$

L'organigramme de la figure 4.2 montre la procédure de calcul itératif de la tension en décharge.

4.1.2 Initialisation du calcul

Pour fonctionner, la procédure de calcul nécessite la spécification des paramètres suivants :

- d'un SOC initial, $\text{SOC}(t = 0, V)$ qui baisse avec le vieillissement, selon l'équation (4.9);

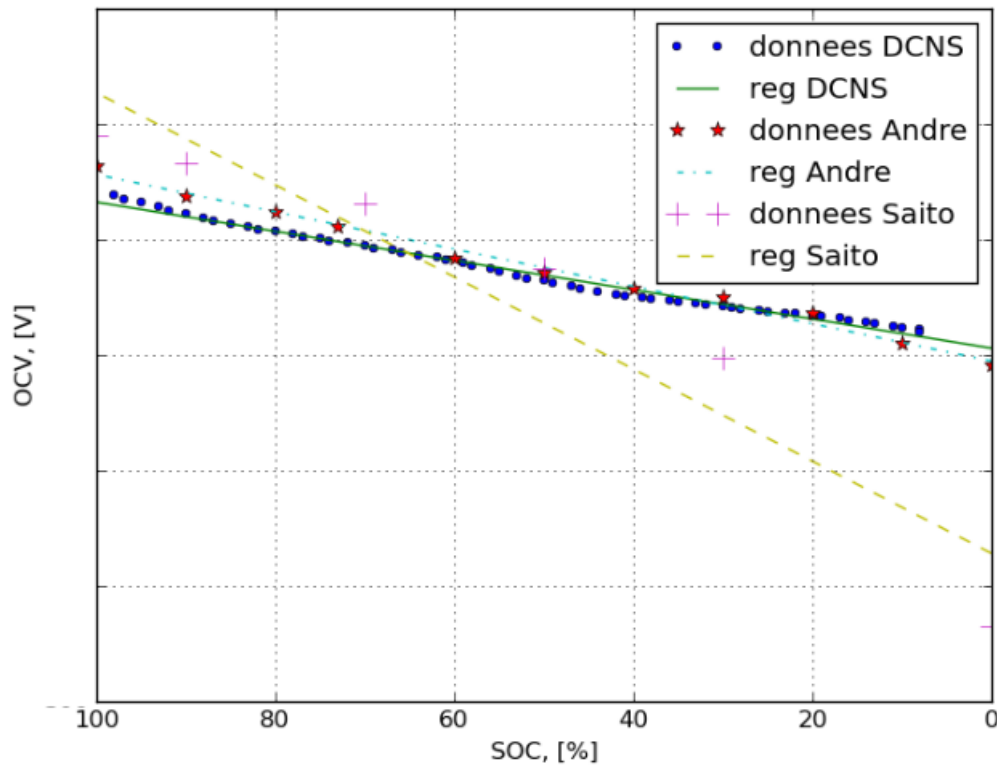


FIGURE 4.3 – Régression linéaire de E en fonction du SOC pour la technologie NCA [341, 342]

- de la tension à vide E en fonction du SOC, $E(\text{SOC})$;
- de la résistance interne R en fonction du SOC, $R(\text{SOC})$ qui ne dépend pas du vieillissement (à cause d'un manque de données).

La batterie étudiée est composée de 133 paires de cellules électrochimiques lithium-ion *Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide* (NCA). Les valeurs de la littérature de la tension à vide E pour une batterie de type NCA a été étudié dans [341, 342]. Les résultats de ces travaux sont présentés sur la figure 4.3, avec les régressions linéaires correspondantes :

- pour Andre [342], $E = 0.807 \times \text{SOC} + 447$ avec $100 > \text{SOC} > 0$;
- pour Saito [341], $E = 1.98 \times \text{SOC} + 364$ avec $100 > \text{SOC} > 0$.

Ces graphiques et leur données sont tracés sur la figure 4.3. Les données expérimentales d'une charge de batterie de DCNS à C/30 ont donné la régression linéaire :

$$E = E_0 + E_1 \times \text{SOC} \quad (4.10)$$

avec $100 > \text{SOC} > 0$. Cette équation est similaire aux données d'Andre. Ces données et cette régression sont ajoutées sur la figure 4.3. L'étude de la dépendance de la résistance interne R de SOC est délicate. Ce problème a été étudié dans plusieurs travaux [123, 136, 184, 342–350], cependant il n'existe pas de modèles fiables concernant la variation de $R(\text{SOC})$. Par la suite, la résistance expérimentale est calculée, comme l'a fait Dubarry [195, 351, 352], en reprenant l'équation (4.2) :

$$R_{exp} = \frac{E - U_{exp}}{I_{exp}}, \quad (4.11)$$

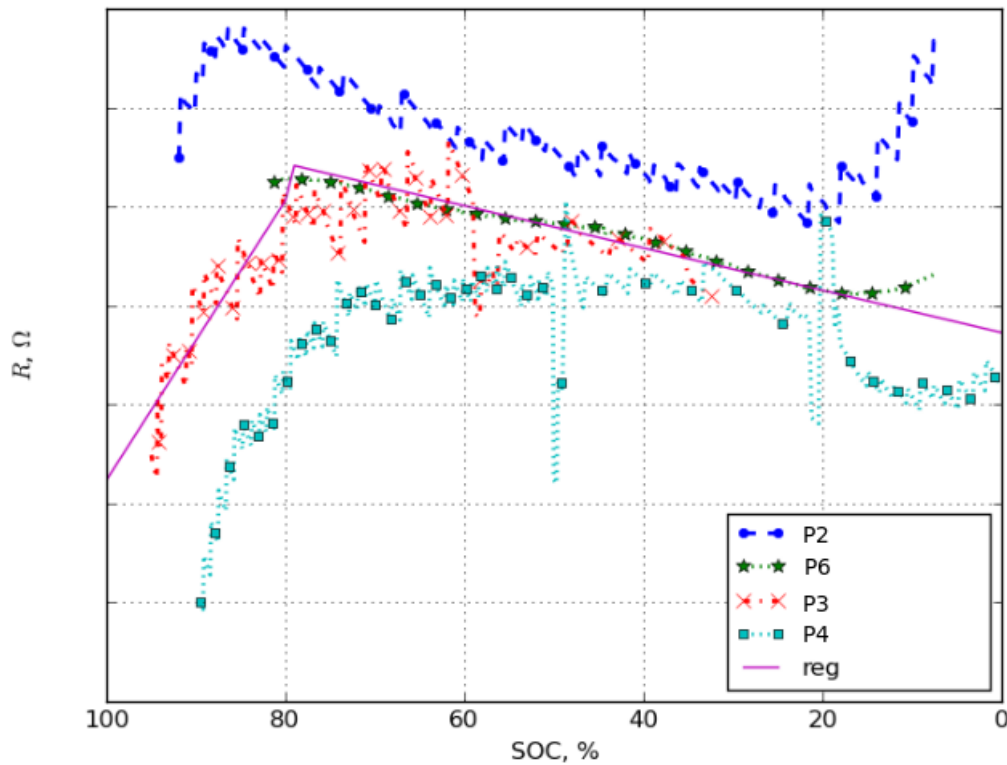


FIGURE 4.4 – Résistances expérimentales en décharge forte puissance avec la régression de l'équation (4.12)

avec E la tension de l'équation (4.10), U_{exp} la tension expérimentale de la batterie en décharge et I_{exp} le courant expérimental de décharge.

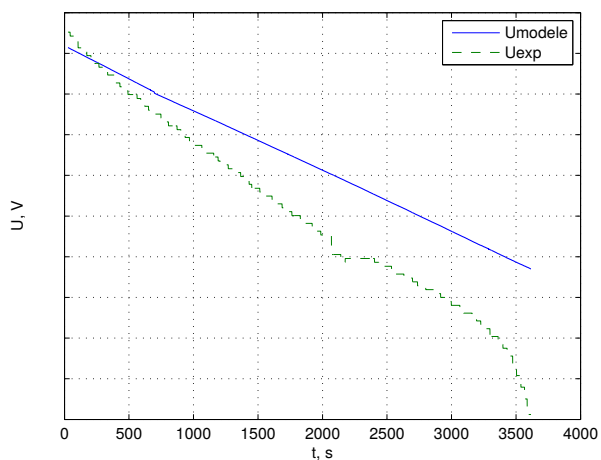
La méthode proposée est plus fiable que celle qui consiste à modéliser $R = \frac{\Delta U}{\Delta I}$ lors des changements de puissance. Les régressions linéaires de chaque résistance et leur moyennes sont calculées. À cause d'un manque de données évident, nous n'avons pas pu estimer l'évolution de la résistance en fonction du vieillissement et en fonction du courant de décharge. Nous avons alors fait l'hypothèse qu'elle était constante en fonction du vieillissement et en fonction du courant. La moyenne sert dans le modèle final de comportement de la résistance en décharge :

$$R = R_1 + R_2 \times \text{SOC} \quad (4.12)$$

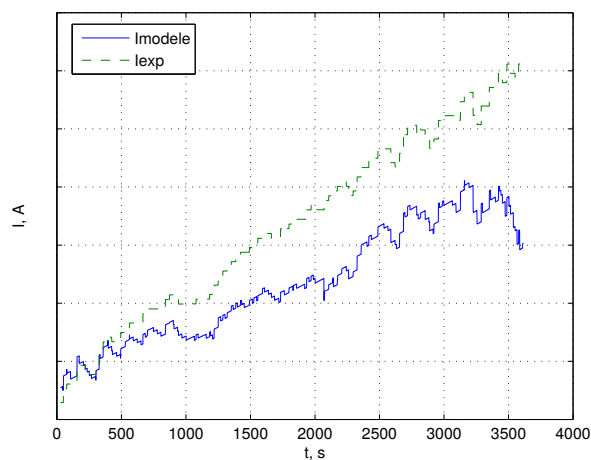
avec $100 > \text{SOC} > 0$. Cette courbe est tracée avec les résistances expérimentales sur la figure 4.4.

4.1.3 Confrontation du modèle face à l'expérience

Pour comparer les calculs et l'expérience, l'évolution de la tension et du courant au cours de la décharge pour plusieurs puissances sont affichés sur les figures 4.5-4.11 (page 126 à 129). La résistance est donnée par l'équation (4.12). En analysant ces graphiques, on peut conclure que le modèle fonctionne assez bien (10% d'erreur). Le récapitulatif des essais est écrit dans le tableau 4.1.

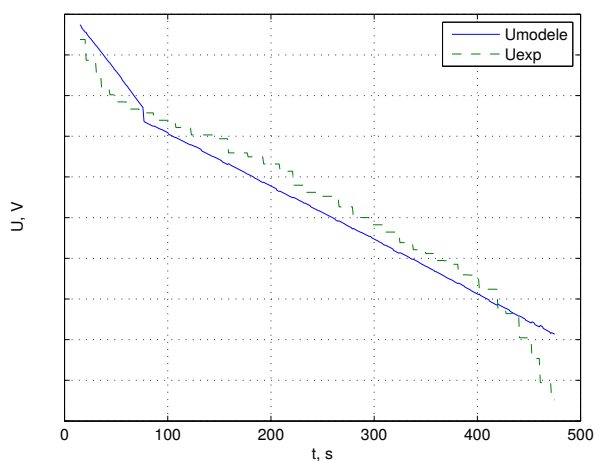


(a) Tension

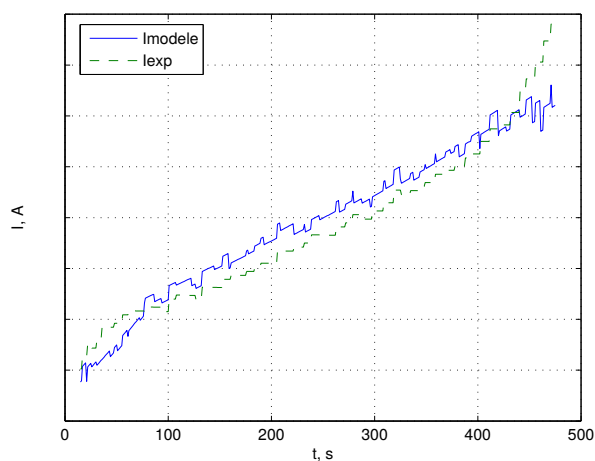


(b) Courant

FIGURE 4.5 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_1 . Trait continu : modèle et trait haché : expérience



(a) Tension



(b) Courant

FIGURE 4.6 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_2 . Trait continu : modèle et trait haché : expérience

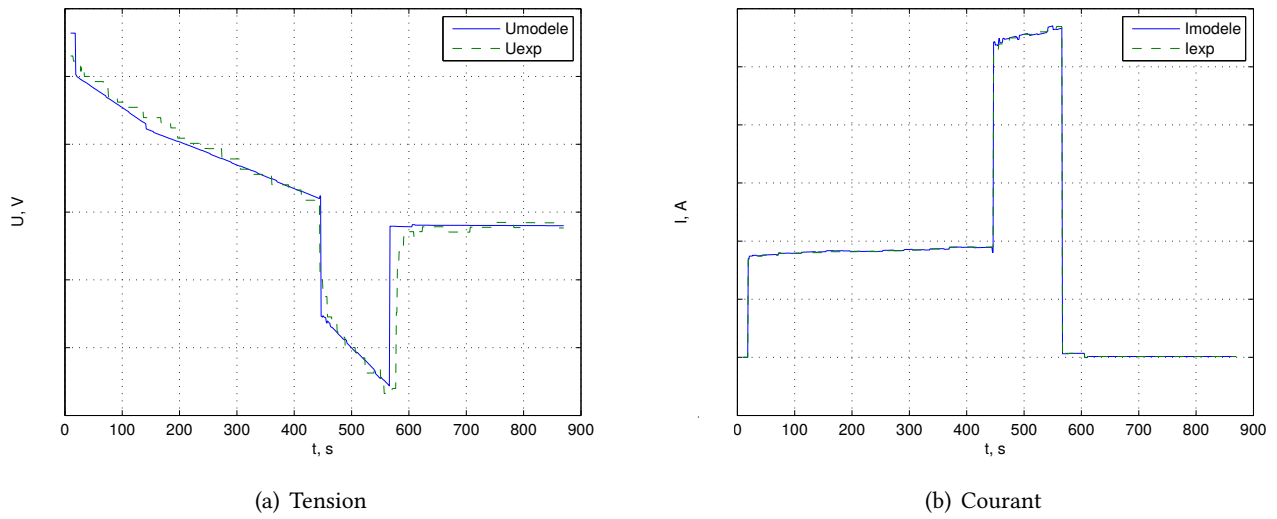


FIGURE 4.7 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_3 . Trait continu : modèle et trait haché : expérience

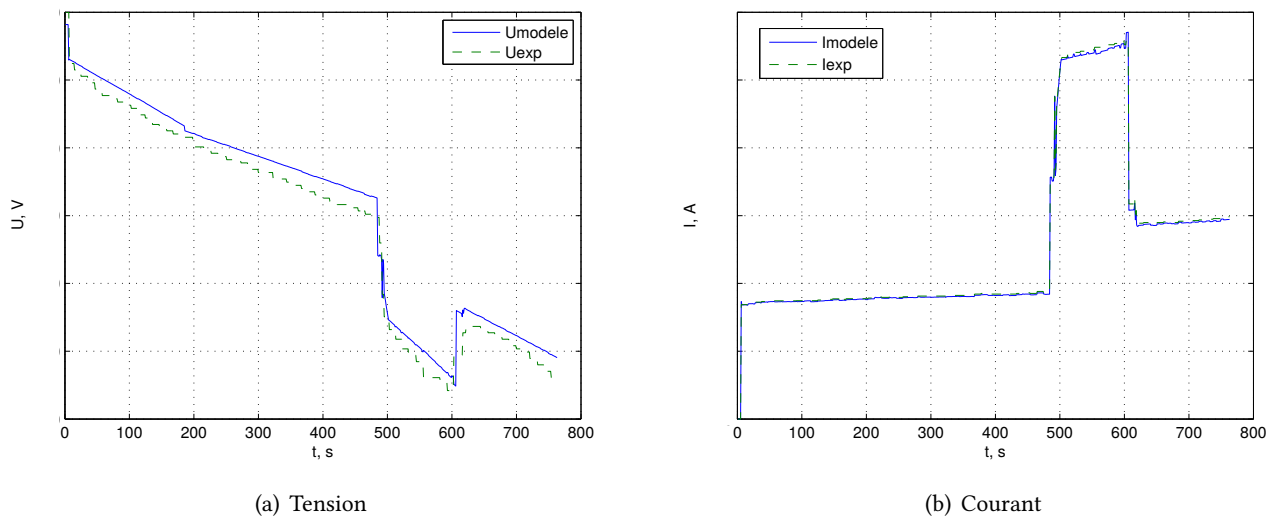


FIGURE 4.8 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_4 . Trait continu : modèle et trait haché : expérience

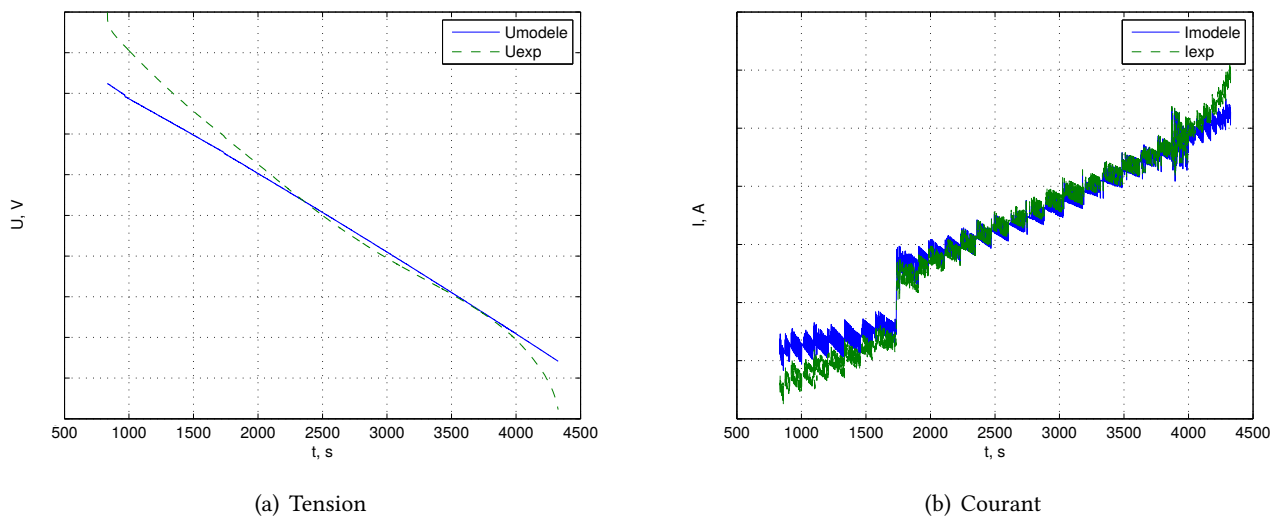


FIGURE 4.9 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P₅. Trait continu : modèle et trait haché : expérience

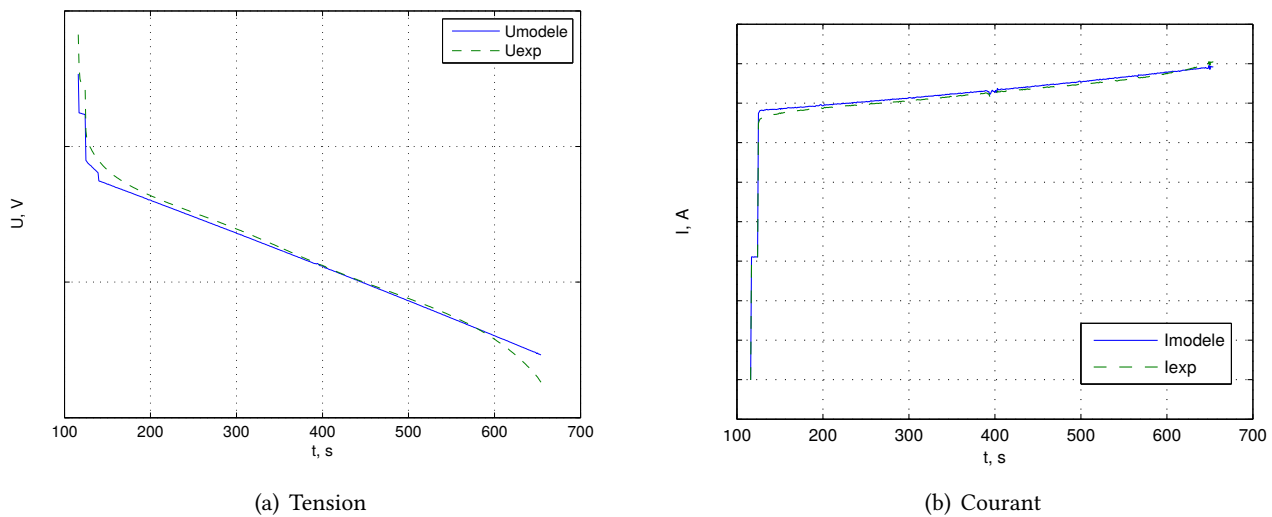


FIGURE 4.10 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P₆. Trait continu : modèle et trait haché : expérience

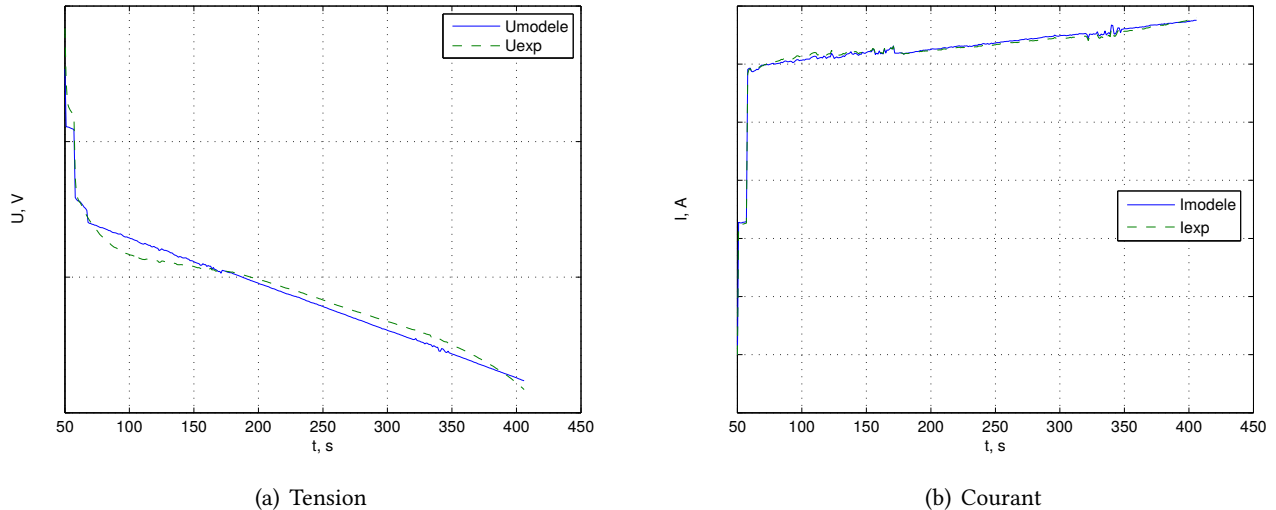


FIGURE 4.11 – Comparaison simulation/expérience de l'évolution en décharge à P_7 . Trait continu : modèle et trait haché : expérience

P (kW)	Batterie	Date	V (d)	Durée (s)	T (°C)
P_1 (* bleue)	batterie 1	10/12/2008	301	3900	
P_2 (x bleue)	batterie 1	25/02/2009	379	495	12
P_3 (* verte)	batterie 1	23/03/2009	405	607	21
P_4 (x verte)	batterie 2	8/04/2009	420	810	21
P_5 (* rouge)	batterie 3	4/07/2011	1007	4600	20
P_6 (x rouge)	batterie 1	5/07/2011	1208	530	19
P_7 (. jaune)	batterie 1	8/07/2011	1211	391	20

TABLEAU 4.1 – Récapitulatif des données de décharges relatif à la figure 4.12

Une comparaison entre les dates de fabrication du constructeur et les dates de fabrication estimées est donnée par le tableau 4.2. Pour la batterie 1 et la batterie 2, le constructeur affirme qu'elles ont été fabriquées début octobre 2008 alors qu'ici on estime qu'elles ont été fabriquées aux alentours du 8 février 2008. Cependant pour la batterie 3, le constructeur donne une date de fabrication pour début 2010 alors que nous l'estimons à fin 2008. Cependant, des différences plus importantes entre le modèle et l'essai sont notables :

- lorsque la puissance fournie par la batterie est faible (P_1 et P_5) et c'est explicable : leurs résistances expérimentales n'est pas prise en compte pour calculer la régression de l'équation (4.12) ;
- à la fin de la décharge, la tension expérimentale a tendance à décroître plus rapidement. C'est le phénomène de transfert de masse, qui n'est pas non plus pris en compte dans le modèle.

Batterie	t_0 estimé	t_0 constructeur
batterie 1	8 février 2008	Début octobre 2008
batterie 2	8 février 2008	Début octobre 2008
batterie 3	fin 2008	Début 2010

TABLEAU 4.2 – Comparaison des dates de fabrication constructeur et les dates estimées

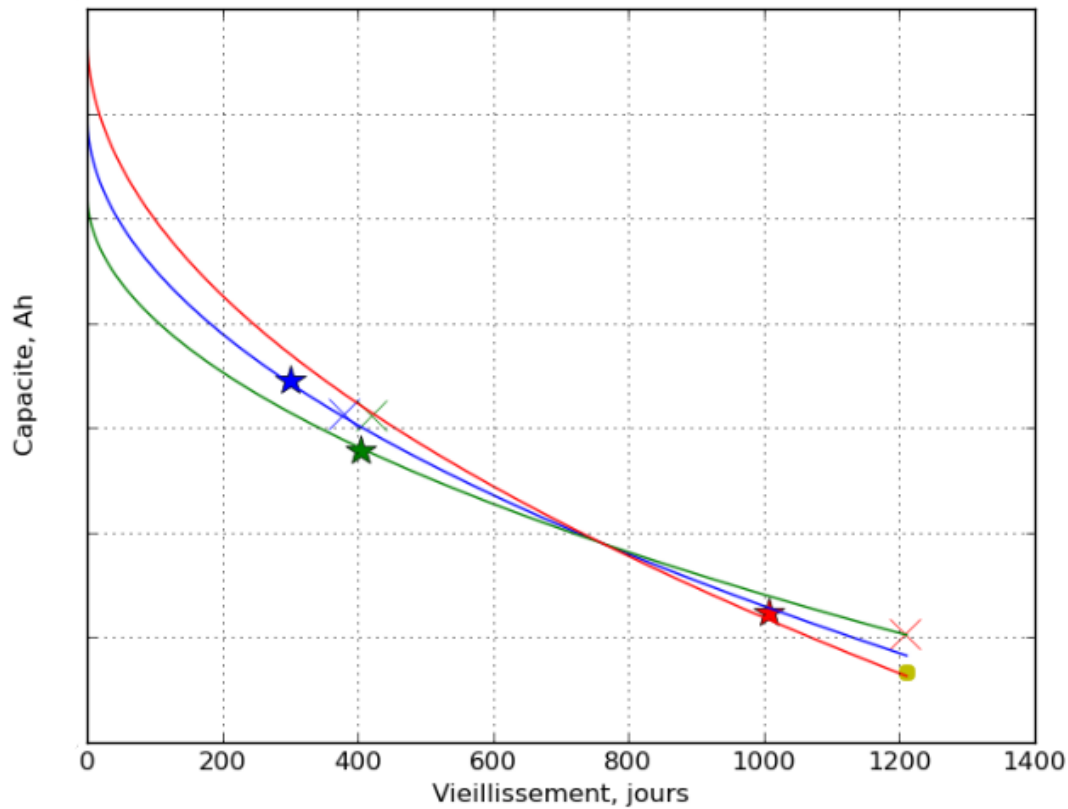


FIGURE 4.12 – Capacité au fil du vieillissement, points relatifs au tableau 4.1

4.1.4 Estimation du coefficient A optimal

Cette estimation est basée sur la minimisation du critère J :

$$J(A(V)) = \int_0^T (U_{\text{modele}}(t, V) - U_{\text{exp}}(t, V))^2 dt, \quad (4.13)$$

avec T la durée de la décharge et V le temps de vieillissement. Ce critère est utilisé parce que si J est minimum (voire nul) alors la différence entre U_{modele} et U_{exp} est minimale (voire nulle). Donc le but est d'optimiser le modèle en faisant varier $A(V)$ pour avoir une courbe de modèle qui soit le plus proche de la courbe expérimentale. Pour ce minimum $J(A(V))$ correspond un paramètre $A(V)$ « optimal », noté $A_{\text{opt}}(V)$. D'après l'Eq. (4.1) rappelée :

$$C(V) = C_0 - A\sqrt{V}, \quad (4.14)$$

une capacité « optimale » lui est associée. Elle est notée $C_{\text{opt}}(V)$.

Pour chaque expérience de décharges ces capacités « optimales » sont calculées. Elles sont tracées au fil du vieillissement V sur la figure 4.12. Malheureusement, la donnée de la capacité initiale est assez imprécise, alors trois furent choisies et leur courbe $A(V)$ tracée, pour afficher une marge d'erreur.

4.1.5 Prédiction des profils

Dans cette sous-section, la prédiction du modèle lorsque la batterie vieillit est présentée. Il faut prédire le comportement de la batterie en décharge sur trois profils de décharges : Profil A ; Profil B ; Profil C. Quant à lui,

le constructeur a fait trois profils différents : Profil énergie ; Profil puissance ; Profil mixte. La simulation a été effectuée sur ces profils et la comparaison est donnée sur les figures suivantes. Le modèle développé ci-avant donne les courbes des profils A, B et C sur les figures 4.13-4.15.

Les courbes de prédiction du constructeur sont données. Les relevés des courbes du modèle de référence sont imprécis (10 à 15 % d'erreurs) à cause de l'épaisseur du trait et de la taille des graphiques (Puisque les courbes ont été *digitisées*, grâce à *Engauge*, à partir de figures graphiques). Une différence plus importante lors de la comparaison du modèle présenté et celui de référence est notable, elle concerne le SOC initial. Pour le constructeur, il ne dépend pas du vieillissement et il est fixé à 100%, alors que dans notre modèle, il baisse avec le vieillissement. Plus précisément, c'est l'influence principale du vieillissement dans ce modèle.

La conjecture la plus probable est que le constructeur prend en compte le vieillissement dans l'impédance de ligne de la batterie.

Le paramètre à prendre en compte est l'énergie restante dans la batterie, donnée par :

$$E_{\text{restante}}(V) = E_{\text{totale}}(V) - E_{\text{conso}}(V) = Q_{\text{init}}(V)U(t = 0, V) - \int_0^T P(t)dt, \quad (4.15)$$

où $U(t = 0, V)$ est la tension de la batterie au début de la décharge, Q_{init} la charge de la batterie en début de décharge, $P(t)$ la puissance fournie par la batterie, $R(t)$ la résistance interne de la batterie, $I(t)$ le courant de la batterie et T la durée de la décharge.

4.1.6 Conclusion

Un modèle prédictif a été développé pour prédire l'évolution du profil de décharge d'une batterie au cours du temps. Ce modèle a permis :

- de tracer l'évolution de trois profils contractuels en fonction du vieillissement, de la première année jusqu'à la septième année ;
- de caractériser la baisse de performances due au vieillissement par l'estimation de l'énergie restante en fin de décharge ;
- d'estimer l'année à partir de laquelle la batterie ne répond plus au cahier des charges pour chaque profil et la date réelle de fabrication de la batterie.

La prédiction est en accord avec les données expérimentales de DCNS sur une durée de vieillissement de mille jours. Le modèle développé prend en compte les effets du vieillissement en utilisant les hypothèses suivantes :

- la capacité évolue en racine carré avec le vieillissement, le coefficient a été estimé à partir des résultats expérimentaux de DCNS ;
- la tension à vide en fonction de SOC a été estimée à partir des résultats expérimentaux de DCNS ;
- la dépendance de la résistance interne R de SOC a été estimée à partir des résultats expérimentaux de DCNS.

Finalement, nous estimons que le modèle ainsi créé est assez performant et répond aux besoins de DCNS comme première approche. Ce modèle est simple, nous n'avons pas pris en compte la dynamique de la batterie. Le modèle utilisé dans la section suivante tiendra compte des constantes de temps. En effet, cette approche vise à modéliser les bruits électrochimiques des batteries lithium-ion.

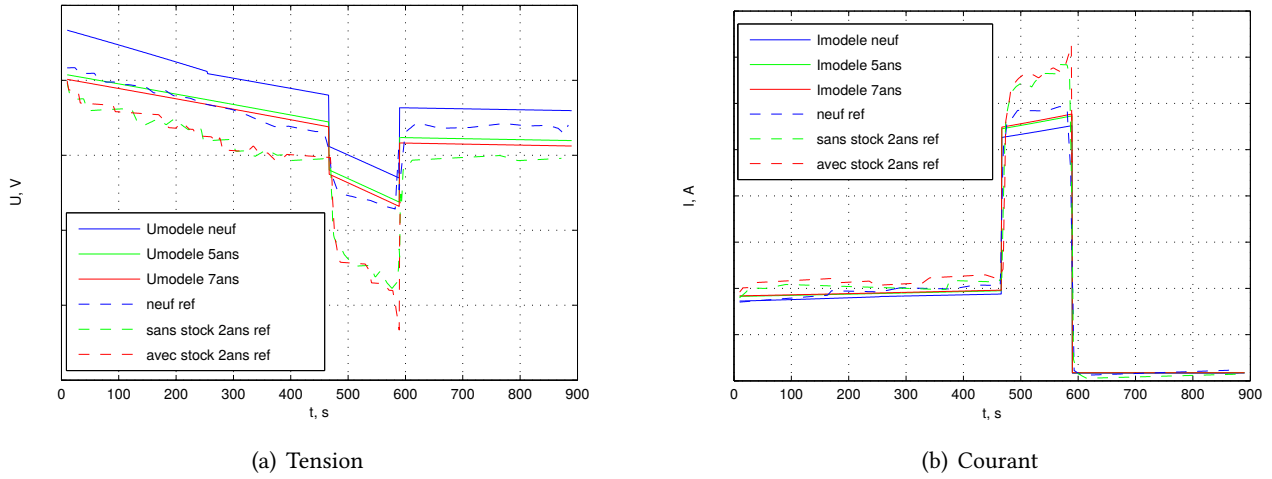


FIGURE 4.13 – Évolution en décharge du profil mixte pour différents vieillissements

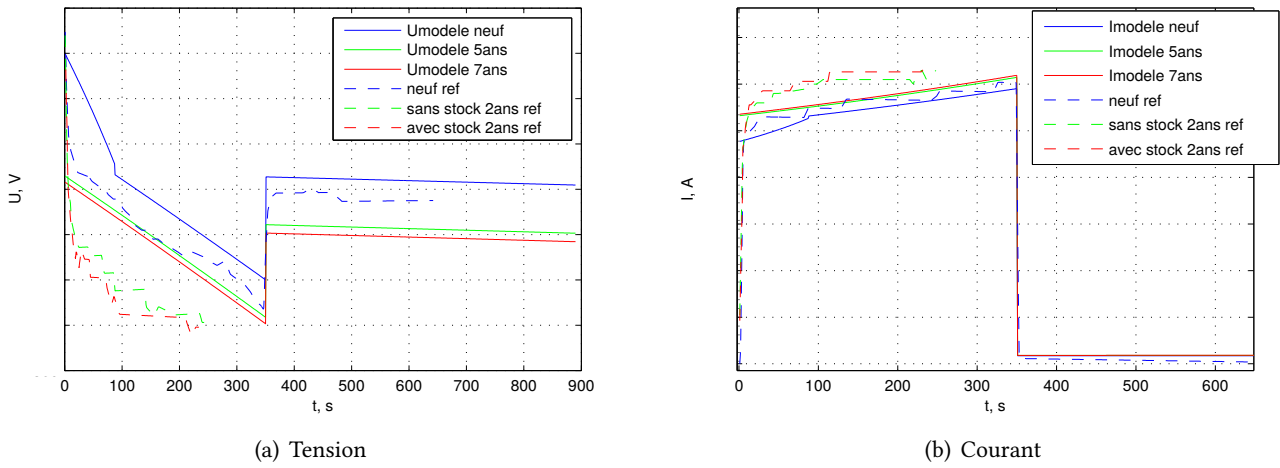


FIGURE 4.14 – Évolution en décharge du profil puissance pour différents vieillissements

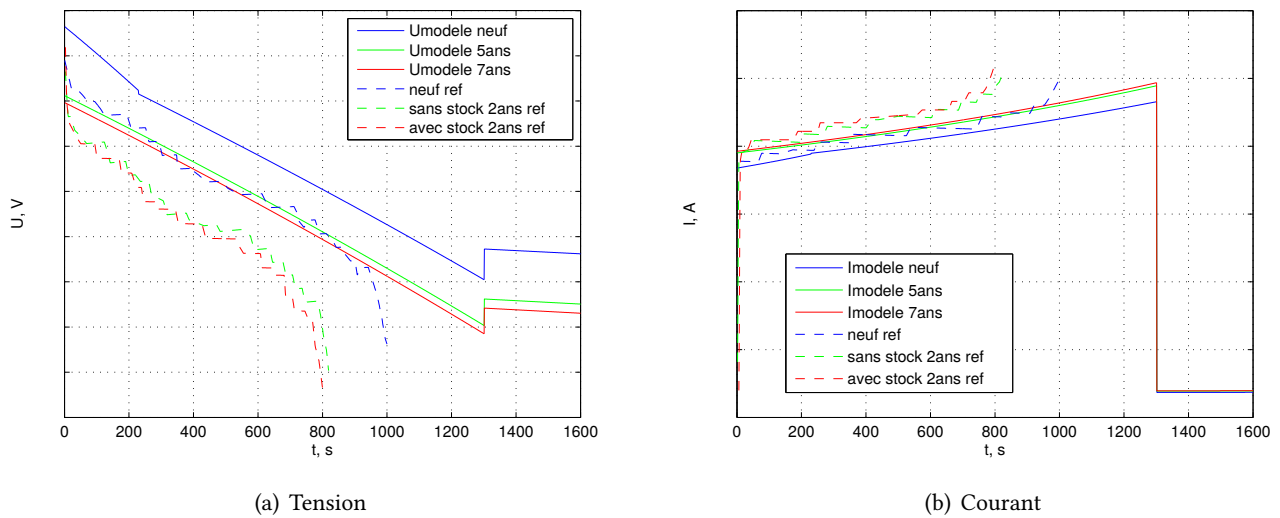


FIGURE 4.15 – Évolution en décharge du profil énergie pour différents vieillissements

4.2 Modèle des bruits de batteries lithium-ion

Dans cette section, nous présentons la première tentative pour modéliser les bruits de tension de batterie lithium-ion pendant la décharge. Pour interpréter les résultats de mesures des bruits, on est face à la même difficulté que pour l'interprétation des mesures par impédance. Il faut accepter un modèle de système et ensuite trouver la meilleure estimation des paramètres qui gouvernent ce modèle par optimisation.

4.2.1 Démarche

Un modèle de décharge assez simple qui prend en compte la dynamique de la batterie a été proposé par [353]. L'équation mathématique du modèle est :

$$E = E_0 - Ri - K \left(\frac{i^* + 1 - \text{SOC}}{\text{SOC}} \right) + A_0 e^{-B_0 Q(1-\text{SOC})} + A_1 e^{-B_1 Q(1-\text{SOC})}, \quad (4.16)$$

avec E la tension de la batterie traversée par un courant i , i^* le courant filtré par un passe-bas et Q la capacité totale de la batterie en ampères-heures. E_0 , R , K , A_0 , B_0 , A_1 , B_1 sont des paramètres à trouver. Le modèle présenté par l'Eq. 4.16 est composé de six termes additifs. Expliquons le rôle de chacun :

- les deux premiers termes $E_0 - Ri$ sont : E_0 est la tension à vide et Ri la perte ohmique ;
- le troisième terme $-K \frac{i^* - \text{SOC}}{\text{SOC}}$ modélise le phénomène de diffusion à la fin de la décharge pour $\text{SOC} \rightarrow 0$ et fait décroître la tension de manière très importante et très rapide ;
- enfin, les produits $A_k B_k$ sont les constantes de temps courte et longue, qui caractérisent deux dynamiques principales du système.

En utilisant les courbes de décharges à faible courant (70 à 74), nous avons successivement collé l'Eq. (4.16) sur les résultats expérimentaux avec les paramètres suivants : $A_1 = 0,07558 \text{ V}$, $B_1 = 0,0225 (\text{Ah})^{-1}$, $A_0 = 0,530 \text{ V}$, $B_0 = 0,000300 (\text{Ah})^{-1}$, $R = 0,000202 \Omega$, $K = 0,0137 \text{ V}$ et $E_0 = 3,324 \text{ V}$. La comparaison de la tension expérimentale et la tension modélisée est visible sur la figure 4.16. L'erreur relative a été estimée à 2.79%. La décharge s'amorce

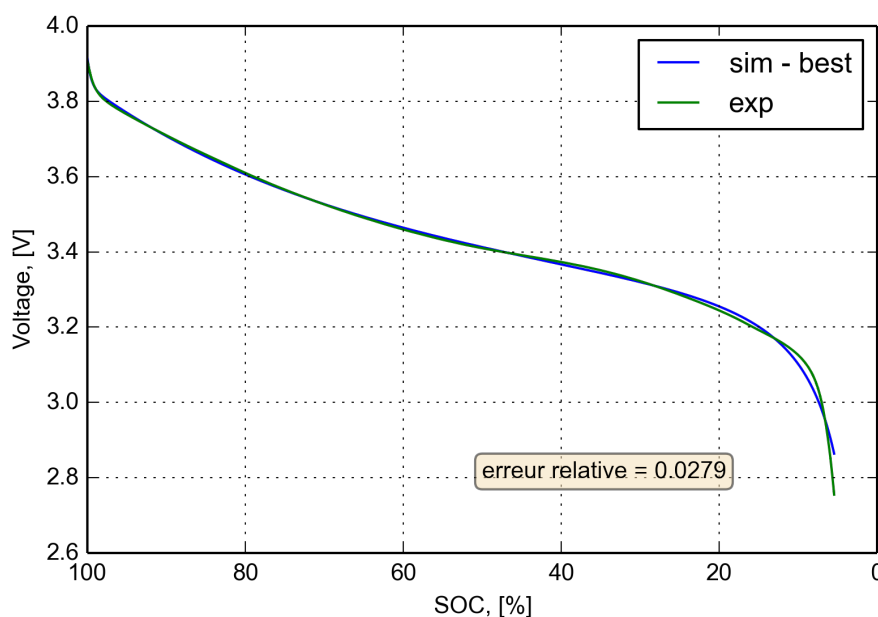


FIGURE 4.16 – Courbe de décharge optimisée

par une décroissance exponentielle due à l'effet cinétique. Ensuite intervient la décharge due aux pertes ohmiques (toujours convoluée à un premier ordre). Enfin intervient l'effet de diffusion, où la plus grosse perte en terme de différence de tension intervient. Cette partie est révélatrice d'un usage abusif de la batterie.

Par la suite nous utilisons le modèle présenté pour l'interprétation des bruits mesurés. Concrètement, nous analysons la sensibilité de la réponse du système sur la perturbation de chaque paramètre. Par la suite une fluctuation est notée avec une apostrophe et à une valeur moyenne notée avec une barre, par exemple pour la résistance $R = \bar{R} + R'$. Une manière assez simple est de calculer la variation de tension grâce au gradient $\overrightarrow{\text{grad}}E$ (gradient par rapport aux paramètres). En effet, si le vecteur des paramètres est noté \vec{P} , alors les fluctuations infinitésimales des paramètres sont représentées par le vecteur $d\vec{P}$. Alors :

$$E(\mathbf{P} + d\vec{P}) = E(\mathbf{P}) + \overrightarrow{\text{grad}}E \cdot d\vec{P}, \quad (4.17)$$

avec $\overrightarrow{\text{grad}}E$ le gradient de la tension. En décomposant les paramètres correctement sous forme de somme d'une valeur moyenne et d'une valeur fluctuante stochastique, on peut écrire que :

$$E' = E - \bar{E} = \overrightarrow{\text{grad}}E \cdot d\vec{P}. \quad (4.18)$$

Tout d'abord, nous remarquons que E_0 ne fluctue pas au cours de la décharge. En effet, son influence est réduite au point initial. En dérivant la tension E par rapport aux paramètres fluctuants, il vient :

$$\frac{\partial E}{\partial R} = -i \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial E}{\partial K} = -\left(\frac{i^* + 1 - \text{SOC}}{\text{SOC}}\right) \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial E}{\partial A_k} = e^{-B_k Q(1-\text{SOC})} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial E}{\partial B_k} = -A_k Q(1 - \text{SOC})e^{-B_k Q(1-\text{SOC})}. \quad (4.22)$$

Ainsi :

$$E' = \overrightarrow{\text{grad}}E \cdot d\vec{h} \quad (4.23)$$

$$= \frac{\partial E}{\partial R}R' + \frac{\partial E}{\partial K}K' + \sum_{k=0}^1 \frac{\partial E}{\partial A_k}A'_k + \frac{\partial E}{\partial B_k}B'_k \quad (4.24)$$

$$= -R'i - K' \left(\frac{i^* + 1 - \text{SOC}}{\text{SOC}}\right) + \sum_{k=0}^1 [A'_k - B'_k A_k Q(1 - \text{SOC})] e^{-B_k Q(1-\text{SOC})}. \quad (4.25)$$

Avec ce résultat, on peut théoriquement affirmer que :

- l'influence de la fluctuation R' sur le bruit E' est constante tout au long de la décharge ;
- l'influence de la fluctuation K' sur le bruit E' s'intensifie à la fin de la décharge.

4.2.2 Résultats

Les composantes du gradient élevées au carré $\left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)^2$, $\left(\frac{\partial E}{\partial K}\right)^2$, $\left(\frac{\partial E}{\partial A_k}\right)^2$, $\left(\frac{\partial E}{\partial B_k}\right)^2$ sont tracées en fonction du SOC sur les figures 4.18 à 4.23. Un zoom a été effectué sur $\left(\frac{\partial E}{\partial A_1}\right)^2$ et $\left(\frac{\partial E}{\partial B_1}\right)^2$ – tracés sur les figures 4.22 et 4.24 – pour mieux apprécier leurs évolutions au début de la décharge (près de SOC = 100%). Les composantes du

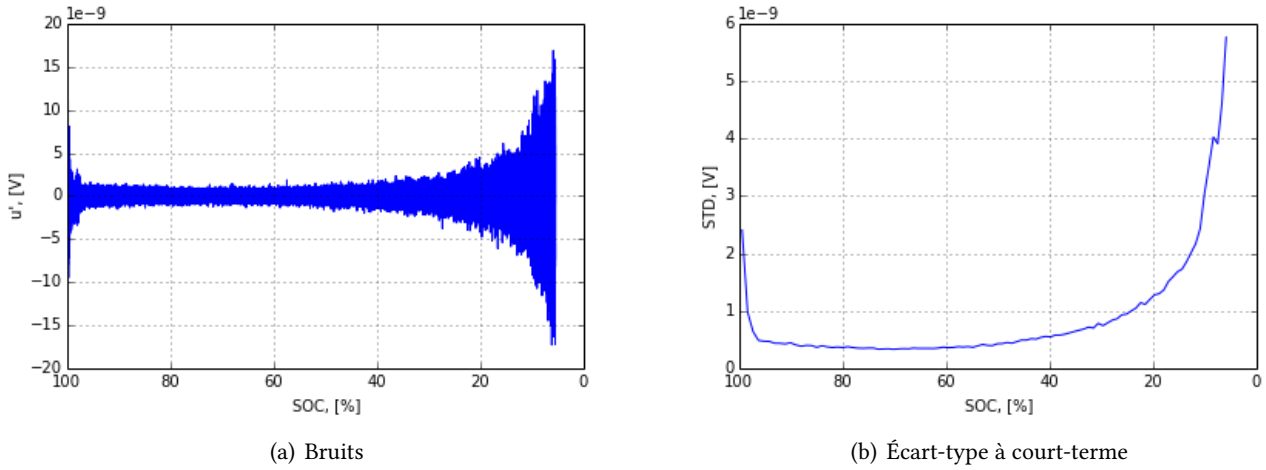


FIGURE 4.17 – Bruit numérique simulé pour $\sigma_K = 10^{-8}$ et $\sigma_{A_0} = 10^{-9}$

gradient sont tracées en fonction de chacune d'elles sur les figures 4.25 à 4.34.

Après l'analyse des figures 4.18 à 4.23 qui représentent chaque composante du gradient élevée au carré en fonction du SOC, on peut affirmer que :

- l'influence du coefficient K est négligeable au début de la décharge pour $SOC \rightarrow 100\%$ (jusqu'à $SOC \sim 40\%$) et prépondérante lorsque $SOC \rightarrow 0$ (Fig. 4.18) ;
- l'influence du coefficient A_0 est prépondérante au début de la décharge pour $SOC \rightarrow 100\%$ (jusqu'à $SOC \sim 40\%$) et négligeable lorsque $SOC \rightarrow 0$ (Fig. 4.19) ;
- l'influence du coefficient B_0 croît de $SOC = 100\%$ pour décroître jusqu'à la fin de la décharge (Fig. 4.20) ;
- l'influence du coefficient A_1 est prépondérante de $SOC = 100\%$ jusqu'à $SOC = 99\%$, ensuite son influence est nulle (Fig. 4.21 et 4.22) ;
- de la même manière l'influence du coefficient B_1 est prépondérante de $SOC = 100\%$ jusqu'à $SOC = 98\%$, avec une croissance jusqu'à $SOC = 99.5\%$ suivie d'une chute pour s'annuler (Fig. 4.23 et 4.24).

La manière de faire fluctuer un paramètre est la suivante : soit un paramètre scalaire $\langle P \rangle$ (R , K , A_k ou B_k) de taille $(1, 1)$, nous notons son vecteur associé $\overrightarrow{\langle P \rangle}$ (vecteur constant dont la longueur vaut la longueur N du signal de décharge) de taille $(1, N)$ tel que $\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket \overrightarrow{\langle P \rangle}[i] = \langle P \rangle$. Alors le paramètre bruité est

$$\overrightarrow{P} = \overrightarrow{\langle P \rangle} + \overrightarrow{P'} \quad (4.26)$$

$$= \overrightarrow{\langle P \rangle} + \sigma_P \overrightarrow{\langle P \rangle} \times \overrightarrow{\text{randn}(N)}, \quad (4.27)$$

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket \quad P(i) = \langle P \rangle + \sigma_P \langle P \rangle \text{randn}(i), \quad (4.28)$$

avec randn la fonction de génération d'un bruit normal, \times la multiplication élément par élément, σ_P la valeur efficace du bruit ajouté, N la longueur du signal. La valeur $\sigma_P \langle P \rangle$ représente une fraction de la valeur $\langle P \rangle$. L'influence de la fluctuation est d'autant plus petite que σ_P est petit. On présente par exemple le bruit simulé pour $\sigma_K = 10^{-8}$ et $\sigma_{A_0} = 10^{-9}$ sur la figure 4.17. On constate que, qualitativement, les bruits simulés suivent la même allure (en fonction du SOC) que les bruits mesurés.

Le tableau 4.3 illustre l'influence des fluctuations des différents paramètres. Il faut encore préciser que le but n'est pas de trouver les bonnes valeurs de fluctuations, mais plutôt de regarder les tendances de ces fluctuations sur le bruit résultant. Les ordres de grandeur ici observés n'ont pas à être comparés aux ordres de grandeur observés dans les chapitres expérimentaux et de traitement.

Paramètre	Début (100% – 90%)	Milieu (90% – 10%)	Fin (10% – 0%)
R'		+	
K'		+	++
A'_0	+	+	
B'_0		(+)	
A'_1	++		
B'_1	++		

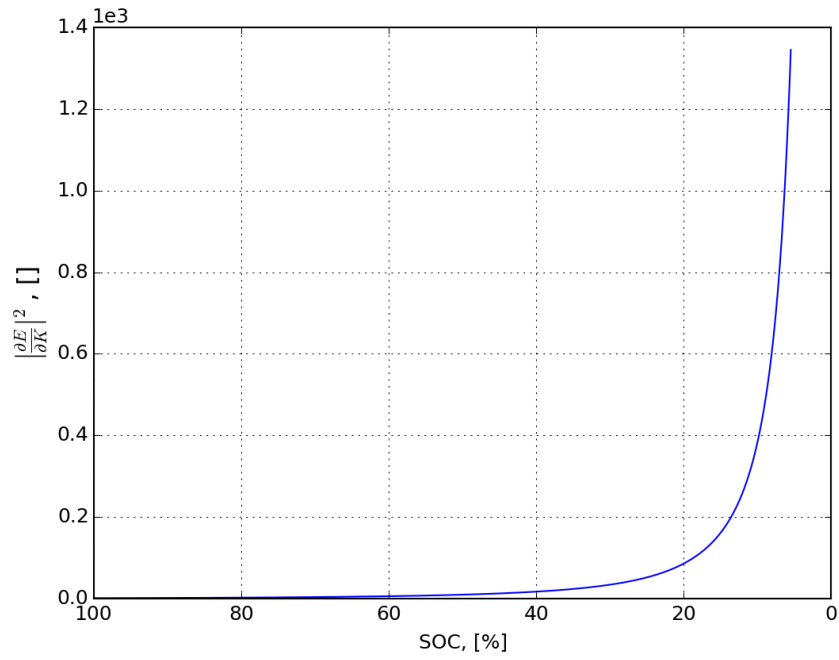
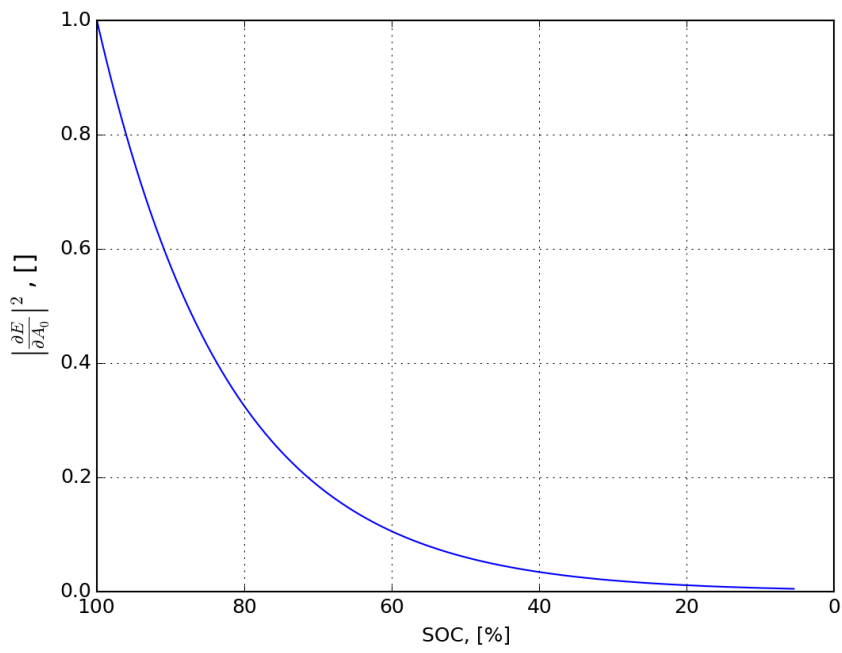
TABLEAU 4.3 – Tableau récapitulatif des influences des fluctuations de paramètre

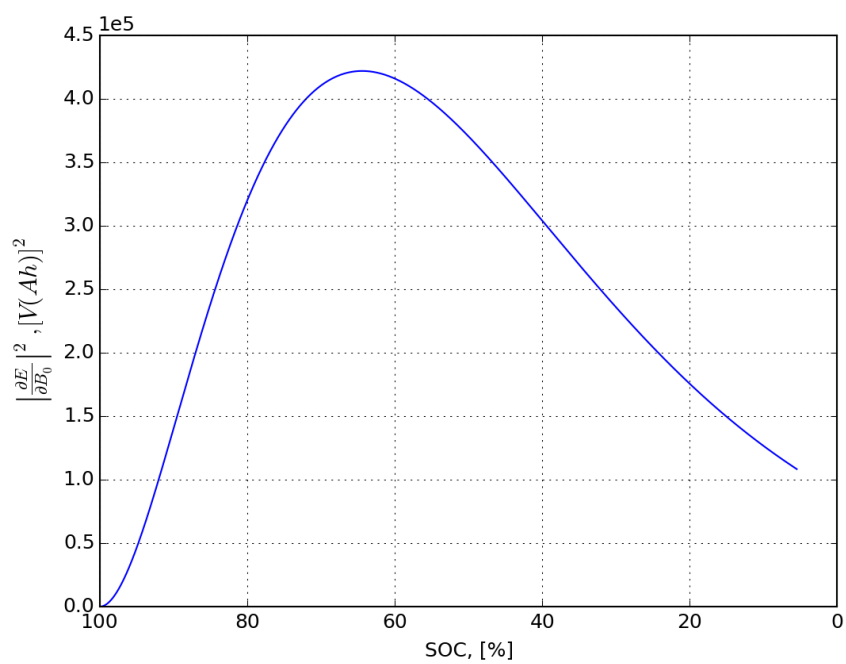
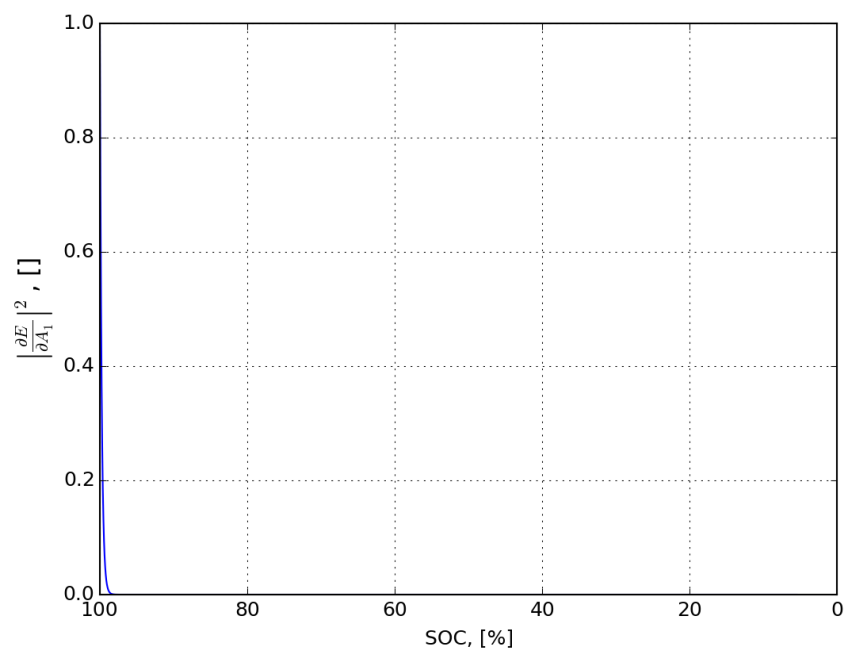
4.3 Conclusion

Deux modèles ont été créés : le premier modèle, simple, a été implémenté sur la base d'essais en puissance de batteries de torpilles (nommés *recettes* chez DCNS) ; le deuxième modèle, plus complexe, prenant en compte la dynamique, a été implémenté sur la base de nos expérience sur les batteries 18650 afin de simuler l'influence des fluctuations sur le bruit.

Le premier modèle est simple. En effet, juste deux paramètres ont besoin d'être estimés. Il s'agit de la résistance interne R et de la tension à vide OCV, qui dépendent du SOC. Ces estimations sont basées sur sept essais de puissance de batteries. Les calculs de tension U et de courant I se font de manière itérative en prenant en compte la puissance P , la résistance interne R et l'OCV. Ce modèle intègre la notion de vieillissement qui influe sur le SOC initial. Une comparaison est faite par rapport aux profils du constructeur. On en conclue que ce modèle répond aux besoins de DCNS.

Le deuxième modèle est plus complexe. Il permet de simuler la tension d'une cellule lithium-ion 18650 en décharge. Le modèle est ajustable par sept paramètres. Après avoir ajusté le modèle grâce au collage avec les données expérimentales, nous observons l'influence des paramètres qui gouvernent le modèle notamment K , A_0 , B_0 , A_1 et B_1 sur le bruit modélisé E' . Nous en concluons que seulement les fluctuations de trois paramètres (R' , K' , et A'_0) sont significatifs pour le bruit. Nous avons reproduit qualitativement l'allure des bruits mesurés en fonction du SOC. Néanmoins, à cause du caractère non linéaire du modèle, il demeure très difficile d'optimiser les bonnes valeurs de fluctuations σ_P de ces paramètres qui correspondent aux bruits expérimentaux.

FIGURE 4.18 – Composante $\frac{\partial E}{\partial K}$ FIGURE 4.19 – Composante $\frac{\partial E}{\partial A_0}$

FIGURE 4.20 – Composante $\frac{\partial E}{\partial B_0}$ FIGURE 4.21 – Composante $\frac{\partial E}{\partial A_1}$

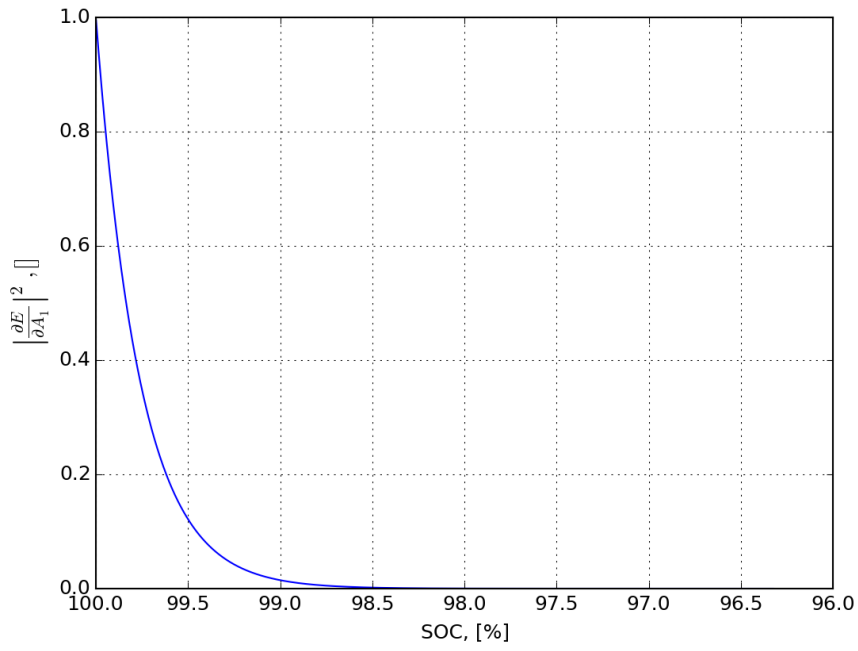


FIGURE 4.22 – Zoom (SOC = 100%) de la composante $\frac{\partial E}{\partial A_1}$

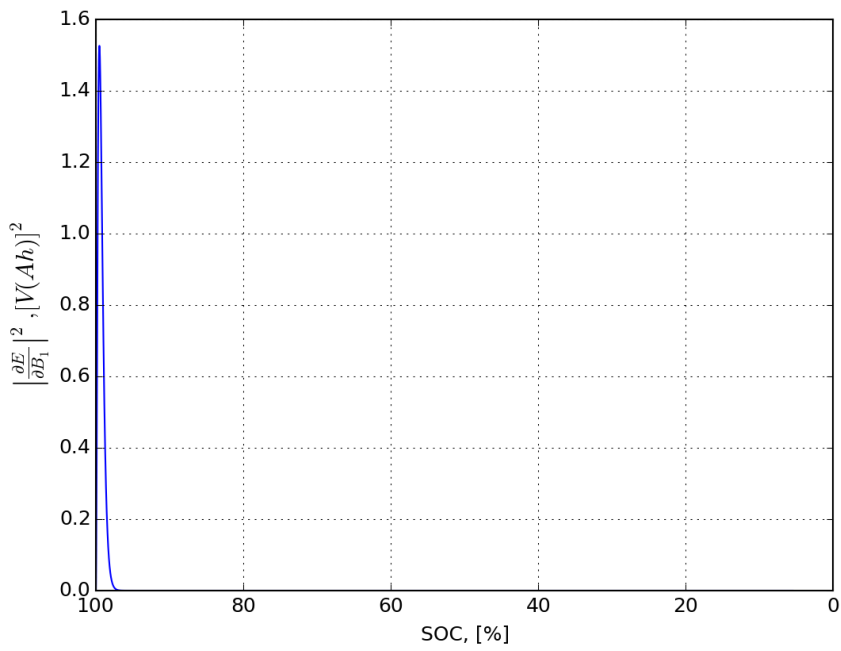


FIGURE 4.23 – Composante $\frac{\partial E}{\partial B_1}$

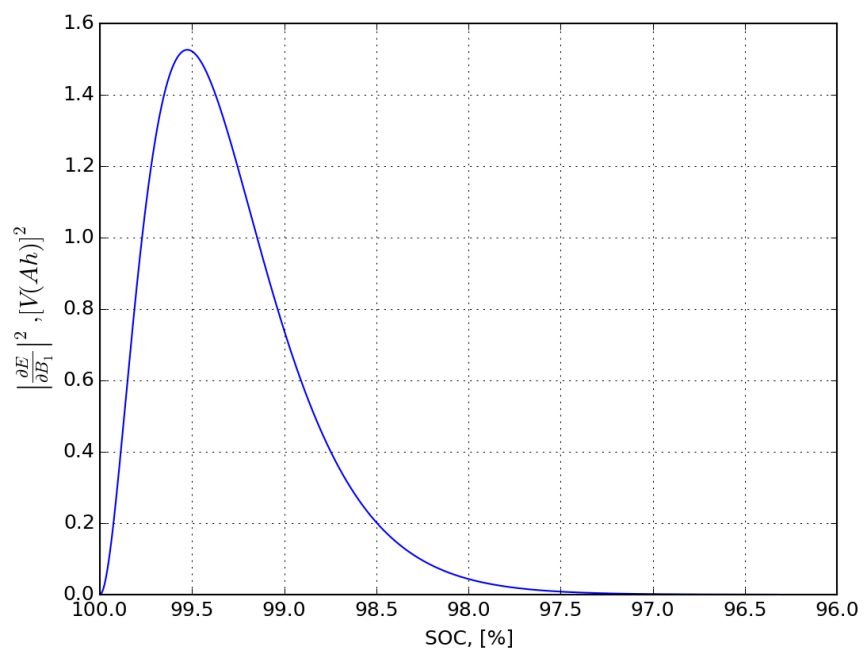


FIGURE 4.24 – Zoom (SOC = 100%) de la composante $\frac{\partial E}{\partial B_1}$

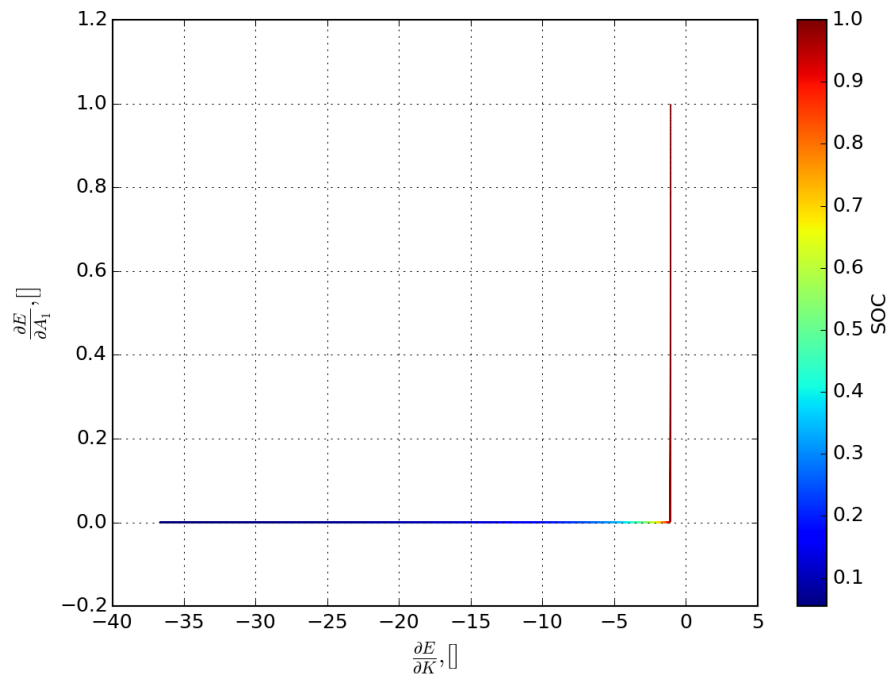


FIGURE 4.25 – $\frac{\partial E}{\partial A_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$

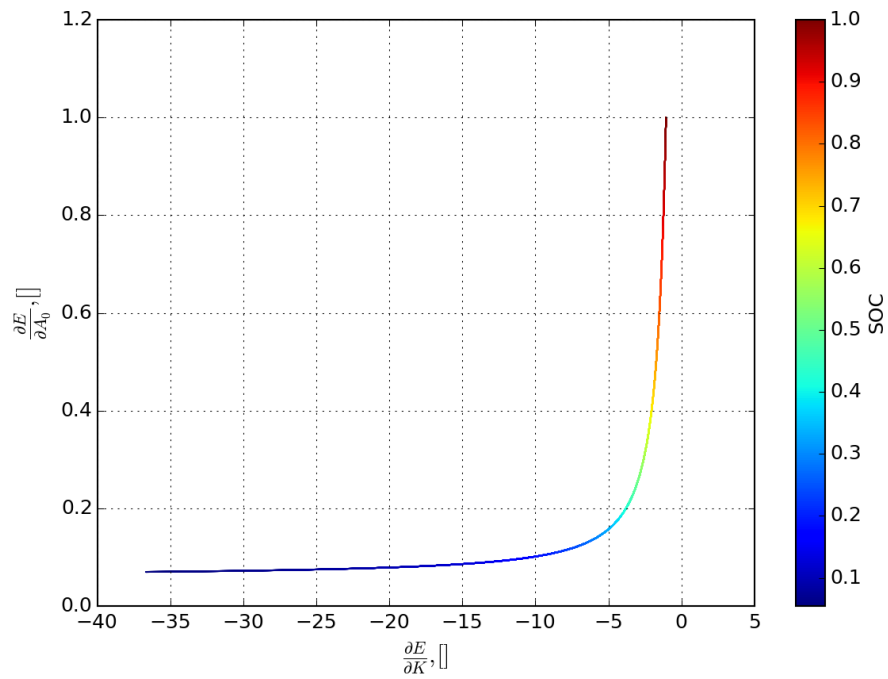


FIGURE 4.26 – $\frac{\partial E}{\partial A_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$

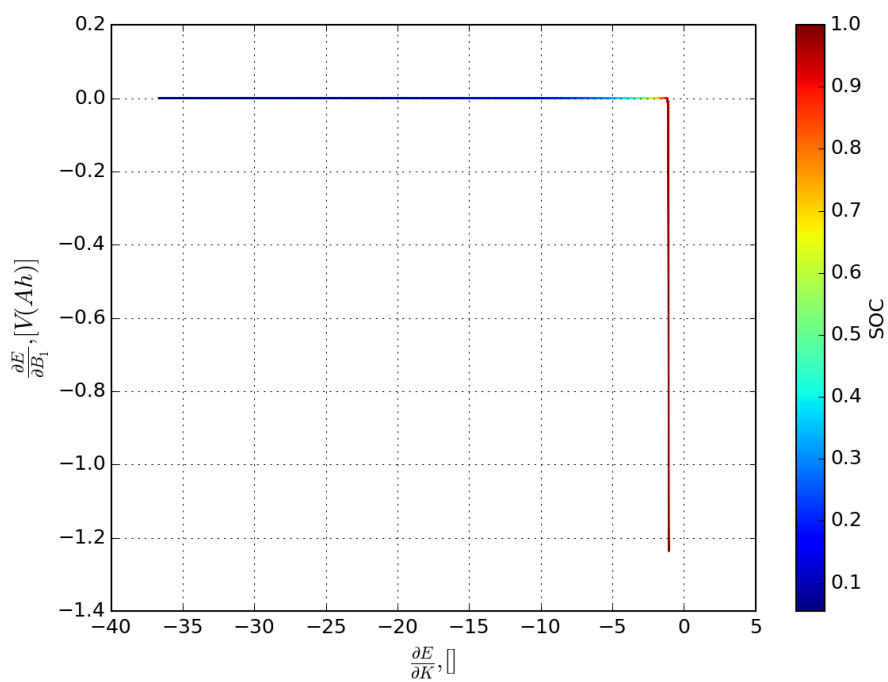


FIGURE 4.27 – $\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$

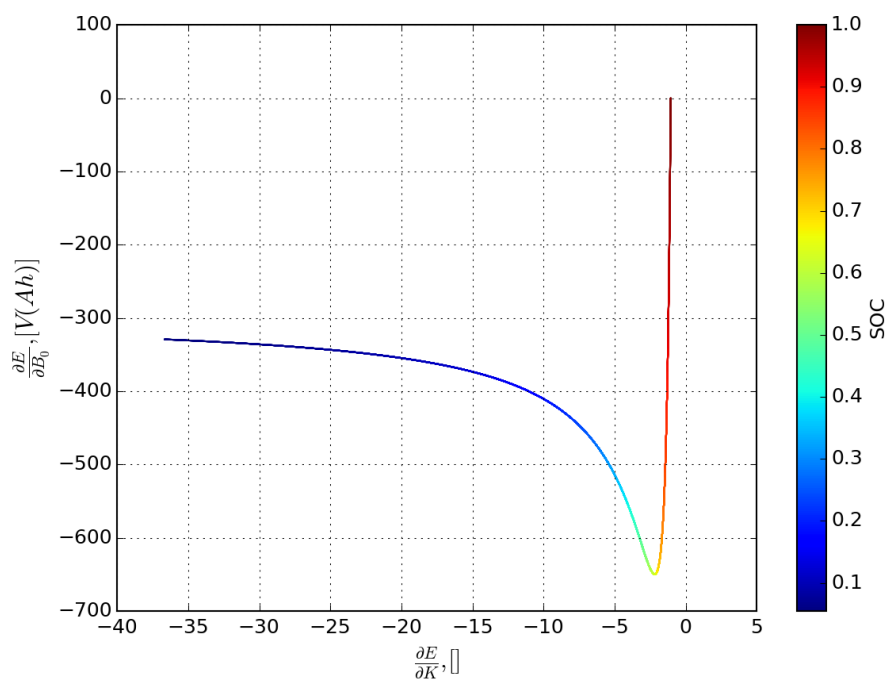


FIGURE 4.28 – $\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial K}$

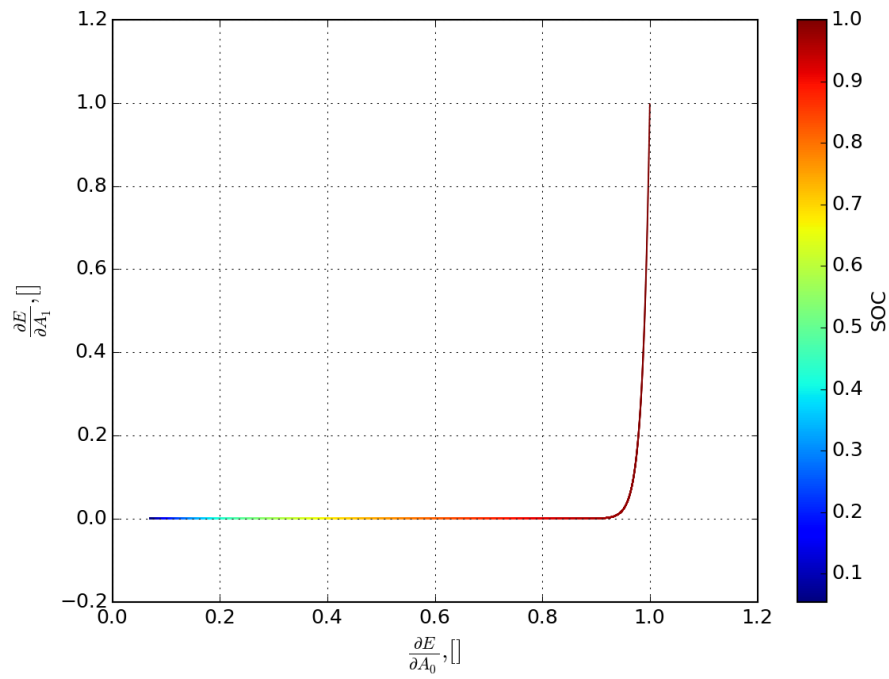


FIGURE 4.29 – $\frac{\partial E}{\partial A_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$

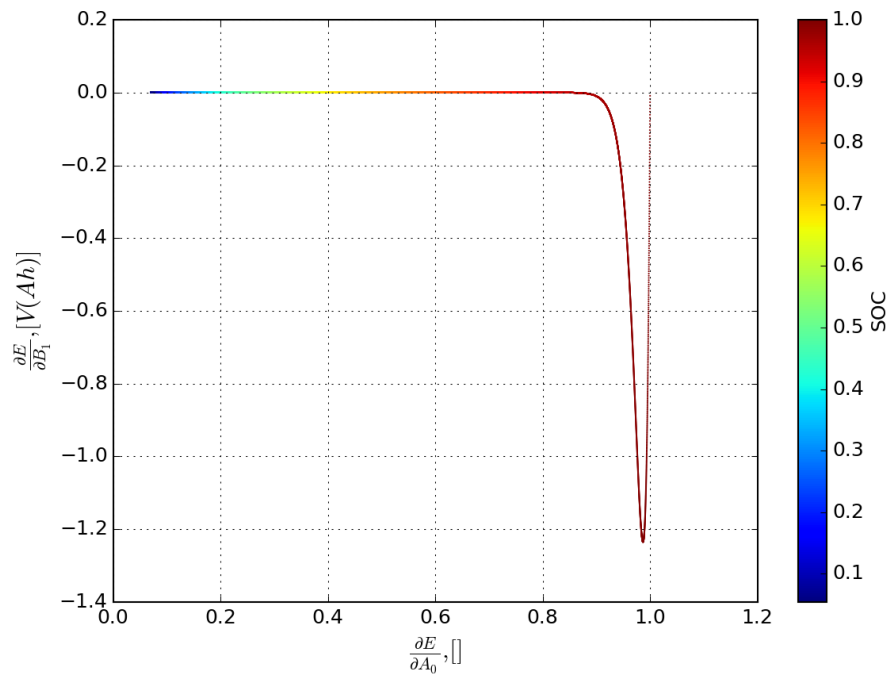


FIGURE 4.30 – $\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$

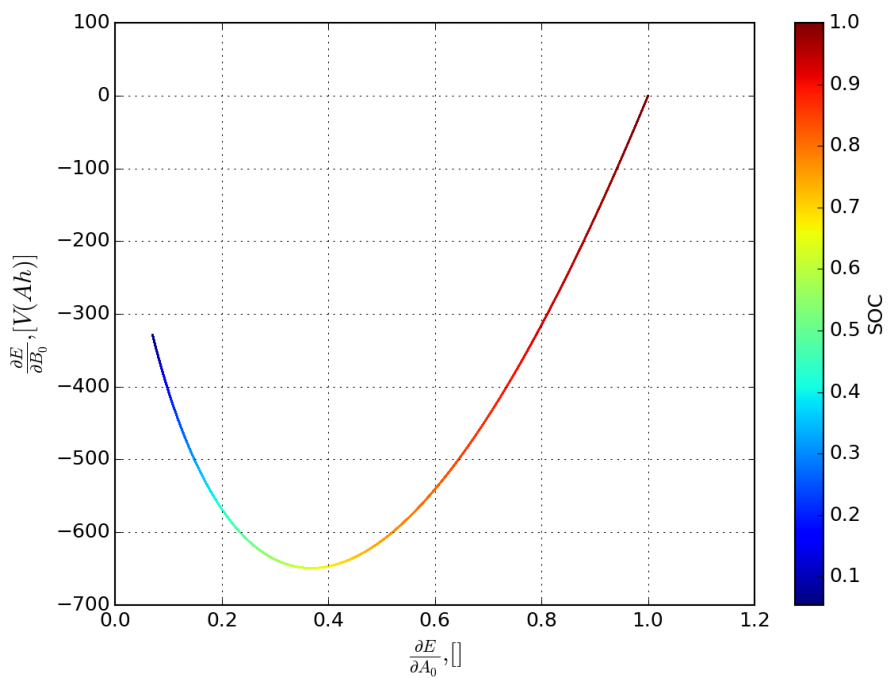


FIGURE 4.31 – $\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_0}$

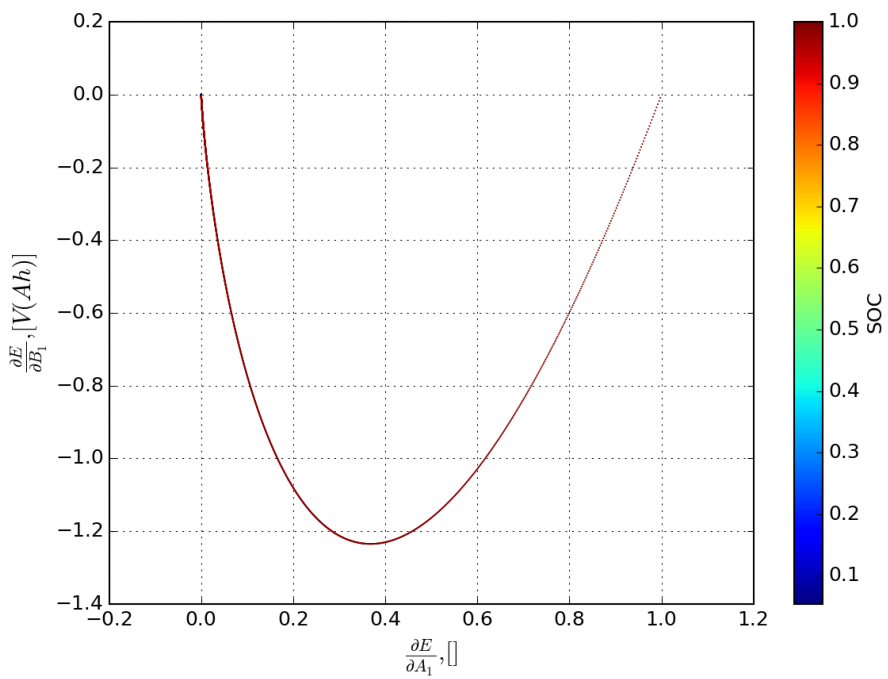


FIGURE 4.32 – $\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_1}$

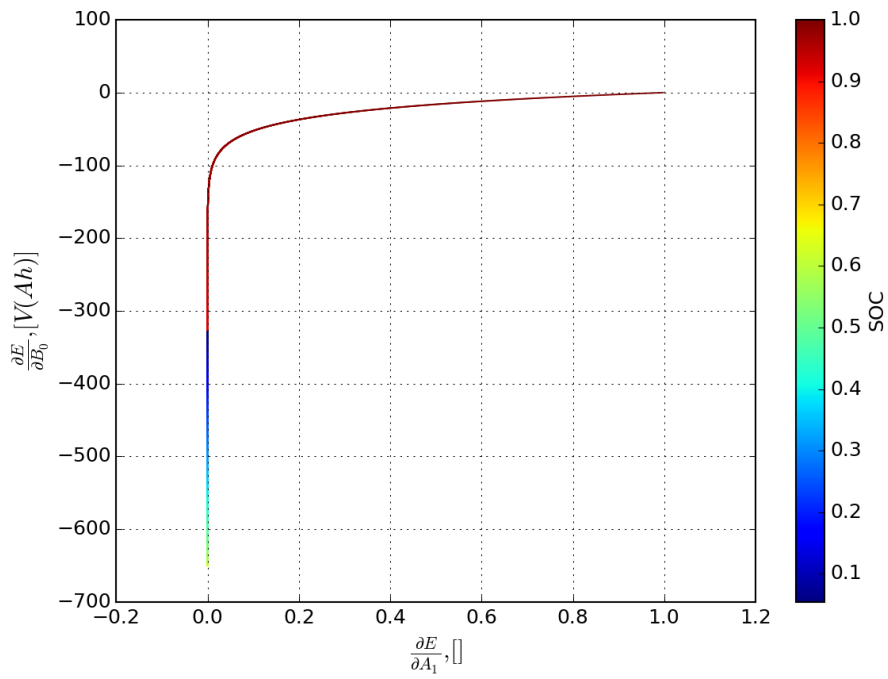


FIGURE 4.33 – $\frac{\partial E}{\partial B_0}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial A_1}$

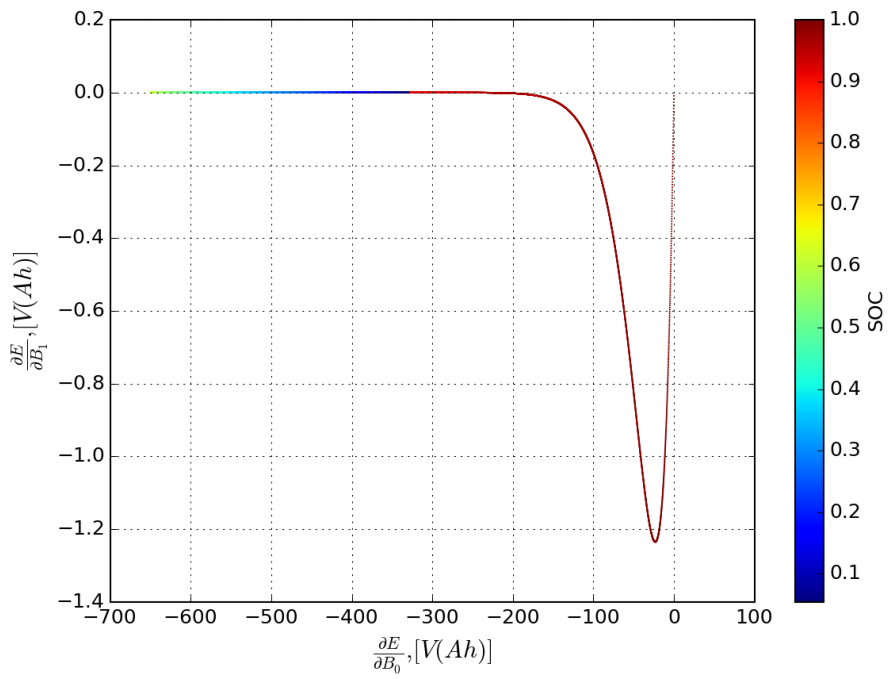


FIGURE 4.34 – $\frac{\partial E}{\partial B_1}$ en fonction de $\frac{\partial E}{\partial B_0}$

La parole a beaucoup plus de force pour persuader que l'écriture.

René DESCARTES

Les systèmes de stockages d'énergie sont essentiels pour l'avenir. Ils sont la clé qui permettra une transition énergétique efficace, sereine et heureuse. En effet, l'intermittence des énergies renouvelables impose de stocker l'énergie pour la réutiliser par la suite. Une des meilleures manières de stocker l'énergie est la voie électrochimique. Le stockage d'énergie par la voie électrochimique permet également d'assurer la propulsion des véhicules hybrides et électriques ; la voie électrochimique est aussi prometteuse pour des applications spécifiques, comme par exemple la propulsion d'armes sous-marines. Un des meilleurs systèmes de stockage électrochimiques contemporains est la batterie lithium-ion. Néanmoins, les batteries lithium-ion posent des problèmes de sécurité majeurs. Il y en a trois prépondérants : il s'agit de la couche de passivation, des dendrites et de l'emballage thermique (expliqués au chapitre 1). Le vieillissement, inhérent à toutes les batteries est aussi à prendre en compte (modélisé au chapitre 4). La source prépondérante de vieillissement est la couche de passivation (*Solid Electrolyte Interphase* (SEI)).

DCNS s'intéresse à notre travail de détection et de diagnostic des défaillances des batteries lithium-ion. En effet, le très haut niveau de sécurité lié aux applications défense des systèmes embarqués de DCNS ne tolère aucune défaillance. Voilà pourquoi, dans la démarche de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la méthodologie d'un diagnostic non-intrusif des batteries lithium-ion par la mesure des bruits électrochimiques. Rappelons la problématique : Comment détecter et analyser le bruit électrochimique des batteries lithium-ion ? Nous l'avons fait ! L'objectif final de chaque méthode de diagnostic est la génération de descripteurs statistiques qui peuvent être utilisés pour la caractérisation de l'état de santé du système, du degré de vieillissement, du pronostique de fiabilité vis-à-vis des profils contractuels, *et cætera*. Actuellement les descripteurs simples comme la résistance interne de batterie et le SOC initial sont utilisés pour les besoins de pronostique, un exemple de modélisation est donné dans le chapitre 4. Évidemment, les descripteurs simples ne permettent pas de couvrir tous les besoins de pronostique et l'appel aux descripteurs plus riche est nécessaire. En principe, ces descripteurs peuvent être générés par l'impédancemétrie cependant cette méthode *in-situ* perturbe le système. De plus l'interprétation des mesures par impédance est difficile à cause du caractère non stationnaire du signal.

Alors notre objectif est d'élaborer une méthode qui donne accès aux descripteurs riches sans perturbation du système et avec la possibilité de prendre en compte correctement la non-stationnarité du signal. Cette méthode est basé sur la mesure des fluctuations de tension en fonctionnement. On appelle ces fluctuations les bruits électrochimiques.

Comme je l'ai écrit au chapitre 2, consacré à notre expérience de mesure des bruits électrochimiques des batteries lithium-ion, nous avons créé un dispositif de mesure performant. Le cheminement fût long et difficile. Notre expérience consistait à mesurer la tension de batteries lithium-ion 18650 en décharge. Nous avons mené trois pistes de mesure de bruit sur des batteries lithium-ion 18650 grâce à trois appareils différents. Il s'agit du NI-DAQ 9234, du

PXI-5922 et du Keithley K2182A. Seul le K2182A a été assez performant pour capter du bruit de batteries lithium-ion, parce que le DAQ est trop bruyant et le PXI est trop rapide. Le protocole permettant de justifier la robustesse de nos mesures était le suivant : nous avons choisis deux résistances de décharge et nous avons mené cinq expériences pour chaque résistance pour vérifier la reproductibilité. Ensuite nous avons extrait le bruit grâce à notre méthode numérique robuste. Cette méthode est basée sur l'utilisation de polynôme à haut degré (5, 7 et 9) qui interpolent de façon précise la tension brute de décharge des batteries. Le calcul de l'écart-type à court-terme a montré la bonne robustesse de notre méthode. Nous avons découvert trois zones de SOC (début, milieu et fin de décharge) où le bruit change complètement. Nous avons noté que le bruit localisé dans le milieu ressemble fortement à un bruit uniforme caractérisé par son écart-type à court-terme évoluant en forme de V. Nous avons mené une campagne préliminaire d'étude des défaillances et nous avons vu que le bruit évolue en fonction du vieillissement. Notre base de données est maigre, mais l'objet de cette thèse est de développer une nouvelle méthode de diagnostic à partir de génération de descripteurs statistiques.

Une fois que la tension brute de batterie en décharge est enregistrée — nous précisons ici que nous avons évité d'utiliser des filtres afin d'éviter leur influence difficilement contrôlable sur le bruit électrochimique — les fluctuations de tension sont extraites grâce à la méthode mathématique présentée ci-dessus. Il est possible d'appliquer différentes procédures d'analyse des signaux stochastiques pour générer des descripteurs statistiques. Le chapitre 3 est consacré à la présentation de cette approche.

Sept outils de traitement du signal ont été utilisés (chapitre 3). Nous avons aussi mis l'accent et insisté sur l'importance d'un traitement du signal en temps-fréquence, puisqu'il s'agit de signaux non-stationnaires. Nous avons remarqué la présence d'une fréquence dominante de 2,3 Hz. La zone du milieu des décharges semble être un bruit uniforme, décrit par son écart-type à court-terme et ses cascades d'intermittences (révélées par le TFAR). Les ondelettes ont dévoilé des structures reproductibles au début et à la fin des décharges. Ces descripteurs statistiques peuvent être utilisés pour la caractérisation de l'état de santé, du vieillissement, du pronostique et de la durée de vie des batteries lithium-ion. Bien sûr, il est nécessaire de mener un travail d'enrichissement de la base de données.

Enfin nous avons mis en place deux modèles qui simulent le comportement des batteries lithium-ion (chapitre 4). Le premier modèle est basé sur les descripteurs traditionnels simples et permet de répondre aux besoins immédiats de notre partenaire industriel DCNS vis-à-vis du pronostique de la durée de vie des batteries. Le deuxième modèle vise l'interprétation des résultats de mesures des bruits électrochimiques. Plus précisément, le premier modèle est basé sur l'analyse d'évolution temporelle de la résistance interne et de la capacité de stockage de la batterie à partir des données de décharge fournis par DCNS (essais de recette). Ce modèle permet de prévoir la réponse de la batterie sur différents profils contractuels et donc donne la prévision sur la durée de vie du système. Les résultats de notre modélisation sont en accord avec les prédictions du constructeur.

La simulation des bruits électrochimiques est basée sur un modèle mathématique du comportement dynamique de la batterie lithium-ion issue de la littérature. Ce modèle est gouverné par sept paramètres, les valeurs moyennes de ces paramètres ont été ajustées par le collage avec nos données expérimentales. Par la suite, nous avons étudié l'influence de fluctuations de chaque paramètre sur les bruits résultants. L'objectif n'est pas de trouver les bonnes valeurs des fluctuations, mais juste d'observer des tendances. Nous avons découvert les sources de bruit prépondérantes et nous avons identifiés les paramètres responsables du bruit électrochimique des batteries lithium-ion : R' , K' et A'_0 (leur interprétation est donnée au chapitre 4).

Cette thèse permettra de lancer un futur travail sur le diagnostic et la prévention de défaillances des batteries lithium-ion de manière non-intrusive. Pour ce faire, il faudra élaborer un protocole de vieillissement accéléré pertinent et il faudra appliquer la méthodologie de mesure du bruit électrochimique lors de tout ce processus. Grâce aux méthodes de traitement du signal développées dans cette thèse, le vieillissement des batteries lithium-ion montrera

des signatures particulières, sûrement dans le plan temps-fréquence (ondelettes). Il serait aussi intéressant de mesurer le bruit électrochimique de dendrites artificielles et d'identifier leurs signatures dans le plan temps-fréquence. Cette détection permettra de pouvoir construire un dispositif acoustique de destruction des éventuelles dendrites, qui rappelons-le amènent à l'emballage thermique. Une autre perspective intéressante concerne l'utilisation de mesure des bruits électrochimiques pour la caractérisation de la qualité des batteries neuves.

Sommaire

A.1 Pile électrique – Accumulateur non rechargeable	152
A.1.1 Pile de Bagdad	152
A.1.2 Pile voltaïque	152
A.1.3 Pile de Daniell	153
A.1.4 Pile Leclanché	154
A.2 Batterie – Accumulateur rechargeable	155
A.2.1 Batterie acide-plomb	155
A.2.2 Batterie nickel-cadmium	156
A.2.3 Batterie nickel-zinc	157

Un accumulateur électrochimique est un système capable de délivrer ou de recevoir de l'énergie électrique en la stockant sous forme chimique. Pour ce faire, deux électrodes et un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique [354]) sont nécessaires. Le choix de ce couple ne se fait pas au hasard. Il est nécessaire d'obtenir une différence de potentiel assez importante entre les deux électrodes pour fournir de l'énergie [355]. Selon la norme de convention générateur, le pôle négatif est l'anode (qui est le lieu d'une oxydation) et le pôle positif est la cathode (qui est le lieu d'une réduction). L'électrolyte doit répondre au cahier des charges suivant : être chimiquement compatible avec les matériaux des électrodes ; être thermiquement stable ; et être le moins corrosif possible. Souvent, afin d'éviter ou de retarder d'éventuels court-circuits internes, les constructeurs placent un séparateur mécanique entre les électrodes. Il existe différents types de séparateurs : soit le séparateur fait aussi office d'électrolyte (accumulateurs lithium polymère [41, 356–358]) ; soit le séparateur est un élément poreux, comme une sorte de mousse, qui laisse passer l'électrolyte liquide.

Il existe deux grands types d'accumulateurs électrochimiques : ceux qui ne sont pas rechargeables — lorsque la polarité aux électrodes ne peut pas être inversée — et l'appellation qui leur convient est *pile électrique* ; ceux qui sont rechargeables — lorsque la polarité aux électrodes peut être inversée afin d'augmenter le potentiel entre les électrodes — et l'appellation qui leur convient est *batterie électrique*.

Deux sections sont écrites en distinguant les piles et les batteries. Chaque type d'accumulateurs est présenté par chaque sous-section qui lui est dédiée. Cette présentation se fait de manière plus ou moins chronologique. Une sous-section spéciale sera consacrée aux batteries lithium-ion. Les problèmes de sécurité qu'elles engendrent seront présentés dans la section suivante, puisqu'il s'agit de l'objet principal de cette thèse.

A.1 Pile électrique – Accumulateur non rechargeable

Comme il vient d'être précisé, une pile électrique ne peut pas être rechargée. C'est-à-dire qu'une fois que les réactifs de la réaction chimique sont consommés, il est nécessaire de les recycler et de mettre des réactifs neufs pour la décharger à nouveau.

A.1.1 Pile de Bagdad

En juin 1936 près de Bagdad, plus précisément à Khujut Rabu, lors des travaux de chemins de fer, des ouvriers ont découvert un ancien tombeau¹. L'âge de ce tombeau est estimé entre -250 et +250 de notre ère (époque dynastique des Parthes) par les archéologues spécialisés. Une jarre fût trouvée dans ce tombeau. Cette jarre a été analysée par Wilhelm KÖNIG en 1938, il suggéra que cette jarre était une pile électrique préhistorique.

Une controverse existe parmi les archéologues sur l'utilisation de cet objet. Malheureusement, il n'y a aucune trace écrite à propos de la fonction exacte de cette jarre, en raison de la destruction des bibliothèques iraniennes par les Arabes lors de l'invasion du VII^e siècle.

Cette supposée pile – appelée *pile électrique de Bagdad* ou *Parthian Battery* – est représentée par la figure A.1². Sur cette figure, le compartiment où l'électrolyte est versé occupe la majorité de la place. Les électrodes sont visibles sur la partie supérieure et sont représentés par deux cylindres concentriques. Malgré cette controverse, des historiens

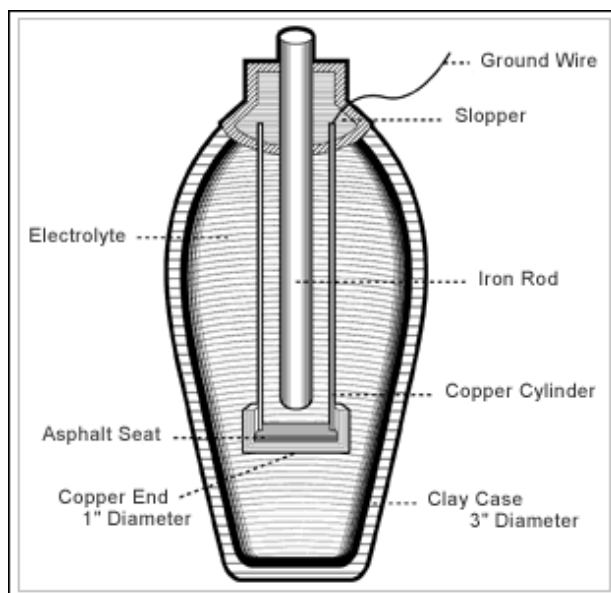


FIGURE A.1 – Estampe détaillée de la pile de Bagdad

et des scientifiques sont convaincus que des batteries ont été utilisées autrefois pour plaquer des couches de métal (galvanoplastie), notamment par les égyptiens pour dorer les décorations de leur sarcophages³.

Il faut attendre l'époque contemporaine et l'invention de la première pile électrique moderne par Alessandro VOLTA pour ouvrir la voie de la recherche sur l'utilisation des sources d'énergie électrochimiques.

A.1.2 Pile voltaïque

En 1800, Alessandro VOLTA inventa la première pile électrique connue sous le nom de pile voltaïque (figure A.2⁴). L'Institut National Français invita VOLTA à présenter ses travaux lors de la session du 7 novembre 1801, auquel même le premier Consul Napoléon BONAPARTE participa. La cellule élémentaire d'une pile voltaïque possède une anode en zinc, une cathode en cuivre et du papier imprégné de saumure en guise d'électrolyte. Une saumure est une solution de chlorure de sodium aqueuse plus concentrée que l'eau de mer mélangée à un acide. La force électro-motrice d'une

1. Source : <http://www.cais-saos.com/CAIS/Science/battery.htm>

2. Source : http://www.iranchamber.com/history/articles/parthian_battery.php

3. Source : http://www.estoppey-addor.ch/index.php?fr_histo_origines

4. Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/56/Pila_di_Volta.jpg



FIGURE A.2 – Vue détaillée de la pile de Volta

cellule élémentaire de la pile voltaïque est de 0,76 V (tension du couple Zn/H_2). Les deux inconvénients majeurs de cette pile sont :

- l'acide contenu dans l'électrolyte est consommé au cours de la réaction, ce qui engendre une couche d'hydrogène gazeux entre l'électrolyte et l'électrode négative ;
- les impuretés présentes à la surface de l'électrode positive peuvent engendrer de faibles court-circuits.

Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale :



Grâce à l'invention de cette pile électrique, VOLTA met fin à la controverse qui l'oppose à Luigi GALVANI. En 1786, GALVANI a mis en évidence que les muscles d'une cuisse de grenouille se contractent lorsqu'elle est mise en contact avec des métaux. De ce fait, GALVANI avait développé une théorie autour de l'électricité animale. En fait, le muscle de l'animal jouait le rôle de l'électrolyte et les métaux celui des électrodes. Ce qui revient à l'idée de VOLTA. La pile voltaïque, toute révolutionnaire qu'elle fut, a mérité de nombreuses modifications : la solution aqueuse s'écoulait, provoquant des court-circuits à l'intérieur de la pile ; les rondelles de carton se desséchaient ; la couche d'hydrogène induisait un phénomène de polarisation, ce qui diminuait notablement la tension de la pile. En 1829, Antoine César BECQUEREL a résolu ce problème. Il a créé une pile qui n'est pas sujette à l'effet de polarisation. En effet, il a enfermé la plaque de zinc et l'eau acidifiée dans une baudruche. Puis il a plongé le tout dans un vase rempli d'une solution saturée de sulfate de cuivre. La baudruche étanche évite ainsi le mélange des deux solutions mais elle conduit le courant.

A.1.3 Pile de Daniell

En 1836, le développement du télégraphe a fait naître un nouveau besoin de sources de courant fiables. John DANIELL créa une amélioration de la pile voltaïque en séparant les demi-cellules par un pont salin. Il remplaça la baudruche par un vase en terre poreuse (figure A.3⁵). Cette pile est composée d'une plaque de cuivre placée au fond

5. Source : <http://dspt.perso.sfr.fr/PileDaniell01.jpg>

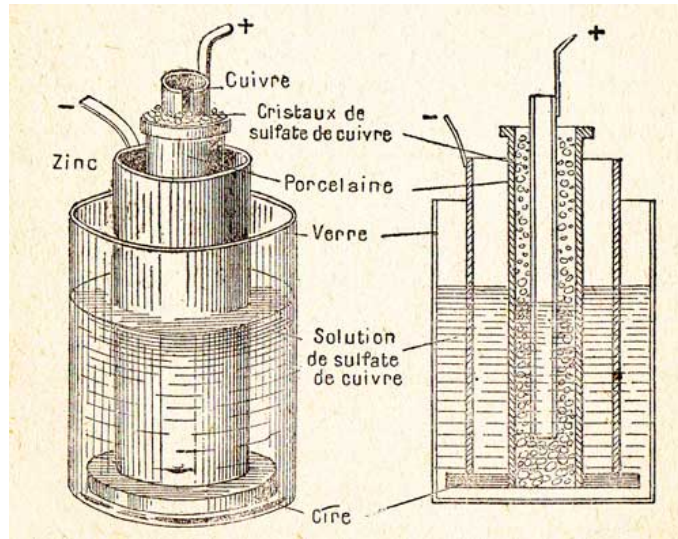


FIGURE A.3 – Estampe détaillée d’une pile Daniell

d’un récipient et d’une solution de sulfate de cuivre versée sur la plaque. La plaque de zinc est suspendue dans le pot, et une solution de sulfate de zinc est ajoutée. La solution de zinc flotte à la surface de la solution de cuivre. Le fil relié à la plaque de zinc représente le pôle négatif, tandis que celui qui part de la plaque de cuivre est le pôle positif. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d’oxydoréduction globale suivante :



Sa force électro-motrice vaut 1,10 V. La pile de Daniell eut un grand succès. Elle fut longtemps utilisée parce qu’elle génère un courant stable.

A.1.4 Pile Leclanché

Le 8 janvier 1866, Georges LECLANCHÉ a breveté une nouvelle pile (pile saline) révolutionnaire, dont une estampe est donnée par la figure A.4 ⁶. Elle a dominé le marché jusqu’à la fin du XX^e siècle. Son électrolyte gélifié (chlorure d’ammonium) permet une utilisation plus facile que la pile Daniell. Son fonctionnement est assuré par la réaction d’oxydoréduction du zinc par le dioxyde de manganèse. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électroniques suivantes :



Ce qui donne la réaction d’oxydoréduction globale suivante :



Sa force électro-motrice vaut 1,5 V.

6. Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c7/Pile_leclanch%C3%A9.png

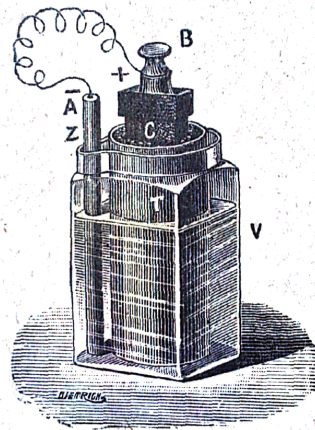


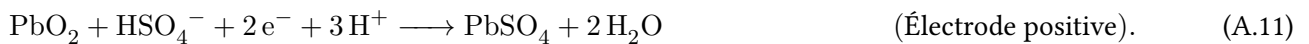
FIG. 133. — Pile Leclanché. — V, vase de verre renfermant une solution saturée de sel ammoniac; Z, cylindre de zinc amalgamé; T, vase poreux renfermant du bioxyde de manganèse (MnO_2); C, charbon de cornue.

FIGURE A.4 – Estampe détaillée d'une pile Leclanché

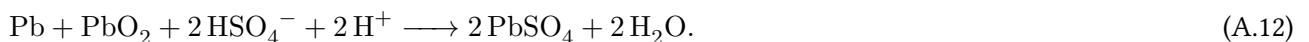
A.2 Batterie – Accumulateur rechargeable

A.2.1 Batterie acide-plomb

La première batterie rechargeable a été inventée par l'ingénieur français Gaston PLANTÉ en 1859. Elle est encore utilisée aujourd'hui dans la grande majorité des automobiles. Son électrode négative est en plomb (Pb), sa cathode en dioxyde de plomb (PbO_2) et son électrolyte contient de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale suivante :



Un schéma de batterie acide-plomb est donné par la figure A.5⁷. On peut y voir notamment le boîtier, les deux bornes, les bouchons, les séparateurs, et les plaques.

Cette batterie vieillit, à cause de la corrosion des collecteurs par l'acide sulfurique [359], en effet sa durée de vie est d'environ 3 à 5 ans. Les caractéristiques d'une batterie 12 V (6 cellules) sont les suivantes :

- tension à vide : 12,6 V ;
- énergie massique : de 20 Wh kg⁻¹ à 40 Wh kg⁻¹ ;
- prix énergétique de 0,1 \$/Wh ;
- rendement : 50 % ;
- courant de recharge : jusqu'à 10% du C-rate (défini ci-dessous), parfois noté C ;
- nombre de cycles : de 500 jusqu'à 1200 ;
- auto-décharge : 5 – 10% par mois.

Le C-rate est le courant qui vaut $I = \frac{C}{1\text{h}}$ où C est la capacité maximale de l'accumulateur. C'est-à-dire que le C-rate est le courant qui décharge la batterie en une heure. Le SOC est la quantité de charge adimensionnée restante dans la batterie. De manière pratique, c'est le pourcentage indiqué par la barre de charge. La caractéristique très importante d'une batterie est sa durée de vie, qui est limitée par le phénomène de vieillissement. Au cours du vieillissement les caractéristiques sont dégradées ; si bien que les performances diminuent, notamment la capacité maximale décroît et la résistance interne croît. Cela est dû à des modifications internes des composants de la batterie.

7. Source : <http://sitelec.org/cours/abati/accu/images/accu2.png>

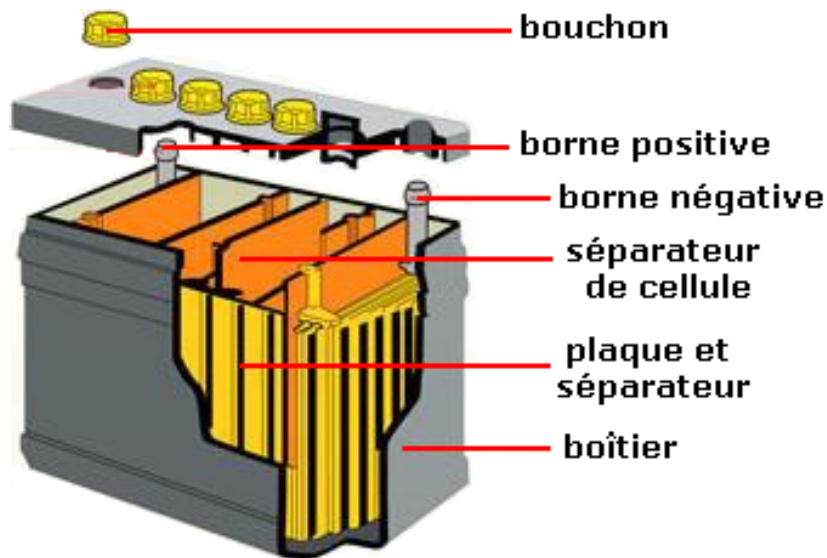


FIGURE A.5 – Schéma d'une batterie acide-plomb de voiture

Les causes d'un vieillissement prématuré sont :

- des décharges profondes, au-delà de 70% de la capacité nominale ;
- des charges trop rapides, c'est-à-dire un courant de charge supérieur à $C\text{-rate}/5$;
- des charges de stockage trop faible, notamment des stockages avec un SOC inférieur à 50% ;
- des surcharges ;
- des températures de fonctionnement excessives, au-delà de 40 °C.

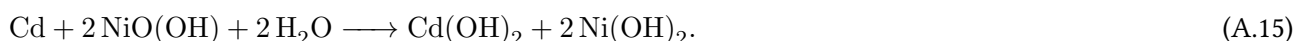
La batterie au plomb est lourde pour un rendement énergétique assez faible. Même si des efforts techniques remarquables sur cette batterie ont repoussé ses performances, avec par exemple une charge en courant pulsé [360], ou avec un électrolyte gélifié [361], de nouvelles technologies l'ont remplacé, notamment celles à base de nickel et de zinc.

A.2.2 Batterie nickel-cadmium

En 1899, le suédois Waldemar JUNGNER a créé la première batterie nickel-cadmium (abrégié en Ni – Cd). C'était la seule technologie concurrente de la batterie au plomb à l'époque. Elle se compose d'une électrode négative en cadmium, d'une cathode en oxyde de nickel et d'un électrolyte en hydroxyde de potassium. Afin de prolonger leur vie et de les rendre plus résistantes aux comportements abusifs, les batteries Ni – Cd actuelles intègrent une petite quantité de lithium dans l'électrolyte. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale suivante :



Les caractéristiques de cette cellule électrochimique sont les suivantes :

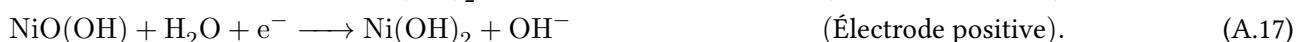
- tension à vide : 1,2 V ;
- énergie spécifique : 40 à 60 Wh kg⁻¹ ;
- prix énergétique de 0,14 \$/Wh ;
- courant de recharge : de $C/2$ jusqu'à C ;
- rendement : 70% - 90% ;
- nombre de cycles : 1500 - 2000 ;
- auto-décharge : 10% - 20% par mois.

Cette batterie est dangereuse pour l'environnement, car le cadmium est un élément toxique. De plus le recyclage est assez onéreux.

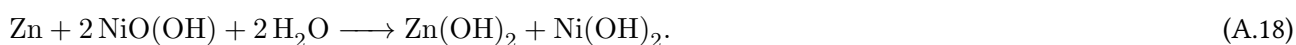
A.2.3 Batterie nickel-zinc

Les travaux de Waldemar JUNGNER ont inspiré Thomas EDISON. Il a repris le concept en remplaçant le cadmium par du zinc et a breveté sa nouvelle batterie nickel-zinc en 1901⁸. Cependant les performances de l'électrode négative de zinc ne sont pas aussi bonne que l'électrode négative de cadmium.

Le chimiste James J. DRUMM repris l'idée en utilisant un électrolyte à base d'oxyde de zinc dissous dans de l'hydroxyde de potassium⁹. Cette batterie se compose d'une anode en zinc, d'une cathode en oxyde de nickel et d'un électrolyte en hydroxyde de potassium. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électroniques suivantes :



Ce qui donne l'équation d'oxydoréduction globale :



Ses caractéristiques techniques sont les suivantes :

- tension à vide : théorique de 1,73 V et expérimentale de l'ordre de 1,6 V ;
- énergie spécifique : 100 W h kg⁻¹ ;
- prix énergétique de 0,6 \$/Wh ;
- courant de recharge : de C/2 jusqu'à C ;
- rendement : 80% [362] ;
- nombre de cycles : supérieur à 1000 en puissance [362] ;
- auto-décharge : 4% sur 9 mois [362].

Elle est beaucoup moins lourde que la batterie au plomb mais elle demeure onéreuse. L'absence de substance dangereuse, telles que le plomb, le cadmium, ou le mercure la rend facile à recycler. Elle n'est pas non plus exposée aux problèmes thermiques (comme l'emballage thermique, présentée dans la section 1.2.4), puisque l'électrolyte utilisé n'est pas organique. Cependant, elle présente un problème de dendrites (présentée dans la section 1.2.4).

Bien que la batterie nickel-zinc soit plus performante que la batterie au plomb, elle se voit remplacée par des nouvelles technologies, c'est-à-dire celles à base de lithium. La sous-section 1.2 présente la technologie des accumulateurs au lithium, leurs propriétés, leurs limites et leurs problèmes.

8. Source : Kerry A. Dolan *Building A Better Battery* 4/23/2009 <http://www.forbes.com/forbes/2009/0511/044-energy-clean-tech-building-better-battery.html>

9. Source : http://www.www3.ul.ie/~childsp/CinA/Issue46/fam_chem.html

Définition 23 (Rappel – Dirac δ). La distribution de Dirac δ est telle que pour toute fonction f et tout réel τ :

$$\int_{t \in \mathbb{R}} \delta(t - \tau) f(t) dt = f(\tau). \quad (\text{B.1})$$

L'impulsion δ a pour transformée de Fourier la fonction unitaire 1 :

$$\int_{t \in \mathbb{R}} \delta(t) e^{-2\pi i f t} dt = 1 \iff \delta(t) = \int_{f \in \mathbb{R}} e^{2\pi i f t} df. \quad (\text{B.2})$$

Proposition 1. La fonction d'auto-corrélation d'un peigne de Dirac $x(t) = \sum_k \delta(t - t_k)$ est :

$$R_x(\tau) = \lambda^2 + \lambda \delta(\tau), \quad (\text{B.3})$$

où λ est le nombre moyen d'impulsions par unité de temps.

Démonstration. L'impulsion de Dirac est la limite uniforme d'une suite d'impulsions rectangulaires :

$$\delta(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \text{rect}(t/\varepsilon). \quad (\text{B.4})$$

Lorsque ε est assez petit, la probabilité de trouver une impulsion vaut :

$$\text{Prob}(1, \varepsilon) = \lambda \varepsilon, \quad (\text{B.5})$$

où λ est le nombre moyen d'impulsions par unité de temps. Alors, par passage aux fonctions d'auto-corrélations :

$$R_x(\tau) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{R}_x(\tau) \quad (\text{B.6})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathbb{E} [x(t)x(t + \tau)] \quad (\text{B.7})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_i \sum_j x_{1i} x_{2j} \text{Prob}(x_{1i}, x_{2j}; \tau). \quad (\text{B.8})$$

Lorsque $|\tau| > \varepsilon$, lorsque les rectangles sont disjoints, alors les impulsions sont statistiquement indépendantes et donc :

$$\tilde{R}_x(|\tau| > \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \text{Prob}(x_1 = \frac{1}{\varepsilon}) \times \frac{1}{\varepsilon} \text{Prob}(x_2 = \frac{1}{\varepsilon}) \quad (\text{B.9})$$

$$= \frac{1}{\varepsilon} (\lambda \varepsilon) \times \frac{1}{\varepsilon} (\lambda \varepsilon) \quad (\text{B.10})$$

$$= \lambda^2. \quad (\text{B.11})$$

Lorsque $|\tau| \leq \varepsilon$, lorsque les rectangles se chevauchent, le produit $x_{1i}x_{2j}$ est non nul si l'impulsion rectangulaire présente au temps t est encore présente au temps $t + \tau$. Alors la probabilité conjointe vaut :

$$\text{Prob}(x_{1i}, x_{2j}; \tau) = \text{Prob}(x_{1i}) \text{Prob}(x_{2j}|x_{1i}; \tau) \quad (\text{B.12})$$

$$= (\lambda\varepsilon) \left(1 - \int_{-\infty}^{|\tau|} \frac{1}{\varepsilon} \text{rect}(t/\varepsilon) dt \right) \quad (\text{B.13})$$

$$= (\lambda\varepsilon) \text{tri}(\tau/\varepsilon). \quad (\text{B.14})$$

Ainsi :

$$\tilde{\text{R}}_x(|\tau| \leq \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon^2} \text{Prob}(x_{1i}, x_{2j}; \tau) \quad (\text{B.15})$$

$$= (\lambda/\varepsilon) \text{tri}(\tau/\varepsilon). \quad (\text{B.16})$$

Finalement :

$$\tilde{\text{R}}_x(\tau) = \tilde{\text{R}}_x(|\tau| \leq \varepsilon) + \tilde{\text{R}}_x(|\tau| \geq \varepsilon) \quad (\text{B.17})$$

$$= \lambda^2 + (\lambda/\varepsilon) \text{tri}(\tau/\varepsilon). \quad (\text{B.18})$$

L'auto-corrélation du peigne de Dirac est obtenue en passant à la limite lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$\text{R}_x(\tau) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{\text{R}}_x(\tau) = \lambda^2 + \lambda\delta(\tau). \quad (\text{B.19})$$

□

Définition 24. Un signal x est intégrable sur \mathbb{R} si et seulement si il existe un réel $M > 0$ tel que :

$$\int_{t \in \mathbb{R}} |x(t)| dt \leq M. \quad (\text{B.20})$$

L'ensemble des signaux intégrables à valeurs complexes forment un espace vectoriel noté $\mathcal{L}^1(\mathbb{C})$ (espace de Lebesgue). C'est un espace de Hilbert sur lequel est défini le produit scalaire hermitien $\langle \bullet | \bullet \rangle$:

$$\forall (x_1, x_2) \in \mathcal{L}^1(\mathbb{C})^2 \quad \langle x_1 | x_2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} x_1(t) x_2^*(t) dt. \quad (\text{B.21})$$

Définition 25 (Séries de Fourier). Soit $x(t)$ un signal continu T -périodique, alors les coefficients de Fourier sont pour tout relatif $n \in \mathbb{Z}$:

$$c_n[x] = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) e^{-2i\pi \frac{n}{T} t} dt; \quad (\text{B.22})$$

$$a_n[x] = c_n + ic_{-n} = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \cos\left(2\pi \frac{n}{T} t\right) dt; \quad (\text{B.23})$$

$$b_n[x] = i(c_n - c_{-n}) = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \sin\left(2\pi \frac{n}{T} t\right) dt. \quad (\text{B.24})$$

La série de Fourier à l'ordre $n \in \mathbb{N}$ s'écrit alors :

$$\forall t \in \mathbb{R} \quad S_n[x](t) = c_0 + \sum_{k=1}^n c_k e^{2i\pi \frac{k}{T} t} \quad (\text{B.25})$$

$$= a_0 + \sum_{k=1}^n a_k \cos\left(2\pi \frac{n}{T} t\right) + b_k \sin\left(2\pi \frac{n}{T} t\right). \quad (\text{B.26})$$

La suite de fonctions $(S_n[x])_{n \in \mathbb{Z}}$, c'est-à-dire la série de Fourier $\sum_{k \in \mathbb{Z}} c_k[x]$ converge normalement vers sa limite

$t \mapsto S[x](t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k[x] e^{2i\pi \frac{k}{T} t}$ et le signal x et sa série de Fourier $S[x]$ sont confondus presque partout.

Un signal x intégrable est projeté dans l'espace de Fourier en calculant ses coefficients sur la base de Fourier $\mathbb{F} = \{\mathbb{F}_f : t \mapsto e^{ift}\}_{f \in \mathbb{R}}$, c'est-à-dire en calculant les produits scalaires hermitiens avec chaque vecteur de la base \mathbb{F} . C'est la définition même de la transformée de Fourier.

Définition 26 (Transformée de Fourier). La transformée de Fourier d'un signal $x \in \mathcal{L}^1(\mathbb{C})$, est :

$$\forall f \in \mathbb{R} \quad \langle x | \mathbb{F}_f \rangle = \widehat{x}(f) = \mathcal{F}\{x\}(f) = \int_{\mathbb{R}} x(t) e^{-2\pi i f t} dt. \quad (\text{B.27})$$

Si la transformée de Fourier est aussi intégrable, alors l'équation (B.27) peut être inversée, alors :

$$\forall t \in \mathbb{R} \quad x(t) = \mathcal{F}^{-1}\{\widehat{x}\}(t) = \int_{\mathbb{R}} \widehat{x}(f) e^{2\pi i f t} df. \quad (\text{B.28})$$

Définition 27 (Signal à énergie finie). Un signal x est dit à énergie finie si et seulement s'il est de carré intégrable. C'est-à-dire s'il existe un réel $M \geq 0$ tel que :

$$E_x = \int_{\mathbb{R}} |x(t)|^2 dt = \int_{\mathbb{R}} x(t) x^*(t) dt \leq M. \quad (\text{B.29})$$

La limite en l'infini d'un signal à énergie finie est nulle. L'ensemble des signaux à énergie finie est aussi un espace de Lebesgue (c'est aussi un espace de Hilbert) et il est noté $\mathcal{L}^2(\mathbb{C})$. Le théorème de Plancherel permet d'appliquer la transformée de Fourier aux signaux intégrables de $\mathcal{L}^2(\mathbb{C})$. Le signal x est défini dans l'espace temporel (variable temporelle t), alors que le signal \widehat{x} est défini sur l'espace spectral (variable fréquentielle f). Ce sont deux visions directement opposées de l'information contenue dans le signal, en effet l'énergie est conservée lors de la transformation comme l'exprime la formule de Parseval (théorème 4).

Théorème 3 (Théorème de Plancherel). Soit un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C}) \cap \mathcal{L}^1(\mathbb{C})$ et un réel positif A . Soit la fonction :

$$\Phi_A : \begin{cases} \mathbb{R} & \longrightarrow & \mathbb{C} \\ f & \longmapsto & \int_{-A}^A x(t) e^{-2\pi i f t} dt \end{cases} \quad (\text{B.30})$$

Ainsi, la suite de fonctions $(\Phi_A)_{A \in \mathbb{R}^+}$ converge dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{C})$ en moyenne quadratique (c'est-à-dire pour la norme $\|\bullet\|_2 = \sqrt{\int |\bullet|^2}$). Sa limite, notée \widehat{x} est la transformée de Fourier de x .

Une démonstration est disponible à partir de la page 120 de [363].

Théorème 4 (Formule de Parseval). La formule de Parseval exprime la conservation de l'énergie entre l'espace temporel et l'espace spectral :

$$\forall x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C}) \cap \mathcal{L}^1(\mathbb{C}) \quad \widehat{x} \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C}) \cap \mathcal{L}^1(\mathbb{C}) \quad \text{et} \quad \int_{t \in \mathbb{R}} |x(t)|^2 dt = \int_{f \in \mathbb{R}} |\widehat{x}(f)|^2 df. \quad (\text{B.31})$$

Démonstration. Soit x un signal de $\mathcal{L}^2(\mathbb{C})$, alors :

$$\int_{t \in \mathbb{R}} |x(t)|^2 dt = \int_{t \in \mathbb{R}} x(t) x^*(t) dt \quad (\text{B.32})$$

$$= \int_{t \in \mathbb{R}} x(t) \left[\int_{f \in \mathbb{R}} \widehat{x}(f)^* e^{-2i\pi f t} df \right] dt \quad (\text{B.33})$$

$$= \int_{f \in \mathbb{R}} \widehat{x}(f)^* \left[\int_{t \in \mathbb{R}} x(t) e^{-2i\pi f t} dt \right] df \quad (\text{B.34})$$

$$= \int_{f \in \mathbb{R}} \widehat{x}(f)^* \widehat{x}(f) df \quad (\text{B.35})$$

$$= \int_{f \in \mathbb{R}} |\widehat{x}(f)| df. \quad (\text{B.36})$$

□

Définition 28 (Densité spectrale de puissance). La densité spectrale de puissance (Power Spectral Density), abrégé en PSD, d'un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C})$ est définie comme :

$$\forall f \in \mathbb{R} \quad \text{PSD}_x(f) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \mathbb{E} \left[|\mathcal{F}\{x_T\}(f)|^2 \right] \quad (\text{B.37})$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T |\mathcal{F}\{x\}(f)|^2 dt \quad (\text{B.38})$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t) e^{-2\pi i f t} dt \int_{-T/2}^{T/2} x^*(t') e^{2\pi i f t'} dt', \quad (\text{B.39})$$

où T est la période d'intégration, $x_T = x \times \Pi_T$, $\mathcal{F}\{x_T\}$ la transformée de Fourier de x_T et $\mathcal{F}\{x\}$ la transformée de Fourier de x .

Dans le cas où $\mathcal{F}\{x\}$ ne varie pas avec l'intervalle de mesure, c'est-à-dire lorsque x est un signal stationnaire, on peut écrire que $\text{PSD}_x = |\mathcal{F}\{x\}|^2$.

La densité spectrale sert à caractériser les signaux aléatoires, elle est capitale pour quantifier les bruits électroniques. Telle quelle, cette définition n'est pas pratique pour calculer la densité spectrale. Il est préférable d'utiliser le théorème de Wiener & Khintchine pour calculer numériquement une PSD.

Définition 29 (Auto-corrélation). La fonction d'auto-corrélation statistique d'un signal discret (X_i) est :

$$\forall k \in \mathbb{Z} \quad R(k) = \frac{1}{\sigma^2} \mathbb{E} [(X_i - \mu)(X_{i+k} - \mu)], \quad (\text{B.40})$$

où k est le retard. La fonction d'auto-corrélation temporelle d'un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C})$ est :

$$\forall \tau \in \mathbb{R} \quad R_x(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^*(t) x(t + \tau) dt \quad (\text{B.41})$$

où τ est le retard. Lorsque x est stationnaire, elle peut être vue comme un produit de convolution $R_x = x \star x^*$. Elle représente une énergie (dans le sens du traitement du signal) en fonction du temps τ .

L'auto-corrélation est la corrélation d'un signal avec lui-même à différents instants. Ainsi, elle est la similitude entre les observations en fonction de l'intervalle de temps entre eux. C'est l'outil mathématique pour trouver des motifs répétitifs, tels que la présence d'un signal périodique noyé dans le bruit, ou d'identification de la fréquence fondamentale dans un signal masquée par ses fréquences harmoniques. Elle est souvent utilisée dans le traitement du signal des séries temporelles notamment.

Si le processus est considéré comme stationnaire et ergodique, alors l'auto-corrélation statistique et l'auto-corrélation temporelle sont confondues.

Démonstration du théorème de Wiener-Khintchine (page 68). Soit un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$. Supposons que la transformée de Fourier inverse de la densité spectrale de x existe. Alors pour tout réel τ :

$$\mathcal{F}^{-1}\{\text{PSD}_x\}(\tau) = \int_{\mathbb{R}} \text{PSD}_x e^{2\pi i f \tau} df \quad (\text{B.42})$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{f \in \mathbb{R}} e^{2\pi i f \tau} \int_{t=-T/2}^{T/2} x(t) e^{-2\pi i f t} \int_{t'=-T/2}^{T/2} x^*(t') e^{2\pi i f t'} dt' dt df \quad (\text{B.43})$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} \delta(\tau + t' - t) x(t) x^*(t') dt dt' \quad (\text{B.44})$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(\tau + t') x^*(t') dt' \quad (\text{B.45})$$

$$= R_x(\tau). \quad (\text{B.46})$$

En inversant la transformée de Fourier, si possible, il vient l'équation (3.16) du théorème. \square

Démonstration du principe d'incertitude. Soit un signal $x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{C})$ et que $f_0 = t_0 = 0$. Il s'agit d'appliquer l'inégalité de Cauchy-Schwartz aux fonctions $f : t \mapsto tx(t)$ et $g : t \mapsto \frac{dx(t)}{dt}$. Ensuite il faut intégrer par partie $I = \int_{\mathbb{R}} fg^*$ pour ensuite la ré-injecter dans l'inégalité de Cauchy-Schwartz [364]. C'est-à-dire :

$$|I|^2 \leq \int_{\mathbb{R}} |f(t)|^2 dt \int_{\mathbb{R}} |g^*(t)|^2 dt \quad (\text{B.47})$$

$$\iff \Re(I)^2 \leq |I|^2 \leq \int_{\mathbb{R}} t^2 |x(t)|^2 dt \int_{\mathbb{R}} \left| \frac{dx^*(t)}{dt} \right|^2 dt = E_x \sigma_t^2 \int_{\mathbb{R}} \left| \frac{dx^*(t)}{dt} \right|^2 dt. \quad (\text{B.48})$$

Pour calculer l'intégrale dans le membre de droite, il faut utiliser l'identité de Parseval et la dérivation dans l'espace spectral. Ainsi il vient :

$$\int_{\mathbb{R}} \left| \frac{dx^*(t)}{dt} \right|^2 dt = \int_{\mathbb{R}} \left| \mathcal{F} \left\{ \frac{dx^*}{dt} \right\} (f) \right|^2 df \quad (\text{B.49})$$

$$= 4\pi^2 E_x \sigma_f^2. \quad (\text{B.50})$$

En intégrant par partie I :

$$I = [tx(t)x^*(t)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x(t) + t \frac{dx(t)}{dt} \right) x^*(t) dt \quad (\text{B.51})$$

$$= - \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)x^*(t) dt - \int_{-\infty}^{+\infty} t \frac{dx(t)}{dt} x^*(t) dt \quad (\text{B.52})$$

$$= -E_x - I^* \quad (\text{B.53})$$

$$\iff \Re(I) = \frac{I + I^*}{2} = -\frac{E_x}{2}. \quad (\text{B.54})$$

Finalement, en remplaçant les membres de l'inégalité (B.48), il vient $\frac{E_x^2}{4} \leq E_x \sigma_t^2 4\pi^2 E_x \sigma_f^2$. En simplifiant :

$$\frac{1}{4\pi} \leq \sigma_t \sigma_f. \quad (\text{B.55})$$

Démonstration du théorème de Calderón Grossmann et Morlet (page 85). Il s'agit de se concentrer sur la démonstration de l'égalité 3.59. Notons $\Xi(t)$ son membre de droite. Nous allons montrer que $\mathcal{F}\{x\} = \mathcal{F}\{\Xi\}$.

En notant $\psi_s(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi\left(\frac{t}{s}\right)$ l'ondelette dilatée de s , $\bar{\psi}_s(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \psi^*\left(\frac{-t}{s}\right)$ et \star le produit de convolution, il vient :

$$\Xi(t) = \frac{1}{C_\psi} \int_0^{+\infty} [x \star \bar{\psi}_s \star \psi_s](t) \frac{ds}{s^2}. \quad (\text{B.56})$$

Alors, puisque $\mathcal{F}\{\psi_s\}(f) = \sqrt{s} \mathcal{F}\{\psi\}(sf)$ et grâce aux propriétés qui lient intimement la transformée de Fourier et la convolution il vient :

$$\mathcal{F}\{\Xi\}(f) = \frac{\mathcal{F}\{x\}(f)}{C_\psi} \int_0^{+\infty} |\mathcal{F}\{\psi\}(sf)|^2 \frac{ds}{s}. \quad (\text{B.57})$$

L'ondelette est réelle, donc $|\mathcal{F}\{\psi\}(-f)|^2 = |\mathcal{F}\{\psi\}(f)|^2$. Le changement de variable $g = sf$ donne :

$$\mathcal{F}\{\Xi\}(f) = \frac{\mathcal{F}\{x\}(f)}{C_\psi} \int_0^{+\infty} \frac{|\mathcal{F}\{\psi\}(g)|^2}{g} dg = \mathcal{F}\{x\}(f) \quad (\text{B.58})$$

\square

C.1 Articles

S. MARTEMIANOV, N. ADIUTANTOV, Yu. K. EVDOKIMOV, L. MADIER, F. MAILLARD and A. THOMAS, « New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries ». *Journal of Solid State Electrochemistry* 19 (9) :2803 - 2810, 2015.

C.2 Conférences

F. MAILLARD et al., « Diagnostic des systèmes électrochimiques par la mesure de bruit interne ». Conférence du GDR HySPaC "Hydrogène, Systèmes et Piles à Combustibles", Poitiers 2014, (Proceedings p. 91 ; poster presentation)

F. MAILLARD et al., « Measurements and Signal Processing of Li-ion Electrochemical Noise », 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, Moscow, October 20-23 2015 (Proceedings p. 65 ; poster presentation).

F. MAILLARD et S. MARTEMIANOV, « Electrochemical Noise as Diagnostic Tool for Li-ion Batteries », 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, Moscow, October 20-23 2015 (Proceedings p. 65 ; oral presentation).

S. MARTEMIANOV, F. MAILLARD et al., « Electrochemical Noise of commercial Li-ion batteries : methodology and possible applications ». 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, Moscow, October 20-23 2015, (Proceedings p. 22 ; invited lecturer)

New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries

S. Martemianov¹ · N. Adiutantov^{1,2} · Yu. K. Evdokimov² · L. Madier³ · F. Maillard¹ · A. Thomas¹

Received: 1 April 2015 / Revised: 6 April 2015 / Accepted: 7 April 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Electrochemical noise analysis (ENA) is performed on ICR 18650 commercial lithium-ion batteries. The interest of ENA relates with the possibility of in-situ diagnostics during charging or discharging of the battery. Thus, the extraction of small voltage fluctuations should take into account the time evolution of the mean signal. The non-stationary character of the phenomenon (charging and discharging battery) limits the use of traditional methods of signal filtering and attenuation, so a special methodology has been developed to calculate the noise standard deviation (STD). A good reproducibility of the results has been demonstrated, and V-shape form curves have been obtained with a minimum STD value at about 55 % of state of charge (SOC). It can be noted also that fast discharge provided with 3.3 Ω load is noisier than the slow one with 5 Ω load. Some promising results have been obtained regarding the possibility of battery state of health determination.

Keywords Lithium-ion battery · Electrochemical noise analysis · State of health · Aging

Introduction

In recent decades, much attention has been devoted to the development of electrochemical sources of energy, in particular, rechargeable lithium-ion (Li-ion) batteries [1–4]. These batteries are key components of the portable, computing, telecommunication equipment required today by the information-oriented society. Moreover, gaseous emissions from the burning of fossil fuels are polluting the air of large cities and creating global warming with dangerous consequences. These concerns initiate utilization of alternative sources of energy (solar radiation, wind, waves) that are variable in time and diffuse in space. All these sources require energy storage, and batteries provide a promising way in this direction.

Certainly, the progress in energy storage is much slower when compared with electronic industry where a doubling of memory capacity every 2 years follows well Moores' law prediction. Nevertheless, spectacular advances in electrochemical storage of energy via the emerging technologies of Ni-MeH, Li-ion batteries and fuel cells stimulate further R&D studies in physico-chemistry and engineering of electrochemical systems.

Economic impact of battery failures can be important when they are used in critical applications, and much attention has been devoted to the determination of state of health (SOH) of these systems. Existing diagnostic technologies such as conductance and impedance testing [5, 6] give only a partial answer on this question, and using alternative approaches seems to be very interesting. The present paper deals with electrochemical noise analysis (ENA) and its possible applications to studding rechargeable Li-ion batteries.

Noise measurements have been widely used not only in the 1960s in relation to communication systems [7] and

✉ S. Martemianov
serguei.martemianov@univ-poitiers.fr

¹ Institut Pprime, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, UPR 3346, 2 Rue Pierre Brousse, Bâtiment B25, TSA 41105, 86073 Poitiers Cedex 9, France

² Kazan National State Research University, 10 K. Marx street, Kazan, Russia

³ DCNS/DGD/ASM/DI/ING/EN, St-Tropez, France

semiconductors [8] but also from time to time in electrochemical studies [9–12]. Electrochemical noise can be caused by different phenomena such as turbulent mass transfer [13–17], gas evolution [18–20], electrode corrosion [21–24] and passivation [25], or water transfer in fuel cells [26]. Usually ENA concerns small-size electrodes up to a few square centimetres. But for the practical applications related with commercial batteries, the active surface of the electrodes is much more important. The works of Professor M.A. Vorotyntsev and co-authors [13, 14], related to turbulent noise in electrochemical systems, have been demonstrated that relative intensity of the electrochemical noise is inverse to the electrode surface. For this reason, the ENA of commercial batteries is a delicate problem related with the extraction of very small voltage fluctuations, and very few measurements have been provided with real industrial systems [27, 28]. The interest of ENA relates with a possibility of in-situ diagnostics during charging or discharging of the battery. Thus, the extraction of small voltage fluctuations should take into account the time evolution of the mean signal. The non-stationary character of the phenomenon (charging and discharging battery) limits using of traditional methods of signal filtering and attenuation.

The main goal of the paper concerns the methodology of ENA with its application to monitoring of commercial Li-ion batteries. Special attention is given to the difficulties related with the extraction of very small voltage fluctuations during a battery's discharge. Some promising results related with the application of ENA for in-situ diagnostics of commercial batteries are presented as well.

Experimental setup

In the frame of the present work, electrical noise analysis (ENA) was applied to ICR 18650 commercial lithium-ion batteries; 18650-type is a cylindrical cell with a 3.7-V nominal voltage and 2.6-Ah rated capacity. To measure the low voltage fluctuations of lithium-ion batteries, experiments are performed in an appropriated experimental setup shown in Fig. 1. Battery voltage is measured by a 2182-Nanovoltmeter (Keithley) allowing, in the 10-mV range, to perform measurements with a nanovolt resolution. Nanovoltmeter is directly connected to a resistor divider that allows dividing by 500 the battery voltage and working in the 10-mV nanovoltmeter range (Fig. 2). Voltage is measured during battery discharges with two different loads, 3.3 and 5 Ω . To avoid, as much as possible, the electromagnetic interferences, the lithium battery, the divider and the load are placed into a metal box connected to the ground.

For discharge, the battery is maintained under a constant load until 5 % of state of charge (SOC) that takes approximately 2.5 h for 3.3 Ω and 4 h for 5 Ω . After each discharge, the battery is charged with a constant current of 0.5 A until the charging voltage of 4.2 V and kept at this constant voltage to the end of a current drop around 0.1 A. All measurements are performed with a frequency of 10 Hz using LabVIEW for data acquisition and Python for signal processing.

To validate and quantify the intrinsic noise of our experimental setup, voltage measurements have been performed without the battery. The battery has been replaced by a wire, and measurements of the voltage have been done for two circuits, one with nanovoltmeter plus wires and another with nanovoltmeter plus wires and divider.

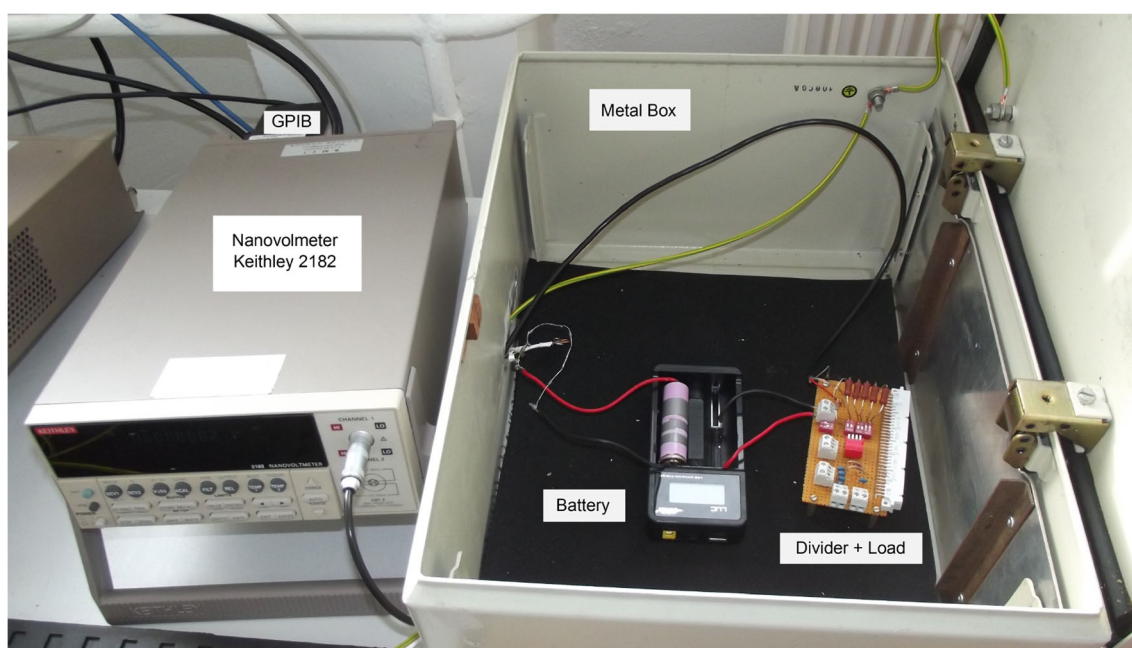


Fig. 1 Experimental setup for lithium-ion battery noise measurements

Fig. 2 Schema of experimental setup

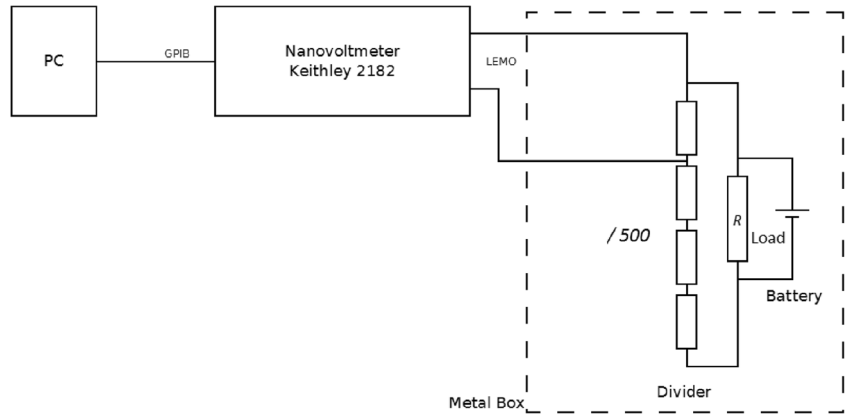


Figure 3 shows intrinsic noise of the experimental setup during 400 s for the two abovementioned configurations. Measurements indicate that the apparatus noises are in the nanovolts order. The calculated standard deviation (STD) of the apparatus noise is equal to 2.74 nV for nanovoltmeter plus wire configurations (1) and 3.74 nV when divider is added (2). STD values are near the manufacturer values for the dc noise of the nanovoltmeter, which in the range of 10 mV, equals to 5 nV. So, the experimental setup was validated, and a STD of 5 nV has been accepted for the device noise.

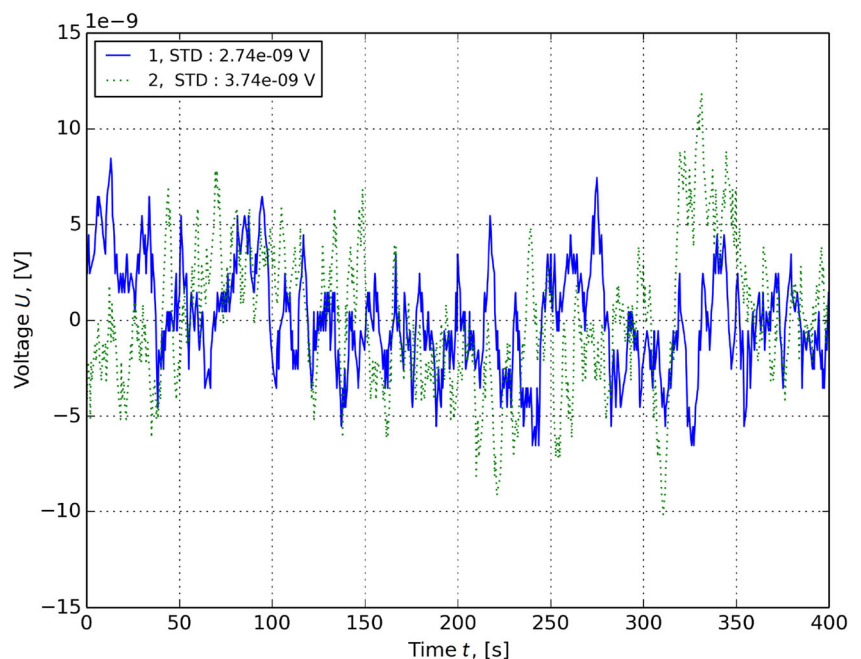
Signal processing

Figure 4a shows a quasi-full discharge of the battery during 14,000 s (around 4 h). The discharge starts at the open-circuit

voltage (OCV) of 3.98 V (charging voltage equals to 4.2 V) and run until 1.2 V. For signal processing, the total time domain have been divided into 20 pieces and the special procedure for the extraction of the noise fluctuations have been performed. Figure 4b shows the extracted voltage fluctuations for the tenth piece. The amplitude of the battery noise is in the microvolt order, 1000 times higher than the device noise (5 nV).

The procedure for the extraction of the noise fluctuations is the following: each of the 20 pieces contains approximately $n=7000$ experimental points (instantaneous voltage magnitudes); each of these 20 pieces is separated on time sub-intervals containing m points ($m=50, 75$ or 150). The signal in each sub-interval containing m experimental points is approximated by a n -order polynomial, and the signal fluctuations are calculated with respect to the mean value determined by this polynomial.

Fig. 3 Internal noise of experimental setup of 1 nanovoltmeter and wires and 2 nanovoltmeter, wires and divider



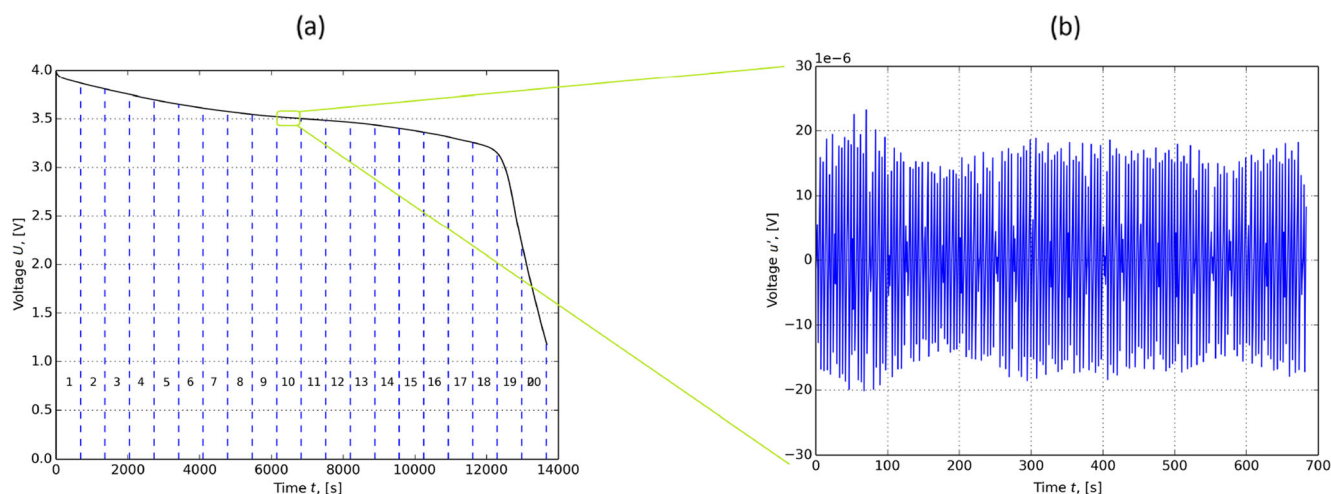


Fig. 4 a Discharge of Li-ion battery and b associated voltage fluctuations

Figure 5 illustrates the results of the signal processing when the steady-state and the linear approximation are used for determining the mean signal value. It is clear that the results (STD of voltage fluctuations) are very sensitive to data processing parameter, namely the value m , which characterises the time-span of the sub-interval where the signal fitting is provided. For this reason, the high-order polynomials have been used for the fitting of the mean signal value, as shown in Fig. 6. It can be seen that for high-order polynomials ($n=5, 7, 9$), the results are not sensitive to the data processing parameters (n and m). For the following, the data processing has been performed using $n=7$ and $m=75$ for extraction of the voltage fluctuations.

Experimental results and discussion

All obtained results are given in terms of state of charge (SOC) to permit the comparison for each discharge. The

noise (voltage fluctuations) of the lithium-ion battery is characterised by STD of the processing signal, and this STD is multiplied by 500 because the nanovoltmeter measures the voltage of the divider and not directly of the battery. The device noise of 5 nV is plotted for the comparison.

Influence of the discharge load

Voltage measurements have been performed for two different discharge loads of 3.3 Ω and 5 Ω for characterising the influence of a low (5 Ω) and fast discharge (3.3 Ω) on voltage drop and noise.

Figure 7 reflects the reproducibility of voltage drop during several discharges (mean) for each load. For three different batteries, five discharges are compared. After each discharge, the battery is charged until the charging voltage of 4.2 V. In overall, for each load, voltage drop is about 0.6 V until a SOC around 20 %. Figure 7 shows a good reproducibility for all discharges in each case; the voltage difference is 0.25 V (less

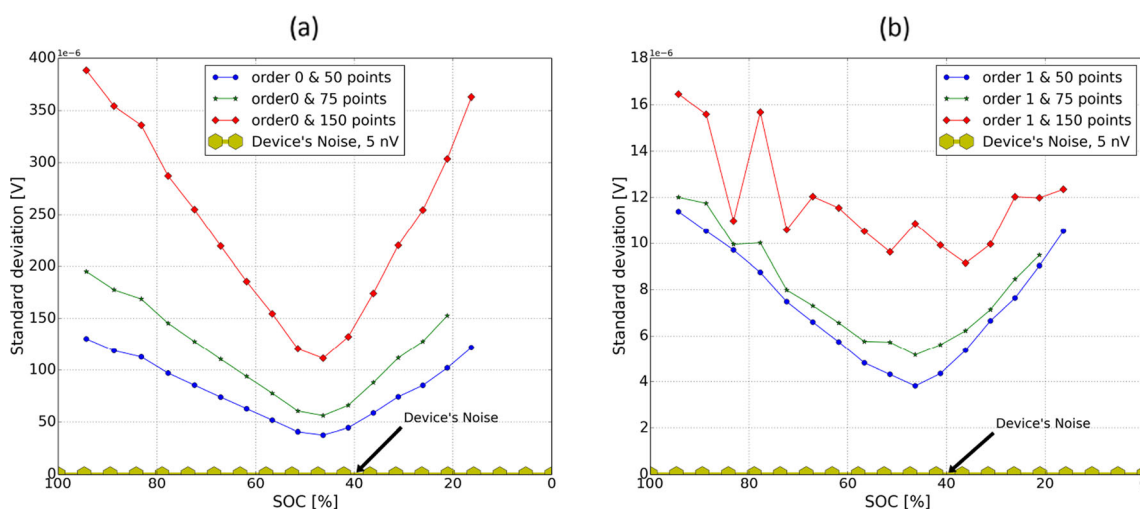
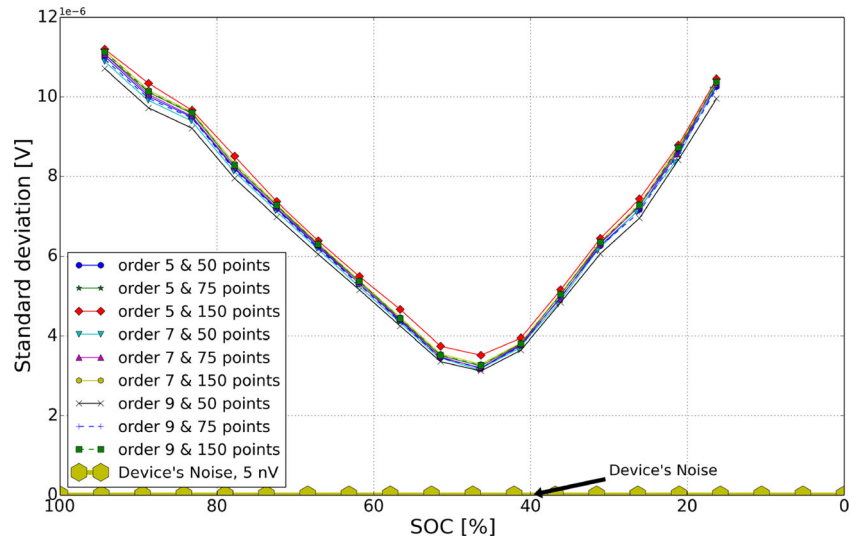


Fig. 5 Signal processing: STD of voltage fluctuations obtained using a steady-state and b linear approximations for determining the mean value

Fig. 6 Noise standard deviation of voltage fluctuations obtained using polynomial of order n : 5, 7 and 9 for determining the mean value



than 1 %) for all batteries and ten times lower (0.025 V) for the same battery after one discharge. A difference is noted for the started voltage between discharges with 5.5 Ω and 3.3 Ω load, but discharge curves are the same. Namely, started voltage is equal to 3.85 V for $R=5.5 \Omega$ (Fig. 7a) and to 3.75 V for $R=3.3 \Omega$ (Fig. 7b).

Figure 8 shows a good reproducibility for the STD recording for each load. A maximal difference of 1 μV is measured for all batteries. The incertitude of 1 μV is reported on Fig. 9 where the comparison of the discharge for two loads is presented.

Figure 9 shows the comparison between noise measurements during discharges at different loads (5 Ω and 3.3 Ω) for the same battery. In both cases, a V-shape curve is founded with a minimum of 3.5 μV for 5.5 Ω load and 5 μV for 3.3 Ω load respectively at around 55 % of SOC. For each SOC, the STD for 3.3 Ω load is higher than the one for 5 Ω load. The difference around 6 μV at 95 % of SOC, 2 μV at 55 % of SOC and 4 μV at 18 % of SOC can be noted for STD with respect to a discharge at different loads. The test with 3.3 Ω load implies a faster discharge and a noisier drop voltage.

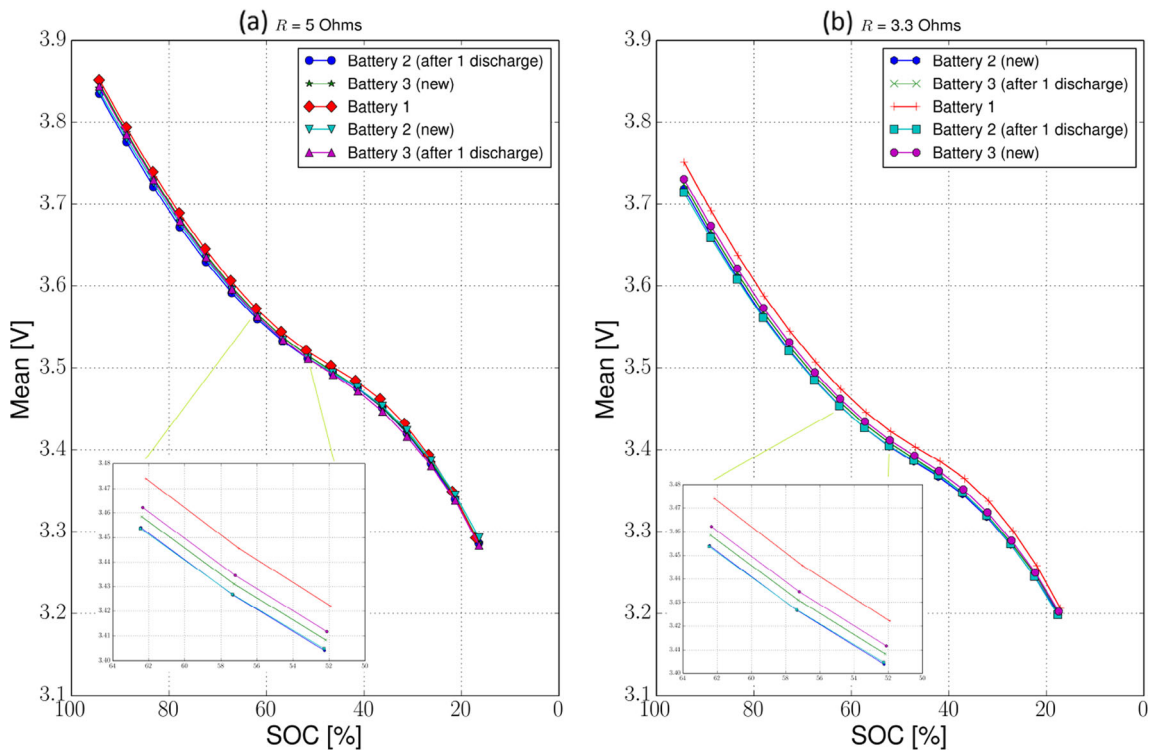
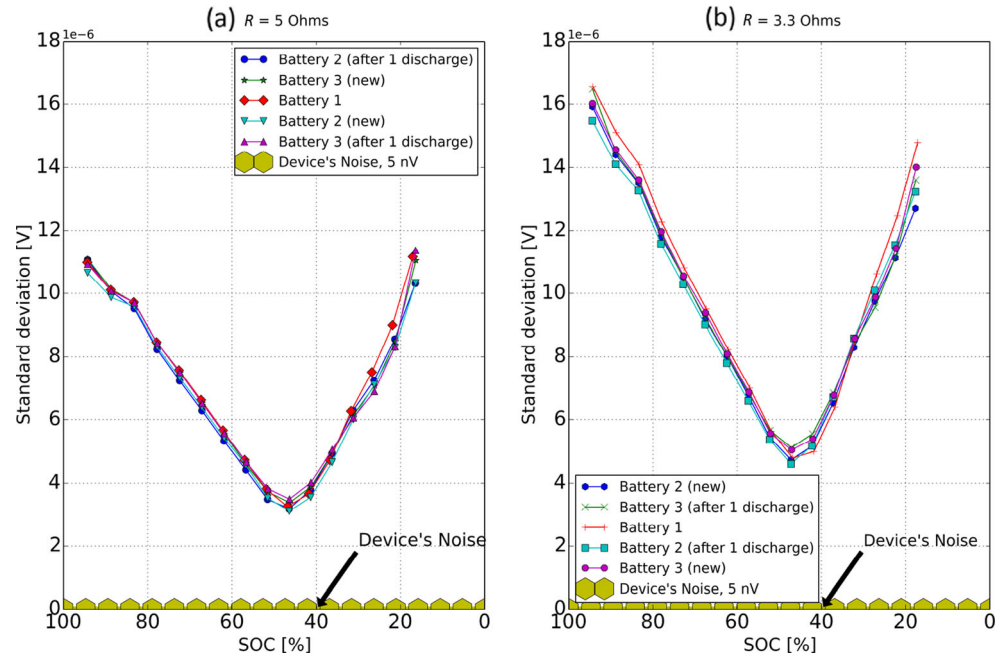


Fig. 7 Discharge of Li-ion battery with different load R a 3.3 Ω and b 5 Ω . Reproducibility of the mean measurements

Fig. 8 Discharge of Li-ion battery with different load R **a** 3.3Ω and **b** 5Ω . Reproducibility of the noise measurements



Results show that voltage fluctuations and noise are more important near the OCV, decrease until a minimum at 55 % of SOC, that correspond to the inflexion point of the discharge (Fig. 7), and increases until 20 % of SOC. This V-shape curve can be related to the physical and electrochemical behaviour of the battery. Indeed, it can be supposed that for important SOC values (between 100 and 50 %), the battery discharge is governed mainly by the kinetics of electrochemical reactions (see the voltage drop curve in Fig. 7). Near the inflexion point which is situated around 50 % of SOC, the transport limitations begin to influence on the battery behaviour and become the governing factor for low SOC values. Thus, the decreasing

part of the noise curve can be attributed to the noise of electrochemical reactions and the increasing part to the noise of transport phenomena.

It is interesting to note that both types of STD versus SOC behaviour have been noted in the literature. Thus, Baert and Vervaeke [27] note the increasing of the noise voltage during discharge of Hoppecke batteries. Contrary, Martinet et al. [28] have presented the results concerning with Ni-MH batteries which indicate the decreasing of the noise power with SOC. The possible explanation relates with the influence of different phenomena (electrochemical and transport limitations) on the noise behaviour of different batteries.

Fig. 9 Comparison of noise characteristics (STD) during discharge at different load R **a** 3.3Ω and **b** 5Ω for the same battery

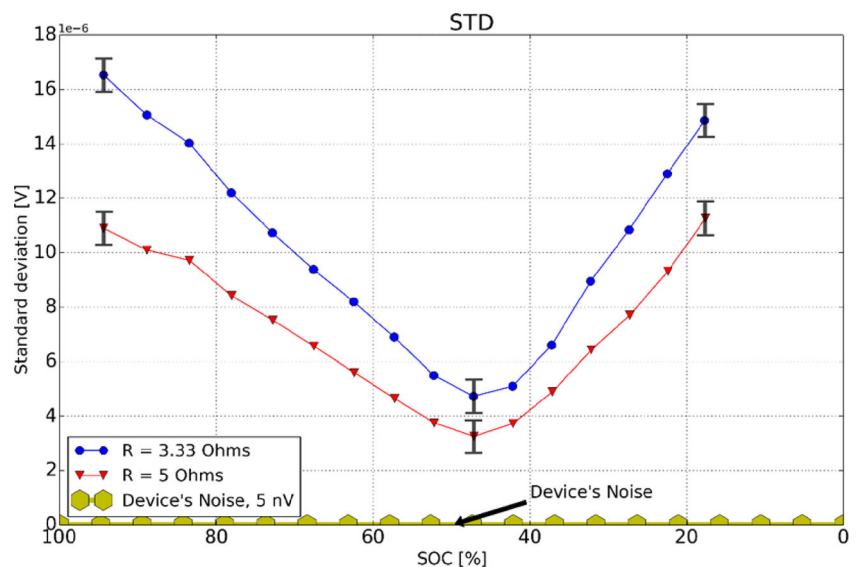
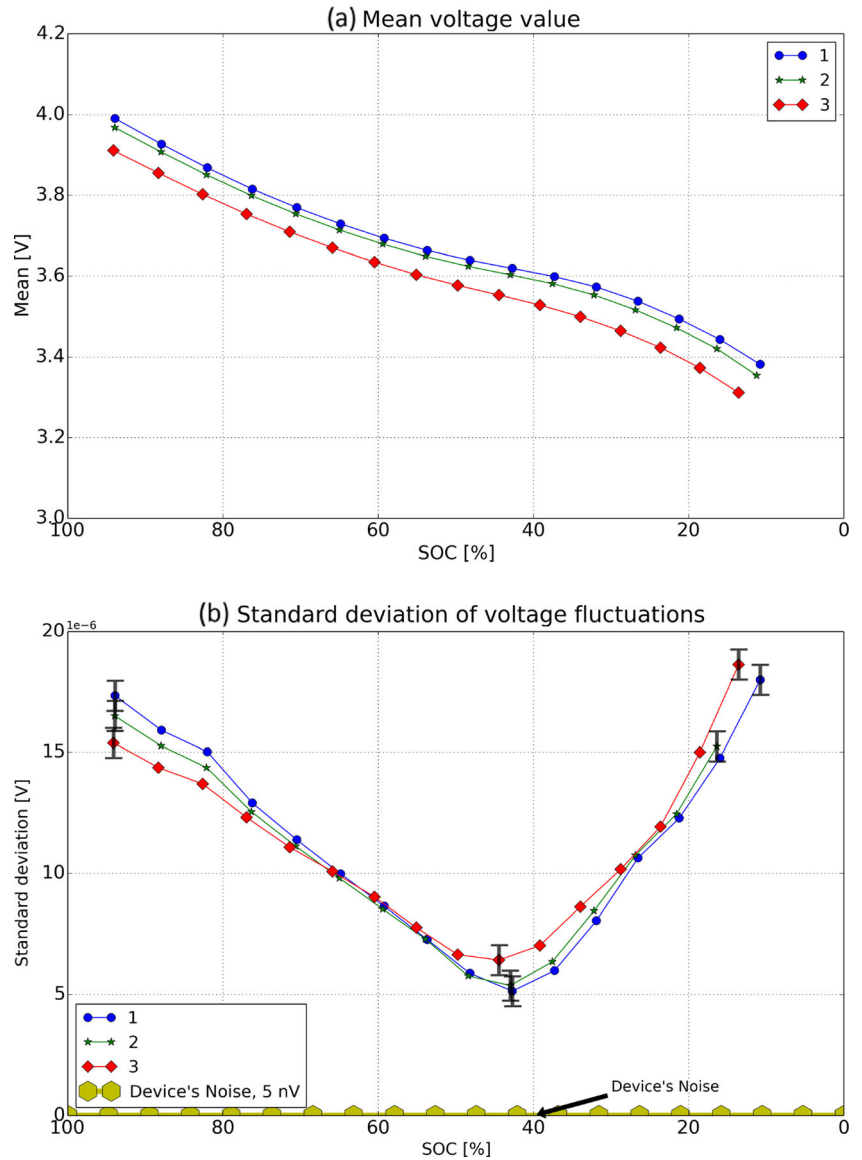


Fig. 10 Aging effect on **a** mean and **b** noise characteristics of the battery. **1** New battery, **2** after one short-circuit and **3** after ten short-circuits



Aging effect on the noise measurements

In this part, aging tests are performed via short-circuit cycling at ambient temperature. This aging test consists to short-circuit the battery during 2 h and to wait temperature equilibrium before start of another short-circuit. Figure 10 shows the drop of mean voltage (Fig. 10a) and noise characteristics (Fig. 10b) for a fresh battery, after one short-circuit and after a cycle of ten short-circuits. Figure 10a reflects that the voltage are decreased about 0.04 V after one short-circuit and about 0.1 V after ten short-circuits for all SOC. Voltage decrease is higher after ten short-circuit cycles, due to higher degradation processes in Li-ion battery. Figure 10b reflects the V-shape curve for the three state of health (SOH) with a variation of STD between 17 and 6 μV . For a SOC between 95 and 60 %, the STD of the fresh battery is higher than the battery after ten short-circuits. Around 55 % of SOC, a reverse occurs; STD

(noise) of the aged battery, after ten short-circuit cycle, becomes higher than the fresh battery with a maximal difference at 45 % of SOC. At this SOC, STD after ten short-circuits is 6.5 μV against 5 μV for the fresh battery. The difference in the aging effect for low and high SOC can be related with the difference in preponderant effects (electrochemical or transport phenomena) which is governing the noise behaviour of the battery, but this issue needs more careful studies.

Conclusions

In this work, a methodology allowing to apply ENA for studying commercial batteries is presented. The commercial batteries have very important active surface of the electrodes and consequently very small voltage noise. The small voltage fluctuations have been extracted during

discharge of commercial Li-ion batteries using appropriated instrumentation (Nanovoltmeter) and a special data treatment procedure. This procedure is based on using high-order polynomials for fitting the mean signal value in small time windows. It is worth to note that the steady-state or the linear approximations for the fitting of the mean signal value do not allow correct extraction of the voltage noise during battery discharge because the noise characteristics depend dramatically in this case on data treatment parameters.

The noise standard deviation (STD) versus state of charge (SOC) has been measured for commercial Li-ion batteries, and good reproducibility of the results has been demonstrated. The obtained curves have a V-shape form with the minimum value at about 55 % of SOC. At our knowledge, this type of noise behaviour has never been published previously. Thus, the noise of the commercial Li-ion batteries is different on well-known noise sources. A possible explanation of a V-shape noise behaviour deals with superposition of different phenomena which governing the battery behaviour. For high SOC values, the electrochemical kinetics of the electrode's processes plays a dominant role while at small SOC values, the transport phenomena become more important.

It can be noted also that fast discharge provided with 3.3 Ω load is noisier than the slow one with 5 Ω load. Some promising results have been obtained with respect to possible monitoring of the battery's SOH by means of ENA. Indeed, at the minima of a V-shape curve, STD after ten short-circuits, is 6.5 μV against 5 μV for the fresh battery. This difference is much more important in comparison to the reached accuracy of ENA.

Acknowledgments This work pertains to the French Government Program "Investissements d'Avenir" (LABEX INTERACTIFS, reference ANR-11-LABX-0017-01). The authors are very thankful to Professor M.A. Vorotyntsev for his important contribution to scientific education and friendly support of scientific activities.

References

1. Tarascon JM, Armand M (2001) *Nature* 414:359–367
2. Scrosati B, Garche J (2010) *J Power Sources* 195:2419–2430
3. Goodenough JB, Kim Y (2010) *Chem Mater* 22:587–603
4. Barré A, Deguilhem B, Grolleau S, Gerard M, Suard F, Riu D (2013) *J Power Sources* 241:680–689
5. Huet F (1997) *J Power Sources* 70:59–69
6. Vorotyntsev M, Levi MD, Schechter A, Aurbach D (2001) *J Phys Chem B* 105:188–194
7. Bennett WR (1960) *Electrical noise*. McGraw Hill, London
8. Van Der Ziel A (1959) *Fluctuation phenomena in semi-conductors*. Butterworths Scientific Publication, London
9. Tyagai VA, Luk'yanchikova NB (1967) *Soviet Electrochem* 3:273–316
10. Tyagai VA (1971) *Electrochim Acta* 16:1647–1654
11. Grafov BM, Kanevskii LS, Astaf'ev MG (2005) *J Appl Electrochem* 35:1271–1276
12. Kanevskii LS, Grafov BM, Astaf'ev MG (2005) *Russ J Electrochem* 41:1091–1096
13. Vorotyntsev MA, Martem'yanov SA, Grafov BM (1984) *J Electroanal Chem* 1979:1–23
14. Skurygin EF, Vorotyntsev MA, Martem'yanov SA (1989) *J Electroanal Chem* 259:285–293
15. Martemyanov SA, Petrovsky NV, Grafov BM (1991) *J Appl Electrochem* 21:1099–1105
16. Martemianov S, Danaila L (2003) *Fluctuation Noise Lett* 3:L463–L471
17. Adolphe X, Danaila L, Martemianov S (2007) *J Electroanal Chem* 600:119–130
18. Gabrielli C, Huet F, Keddam M (1985) *J Appl Electrochem* 15: 503–508
19. Gabrielli C, Huet F, Keddam M, Macias A, Sahar A (1989) *J Appl Electrochem* 19:617–629
20. Hodgson DR (1996) *Electrochim Acta* 41:605–609
21. Searson PC, Dawson JL (1988) *J Electrochem Soc* 135:1908–1915
22. Mansfeld F, Xiao H (1993) *J Electrochem Soc* 140:2205–2209
23. Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, Keddam M, Rousseau P (1997) *J Electrochem Soc* 144:31–37
24. Mansfeld F, Lee CC (1997) *J Electrochem Soc* 144:2062–2068
25. Gabrielli C, Huet F, Keddam M (1986) *Electrochim Acta* 31: 1025–1039
26. Evdokimov YK, Martemianov SA, Denisov ES (2009) *Nonlinear World* 7:706–713
27. Baert DHJ, Vervaeet AAK (2003) *J Power Sources* 114:357–365
28. Martinet S, Durand R, Ozil P, Leblanc P, Blanchard P (1999) *J Power Sources* 83:93–99

- [1] P. R. ROBERGE, R. BEAUDOIN et G. V. et J. SMIT. « Voltage noise measurements on sealed lead acid batteries ». *Journal of Power Sources* **27** : 177–186, 1989.
- [2] D. BAËRT et A. VERVAET. « Small bandwidth measurement of the noise voltage of batteries ». *Journal of Power Sources* **114** : 357–365, 2003.
- [3] S. MARTINET et al. « Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries : state-of-charge determination and overcharge detection ». *Journal of Power Sources* **83** : 93–99, 1999.
- [4] *Key World Energy Statistics*. en. International Energy Agency. 2014.
- [5] C. SARRAZIN. « Piles électriques Présentation générale ». *Techniques de l'ingénieur D3320* : 1–12, 2001.
- [6] C. SARRAZIN. « Piles électriques : piles au lithium ». *Techniques de l'ingénieur D3322* : 1–14, 2002.
- [7] L. CHEN et S. LEON L. « Recent advances in lithium-sulfur batteries ». *Journal of Power Sources* **267** : 770–783, 2014.
- [8] V. KOLOSNITSYN, E. KUZMINA et E. KARASEVA. « On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries ». *Journal of Power Sources* **274** : 203–210, 2015.
- [9] D. AURBACH et al. « A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions ». *Solid State Ionics* **148** : 405–416, 2002.
- [10] Q. CHEN, K. GENG et K. SIERADZKI. « Prospects for Dendrite-Free Cycling of Li Metal Batteries ». *Journal of the Electrochemical Society* **162** : A2004–A2007, 2015.
- [11] J. ROBERT et J. ALZIEU. « Accumulateurs - Accumulateurs au lithium ». *Techniques de l'ingénieur D3354* : 1–15, 2005.
- [12] Y. NISHI. « Lithium ion secondary batteries ; past 10 years and the future ». *Journal of Power Sources* **100** : 101–106, 2001.
- [13] B. A. JOHNSON et R. E. WHITE. « Characterization of commercially available lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **70** : 48–54, 1998.
- [14] D. AURBACH et al. « Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes in Graphite and Transition Metal Oxides ». *Journal of The Electrochemical Society* **145** : 3024–3034, 1998.
- [15] A. G. RITCHIE. « Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries ». *Journal of Power Sources* **96** : 1–4, 2001.
- [16] A. G. RITCHIE. « Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries ». *Journal of Power Sources* **136** : 285–289, 2004.
- [17] A. G. RITCHIE et W. HOWARD. « Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **162** : 809–812, 2006.
- [18] B. DIOUF et R. PODE. « Potential of lithium-ion batteries in renewable energy ». *Journal of Power Sources* **76** : 375–380, 2015.
- [19] Y. ZHAO et al. « Significant impact of 2D graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries : A review ». *Journal of Power sources* **274** : 869–884, 2015.

- [20] G. KUCINSKIS, G. BAJARS et J. KLEPERIS. « Graphene in lithium ion battery cathode materials : A review ». *Journal of Power Sources* **240** : 66–79, 2013.
- [21] D. AURBACH et al. « Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **165** : 491–499, 2007.
- [22] S. B. CHIKKANNANAVAR, D. M. BERNARDI et L. LIU. « A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **248** : 91–100, 2014.
- [23] W.-J. ZHANG. « A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **196** : 13–24, 2011.
- [24] S. GORIPARTI et al. « Review o recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **257** : 421–443, 2014.
- [25] P. POIZOT et al. « Nano-size transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries ». *Nature* **407** : 496–499, 2000.
- [26] Z. ZAGHIB et al. « Review and analysis of nanostructure olivine-based lithium rechargeable batteries : Status and trends ». *Journal of Power Sources* **232** : 357–369, 2013.
- [27] A. S. ARICÓ et al. « Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices ». *Nature Materials* **4** : 366–377, 2005.
- [28] W. SI et al. « High areal capacity, micrometer-scale amorphous Si film anode based on nanostructured Cu foil for Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **267** : 629–634, 2014.
- [29] B. LIANG, Y. LIU et Y. XU. « Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **267** : 469–490, 2014.
- [30] H. CHEN et al. « Silicon nanowires with and without carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries ». *Journal of Solid State Electrochemistry* **14** : 1829–1834, 2010.
- [31] M. L. TERRANOVA et al. « Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes : An overview ». *Journal of Power Sources* **246** : 167–177, 2014.
- [32] D. BRESSER et al. « The importance of going nano for high power battery materials ». *Journal of Power Sources* **219** : 217–222, 2012.
- [33] L. JI et al. « Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries ». *Energy Environ. Sci.* **4** : 2682–2699, 2011.
- [34] M.-L. DOUBLET. « Batteries Li-ion Conception théorique ». *Techniques de l'ingénieur AF6612M* : 1–14, 2009.
- [35] B. SCROSATI et J. GARCHE. « Lithium batteries : Status, prospects and future ». *Journal of Power Sources* **195** : 2419–2430, 2010.
- [36] B. SCROSATI. « Lithium Rocking Chair Batteries : An Old Concept ? ». *Journal of The Electrochemical Society* **139** : 2776–2781, 1992.
- [37] J. W. FERGUS. « Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **195** : 939–954, 2010.
- [38] J. BAINS et al. « Nickel Cobalt Aluminium : A promising positive electrode material for high-power and safe lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **196** : 8625–8631, 2011.
- [39] S. K. MARTHA et al. « A short review on surface chemical aspects of Li batteries : A key for a good performance ». *Journal of Power Sources* **189** : 288–296, 2009.
- [40] M. ROBERTS et al. « Design of a new lithium ion battery test cell for in-situ neutron diffraction measurements ». *Journal of Power Sources* **226** : 249–255, 2013.
- [41] J. Y. SONG, Y. Y. WANG et C. C. WAN. « Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **77** : 183–197, 1999.
- [42] S.-P. KIM, A. C. T. VAN DUIN et V. B. SHENOY. « Effect of electrolyte on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries : A molecular dynamic study ». *Journal of Power Sources* **196** : 8590–8597, 2011.

- [43] L. WANG, Y. HUANG et D. JIA. « LiPF₆-EC-MPC electrolyte for LiMn₂O₄ cathode in lithium-ion battery ». *Solid State Ionics* **177** : 1477–1481, 2006.
- [44] L. XING et al. « The reductive mechanism of ethylene sulfite as solid electrolyte interphase film-forming additive for lithium ion battery ». *Journal of Power Sources* **196** : 7044–7047, 2010.
- [45] E. ZINIGRAD et al. « On the thermal stability of LiPF₆ ». *Thermochimica Acta* **438** : 184–191, 2005.
- [46] T. KAWAMURA, S. OKADA et J.-i. YAMAKI. « Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells ». *Journal of Power Sources* **156** : 547–554, 2006.
- [47] P. BALAKRISHNAN, R. RAMESH et T. P. KUMAR. « Safety mechanisms in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **155** : 401–414, 2006.
- [48] J. GNANARAJ et al. « The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions ». *Journal of Power Sources* **119 - 121** : 794–798, 2003.
- [49] J. JIANG et J. DAHN. « ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials : LiCoO₂ ; Li[Ni_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}]O₂ ; and LiFePO₄, in LiPF₆ and LiBoB EC/DEC electrolytes ». *Electrochemistry Communications* **6** : 39–43, 2004.
- [50] K. XU et al. « LiBOB as Salt for High Temperature Operation ». *Electrochemical and Solid-State Letters* **5** : A26–A29, 2002.
- [51] L. J. KRAUSE et al. « Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing per-fluoroalkylsulfonyl imides ; new lithium salts for lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **68** : 320–325, 1997.
- [52] P. MURMANN et al. « Investigations on the electrochemical performance and thermal stability of two new lithium electrolyte salts in comparison to LiPF₆ ». *Electrochimica Acta* **114** : 658–666, 2013.
- [53] S. S. ZHANG. « An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery ». *Electrochemistry Communications* **8** : 1423–1428, 2006.
- [54] S. ZUGMANN et al. « Electrochemical characterization of electrolytes for lithium-ion batteries based on lithium difluoromono(oxalato)borate ». *Journal of Power Sources* **196** : 1417–1424, 2011.
- [55] S. ZHANG, K. XU et T. R. JOW. « Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for Li-ion battery ». *Journal of The Electrochemical Society* **149** : A586–A590, 2002.
- [56] R. McMILLAN et al. « Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes ». *Journal of Power Sources* **81- 82** : 20–26, 1999.
- [57] J. HYKAWY et J. LEE. « Batteries, Why we need them and what we need to make them ? » *Electric metals conference*. Byron. 2011.
- [58] B. XU et al. « Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries ». *Materials Science and Engineering : R : Reports* **73** : 51–65, 2012.
- [59] T. OHZUKU et R. J. BRODD. « An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **174** : 449–456, 2007.
- [60] D. MORGAN, A. V. de VEN et G. CEDER. « Li Conductivity in Li_xMPO₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials ». *Electrochemical and Solid-State Letters* **7** : A30–A32, 2004.
- [61] C. CHEN et al. « Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **128** : 278–285, 2004.
- [62] Y. WANG, J. JIANG et J. DAHN. « The reactivity of delithiated NMC, NCA or LCO with non-aqueous electrolyte ». *Electrochemistry Communications* **9** : 2534–2540, 2007.
- [63] J.-M. TARASCON et al. « The Spinel Phase of Li Mn₂O₄ as a Cathode in Secondary Lithium Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* **138** : 2859–2864, 1991.
- [64] M. SAFARI et C. DELACOURT. « Modeling of Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell ». *Journal of The Electrochemical Society* **158** : A562–A571, 2011.

- [65] Y. ZHENG et al. « LiFePO₄ battery pack capacity estimation for electric vehicles based on charging cell voltage curve transformation ». *Journal of Power Sources* **226** : 33–41, 2013.
- [66] B. L. ELLIS, K. T. LEE et L. F. NAZAR. « Positive electrode materials for Li-ion and Li-Batteries ». *Chemistry of Materials* **22** : 691–714, 2010.
- [67] W. F. HOWARD et R. M. SPOTNITZ. « Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **165** : 887–891, 2007.
- [68] J. WANG et X. SUN. « Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries ». *Energy & Environmental Science* **5** : 5163–5185, 2012.
- [69] N. YABUCHI et T. OHZUKU. « Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **119 - 121** : 171–174, 2003.
- [70] K. AMINE et al. « Advanced cathode materials for high-power applications ». *Journal of Power Sources* **146** : 111–115, 2005.
- [71] M. DUBARRY et al. « A roadmap to understand battery performance in electric and hybrid vehicle operation ». *Journal of Power Sources* **174** : 366–372, 2007.
- [72] B. Y. LIAW et M. DUBARRY. « From driving cycle analysis to understanding battery performance in real-life electric hybrid vehicle operation ». *Journal of Power Sources* **174** : 76–88, 2007.
- [73] K. L. GERING et al. « Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols ». *Journal of Power Sources* **196** : 3395–3403, 2011.
- [74] M. DUBARRY et al. « Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I : Initial characterizations ». *Journal of Power Sources* **196** : 10328–10335, 2011.
- [75] K. SMITH et C.-Y. WANG. « Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **160** : 662–673, 2006.
- [76] K. SMITH et C.-Y. WANG. « Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **161** : 628–639, 2006.
- [77] L. MADIER. *Technologies des accumulateurs lithium-ion*. Rapp. tech. DNCS, 2011, 1–16.
- [78] S. M. REZVANIZANIANI et al. « Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility ». *Journal of Power Sources* **256** : 110–124, 2014.
- [79] J. ZHANG et J. LEE. « A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery ». *Journal of Power Sources* **196** : 6007–6014, 2011.
- [80] E. WOOD, M. ALEXANDER et T. H. BRADLEY. « Investigation of battery end-of-life conditions for plug-in hybrid electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **196** : 5147–5154, 2011.
- [81] A. ZENATI et al. « Fuzzy Logic Combined with Impedance Measurements to assess the SOC and SOH of Lithium-ion Cells ». *Proc. of the 2010 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis*. 2010. 1008–1011.
- [82] V. POP et al. *Battery Management Systems, Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications*. Springer, 2008. 224.
- [83] V. POP et al. « State-of-the-art of battery state-of-charge determination ». *Measurement Science and Technology* **16** : R93–R110, 2005.
- [84] D. LIU et al. « Prognostics for state of health estimation of lithium-ion batteries based on combination Gaussian process functional regression ». *Microelectronics Reliability* **53** : 832–839, 2013.
- [85] A. FARMANN et al. « Critical review of on-board capacity estimation techniques for lithium-ion batteries in electric and hybrid electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **281** : 114–130, 2015.
- [86] C. MEHMET UGRAS et T. KORUGLU. « A comprehensive review on estimation strategies used in hybrid and battery electric vehicles ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **42** : 517–531, 2015.

- [87] T. KIM et al. « Model-based condition monitoring for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **295** : 16–27, 2015.
- [88] J. KALAWOUN et al. « From a novel classification of the battery state of charge estimators toward a conception of an ideal one ». *Journal of Power Sources* **279** : 694–706, 2015.
- [89] S. SEPASI, R. GHORBANI et B. Y. LIAW. « A novel on-board state-of-charge estimation method for aged Li-ion batteries based on model adaptative extended Kalman filter ». *Journal of Power Sources* **245** : 337–344, 2014.
- [90] J. XU et al. « A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model ». *Journal of Power Sources* **233** : 277–284, 2013.
- [91] S. LEE et al. « State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge ». *Journal of Power Sources* **185** : 1367–1373, 2008.
- [92] H. HE et al. « Online model-based estimation of state-of-charge and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles ». *Energy* **39** : 310–318, 2012.
- [93] W. WAAG, C. FLEISCHER et D. U. SAUER. « Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles ». *Journal of Power Sources* **258** : 321–339, 2014.
- [94] D. LE et X. TANG. « Lithium-ion Battery State of Health Estimation Using Ah-V Characterization ». *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*. 2011.
- [95] E. MEISSNER et G. RICHTER. « Battery Monitoring and Electrical Energy Management Precondition for future vehicle electric power systems ». *Journal of Power Sources* **116** : 79–98, 2003.
- [96] R. JÜRGEN et al. « State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation ». *Journal of Power Sources* **196** : 5357–5363, 2011.
- [97] J. REMMLINGER et al. « On-board state-of-health monitoring of lithium-ion batteries using linear parameter-varying models ». *Journal of Power Sources* **239** : 689–695, 2013.
- [98] A. EDDAHECH. « Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicules électriques et hybrides ». Thèse de doct. Université Bordeaux 1, 2013.
- [99] D. V. DO. « Diagnostic de batteries lithium-ion dans des applications embarquées ». Thèse de doct. Université de Technologie de Compiègne, 2010.
- [100] L. LU et al. « A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **226** : 272–288, 2013.
- [101] M. D. FARRINGTON. « Safety of lithium batteries in transportation ». *Journal of Power Sources* **96** : 260–265, 2001.
- [102] Y. YAMAUCHI et H. NAKAI. « Theoretical Study on Stability of Lithium Ion Battery in Charging Process : Analysis Based on Partial Charge and Partial Energy ». *Journal of the Electrochemical Society* **160** : A1364–A1368, 2013.
- [103] S. BHATTACHARYA et A. T. ALPAS. « Micromechanisms of solid electrolyte interphase formation on electrochemically cycled graphite electrodes in lithium-ion cells ». *Carbon* **50** : 5359–5371, 2012.
- [104] P. BERNARDO et al. « Influence of graphite surface properties on the first electrochemical lithium intercalation ». *Carbon* **49** : 4867–4876, 2011.
- [105] E. PELED et al. « Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation ». *Journal of the Electrochemical Society* **143** : L4–L7, 1996.
- [106] S. ZHANG, K. XU et T. JOW. « EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery ». *Electrochimica Acta* **51** : 1636–1640, 2006.
- [107] P. RAMADASS et al. « Performance study of commercial LiCoO₂ and spinel-based Li-ion cells ». *Journal of Power Sources* **111** : 210–220, 2002.
- [108] T. AOSHIMA et al. « Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature ». *Journal of Power Sources* **97**–**98** : 377–380, 2001.

- [109] A. S. ANDERSSON et al. « Lithium extraction/insertion in LiFePO₄ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study ». *Solid State Ionics* **130** : 41–52, 2000.
- [110] J. LI et al. « The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **102** : 302–309, 2001.
- [111] J. LIU et al. « Visualization of Charge Distribution in a Lithium Battery Electrode ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** : 2120–2123, 2010.
- [112] D. OSTROVSKII et al. « A FTIR and Raman study of spontaneous reactions occurring at the LiNi_yCo_(1-y)O₂ electrode/non-aqueous electrolyte interface ». *Journal of Power Sources* **94** : 183–188, 2001.
- [113] S.-H. KANG et al. « Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes ». *Journal of Power Sources* **175** : 526–532, 2008.
- [114] M. SHIKANO et al. « Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells II : An approach to the power fading mechanism using hard X-ray photoemission spectroscopy ». *Journal of Power Sources* **174** : 795–799, 2007.
- [115] H. KOBAYASHI et al. « Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells : I. An approach to the power fading mechanism using XANES ». *Journal of Power Sources* **174** : 380–386, 2007.
- [116] A. ANDERSSON et al. « Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy ». *Journal of Power Sources* **119 - 121** : 522–527, 2003.
- [117] K. AMINE, J. LIU et I. BELHAROUAK. « High-temperature storage and cycling of C-LFP/graphite Li-ion cells ». *Electrochemistry Communications* **7** : 669–673, 2005.
- [118] J. LI et al. « Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge or discharge cycling ». *Journal of Power Sources* **102** : 294–301, 2001.
- [119] M. MORCLETTE et al. « In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials ». *Electrochimica Acta* **47** : 3137–3149, 2002.
- [120] K. EDSTRÖM, M. HERSTEDT et D. P. ABRAHAM. « A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **153** : 380–384, 2006.
- [121] P. VERMA, P. MAIRE et P. NOVÁK. « A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries ». *Electrochimica Acta* **55** : 6332–6341, 2010.
- [122] P. LU et S. HARRIS. « Lithium transport within the solid electrolyte interphase ». *Electrochemistry Communications* **13** : 1035–1037, 2011.
- [123] F. HUET. « A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries ». *Journal of Power Sources* **70** : 59–69, 1998.
- [124] C. BÜNZLI, H. KAISER et P. NOVÁK. « Important Aspects for Reliable Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements of Li-Ion Battery Electrodes ». *Journal of the Electrochemical Society* **162** : A218–A222, 2015.
- [125] V. ESHKENAZI et al. « XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials ». *Solid State Ionics* **170** : 83–91, 2004.
- [126] D. AURBACH et al. « On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries ». *Electrochimica Acta* **45** : 67–86, 1999.
- [127] S. ZHANG, K. XU et T. JOW. « Effect of Li₂CO₃-coating on the performance of natural graphite in Li-ion battery ». *Electrochemistry Communications* **5** : 979–982, 2003.
- [128] P. LIU et al. « Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses ». *Journal of The Electrochemical Society* **157** : A499–A507, 2010.
- [129] S. MALMGREN et al. « Consequences of air exposure on the lithiated graphite SEI ». *Electrochimica Acta* **105** : 83–91, 2013.
- [130] M. HERSTEDT et al. « X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade ». *Electrochimica Acta* **49** : 5097–5110, 2004.

- [131] J. K. STARK, Y. DING et P. A. KOHL. « Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal : Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium ». *Journal of The Electrochemical Society* **160** : D337–D342, 2013.
- [132] K. NISHIKAWA et al. « In Situ Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal ». *Journal of The Electrochemical Society* **157** : A1212–A1217, 2010.
- [133] K.-I. MORIGAKI. « Analysis of the interface between lithium and organic electrolyte solution ». *Journal of Power Sources* **104** : 13–23, 2002.
- [134] J. HWANG et H. JANG. « Evolution of Solid Electrolyte Interphase during Cycling and Its Effect on Electrochemical Properties of LiMn₂O₄ ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A103–A107, 2015.
- [135] D. AURBACH. « Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries ». *Journal of Power Sources* **89** : 206–218, 2000.
- [136] A. ZABAN et D. AURBACH. « Impedance spectroscopy of lithium and nickel electrodes in propylene carbonate solutions of different lithium salts. A comparative study ». *Journal of Power Sources* **54** : 289–295, 1995.
- [137] M. LU, H. CHENG et Y. YANG. « A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells ». *Electrochimica Acta* **53** : 3539–3546, 2008.
- [138] S. S. ZHANG. « A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **162** : 1379–1394, 2006.
- [139] J. STEIGER, D. KRAMER et R. MÖNIG. « Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium ». *Journal of Power Sources* **261** : 112–119, 2014.
- [140] J.-M. TARASCON et M. ARMAND. « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries ». *Nature* **414** : 359–367, 2001.
- [141] A. JANA, D. R. ELY et R. E. GARCÍA. « Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries ». *Journal of Power Sources* **275** : 912–921, 2015.
- [142] S. S. ZHANG, K. XU et T. R. JOW. « Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery ». *Journal of Power Sources* **160** : 1349–1354, 2006.
- [143] R. HERNANDEZ-MAYA et al. « Dynamic Characterization of Dendrite Deposition and Growth in Li-Surface by Electrochemical Impedance Spectroscopy ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A687–A696, 2015.
- [144] Y. FU et al. « An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter ». *Journal of Power Sources* **273** : 216–222, 2015.
- [145] T. M. BANDHAUER, S. GARIMELLA et T. F. FULLER. « A critical Review of Thermal Issues in Lithium-ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* **158** : R1–R25, 2011.
- [146] Q. WANG et al. « Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery ». *Journal of Power Sources* **208** : 210–224, 2012.
- [147] G. G. AMATUCCI et al. « Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn₂O₄ Compounds through the Use of the LiAl_xMn_{2-x}O_{4-xFz} Solid Solution ». *Journal of The Electrochemical Society* **148** : A171–A182, 2001.
- [148] Y. SAITO, K. TAKANO et A. NEGISHI. « Thermal behaviors of lithium-ion cells during overcharge ». *Journal of Power Sources* **97**–**98** : 693–696, 2001.
- [149] Y. SAITO et al. « Comparative study of thermal behaviors of various lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **97**–**98** : 688–692, 2001.
- [150] C. F. LOPEZ, J. A. JEEVARAJAN et P. P. MUKHERJEE. « Experimental Analysis of Thermal Runaway and Propagation in Lithium-Ion Battery Modules ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A1905–A1915, 2015.
- [151] R. M. SPOTNITZ et al. « Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs ». *Journal of Power Sources* **163** : 1080–1086, 2007.
- [152] B. K. MANDAL et al. « Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes ». *Journal of Power Sources* **161** : 1341–1345, 2006.

- [153] A. M. ANDERSSON et al. « The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes ». *Electrochimica Acta* **47** : 1885–1898, 2002.
- [154] M. HERSTEDT et al. « Electrolyte additives for enhanced thermal stability of the graphite anode interface in a Li-ion battery ». *Electrochimica Acta* **49** : 2351–2359, 2004.
- [155] T. INOSE, S. TADA et H. M. M. TOBISHIMA. « Poly-ether modified siloxane as electrolyte additives for rechargeable lithium-cells ». *Journal of Power Sources* **161** : 550–559, 2006.
- [156] D. LISBONA et T. SNEE. « A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries ». *Process Safety and Environmental Protection* **89** : 434–442, 2011.
- [157] J. BURNS et al. « Predicting and Extending the LifeLife of Li-Ion Batteries ». *Journal of the Electrochemical Society* **160** : A1451–A1456, 2013.
- [158] M. NIE et al. « Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A7008–A7014, 2015.
- [159] M. NIE, J. XIA et J. R. DAHN. « Binary Additive Blends Including Pyridine Boron Trifluoride for Li-Ion Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : 1693, 2015.
- [160] N. E. GALUSHKIN, N. N. YAZVINSKAYA et D. N. GALUSHKIN. « Study of Thermal Runaway Electrochemical Reactions in Alkaline Batteries ». *Journal of the Electrochemical Society* **162** : A2044–A2050, 2015.
- [161] *Norm IEC 62281 : Safety of primary and secondary lithium cells and batteries during transport*. The International Electrotechnical Commission.
- [162] *Norm IEC 60086-4 : Safety of lithium batteries*. The International Electrotechnical Commission.
- [163] R. SPOTNITZ et J. FRANKLIN. « Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **113** : 81–100, 2003.
- [164] A. JOSSEN. « Fundamentals of battery dynamics ». *Journal of Power Sources* **154** : 530–538, 2006.
- [165] E. MEISSNER et G. RICHTER. « The challenge to the automotive battery industry : the battery has to become an increasingly integrated component within the vehicle electric power system ». *Journal of Power Sources* **144** : 438–460, 2005.
- [166] G. SARRE, P. BLANCHARD et M. BROUSSELY. « Aging of lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **127** : 65–71, 2004.
- [167] A. BARRÉ et al. « A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications ». *Journal of Power Sources* **241** : 680–689, 2013.
- [168] A. BARRÉ et al. « Statistical analysis for understanding and predicting battery degradations in real-life electric vehicle use ». *Journal of Power Sources* **245** : 846–856, 2014.
- [169] J. ZHU, K. ZENG et L. LU. « Cycling effects on surface morphology, nanomechanical and interfacial reliability of LiMn_2O_4 cathode in thin film lithium ion batteries ». *Electrochimica Acta* **68** : 52–59, 2012.
- [170] M. BROUSSELY et al. « Main aging mechanisms in Li ion batteries ». *Journal of Power Sources* **146** : 90–96, 2005.
- [171] A. EDDAHECH, O. BRIAT et J.-M. VINASSA. « Lithium-ion battery performance improvement based on capacity recovery exploitation ». *Electrochimica Acta* **114** : 750–757, 2013.
- [172] R. P. RAMASAMY, R. E. WHITE et B. N. POPOV. « Calendar life performance of pouch lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **141** : 298–306, 2005.
- [173] B. Y. LIAW et al. « Modeling capacity fade in lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **140** : 157–161, 2005.
- [174] R. B. WRIGHT et al. « Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **110** : 445–470, 2002.
- [175] D. U. SAUER et H. WENZL. « Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems – Using lead-acid batteries as example ». *Journal of Power Sources* **176** : 534–546, 2008.
- [176] Q. BADEY. « Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile ». Thèse de doct. Université Paris-Sud, 2012.

- [177] M. A. ROSCHER et D. U. SAUER. « Dynamic electric behavior and open-circuit-voltage modeling of LiFePO_4 -based lithium ion secondary batteries ». *Journal of Power Sources* **196** : 331–336, 2011.
- [178] S. BASHASH et al. « Plug-in hybrid electric vehicles charge pattern optimization for energy cost and battery longevity ». *Journal of Power Sources* **196** : 541–549, 2011.
- [179] M. KOLTUPIN et al. « More on the performance of LiFePO_4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature ». *Journal of Power Sources* **174** : 1241–1250, 2007.
- [180] Y. ZOU et al. « Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **273** : 793–803, 2015.
- [181] M. MASTALI et al. « Battery state of the charge estimation using Kalman filtering ». *Journal of Power Sources* **239** : 294–307, 2013.
- [182] F. SUN et al. « Adaptive unscented Kalman filtering for state of charge estimation of a lithium-ion battery for electric vehicles ». *Energy* **36** : 3531–3540, 2011.
- [183] J. LEE, O. NAM et B. CHO. « Li-ion battery {SOC} estimation method based on the reduced order extended Kalman filtering ». *Journal of Power Sources* **174** : 9–15, 2007.
- [184] K. AMINE et al. « Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **97 - 98** : 684–687, 2001.
- [185] I. BLOOM et al. « An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells ». *Journal of Power Sources* **101** : 238–247, 2001.
- [186] S. ZHANG, K. XU et T. JOW. « The low temperature performance of Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **115** : 137–140, 2003.
- [187] G. NING, B. HARAN et B. N. POPOV. « Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates ». *Journal of Power Sources* **117** : 160–169, 2003.
- [188] S. S. CHOI et H. S. LIM. « Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO_2 ». *Journal of Power Sources* **111** : 130–136, 2002.
- [189] S. B. PETERSON, J. APT et J. WHITACRE. « Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicles and vehicle-to-grid utilization ». *Journal of Power Sources* **195** : 2385–2392, 2010.
- [190] E. SARASKETA-ZABALA et al. « Cycle ageing analysis of a LiFePO_4 /graphite cell with dynamic model validations : Towards realistic lifetime predictions ». *Journal of Power Sources* **275** : 573–587, 2015.
- [191] T. OSAKA et al. « Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance ». *Journal of Power Sources* **119 ~ 121** : 929–933, 2003.
- [192] K. ASAKURA, M. SHIMOMURA et T. SHODAI. « Study of life evaluation methods for Li-ion batteries for backup applications ». *Journal of Power Sources* **119 ~ 121** : 902–905, 2003.
- [193] S. GROLLEAU et al. « Calendar aging of commercial graphite/ LiFePO_4 cell. Predicting capacity fade under time dependent storage conditions ». *Journal of Power Sources* **255** : 450–458, 2014.
- [194] Y. ZHENG et al. « Understanding aging mechanisms in lithium-ion battery packs : From cell capacity loss to pack capacity evolution ». *Journal of Power Sources* **278** : 287–295, 2015.
- [195] M. DUBARRY, N. VUILLAUME et B. Y. LIAW. « From single cell model to battery pack simulation for Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **186** : 500–507, 2009.
- [196] M. HU, X. PANG et Z. ZHOU. « Recent progress in high-voltage lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **237** : 229–242, 2013.
- [197] D. P. ABRAHAM et al. « Diagnosis of power fade mechanisms in high-power lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **119 - 121** : 511–516, 2003.
- [198] H. YANG, G. V. ZHUANG et P. N. R. JR. « Thermal stability of LiPF_6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF_6 ». *Journal of Power Sources* **161** : 573–579, 2006.
- [199] T. C. HYAMS, J. GO et T. M. DEVINE. « Corosion of Aluminium Current Collectors in High-Power Lithium-Ion Batteries for Use in Hybrid Electric Vehicles ». *Journal of The Electrochemical Society* **154** : C390–C396, 2007.

- [200] J. W. BRAITHWAITE et al. « Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors ». *Journal of The Electrochemical Society* **146** : 448–456, 1999.
- [201] W. K. BEHL et E. J. PLITCHA. « Stability of aluminium substrates in lithium-ion battery electrolyte ». *Journal of Power Sources* **72** : 132–135, 1998.
- [202] J.-I. YAMAKI et al. « Thermal studies of fluorinated ester as a novel candidate for electrolyte solvent of lithium metal anode rechargeable cells ». *Journal of Power Sources* **102** : 288–293, 2001.
- [203] E. PELED. « The Electrochemical Behaviour of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems The Solid Electrolyte Interphase Model ». *Journal of The Electrochemical Society* **126** : 2047–2051, 1979.
- [204] K. XU et A. von CRESCE. « Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries ». *Journal of Materials Chemistry* **21** : 9849–9864, 2011.
- [205] J. B. GOODENOUGH et Y. KIM. « Challenges for Rechargeable Li Batteries ». *Chemistry of Materials* **22** : 587–603, 2010.
- [206] H. JANNESARI, M. EMAMI et C. ZIEGLER. « Effect of electrolyte transport properties and variations in the morphological parameters on the variation of side reaction rate across the anode electrode and the aging of lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **196** : 9654–9664, 2011.
- [207] G.-C. CHUNG et al. « Origin of Graphite Exfoliation. An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation ». *Journal of The Electrochemical Society* **147** : 4391–4398, 2000.
- [208] S. NG et al. « Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries ». *Carbon* **47** : 705–712, 2009.
- [209] J.-S. YEO et al. « Solid electrolyte interphase formation behavior on well-defined carbon surfaces for Li-ion battery systems ». *Electrochimica Acta* **77** : 111–120, 2012.
- [210] M. E. SPAHR et al. « Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion ». *Journal of Power Sources* **153** : 300–311, 2006.
- [211] R. N. METHEKAR et al. « Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Heterogeneity in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries : Passive Layer Formation ». *Journal of The Electrochemical Society* **158** : A363–A370, 2011.
- [212] T. ABE et al. « Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte ». *Journal of The Electrochemical Society* **151** : A1120–A1123, 2004.
- [213] J. O. BESENHARD et al. « Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes ». *Journal of Power Sources* **54** : 228–231, 1995.
- [214] P. VERMA et P. NOVÁK. « Formation of artificial solid electrolyte interphase by grafting for improving Li-ion intercalation and preventing exfoliation of graphite ». *Carbon* **50** : 2599–2614, 2012.
- [215] B. LI et al. « Prop-1-ene-1,3-sultone as SEI formation additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries ». *Electrochemistry Communications* **17** : 92–95, 2012.
- [216] S. ZHANG et al. « Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrode ». *Electrochemical and Solid-State Letters* **4** : A206–A208, 2001.
- [217] H. YANG et al. « Investigations of the Exothermic Reactions of Natural Graphite Anode for Li-Ion Batteries during Thermal Runaway ». *Journal of The Electrochemical Society* **152** : A73–A79, 2005.
- [218] D. GOERS et al. « The influence of the local current density on the electrochemical exfoliation of graphite in lithium-ion battery negative electrodes ». *Electrochimica Acta* **56** : 3799–3808, 2011.
- [219] M. BROUSSELY et al. « Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions ». *Journal of Power Sources* **97-98** : 13–21, 2001.
- [220] M. KASSEM et al. « Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell ». *Journal of Power Sources* **208** : 196–305, 2012.

- [221] S. BOURLLOT, P. BLANCHARD et S. ROBERT. « Investigation of aging mechanisms of high power Li-ion cells used for hybrid electric vehicles ». *Journal of Power Sources* **196** : 6841–6846, 2011.
- [222] R. BERNARHD, M. METZGER et H. A. GASTEIGER. « Gas Evolution at Graphite Anodes Depending on Electrolyte Water Content and SEI Quality Studied by On-Line Electrochemical Mass Spectroscopy ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A1984–A1989, 2015.
- [223] F. JOHO, P. NOVÁK et M. E. SPAHR. « Safety Aspects of Graphite Negative Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* **149** : A1020–A1024, 2002.
- [224] M. DUBARRY et al. « Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells ». *Journal of Power Sources* **196** : 3420–3425, 2011.
- [225] Y. TAKEI et al. « Effects of nonaqueous electrolyte solutions mixed with carbonate-modified siloxane on charge/discharge performance of negative electrodes for secondary lithium batteries ». *Journal of Power Sources* **228** : 32–38, 2013.
- [226] T. TAKEUCHI et al. « Carbonate-modified siloxanes as solvents of electrolyte solutions for rechargeable lithium cells ». *Journal of Power Sources* **195** : 580–587, 2010.
- [227] X. ZHAO et al. « Growth of Si nanowires in porous carbon with enhanced cycling stability for Li-ion storage ». *Journal of Power Sources* **250** : 160–165, 2014.
- [228] W. I. DAVID L., L. JIANLIN et D. CLAUS. « Prospects for reducing the processing cost lithium ion batteries ». *Journal of Power Sources* **275** : 234–242, 2015.
- [229] J. VETTER et al. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **147** : 269–281, 2005.
- [230] M. WOHLFAHRT-MEHRENS, C. VÖGLER et J. GARCHE. « Aging mechanisms of lithium cathode materials ». *Journal of Power Sources* **127** : 58–64, 2004.
- [231] D. ABRAHAM et al. « Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with NCA and LTO electrodes ». *Electrochimica Acta* **51** : 502–510, 2005.
- [232] Q. ZHANG et R. WHITE. « Capacity fade analysis of lithium ion cell ». *Journal of Power Sources* **179** : 793–798, 2008.
- [233] T. OHZUKU, A. UEDA et M. KOUJUCHI. « Synthesis and Characterization of $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ (R3m) for Lithium-ion (Shuttlecock) Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* **142** : 4033–4039, 1995.
- [234] T. OHZUKU et al. « Innovative insertion material of $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ (R-m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries ». *Journal of Power Sources* **68** : 131–134, 1997.
- [235] S. WATANABE et al. « Capacity fade of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges) ». *Journal of Power Sources* **258** : 210–217, 2014.
- [236] P. ARORA, R. E. WHITE et M. DOYLE. « Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batterie ». *Journal of The Electrochemical Society* **145** : 3647–3667, 1998.
- [237] K. EDSTRÖM, T. GUSTAFSSON et J. THOMAS. « The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery ». *Electrochimica Acta* **50** : 397–403, 2004.
- [238] M. KERLAU et al. « Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries ». *Electrochimica Acta* **52** : 5422–5429, 2007.
- [239] A. M. ANDERSSON et al. « Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries ». *Journal of The Electrochemical Society* **149** : A1358–A1369, 2002.
- [240] R. KOSTECKI et F. McLARNON. « Degradation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Surfaces in High-Power Lithium-Ion Batteries ». *Electrochemical and Solid-State Letters* **5** : A164–A166, 2002.
- [241] J. SHIM et al. « Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature ». *Journal of Power Sources* **112** : 222–230, 2002.
- [242] D. P. ABRAHAM et al. « Microscopy and Spectroscopy of Lithium Nickel Oxide-Based Particles Used in High Power Lithium-Ion Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* **150** : A1450–A1456, 2003.

- [243] S. SANTHANAGOPALAN et al. « Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* **155** : A345–A353, 2008.
- [244] F. N. HOOGHE. « $1/f$ Noise Sources ». *IEEE Transactions on Electron Devices* **41** : 1926–1935, 1994.
- [245] F. de COULOMB. *Théorie et traitement des signaux*. Sous la dir. de PARIS - DUNOD. T. VI. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1984.
- [246] H. WONG. « Low-frequency noise study in electron devices : review and update ». *Microelectronics Reliability* **43** : 585–599, 2003.
- [247] J. B. JOHNSON. « Thermal agitation of electricity in conductors ». *Physical Review* **32** : 97–109, 1928.
- [248] H. NYQUIST. « Thermal agitation of electric charge in conductors ». *Physical Review* **32** : 110–113, 1928.
- [249] N. GARNIER et S. CILIBERTO. « Nonequilibrium fluctuations in a resistor ». *Physical review E* **71** : 1–4, 2005.
- [250] C. CLAYES et E. SIMOEN. « Noise as a Diagnostic Tool for Semiconductor Material and Device Characterization ». *Journal of The Electrochemical Society* **145** : 2058–2065, 1998.
- [251] A. M. KUZNETSOV. « Theory of the Shot Noise in Electrochemical Bridge Contacts ». *Russian Journal of Electrochemistry* **44** : 1327–1333, 2008.
- [252] F. N. HOOGHE. « $1/f$ Noise ». *Physica* **83 B** : 14–23, 1976.
- [253] F. N. HOOGHE, T. KLEINPENNING et L. VANDAMME. « Experimental studies on $1/f$ noise ». *Reports on Progress in Physics* **44** : 479–532, 1981.
- [254] W. SCHOTTKY. « Small shot effect and flicker effect ». *Physical Review* **28** : 74–103, 1926.
- [255] P. H. HANDEL. « Quantum approach of $1/f$ noise ». *Physical Review A* **22** : 745–757, 1980.
- [256] E. MILOTTI. *$1/f$ noise : a pedagogical review*. Dipartimento di Fisica, Università di Udine et I.N.F.N. - Sezione di Trieste Via delle Scienze -I-33100 Udine, Italy, 2002.
- [257] V. MITIN, L. REGGIANI et L. VARANI. *Noise and Fluctuations Control in Electronic Devices 2*. Sous la dir. d'A. BALADIN. American Scientific Publishers, 2002.
- [258] P. LANGEVIN. « Sur la théorie du mouvement brownien ». *CR Acad. Sci. Paris* **146** : 1908.
- [259] L. DU, Y. ZHUANG et Y. WU. « $1/f^\nu$ Noise sparated from white noise with wavelet denoising ». *Microelectronics Reliability* **43** : 183–188, 2002.
- [260] M. S. KESHNER. « $1/f$ Noise ». *Proceedings of the IEEE* **70** : 212–218, 1982.
- [261] V. P. PARKHUTIK et S. F. TIMASHEV. « Informative Essence of Noise : New Findings in the Electrochemistry of Silicon ». *Russian Journal of Electrochemistry* **36** : 1221–1235, 2000.
- [262] F. HOOGHE. « $1/f$ noise is no surface effect ». *Physics Letters A* **29** : 139–140, 1969.
- [263] A. V. der ZIEL. « Unified Presentation of $1/f$ Noise in Electronic Devices : Fundamental $1/f$ Noise Sources ». *Proceedings of the IEEE* **76** : 233–258, 1988.
- [264] A. HASSIBI et al. « Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces ». *Journal of Applied Physics* **96** : 1074–1082, 2004.
- [265] V. TYAGAI. « Faradaic noise of complex electrochemical reactions ». *Electrochimica Acta* **16** : 1647–1654, 1971.
- [266] G. BLANC, C. GABRIELLI et M. KEDDAM. « Measurement of the electrochemical noise by a cross correlation method ». *Electrochimica Acta* **20** : 687–689, 1975.
- [267] M. VOROTYNTSEV, S. MARTEM'YANOV et B. GRAFOV. « Temporal correlation of current pulsations at one or several electrodes : A technique to study hydrodynamic fluctuation characteristics of a turbulent flow ». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **179** : 1–23, 1984.
- [268] E. SKURYGIN, M. VOROTYNTSEV et S. MARTEM'YANOV. « Space time fluctuations of a passive impurity concentration within the diffusion boundary layer in the turbulent flow of a fluid ». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **259** : 285–293, 1989.
- [269] S. MARTEMYANOV, N. PETROVSKIY et B. GRAFOV. « Turbulent pulsations of the microelectrode limiting diffusion current ». *Journal of Applied Electrochemistry* **21** : 1099–1102, 1991.

- [270] S. MARTEMIANOV et L. DANAILA. « On the study of electrochemical turbulent noise in stirred vessel ». *Fluctuation and Noise Letters* **03** : L463–L471, 2003.
- [271] X. ADOLPHE, L. DANAILA et S. MARTEMIANOV. « On the small-scale statistic of turbulent mixing in electrochemical systems ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **600** : 119–130, 2007.
- [272] C. GABRIELLI, F. HUET et M. KEDDAM. « Characterization of electrolytic bubble evolution by spectral analysis. Application to a corroding electrode ». *Journal of Applied Electrochemistry* **15** : 503–508, 1985.
- [273] C. GABRIELLI et al. « Potential drops due to an attached bubble on a gas evolving electrode ». *Journal of Applied Electrochemistry* **19** : 617–629, 1989.
- [274] D. HODGSON. « Application of electrochemical noise and in situ microscopy to the study of bubble evolution on chlorine evolving anodes ». *Electrochimica Acta* **41** : 605–609, 1996.
- [275] P. SEARSON et J. DAWSON. « Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open Circuit Conditions ». *Journal of The Electrochemical Society* **135** : 1908–1915, 1988.
- [276] F. MANSFELD et H. XIAO. « Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity ». *Journal of The Electrochemical Society* **140** : 2205–2209, 1993.
- [277] U. BERTOCCI et al. « Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements : I. Theoretical Analysis ». *Journal of The Electrochemical Society* **144** : 31–37, 1997.
- [278] F. MANSFELD et C. LEE. « The Frequency Dependence of the Noise Resistance for Polymer Coated Metals ». *Journal of The Electrochemical Society* **144** : 2068–2071, 1997.
- [279] C. GABRIELLI, F. HUET et M. KEDDAM. « Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime ». *Electrochimica Acta* **31** : 1025–1039, 1986.
- [280] Y. EVDOKIMOV, E. DENISOV et S. MARTEMIANOV. « Electrical noise of hydrogen fuel cell and study of it diagnostic properties ». *Nonlinear world* **7** : on Russian, 706–713, 2009.
- [281] R. A. COTTIS. « Interpretation of Electrochemical Noise Data ». *CORROSION* **57** : 265–285, 2001.
- [282] B. LEGROS et al. « First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise ». *Electrochemistry Communications* **13** : 1514–1516, 2011.
- [283] E. DENISOV. « Les bruits et les fluctuations électriques d'une pile à combustible de type PEM et leurs propriétés diagnostiques ». Thèse de doct. Université de Poitiers, 2011.
- [284] N. ADIUTANTOV et al. « Electrochemical noise as diagnostic tool for Proton Exchange Membrane (PEMFC) ». *6th International Conference on "Fundamentals & Development of Fuel Cells"*. FDFC 2015. Fév. 2015.
- [285] P. R. ROBERGE, E. HALLIOP et M. D. FARRINGTON. « Monitoring voltage fluctuations for the characterization of lithium cells ». *Journal of Power Sources* **34** : 233–241, 1991.
- [286] B. GRAFOV, L. KANEVSKII et M. ASTAFIEV. « Noise characterization of surface processes of Li/organic electrolyte interface ». *Journal of Applied Electrochemistry* **35** : 1271–1276, 2005.
- [287] L. S. KANEVSKII, B. M. GRAFOV et M. G. ASTAF'EV. « Dynamics of Electrochemical Noise of the Lithium Electrode in Aprotic Organic Electrolytes ». *Russian Journal of Electrochemistry* **41** : 1091–1096, 2005.
- [288] L. S. KANEVSKII, B. M. GRAFOV et M. G. ASTAFIEV. « The Noise Diagnostics of Organic Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries ». *AIP Conference Proceedings*. T. 780. 2005. 647.
- [289] M. G. ASTAF'EV, L. S. KANEVSKII et B. M. GRAFOV. « Electrochemical Noise of a Lithium Electrolytes : A Study by a Correlation Function Method ». *Russian Journal of Electrochemistry* **42** : 523–530, 2006.
- [290] L. S. KANEVSKII. « Special Features of Discharge Characteristics of Different Types of Lithium-Thionyl Chloride Cells and the Problem of Their Diagnostics ». *Russian Journal of Electrochemistry* **45** : 835–846, 2009.
- [291] L. E. M. et al. « Electrochemical noise for evaluating susceptibility of lead-acid battery electrodes to intergranular corrosion ». *British Corrosion Journal* **33** : 29–36, 1998.
- [292] V. MUENZEL et al. « A comparative Testing Study of Commercial 18650-Format Li-Ion Battery Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* **162** : A1592–A1600, 2015.

- [293] M. ECKER et al. « Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **248** : 839–851, 2014.
- [294] M. DUBARRY et al. « Capacity and power fading mechanism Identification from a commercial cell evaluation ». *Journal of Power Sources* **165** : 566–572, 2007.
- [295] M. DUBARRY et al. « Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries ». *Electrochemical and Solid-State Letters* **9** : A454–A457, 2006.
- [296] I. BLOOM et al. « Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells : 1. Technique and application ». *Journal of Power Sources* **139** : 295–303, 2005.
- [297] R. G. JUNGST et al. « Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **119-121** : 870–873, 2003.
- [298] P. RAMADASS et al. « Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures : Part I. Cycling performance ». *Journal of Power Sources* **112** : 606–613, 2002.
- [299] P. RAMADASS et al. « Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures : Part II. Capacity fade analysis ». *Journal of Power Sources* **112** : 614–620, 2002.
- [300] D. ZHANG et al. « Studies on capacity fade of lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **91** : 122–129, 2000.
- [301] S. MARTEMIANOV et al. « New method of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries ». *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1–8, 2015. DOI : 10.1007/s10008-015-2855-2.
- [302] D.-H. XIA et Y. BEHNAMIAN. « Electrochemical Noise : A Review of Experimental Setup, Instrumentation and DC Removal ». *Russian Journal of Electrochemistry* **51** : 593–601, 2015.
- [303] U. BERTOCCHI et al. « Drift Removal Procedures in the Analysis of Electrochemical Noise ». *CORROSION* **58** : 337–347, 2002.
- [304] P. TABELING et al. « Probability density functions, skewness, and flatness in large Reynolds number turbulence ». *Physical Review E* **53** : 1613, 1996.
- [305] J. KIM, P. MOIN et R. MOSER. « Turbulence statistics in fully developed channel flow at low Reynolds number ». *Journal of fluid mechanics* **177** : 133–166, 1987.
- [306] R. M. KERR. « Higher order derivative correlations and the alignment of small scale structures in isotropic numerical turbulence ». *Journal of Fluid Mechanics* **153** : 31–58, 1985.
- [307] U. FRISCH, P.-L. SULEM et M. NELKIN. « A simple dynamical model of intermittent fully developed turbulence ». *Journal of Fluid Mechanics* **87** : 719–736, 1978.
- [308] G. ANTAR et al. « Experimental evidence of intermittent convection in the edge of magnetic confinement devices ». *Physical review letters* **87** : 065001, 2001.
- [309] E. D. SIGGIA. « Numerical study of small scale intermittency in three dimensional turbulence ». *Journal of Fluid Mechanics* **107** : 375–406, 1981.
- [310] J.-C. VALIÈRE. « De la présence de Crackle Noise sur lanceur Ariane 5 ». *Actes du 8ème Congrès Français d'Acoustique*. Congrès Français d'Acoustique. Tours, 2006. 933–936.
- [311] R. FRISCH. « Editor's Note ». *Econometrica* **1** : 1–4, 1933.
- [312] H. FUJISAKI et M. LJUNGVIST. « Estimation of voice source and vocal tract parameters based on ARMA analysis and a model for the Glottal source waveform ». *Acoustics, Speech, and Signal Processing, IEEE International Conference on ICASSP '87*. T. 12. 1987. 637–640.
- [313] G. U. YULE. « On a Method of Investigating Periodicities in Disturbed Series, with special reference to Wolfer's Sunspot Numbers ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **226** : 267–298, 1927.
- [314] G. WALKER. « On Periodicity in Series of Related Terms ». *Proceedings of the Royal Society of London* **131** : 518–532, 1931.
- [315] J. P. BURG. « Maximum Entropy spectral analysis ». Thèse de doct. Stanford University, 1975.

- [316] O. BESSON. *Analyse Spectrale Paramétrique*. ENSICA, URL : http://perso.telecom-paristech.fr/~chollet/Biblio/Cours/Parole/Codage/obesson_asp.pdf.
- [317] J. VILLE. « Théorie et applications de la notion de signal analytique ». *Cables et transmission* **2** : 61–74, 1948.
- [318] J. ALLEN et L. RABINER. « A Unified Approach to Short Time Fourier Analysis and Synthesis ». *Proc. of the IEEE* **65** : 1558–1564, 1957.
- [319] R. ALTES. « Detection Estimation and Classification with Spectrograms ». *J. Acoust. Soc. Am.* **67** : 1232–1246, 1980.
- [320] D. GABOR. « Theory of communication ». *IEEE. Journal of the Institution of Electrical Engineers, Part III : Radio and communication Engineering* **93** : 429–441, 1946.
- [321] M. FARGE. « Wavelet transforms and their applications to turbulence ». *Annual review of fluid mechanics* **24** : 395–458, 1992.
- [322] K. LAU et H. WENG. « Climate signal detection using wavelet transform : How to make a time series sing ». *Bulletin of the American Meteorological Society* **76** : 2391–2402, 1995.
- [323] S. D. MEYERS, B. G. KELLY et J. J. O'BRIEN. « An introduction to wavelet analysis in oceanography and meteorology : With application to the dispersion of Yanai waves ». *Monthly weather review* **121** : 2858–2866, 1993.
- [324] L. BAO, J. MO et Z. TANG. « The Application in Processing Analytical Chemistry Signals of a Cardinal Spline Approach to Wavelets ». *Analytical Chemistry* **69** : 3053–3057, 1997.
- [325] K. DAROWICKI et A. ZIELIŃSKI. « Joint time-frequency analysis of electrochemical noise ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **504** : 201–207, 2001.
- [326] S. NADIA YOUSFI et al. « Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform ». *International Journal of Hydrogen Energy* **36** : 740–746, 2011.
- [327] M. SHAHIDI et al. « Investigation of the cathodic process influence on the electrochemical noise signals arising from pitting corrosion of Al alloys using wavelet analysis ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **693** : 114–121, 2013.
- [328] B. M. GRAFOV. « Theory for a Wavelet Analysis of Electrochemical Noise in the Laplace Space with Use of Two Operational Frequencies ». *Russian Journal of Electrochemistry* **36** : 1163–1166, 2000.
- [329] M. ATTARCHI et al. « Electrochemical potential noise analysis of Cu-BTA system using wavelet transformation ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* **633** : 240–245, 2009.
- [330] A. GROSSMANN et J. MORLET. « Decomposition of Hardy functions into square integrable wavelets of constant shape ». *SIAM journal on mathematical analysis* **15** : 723–736, 1984.
- [331] S. MALLAT. *Une exploration des signaux en ondelettes*. Editions Ecole Polytechnique, 2000.
- [332] C. TORRENCE et C. GILBERT P. « A Practical Guide to Wavelet Analysis ». *Bulletin of the American Meteorological Society* **79** : 61–78, 1998.
- [333] A. N. KOLMOGOROV. « Dissipation of energy in the locally isotropic turbulence ». *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **32** : 15–17, 1941.
- [334] A. N. KOLMOGOROV. « The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers ». *Proceedings : Mathematical and Physical Sciences* **434** : 9–13, 1991.
- [335] M. B. PINSON et M. Z. BAZANT. « Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries : Capacity Fade, Accelerated Aging and LifeLife Prediction ». *Journal of The Electrochemical Society* **160** : A243–A250, 2013.
- [336] E. PRADA et al. « A Simplified Electrochemical and Thermal Aging Model of LiFePO₄-Graphite Li-ion Batteries : Power and Capacity Fade Simulations ». *Journal of The Electrochemical Society* **160** : A616–A628, 2013.
- [337] J. BELT, V. UTGIKAR et I. BLOOM. « Calendar and PHEV cycle life aging if high-energy, lithium-ion cells containing blended spinal and layered-oxide cathodes ». *Journal of Power Sources* **196** : 10213–10221, 2011.

- [338] A. P. SCHMIDT et al. « Model-based distinction and quantification of capacity loss and rate capability fade in Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **195** : 7634–7638, 2010.
- [339] I. BLOOM, J. CHRISTOPHERSEN et K. GERING. « Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells : 2. Applications ». *Journal of Power Sources* **139** : 304–313, 2005.
- [340] J. LI et M. S. MAZZOLA. « Accurate battery pack modeling for automotive applications ». *Journal of Power Sources* **237** : 215–228, 2013.
- [341] Y. SAITO, M. SHIKANO et H. KOBAYASHI. « State of charge (SOC) dependence of lithium carbonate on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrode for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **196** : 6889–6892, 2011.
- [342] D. ANDRE et al. « Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation ». *Journal of Power Sources* **196** : 5334–5341, 2011.
- [343] R. GOGOANA. « Internal resistance variances in lithium-ion batteries and implications in manufacturing ». Thèse de doct. Massachusetts Institute of Technology, 2012.
- [344] W. GAO. « Performance comparison of a fuel cell-battery hybrid powertrain and a fuel cell-ultracapacitor hybrid powertrain ». *Vehicular Technology, IEEE Transactions on* **54** : 846–855, 2005.
- [345] F. HUAND et al. « Simultaneous real-time measurements of potential and high-frequency resistance of a lab cell ». *Journal of Power Sources* **113** : 414–421, 2003.
- [346] F. HUAND et al. « Investigation of the high-frequency resistance of a lead-acid battery ». *Journal of Power Sources* **158** : 1012–1018, 2006.
- [347] I. BLOOM et al. « Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells ». *Journal of Power Sources* **124** : 538–550, 2003.
- [348] I. I. OLSEN, J. BARKER et R. KOKSBANG. « Impedance measurements on the lithium-polymer electrolyte interface ». *Solid State Ionics* **83** : 125–133, 1996.
- [349] U. TRÖLTZSCH, O. KANOUN et H.-R. TRÄNKLER. « Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy ». *Electrochimica Acta* **51** : 1664–1672, 2006.
- [350] S. SANTHANAGOPALAN. « Online estimation of the state of charge of a lithium ion cell ». *Journal of Power Sources* **161** : 1346–1355, 2006.
- [351] M. DUBARRY, C. TRUCHOT et B. Y. LIAW. « Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model ». *Journal of Power Sources* **219** : 204–216, 2012.
- [352] M. DUBARRY et B. Y. LIAW. « Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries ». *Journal of Power Sources* **174** : 856–860, 2007.
- [353] O. TREMBLAY et L.-A. DESSAINT. « Experimental validation of a battery dynamic model for EV applications ». *World Electric Vehicle Journal* **3** : 1–10, 2009.
- [354] M. PARK et al. « A review of conduction phenomena in Li-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **195** : 7904–7929, 2010.
- [355] J. ROBERT et J. ALZIEU. « Accumulateur - Considérations théoriques ». *Techniques de l'ingénieur* **D3351** : 1–11, 2004.
- [356] J. W. FERGUS. « Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries ». *Journal of Power Sources* **195** : 4554–4569, 2010.
- [357] A. M. STEPHAN et K. S. NAHM. « Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries ». *Polymer* **47** : 5952–5964, 2006.
- [358] C. PEABODY et C. B. ARNOLD. « The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade ». *Journal of Power Sources* **196** : 8147–8153, 2011.
- [359] D. PAVLOV, G. PETKOVA et T. ROGACHEV. « Influence of H_2SO_4 concentration on the performance of lead-acid battery negative plates ». *Journal of Power Sources* **175** : 586–594, 2008.
- [360] L. LAM et al. « Pulsed-current charging of lead/acid batteries – a possible means for overcoming premature capacity loss ? » *Journal of Power Sources* **53** : 215–228, 1995.

- [361] R. H. NEWNHAM et W. G. A. BALDSING. « New operational strategies for gelled-electrolyte lead/acid batteries ». *Journal of Power Sources* **59** : 137–141, 1996.
- [362] R. ROUGET. « Batteries nickel-zinc : Perspectives pour le stockage stationnaire d'énergie ». *Séminaire IDEES batteries stationnaires*. SCPS. 2011.
- [363] N. WIENER. « Generalized harmonic analysis ». *Acta Mathematica* **55** : 117–258, 1930.
- [364] J. OLIVAREZ. *Distributions temps-fréquence*. ONERA DEMR, BP72 92322 Châtillon, France.

- énergie finie, 161
énergie renouvelable, 4
étain, 11
- accumulateur, 151
Acide-Plomb, 155
AESC, 14
anode, 151
auto-corrélation, 162
- Becquerel, 153
Blackman, 76
BMW, 14
Bonaparte, 152
Burg, 72
BYD, 14
- C-rate, 155
cadmium, 156
carbone, 11
cathode, 151
Cauchy, 85
chapeau mexicain, 85
Chrysler, 14
- Daimler, 14
Daniell, 153
Dirac, 58, 159
- ecart-type, 55
Edison, 157
electrolyte, 151
emballage, 17, 19, 21
espérance, 55
- fenêtre, 76
Flicker, 29
Ford, 14
Fourier, 68
fuite, 77
- Galvani, 153
- graphène, 11
graphite, 11
- Hamming, 76
Hann, 76
Heavyside, 76
Heisenberg, 74
hexafluorophosphate, 11, 12, 20
Hilbert, 85
Hooge, 30
Hyundai, 14
- Jungner, 156
- König, 152
Kokam, 14
kurtosis, 54
- Laplace, 57
LCO, 13
Leclanché, 154
LFP, 13
LG, 14
lithium, 10
LMO, 13
lobe, 77
LTO, 13
- Mitsubishi, 14
moment, 54
Morlet, 86
moteur, 7
- NCA, 13
nickel, 156
Nissan, 14
NMC, 13
normal, 57
Nuttall, 76
- ondelette, 84
- Panasonic, 14

- Parseval, 161
Parthes, 152
Planté, 155
porte, 56, 76
- raie, 77
Renault, 14
rocking-chair, 12
- sécante hyperbolique, 57
séparateur, 151
série temporelle, 69
Sanyo, 14
silicium, 11
skewness, 54
Solid Electrolyte Interphase, 16, 17
- sous-marin, 7
spectrogramme, 81
stationnarité, 54
statistique, 55
- torpille, 6
Toyota, 14
transistor, 7
turbulence, 54
- vieillessement, 14, 155
Volkswagen, 14
Volta, 152
- zinc, 157

MÉTHODOLOGIE DE DIAGNOSTIC DES BATTERIES LI-ION PAR LA MESURE DES BRUITS ÉLECTROCHIMIQUES

Résumé

Ce travail concerne les fluctuations de tension des batteries Li-ion, communément appelées bruit électrochimique. L'idée est d'utiliser la mesure du bruit électrochimique d'une batterie en fonctionnement pour générer, via traitement de signal, des descripteurs statistiques permettant de caractériser le SOH (état de santé du système). L'objectif consiste à développer une méthode innovante de diagnostic non perturbant permettant de compléter les méthodes traditionnelles (impédancemétrie, courbe de décharge, ...). DCNS St-Tropez a participé et compte utiliser cette approche dans le cadre d'une application d'alimentation d'armes sous-marines, qui nécessite un très haut niveau de sécurité et de fiabilité. La mesure de bruit des batteries Li-ion est difficile à cause des très bas niveaux du signal et nécessite des appareils performants. Nous avons développé une chaîne de mesure permettant d'acquérir les fluctuations de tension des batteries en fonctionnement sans filtrage. Nous extrayons le bruit à l'aide d'une méthode numérique robuste. De plus, la tension de décharge étant non-stationnaire, elle nécessite un traitement spécifique. L'analyse à court-terme par les moments d'ordre 2, 3 et 4 montre qu'il y a trois zones dans lesquelles les bruits sont complètement différents. Le milieu de la décharge présente une répartition uniforme de bruit caractérisé par une forme en V tandis que des structures cohérentes tempo-fréquentielles sur les bords sont révélées par l'analyse en ondelettes. Notre modèle permet de trouver les sources de bruit prépondérantes et d'identifier les paramètres responsables du bruit électrochimique. Les applications futures concernent la caractérisation du vieillissement et la qualité de fabrication des batteries.

Mots clés : lithium-ion, batterie, état de charge, état de santé, bruit électrochimique, traitement de signal

METHODOLOGY OF LI-ION BATTERIES DIAGNOSTIC BY ELECTROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT

Abstract

This work relates to voltage fluctuations of Li-ion batteries, commonly known as electrochemical noise. The idea is to use the electrochemical noise in operation conditions batteries to generate, via signal processing, statistical descriptors to characterize the SOH (State of health). The objective is to develop a new non-perturbative instrumentation diagnostic to complement traditional methods (impedance, discharge curve, ...). DCNS St-Tropez has participated and intends to use this approach in the context of weapons application, which requires a very high level of security and reliability. The measurement of Li-ion batteries is difficult because of very low signal level and requires efficient instrumentation. We installed a measurement system for acquiring voltage fluctuations. Then we extracted noise due to robust numerical method. The discharge voltage is non-stationary, thus requires a specific treatment without filtering. The short-term analysis by moments of order 2, 3 and 4 shows that there are three areas in which the noises are completely different. The middle of the discharge has a uniform distribution characterized by a V-shape while tempo-frequency coherent structures on the edges have been revealed by wavelet analysis. Our model allows to find the predominant noise sources and identify the parameters responsible for the electrochemical noise. Future applications concern the characterization of aging and quality of manufacturing of batteries.

Keywords: lithium-ion, battery, state of charge, state of health, electrochemical noise, signal processing
