



HAL
open science

Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique

Pierre Blondel

► **To cite this version:**

Pierre Blondel. Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique. Automatique / Robotique. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0008 . tel-02096451

HAL Id: tel-02096451

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02096451v1>

Submitted on 11 Apr 2019

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique

THÈSE

Soutenue le 10 janvier 2019

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité : Automatique, Traitement du Signal et des Images, Génie Informatique

par

Pierre Blondel

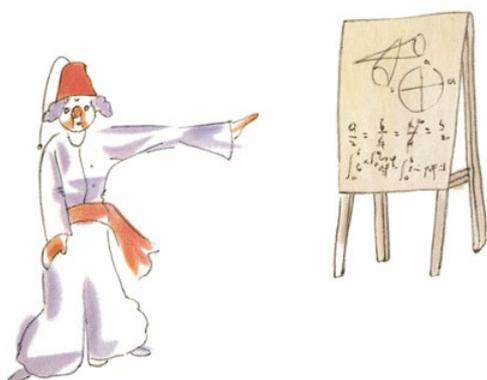
Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Isabelle Queinnec Gildas Besançon	DR CNRS — LAAS CNRS Pr. Grenoble-INP — Gipsa-lab
<i>Examineurs :</i>	Domenico Di Domenico Daniel Hissel	Ingénieur de recherche — IFP-EN Pr. Univ. Franche Comté — FEMTO-ST
<i>Invité :</i>	Sébastien Benjamin	Ingénieur de recherche — SAFT
<i>Encadrants :</i>	Stéphane Raël Romain Postoyan	Pr. Univ. de Lorraine — GREEN (Directeur de thèse) CR CNRS — CRAN (Co-directeur de thèse)

Centre de Recherche en Automatique de Nancy — UMR 7039
Groupe de Recherche en Énergie Électrique de Nancy



J'ai de sérieuses raisons de croire que la planète d'où venait le petit prince est l'astéroïde B 612. Cet astéroïde n'a été aperçu qu'une fois au télescope, en 1909, par un astronome turc.



Il avait fait alors une grande démonstration de sa découverte à un Congrès International d'Astronomie. Mais personne ne l'avait cru à cause de son costume. Les grandes personnes sont comme ça.

Heureusement pour la réputation de l'astéroïde B 612 un dictateur turc imposa à son peuple, sous peine de mort, de s'habiller à l'Européenne. L'astronome refit sa démonstration en 1920, dans un habit très élégant.



Et cette fois-ci tout le monde fut de son avis.

Résumé

Mises au point dans les années 90, les batteries lithium-ion ont littéralement colonisé notre environnement en moins de trente ans et leur déploiement s'accélère. Puissante, efficace, légère et compacte, cette technologie présente malgré tout des problèmes de sécurité. Pour limiter les risques et ralentir leur vieillissement, la plupart de ces batteries sont équipées de systèmes de gestion. Cette gestion nécessite l'accès à certains états internes qui ne sont pas tous mesurables. La présente thèse se propose d'estimer les variables en question à l'aide d'observateurs non-linéaires. Un observateur est un algorithme permettant d'estimer des états inaccessibles à la mesure, à partir des mesures disponibles et d'un modèle mathématique des dynamiques mises en jeu.

Les transports d'espèces électrochimiques à l'œuvre dans les batteries lithium sont les principaux responsables de leur comportement. Nous avons donc proposé un modèle électrochimique de ces transports adapté à l'observation. Celui-ci repose sur la discrétisation spatiale des équations aux dérivées partielles décrivant ces phénomènes. Il formule également une série d'hypothèses simplificatrices comme le fait que les électrodes se comportent globalement comme une seule des particules qui les composent. Présenté comme un système sous forme de représentation d'état, les dynamiques sont affines et l'équation de sortie est non-linéaire.

Parmi les observateurs de systèmes à sortie non-linéaire dont nous avons connaissance, aucun ne peut s'appliquer directement au modèle proposé. Nous en avons par conséquent développé de nouveaux, dont la stabilité est garantie lorsqu'une inégalité matricielle est satisfaite. Nous avons ensuite confronté ces observateurs à des données expérimentales d'éléments actuellement commercialisés. Le comportement de l'observateur est globalement encourageant et semble être un bon compromis entre sens physique et complexité numérique.

Remerciements

Je remercie chaleureusement Isabelle Queinnec et Gildas Besançon d'avoir accepté de rapporter sur ma thèse. Les rapports, et la discussion qui en a découlé sont des retours précieux. L'automaticien qui sommeille en moi sait, mieux que quiconque, en apprécier la valeur. Je remercie également Domenico Di Domenico d'avoir bien voulu examiner mes travaux, je salue son expertise et l'intérêt qu'il leur a porté. J'espère que nos chemins se recroiseront. Je remercie enfin Daniel Hissel pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury. Je remercie la SAFT, et plus particulièrement le groupe *Battery Management & Modeling* de m'avoir confié ce beau problème scientifique.

Stéphane, Romain et Sébastien, sachez que je viens de passer les trois années¹ les plus ébouriffantes de ma vie! ...Et mon coiffeur n'y est pour rien!

Cette thèse n'est pas le fruit d'un travail solitaire. C'est une véritable industrie qui s'est mise en mouvement autour de ces travaux. C'est avec une certaine émotion que je voudrais rendre hommage à tous ceux qui ont œuvré à sa gestation.

Jomphop, tu n'as pas ménagé tes efforts et ce travail est aussi le tien. Christine, quelle aventure! Combien de fois m'as-tu sorti de la délicate ornière dans laquelle la phobie administrative m'avait poussé? Merci à Philippe Bihouix dont l'œuvre et les combats m'ont soufflé l'idée de ce premier chapitre aventureux, qu'il a eu la gentillesse de relire et d'approuver.

Ce manuscrit fut relu le matin, l'après-midi, l'après-midi, à Rambouillet, à Metz, à Groix, à Nancy, dans le train et peut-être même sur un bateau. Cette thèse a sans doute été plus lue avant sa publication qu'elle ne le sera jamais après. Maman, Thibault², Myriam, Perrine, Bénédicte, Éric, si seulement je pouvais vous promettre d'apprendre à conjuguer le passé composé avec l'auxiliaire avoir, vous garantir que je ne confondrai plus jamais participe passé et infinitif...

OSUL³, c'est la larme à l'œil que je te quitte, pour la quatrième fois sans doute... Mais c'est si difficile de tourner la page. Je ne pars pas les mains vides, ma tête est pleine de souvenirs, mon entourage peuplé d'amis chers, et mes doigts s'emmêlent dans ceux de Myriam. Osuliennes, Osuliens, vous êtes ma deuxième famille.

1. et demi, j'en profite pour m'en excuser platement auprès du CRAN, du GREEN et plus particulièrement auprès de Didier Maquin, qui devront justifier ces quelques mois de trop à l'HCERS lors de son prochain passage.

2. Un ami qui compte, littéralement

3. Orchestre Symphonique Universitaire de Lorraine

Merci...

...à Malorie, d'exister :)
...à Harry, sans rancune ?
...à Laura, ma victime préférée.
...à Jezdimir Vujicic qui m'a enseigné la vie.
...à Julien, incarnation en chair et en os du stoïcisme.
...à Benoît Marx, à ton nom, il m'arrive de m'identifier.
...à Léa, garde intact cette douce folie qui te caractérise !
...aux Marmaillons, la bulle d'air bordelaise du mardi soir !
...à Guillaume, pour cette retouche de dernière minute - au sens propre du terme.
...à Marie, regarder le monde avec tes yeux, c'est y déceler la poésie qui s'y cache.
...à Pierre et José qui désormais pédalent quotidiennement, vous ne le regretterez pas !
...à Matthieu, Margaux, Prisca, JP, Nicolas, Gaëtan, Thomazo, Hervé, Baraco, Daniele et Sifedine, ces petits suppléments de motivation qui m'aident à me lever l'après midi.
...à mes parents et à mes sœurs. Le pot de thèse qui a suivi les formalités académiques restera dans les annales.

Dédicace

À mon soleil quotidien,
À ma compagne de voyage,
Dont les yeux, charmant paysage,
Font paraître court le chemin.

La terre est si facétieuse et si belle, je veux l'habiter dans tes bras. Le reste a peu d'importance.

* * *

À mes parents.

Je sais d'où je viens.

Je sais les batailles.

Je sais la fatigue.

Je sais l'amour qu'il faut pour ne jamais baisser les bras.

Je sais le chemin parcouru, et les embûches qui le jonchaient.

Cette thèse est votre trophée, votre victoire incontestable.

Tu as dit à l'enfant blessé et furieux que j'étais, d'être patient,

De prendre le système à son propre jeu, tel Ulysse et son cheval.

Voilà, c'est fait Maman.

* * *

Au contribuable qui se lève tôt, à celle qui se couche tard, à celui qui travaille malgré ce dos endolori, à ceux qui ne sont jamais revenu chez eux. En partageant le fruit de votre travail, vous m'avez offert le savoir. Je tâcherai d'en être digne.

Qui que tu sois, ce qui sort de ma caboche est à toi.

À mon vélo ; sans broncher et par tous les temps, nous avons commuté des milliers de kilomètres ensemble, notamment sur l'axe z

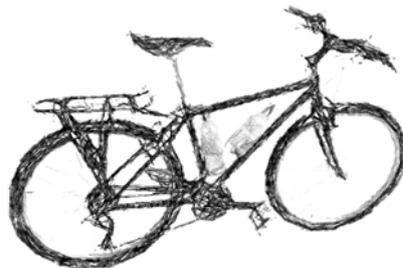


Table des matières

Propos liminaire	7
1 Petit précis de lithium-ion en 2019	9
1.1 Introduction	9
1.2 Brève histoire des batteries	11
1.2.1 Invention	11
1.2.2 Améliorations	12
1.2.3 Les piles et accumulateurs modernes	13
1.2.4 Les batteries d'un futur plus ou moins proche	15
1.3 Description	18
1.3.1 Mise au point sur le vocabulaire	18
1.3.2 Principes de fonctionnement	22
1.4 La technologie lithium-ion	24
1.4.1 Électrodes	25
1.4.2 Électrolyte	27
1.4.3 Systèmes de gestion	28
1.5 Matérialité	29
1.5.1 État des réserves	30
1.5.2 Recyclage	33
1.5.3 Un cercle vicieux	34
1.6 Conclusions personnelles	36
2 Modélisation	41
2.1 Étude bibliographique	41
2.1.1 Modèles électriques équivalents	41
2.1.2 Modèles électrochimiques	43
2.2 Modèle de référence	46
2.2.1 Description	46
2.2.2 Hypothèses	47
2.2.3 Taux de réaction électrochimique	48
2.2.4 Équations de la phase solide	48
2.2.5 Équations de la phase électrolytique	50
2.2.6 Tension de cellule	51
2.2.7 Lois paramétriques	52
2.3 Un modèle pour l'observateur	54

2.3.1	Hypothèses supplémentaires	54
2.3.2	Taux de réaction électrochimique	55
2.3.3	Diffusion en phase solide	56
2.3.4	Sortie	61
2.3.5	Représentation d'état	64
2.4	Un modèle en dimension finie de l'électrolyte	64
2.4.1	Dynamique de la concentration ionique	65
2.4.2	Chute de tension électrolytique	66
2.4.3	Représentation d'état	67
2.5	Conclusion	67
3	Observateurs	69
3.1	Les termes du problème	69
3.1.1	Le type de modèle à observer	69
3.1.2	Première tentative et état de l'art	71
3.1.3	Objectifs	73
3.2	Synthèse polytopique	74
3.2.1	Température constante	74
3.2.2	À température variable	78
3.3	Synthèse à partir du critère du cercle	83
3.3.1	Température constante	84
3.3.2	Température variable	87
3.4	Simulations numériques	88
3.4.1	En l'absence de bruit de mesure	90
3.4.2	En présence de bruits de mesure	93
3.5	Conclusion	95
4	Essais expérimentaux	97
4.1	Dispositif expérimental	97
4.1.1	Acquisition des données	97
4.1.2	Le modèle Matlab-Simulink	97
4.1.3	L'observateur	99
4.1.4	Méthode de résolution	99
4.2	Éléments simple-matériaux	100
4.2.1	Modèle de vérification	101
4.2.2	Quantité de matière	101
4.2.3	Calcul de l'état de charge	101
4.2.4	Gain d'observation	104
4.2.5	Comment lire les comptes rendus de simulations	104
4.2.6	Comptes rendus de simulations	105
4.2.7	Erreurs d'estimation de l'état de charge	110
4.3	Éléments double-matériaux	110
4.3.1	Modèle de vérification, le SP2AM	111
4.3.2	Paramétrisation de l'observateur	112
4.3.3	Gain d'observation	113

4.3.4	Comptes rendus de simulations	113
4.3.5	Discussion	122
4.3.6	Problèmes numériques	124
4.4	Conclusion	126
5	Perspectives	127
5.1	Observateur discret	127
5.2	Pistes à explorer	128
A	Tableau périodique des éléments	129
B	Données quantitatives	131
C	Paramètres de la littérature	132
C.1	Tableau de paramètres	132
C.2	Formulation analytique des OCVs	133
D	Définitions	135
D.1	Définitions relatives à la stabilité	135
D.2	Définition d'un polytope	136

Propos liminaire

Cette thèse est née, en 2015, d'un besoin formulé par l'entreprise SAFT auprès de deux laboratoires de l'Université de Lorraine, le CRAN « Centre de Recherche en Automatique de Nancy » et le GREEN « Groupe de Recherche en Énergie Électrique de Nancy ». Son ambition est d'améliorer la gestion des batteries lithium-ion en estimant leur état interne à l'aide d'un modèle électrochimique performant, couplé à des techniques d'observation non-linéaires. L'aspect modélisation électrochimique de la batterie a été effectué au GREEN, sous la direction de Stéphane Raël, professeur à l'Université de Lorraine. La partie de la thèse portant sur l'automatique dans laquelle nous avons conçu des observateurs s'est, elle, déroulée au CRAN sous la direction de Romain Postoyan, chargé de recherche au CNRS. Enfin, la validation des observateurs sur des données expérimentales a été conduite au sein de la SAFT à Bordeaux sous la direction de Sébastien Benjamin, manager du groupe « Battery management and Modeling » du département de la recherche. Dans le cadre d'un stage de fin d'études, Jomphop Veetaseveera, un étudiant de l'ENSEM « École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique », a travaillé avec nous sur plusieurs aspects du problème.

Cette thèse se situe donc à la croisée des chemins entre l'automatique, le génie électrique, l'électrochimie et l'industrie. Elle est organisée en cinq chapitres. À l'exception du dernier, ils se suffisent à eux-mêmes et peuvent se lire indépendamment les uns des autres.

Le premier chapitre s'adresse à un large public. Son ambition est de familiariser le lecteur avec la batterie lithium-ion. Il retrace son histoire, en explique le fonctionnement et pointe les difficultés qu'elle pose. Les méthodes de stockage électrochimique de forte densité énergétique et de forte puissance sont un pilier d'une révolution technologique dans laquelle sont placés beaucoup d'espairs, notamment celui de traiter les problèmes engendrés par notre système énergétique. Le constat des impasses techniques freinant le développement des batteries nous permet d'interroger le mythe technologique de la transition énergétique. Ce texte est une contribution citoyenne au débat sur cette transition énergétique. Il se veut accessible aux personnes sans expertise dans les domaines recoupés par cette thèse.

Le deuxième chapitre propose un modèle électrochimique adapté à l'estimation en ligne de l'état interne de la batterie. Il commence par un tour d'horizon de la littérature sur la modélisation d'une batterie. Il détaille ensuite le modèle de Newman, un modèle électrochimique sous forme d'équations aux dérivées partielles, largement utilisé. Enfin, nous proposons un modèle d'équations différentielles ordinaires découlant du modèle de Newman. Celui-ci est spatialement discrétisé et formule une série d'hypothèses simplificatrices. Il se présente comme une équation d'état dont la dynamique est affine et la sortie

non-linéaire. Une publication sur les travaux de ce chapitre, et d'autres non-reportés, est en cours de préparation.

Le troisième chapitre porte sur l'estimation du modèle construit au chapitre précédent. Il propose des observateurs dont la stabilité est garantie sous certaines conditions. Nous donnons deux inégalités matricielles suffisantes à respecter lors du choix du gain d'observation. Il s'agit de la principale contribution de ce travail du point de vue de l'automatique. La première inégalité s'obtient en interprétant le terme non-linéaire de l'observateur comme inscrit dans un polytope de sommets connus. C'est l'approche polytopique. La deuxième considère cette non-linéarité comme appartenant à un secteur. C'est l'approche du critère du cercle. L'observateur ainsi construit est simulé en prenant pour sortie mesurée celle du modèle de Newman. Les travaux de cette partie ont donné lieu aux publications suivantes :

- [8] : Pierre G. Blondel, Romain Postoyan, Stéphane Raël, Sébastien Benjamin, and Philippe Desprez. Observer design for an electrochemical model of lithium ion batteries based on a polytopic approach. *IFAC-PapersOnLine*, 50(1) : 8127–8132, 2017. Toulouse, France.
- [7] : Pierre Blondel, Romain Postoyan, Stéphane Raël, Sébastien Benjamin, and Philippe Desprez. Nonlinear circle-criterion observer design for an electrochemical battery model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2018.

Le quatrième chapitre détaille la simulation de l'observateur sur des données expérimentales de batteries commercialisées. Il relate les problèmes pratiques rencontrés, notamment les subtilités de la paramétrisation et les difficultés liées à la discrétisation du temps dans la résolution numérique des équations aux dérivées ordinaires.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre referme cette thèse en ouvrant des perspectives. Il fait état des travaux en cours et compile les questions intéressantes que nous souhaiterions traiter dans le futur.

Chapitre 1

Petit précis de lithium-ion en 2019

1.1 Introduction

Imaginez un monde sans batterie. Si l'abstraction requise vous décoiffe, la figure 1.1 essaie de se le représenter pour vous. Les batteries sont partout. Elles font partie de nos voitures, de nos trains et de nos avions, de nos téléphones et autres ordinateurs portables. Elles sont dans nos montres, dans nos télécommandes, dans nos lampes de poche et nos outils de toutes sortes.

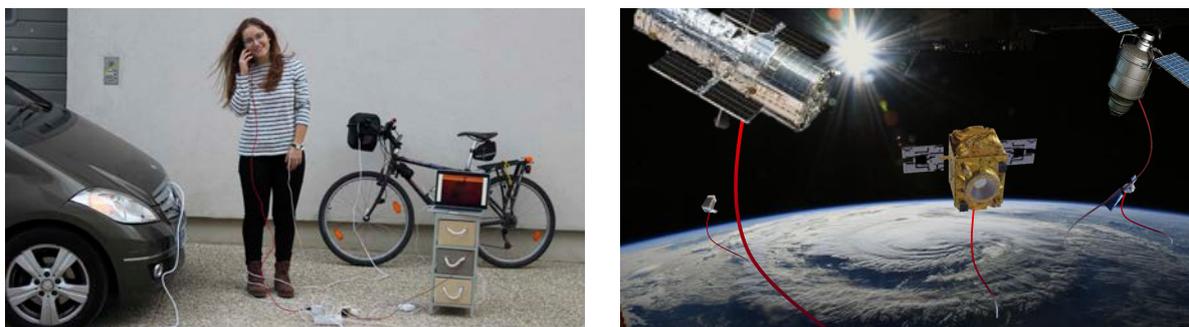


FIGURE 1.1 – *Un monde sans batteries*

Inventées il y a 200 ans par l'ingénieur italien Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta, elles se sont perfectionnées au fil des siècles. Elles sont ainsi devenues ces petites poches d'énergie capables de faire fonctionner un téléphone pendant des heures ou de faire rouler une voiture sur des centaines de kilomètres. Il en existe une grande variété aux propriétés différentes. Bon marché et capables de délivrer de forts courants, les batteries au plomb sont largement utilisées dans l'industrie et dans l'automobile pour le démarrage des moteurs thermiques. Les batteries nickel-cadmium sont quant à elles très fiables, robustes et nécessitent peu de maintenance. Elles sont appréciées dans les domaines où la sécurité est critique, comme l'aéronautique, les plateformes offshore ou encore le domaine militaire.

Les travaux de cette thèse se focalisent sur une autre technologie. Mises au point il y a une trentaine d'années, les batteries lithium-ion ont littéralement envahi notre quotidien.

Plus puissantes, plus efficaces, plus durables, plus légères et moins volumineuses que leurs prédécesseuses, elles restent plus coûteuses et moins sûres. Elles sont privilégiées dans toutes les applications impliquant de l'électronique portable, comme les ordinateurs et les téléphones. Elles s'installent également dans le paysage des systèmes embarqués. Nous les retrouvons notamment dans les transports terrestres et maritimes, où leur éventuelle défaillance ne pose pas de problèmes critiques. La mise au point des batteries lithium-ion est à l'origine d'un véritable bond qualitatif dans nos moyens de communication, de déplacement et de divertissement. Avec l'avènement de la voiture électrique et de la téléphonie mobile, le grand public se familiarise peu à peu avec cet objet et ses contingences. Malgré tout, notre soif de mobilité est intarissable. Les batteries au lithium sont chères et restent un verrou technologique nous empêchant d'aller plus vite, plus loin, plus fort et plus longtemps. Nous comptons beaucoup sur cette technologie pour adoucir notre avenir.

À l'aube du XXI^{ème} siècle, l'humanité s'apprête à faire face à ce qui est sans doute le plus grand défi de son histoire : le dérèglement anthropogénique de l'écosystème terre [9]. Lors de la rédaction de ce mémoire, est parue la version 2018 du résumé à l'intention des décideurs du groupe intergouvernemental sur l'évolution du climat, le GIEC [44]. Il esquisse l'état du monde en fonction de l'importance du réchauffement climatique à l'horizon 2100. Les conséquences résultant d'un réchauffement qui dépasserait un degré et demi seraient cataclysmiques. Or ce réchauffement est principalement l'œuvre des émissions de gaz à effet de serre liées aux énergies fossiles. La figure 1.2 montre la part des énergies fossiles dans le mix énergétique mondial. En cumulé, gaz, pétrole et charbon représentent 81% de toute l'énergie actuellement produite.

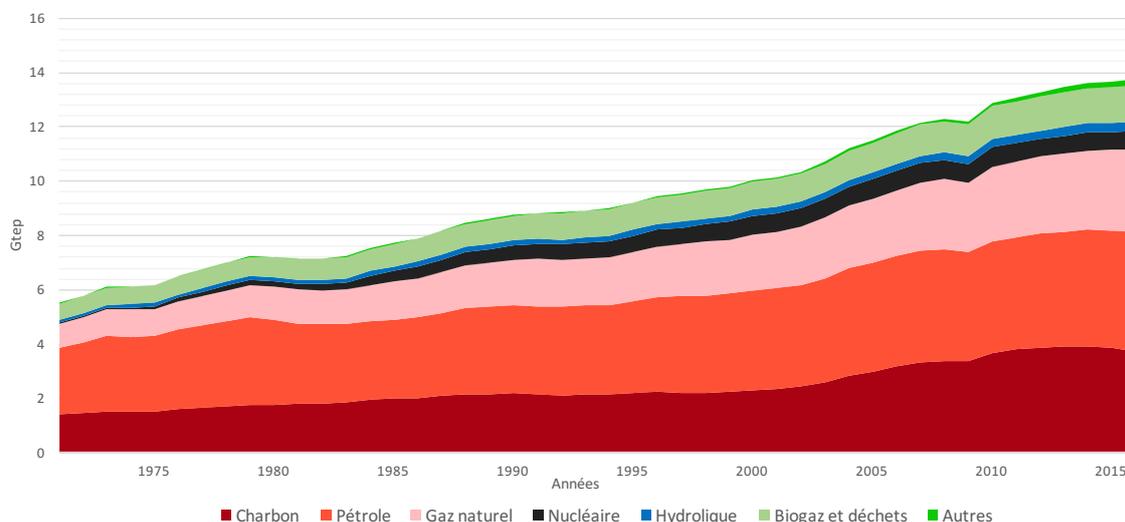


FIGURE 1.2 – *Évolution du mix énergétique sur trente ans en Giga tonnes équivalent pétrole (Gtep), [11]*

Afin de contenir le réchauffement climatique dans les limites prévues par l'accord mondial sur le climat [1], de nombreux gouvernements souhaitent s'engager dans une transition énergétique pour en finir avec ces combustibles fossiles. À en croire le « European Political Strategy Centre », le groupe d'étude et de réflexion de la Commission Européenne, les

batteries ont un rôle-clé à jouer dans ce cadre. À ce titre, la commission travaille à la mise en place d'une alliance européenne regroupant laboratoires et industriels, dans le but de créer les conditions du déploiement à grande échelle du véhicule électrique. Au-delà de leurs applications dans les transports, les batteries lithium permettraient de relever un grand nombre de défis technologiques. Elles faciliteraient l'intégration des énergies renouvelables intermittentes au réseau électrique. Elles auraient également leur place dans les systèmes électriques intelligents et dans l'Internet de l'énergie tel qu'imaginé par Jeremy Rifkin [50], [14]. En 2018, dans le cadre de la présentation du plan climat [27], le gouvernement français a annoncé la fin des voitures à essence d'ici 2040, ce qui entraînerait la fabrication de millions de véhicules électriques. En vertu de l'explosion qualitative et quantitative de l'usage des batteries, les marchés pronostiquent des taux de croissance annuels à deux chiffres d'ici 2025 du chiffre d'affaire du secteur [45].

L'ambition de ce chapitre est de proposer une synthèse didactique des éléments-clés permettant de s'appropriier le sujet des batteries lithium-ion en 2019. Il s'ouvre sur quelques éléments historiques. Nous rappelons ensuite des généralités sur les mécanismes de base à l'origine du stockage électrochimique dans les batteries. Dans une troisième partie, nous concentrons notre attention sur la technologie lithium-ion. Dans une dernière partie, nous faisons un état des lieux de la filière industrielle, de la production au recyclage en pointant quelques difficultés. Ce chapitre se referme sur des conclusions personnelles.

1.2 Brève histoire des batteries

La première pile fut inventée à la faveur d'une controverse scientifique opposant le bio-physicien Luigi Galvani à l'ingénieur italien Alessandro Volta. Cette technologie, initialement utilisée comme source de tension continue à des fins expérimentales, a été perfectionnée au cours des décennies pour devenir le moyen de stockage électrochimique privilégié dans nos appareils électriques itinérants. Aujourd'hui, la recherche sur les batteries est bouillonnante. Une grande variété de batteries du futur attendent leur heure au fond des boîtes à gants des laboratoires de chimie et sous les cheveux des chercheurs.

Cette revue historique des technologies de batteries est loin d'être exhaustive. Elle retrace l'histoire des piles et accumulateurs les plus emblématiques. Sont mises en avant ici les technologies qui ont donné lieu à de nouvelles applications. L'inventivité en matière de batteries a permis d'innombrables inventions et la diversité des batteries augmente sans cesse.

1.2.1 Invention

À la fin du XVIII^{ème} siècle, Alessandro Volta s'intéresse de près aux phénomènes électriques. En parallèle, Luigi Galvani travaille sur les effets étonnants du passage de l'électricité dans les muscles. À l'occasion d'une expérience à base de cuisses de grenouille et d'électricité, il constate fortuitement que le contact de deux métaux, l'un relié au muscle et l'autre au nerf, crée une étincelle et la contraction du muscle. Il formule une hypothèse appelée l'électricité animale. L'électricité se déchargeant au contact des deux métaux serait sécrétée par le cerveau.

Sceptique, le physicien Alessandro Volta reproduit l'expérience. Il constate les mêmes effets mais ses conclusions sont différentes. Il est convaincu que l'électricité se met en mouvement suite au contact des deux métaux. C'est le début d'une controverse scientifique virulente qui aboutit à l'invention, par Alessandro Volta en mars 1800, de la pile éponyme dont une gravure est reproduite figure 1.3. Pour prouver sa théorie, il mène des expériences en remplaçant les tissus organiques par un feutre imbibé d'acide. En cherchant à augmenter la force électromotrice du couple de métaux, il empile une série de disques de zinc et d'argent séparés par des disques de feutres, conformément au schéma de la figure 1.3. La tension électrique stable qui apparaît aux deux pôles de la pile de métaux met fin à la polémique. L'unité usuellement utilisée pour la mesure de la tension électrique, le Volt, rend hommage à Alessandro Volta. La pile, faisant initialement référence à l'empilement des métaux qui constituaient la pile Volta, est restée dans le langage courant pour désigner les dispositifs électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction chimique d'oxydoréduction. Les ambiguïtés sémantiques qui règnent autour du terme pile et de ses putatifs synonymes seront levées dans la section 1.3.1.

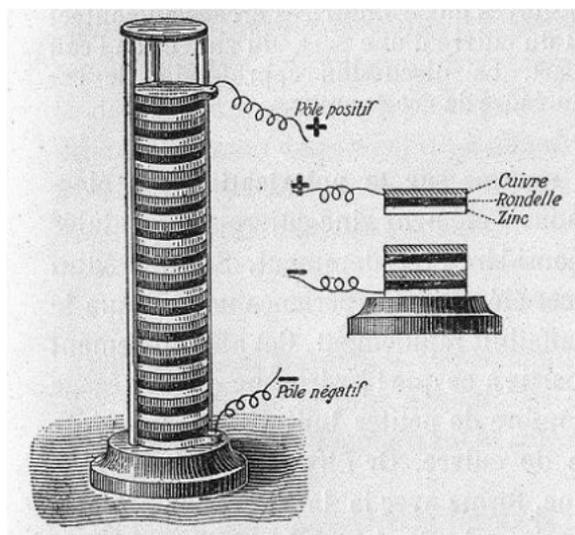


FIGURE 1.3 – Gravure de la pile voltaïque [19]

1.2.2 Améliorations

La pile voltaïque fut par la suite rapidement améliorée, notamment avec la pile à auge du professeur britannique William Cruickshank, dont une gravure est reproduite figure 1.4. Cette pile, inventée en 1802, règle le problème de l'assèchement des feutres compressés par le poids de l'empilement. Elle dispose les métaux les uns à côté des autres dans un bain d'acide sulfurique.

L'inconvénient majeur de la pile voltaïque réside dans l'accumulation de sous-produits qui inhibent la réaction d'oxydoréduction. En l'occurrence, la formation d'hydrogène, polarisé par le champ électrique, fait baisser la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le courant d'une telle pile décroît rapidement.

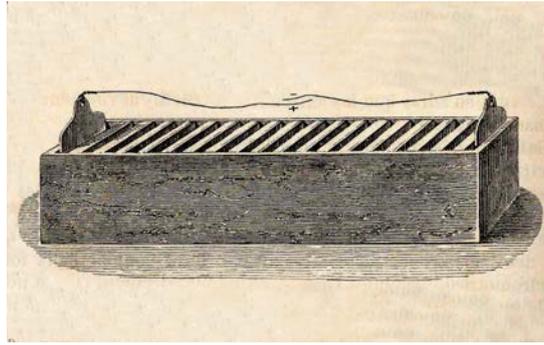


FIGURE 1.4 – *Pile à auge de William Cruickshank issu de [19]*

Le physicien Daniell confectionne en 1836 une pile à deux liquides non-mélangés, du sulfate de cuivre dans lequel plonge une lame de cuivre et de l'acide sulfurique dans lequel plonge une lame de zinc, séparés par une membrane poreuse. Dans cette pile non polarisable, la génération d'hydrogène est remplacée par l'accumulation de cuivre sur la lame de cuivre. Cette pile a longtemps servi d'étalon au Volt.

D'autres avancées ont émaillé le XIX^{ième} siècle, la substitution d'un conducteur inerte à la lame de cuivre ou l'introduction d'un réducteur dans la solution ionique neutralisant les sous-produits indésirables, en sont des exemples.

Nous devons la préfiguration de ce qu'est la pile moderne à un ingénieur français, George Leclanché. Brevetée en janvier 1866, la pile Saline est la première pile sèche. Les piles cylindriques de consommation courante d'aujourd'hui fonctionnent sur le même principe. Au pôle négatif de la pile, l'électrode de zinc est au contact d'une solution gélifiée de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Au pôle positif de la pile, l'électrode en graphite est entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse et de carbone en poudre. Le carbone est un conducteur permettant aux électrons, arrivant dans l'électrode de graphite, de réduire le dioxyde de manganèse dans la masse du mélange et de l'utiliser en totalité.

1.2.3 Les piles et accumulateurs modernes

Inventé en 1854 par Wilhelm Josef Sinsteden puis amélioré par le physicien français Gaston Planté, l'accumulateur au plomb est le plus ancien des accumulateurs rechargeables. Ces batteries sont relativement lourdes et volumineuses vis-à-vis de l'énergie qu'elles peuvent stocker, en revanche elles sont très puissantes. Elles peuvent en effet fournir instantanément un très fort courant. Cela permet notamment de créer une étincelle et un mouvement de vilebrequin capable de démarrer le moteur thermique d'une voiture. À ce titre, l'automobile est aujourd'hui la principale application de ce type d'accumulateurs.

Ce sont des batteries au plomb qui équipèrent les premières voitures électriques qui datent de la fin du XIX^{ième} siècle. La plus emblématique est sans doute la Jamais Contente, présentée figure 1.5, qui a franchi en avril 1899 la barre des 100 km.h⁻¹ pour la première fois.

L'accumulateur cadmium-nickel connu sous le nom de NiCd, en référence aux noms des éléments qui le composent (voir annexe A), a été inventé en 1899 par un ingénieur



FIGURE 1.5 – *La Jamais Contente*

suédois. C'est une batterie ayant une électrode positive à insertion. Cette électrode est composée de nickel sous forme de lamelles dans lesquelles les protons viennent s'insérer en charge et se désinsérer en décharge. Elle doit son succès à sa grande robustesse et à la faible maintenance qu'elle requiert. Son énergie massique relativement faible (comparée à des technologies plus récentes), sa toxicité et l'effet mémoire qui en diminue la durée de vie, font qu'elle est tombée en désuétude aujourd'hui. En France, sa commercialisation pour les applications grand public est progressivement interdite. Il faut noter qu'elle reste appréciée des industriels pour des applications critiques ou inaccessibles en raison de la simplicité de sa mise en œuvre.

Plus récemment, préfigurant la batterie lithium-ion, l'industrie automobile a développé un accumulateur dont les deux électrodes sont à insertion. C'est l'accumulateur nickel-métal-hydrure. Il est significativement plus capacitif que ne l'est l'accumulateur NiCd et ne contient pas de cadmium, ce qui le rend moins toxique. En revanche, sa durée de vie est plus courte et son autodécharge, plus importante.

Fabriquer une batterie à partir de lithium est un vieux rêve d'électrochimiste. Le lithium, placé en haut de la colonne des alcalins dans le tableau périodique, est le plus électropositif d'entre eux, voir annexe A. Ainsi, le lithium possède qualitativement les mêmes propriétés électroniques que les autres alcalins tout en étant plus léger et plus réactif. Tout au long du XX^{ième} siècle, des scientifiques ont essayé de construire une telle batterie. C'est au professeur américain John Goodenough qu'est généralement attribuée l'invention de la première batterie au lithium [64]. Il faut toutefois noter qu'un autre chercheur, le professeur Stanley Whittingham, avait confectionné auparavant une batterie dotée d'une électrode positive à insertion et d'une électrode négative en lithium métallique. Elle était particulièrement dangereuse et n'a pas pu être produite à grande échelle. John Goodenough est à l'origine des premières batteries commercialisables possédant deux électrodes à insertion : la négative, constituée de graphite et la positive, d'un oxyde mixte de cobalt et de lithium. Les technologies s'appuyant sur le lithium inventées depuis sont détaillées dans la section 1.4.

1.2.4 Les batteries d'un futur plus ou moins proche

Une batterie qui offrirait des performances similaires à celle d'un réservoir d'essence est le Graal de ce début de XXI^{ème} siècle en matière de stockage électrochimique. Si nous disposions d'autant d'énergie utile dans un kilogramme d'accumulateur, sûr et économiquement viable, que dans un kilogramme d'essence et s'il était possible de le recharger en quelques minutes, nous pourrions assurer aux automobiles électriques une autonomie et une souplesse équivalentes à celles des automobiles thermiques. Un kilogramme d'essence contient environ 14 kWh d'énergie chimique. Le rendement des convertisseurs électriques est nettement supérieur au rendement des moteurs thermiques, qui plafonne à 45%. En considérant un mauvais moteur électrique d'un rendement de 90%, soit le double de celui d'un moteur thermique, il faudrait avoisiner des batteries d'environ 0,7 kWh.kg⁻¹ pour concurrencer sérieusement les performances et l'autonomie d'un véhicule thermique. En réduisant légèrement les performances et l'autonomie d'un véhicule électrique, en gardant également à l'esprit que les moteurs de ces voitures sont significativement plus légers, une batterie de 0,5 kWh.kg⁻¹ ferait sans doute l'affaire. C'est une densité énergétique trois fois supérieure à celle d'une batterie de Renault Zoé en 2018 [48].

Il est attendu de la batterie de demain qu'elle progresse significativement dans les cinq domaines suivants :

- sa densité énergétique, aujourd'hui, une batterie Li-ion de bonne facture peut prétendre atteindre les 0,2 kWh.kg⁻¹ [62] ;
- son prix, aujourd'hui le prix moyen du kWh de batterie au lithium est de 150 € [45] ;
- son temps de recharge, aujourd'hui l'entreprise Tesla prétend pouvoir recharger une de leurs batteries de voiture en une trentaine de minutes à l'aide de leur superchargeur. En France, une telle charge en coûtera 0,20 €.kWh⁻¹, soit la moitié d'un kWh d'essence [63] ;
- sa sûreté, aujourd'hui les batteries au lithium ne sont pas utilisées dans les systèmes où leur défaillance pourrait entraîner des pertes humaines ou des pertes financières substantielles [54] ;
- un impact écologique soutenable.

La recherche dans les batteries est largement soutenue par l'industrie et beaucoup de technologies sont à l'étude. Celles-ci sont plus ou moins matures. La figure 1.6 donne les capacités théoriques des principales technologies nourrissant l'espoir des chercheurs et des investisseurs.

Une densité énergétique supérieure

La densité énergétique ρ en Wh.kg⁻¹ d'un accumulateur lithium-ion est fonction de sa tension de cellule V_{cell} en V et de sa capacité $\tilde{\kappa}$ en Ah.kg⁻¹

$$\rho = V_{\text{cell}} \times \tilde{\kappa}.$$

La capacité d'un accumulateur correspond à la capacité de la moins capacitive de ses électrodes. Enfin, la capacité d'une électrode à insertion dépend de sa masse molaire et

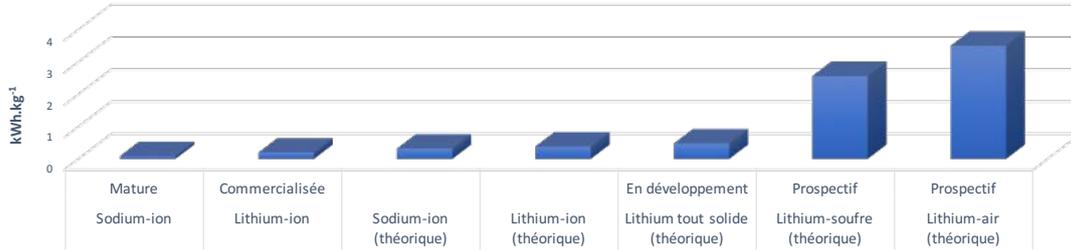


FIGURE 1.6 – *Technologies de batteries lithium en fonction de leur densité énergétique théorique et de leur maturité*

du nombre de lacunes par mole qu'elle contient

$$\tilde{\kappa} = \frac{F}{3600} \times \frac{\Delta}{M} \quad (1.1)$$

où F est la constante de Faraday en C.mol^{-1} , Δ représente le ratio entre les lacunes et la matière d'accueil et M est la masse molaire en kg.mol^{-1} .

Augmenter la densité énergétique de la batterie revient à jouer sur les matériaux qui composent les électrodes. Changer la nature du couple d'oxydoréduction peut permettre de jouer sur la tension de cellule et améliorer le matériau permet d'en baisser la masse molaire ou d'en augmenter les lacunes. Chacune de ces pistes est explorée. Les technologies lithium-soufre et lithium-air semblent prometteuses. Elles ont respectivement une densité énergétique théorique de 2,567 et 3,505 kWh.kg^{-1} [62]. Ces accumulateurs ne sont pas matures et un grand nombre de verrous technologiques restent à lever. Ces deux batteries utilisent du lithium sous forme métallique et de telles électrodes posent de sérieuses difficultés, notamment de sécurité. La batterie lithium-air n'est pas un système fermé, or le lithium et l'humidité ne font pas bon ménage. Il faut par conséquent concevoir un système qui achemine le dioxygène jusque dans l'électrode, sans laisser s'infiltrer la vapeur d'eau.

Il est également possible d'améliorer la densité massique d'énergie en limitant la quantité de matière non-active, comme le métal du conducteur ou l'enveloppe de la cellule. Une batterie où l'électrolyte serait solide permettrait de disposer plusieurs éléments en série, sans multiplier les collecteurs et les enveloppes. Cette batterie est aujourd'hui à l'étude chez la plupart des fabricants.

Baisser les coûts

D'après [45], les matériaux impliqués dans la fabrication des batteries représentent l'essentiel de leur coût. Ainsi, pour faire baisser le prix du stockage électrochimique, il est judicieux de trouver des matériaux de substitution plus économiques. Ce constat a poussé des chercheurs à s'intéresser à la chimie du sodium. En imitant les principes à l'œuvre dans la batterie lithium-ion, ils ont mis au point la batterie sodium-ion. La substitution

du lithium par du sodium, cinquante fois moins cher, permet de faire des économies significatives à l'échelle de la batterie, de l'ordre de 30% [34]. Ces économies ne sont pas gratuites, la technologie sodium-ion présente une densité énergétique plus faible que le lithium-ion. En revanche, elle semble avoir une durée de vie et une puissance supérieures. Le développement de cette batterie est bien avancé et sa commercialisation débutera dans les années à venir. La société Tiamat, détentrice des brevets, affirme avoir à ce jour produit deux cents cellules [65].

Une meilleure utilisation de la batterie est également un bon moyen d'en réduire le coût global. Avec l'âge et le nombre de cycles, sa capacité se dégrade et sa résistance interne augmente, si bien qu'elle devient inutilisable dans les applications de puissance. L'usage dans l'automobile est de réformer une batterie dont la capacité a diminué de 20%. Ces batteries n'ont pas pour autant cessé de fonctionner. Les fabricants de voitures, notamment Tesla, réfléchissent à la seconde vie de leurs batteries en cherchant des applications pour les valoriser une deuxième fois. Il est possible de les utiliser dans d'autres applications où elles seront moins sollicitées, comme l'intégration d'énergies renouvelables au réseau électrique.

Charge rapide

Pour assouplir l'utilisation des batteries, il faut réduire le temps nécessaire à leur recharge. La charge rapide d'une batterie au lithium s'avère délicate car, mal conduite, elle peut générer un emballement thermique se soldant généralement par l'explosion de la batterie. Afin de s'en prémunir sans prendre une marge de sécurité trop importante, il faut améliorer la connaissance par le chargeur de l'état interne de la batterie. C'est une application typique de l'observateur développé dans cette thèse. D'autres technologies comme les batteries sodium-ion sont prometteuses en la matière. D'après l'entreprise Tiamat, leur batterie en développement encaisserait des recharges dix fois plus rapides qu'une batterie lithium-ion, voir [65].

Sûreté

La faiblesse des batteries lithium-ion vis-à-vis de la sécurité réside dans leur électrolyte liquide. Pour avancer dans le domaine de la sûreté, les industriels proposent un électrolyte solide. C'est la batterie lithium tout solide. Une telle batterie limiterait le risque d'inflammation. En revanche, il reste des verrous technologiques au niveau de l'interface électrode-électrolyte.

Écologie

Le coût écologique d'une batterie est principalement dû à sa production et à sa fin de vie. Il résulte de la combinaison de deux pollutions différentes. La première est locale et réside dans la toxicité de certains matériaux qui la composent ou des produits chimiques impliqués dans sa fabrication ou son recyclage. La deuxième est globale. Ce sont les émissions de gaz à effet de serre liées à l'énergie consommée tout au long de sa vie.

La substitution des composés toxiques utilisés dans les batteries, notamment celle du cobalt, fait l'objet d'une recherche poussée. Les accumulateurs lithium-air et lithium-soufre s'avèreraient des substitutions écologiquement avantageuses pour la moindre toxicité de leurs composants. Une autre solution originale consiste à rechercher des matériaux d'électrodes bio-sourcés, c'est-à-dire fondés sur la chimie du carbone en imitant la nature. À technologie constante, la réduction du coût écologique d'une batterie renchérit les coûts de production et se fait généralement au prix d'une capacité ou d'une puissance amoindrie.

La production de gaz carbonique est principalement le fait de la production des matériaux. L'extraction des matières premières et leur synthèse sont très énergivores. Pour minimiser l'énergie nécessaire à l'extraction, il faut privilégier les éléments abondants. L'utilisation d'un élément dont la concentration à certains endroits de la croûte terrestre est relativement importante permet de limiter le volume de roche à excaver pour l'obtenir. La batterie sodium-ion est emblématique à ce titre car elle base sa chimie sur un élément dont l'abondance est presque cinq-cents fois supérieure à celle du lithium.

Les processus de raffinages nécessitent également de grosses dépenses énergétiques car ils font généralement appel à de fortes températures. Des progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine avec les nouveaux procédés hydrométallurgiques qui permettent de réduire les métaux en réalisant d'importantes économies d'énergie [6]. L'effet pervers de cette méthode est qu'elle permet d'attaquer des minerais dont la concentration métallique est plus faible, encourageant les industries minières à mettre en production des sites dont la teneur en métaux est moindre.

1.3 Description

Pour nous familiariser avec l'objet, nous prenons le temps ici de décrire les batteries, ou plus précisément, les accumulateurs. Cette section et la suivante s'inspirent largement des cours de Jean-Marie Tarascon donnés au Collège de France, voir [62].

1.3.1 Mise au point sur le vocabulaire

Dans le langage courant, une certaine confusion règne autour de la définition des termes batterie, pile et accumulateur. Ouvrons un dictionnaire [51] pour clarifier le vocabulaire.

Définition 1.3.1. Une *pile* est un appareil transformant en énergie électrique, l'énergie dégagée par une réaction chimique. ■

Nous devons le mot « pile » à son inventeur, l'ingénieur italien Alessandro Volta, comme nous l'avons vu à la section 1.2. Le terme pile désigne en fait une pile non rechargeable. Une pile rechargeable est un accumulateur, dont la définition est donnée maintenant.

Définition 1.3.2. Un *accumulateur* est un appareil qui emmagasine l'énergie électrique via une réaction chimique et qui la restitue sous forme de courant. ■

Les batteries et les accumulateurs sont souvent confondus. Ci-après, la définition d'une batterie.

Définition 1.3.3. Une *batterie* est formée par la réunion d'éléments générateurs de courant électrique. ■

L'expression « Changer les batteries d'un appareil électrique » relève généralement de l'abus de langage. Ce terme de batterie dans le langage courant renvoie implicitement à la batterie d'accumulateurs ou à la batterie de piles. Les batteries sont composées de piles ou d'accumulateurs connectés les uns aux autres, parfois en série, parfois en parallèle et généralement en combinant les deux méthodes.

Afin d'éviter les répétitions, nous définissons maintenant conjointement les mots cellules et éléments, synonymes dans notre acception de ces termes. La définition officielle d'une cellule dans [52] est reportée ici.

Définition 1.3.4. Une *cellule* est une unité productrice d'énergie. ■

L'expression « production d'énergie » est inappropriée. La première loi de la thermodynamique et le principe de Lavoisier nous disent que l'énergie d'un système isolé se conserve. L'énergie ne se crée ni ne disparaît, elle se transforme. En accord avec ces énoncés, nous nous donnons notre propre définition de la cellule et de l'élément. Celle-ci reflète les conventions langagières à l'œuvre dans les métiers de la batterie.

Définition 1.3.5. Un *élément (cellule)* est une unité de stockage chimique de l'énergie électrique. ■

Par commodité, nous ne levons pas l'ambiguïté dans l'emploi du terme batterie, qui, selon le contexte, désigne un élément ou une série d'éléments.

Quelques notions d'oxydoréduction

Certaines réactions chimiques permettent de libérer ou de capturer des électrons. Ce sont les réactions d'oxydoréduction. Les noms des différentes espèces chimiques sont données en lettres capitales dans la même police que le du corps du texte et leur signification est donnée dans le tableau périodique de l'annexe A.

Définition 1.3.6. L'*oxydoréduction* est le transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. L'oxydant capte les électrons, le réducteur les cède. ■

Nous devons ces termes d'oxydation et de réduction à Lavoisier qui avait initialement caractérisé l'oxydation comme la combinaison d'une espèce avec l'oxygène et la réduction comme l'extraction d'un métal de son oxyde.

Soient M et N deux réducteurs avec leur oxydants respectifs M^{m+} et N^{n+} , $m, n \in \mathbb{N}$. En apportant m électrons à l'espèce chimique M^{m+} , celle-ci est réduite et en privant M de m électrons, celle-ci est oxydée. Cela se traduit par la demi-réaction suivante



La propension de l'espèce chimique M à perdre des électrons (\leftarrow) et de l'espèce chimique M^{m+} à en gagner (\rightarrow), se caractérise par le potentiel électrochimique du couple (M, M^{m+}) , $E_{M, M^{m+}}$. Ce potentiel n'est pas directement mesurable. En revanche, il est possible de quantifier une différence de potentiel. Les potentiels sont toujours donnés par rapport à une référence. Pour les hiérarchiser, ils sont généralement formulés par rapport au potentiel du couple formé par le proton H^+ et le dihydrogène gazeux H_2 .

Définition 1.3.7. Le *potentiel standard* d'un couple (M, M^{m+}) en Volt, se note $E_{M, M^{m+}}^0$. Il s'agit de la différence de potentiel entre les couples (M, M^{m+}) et (H_2, H^+) à $25^\circ C$, 1 bar de pression et 1 mol.L^{-1} . Par convention, $E_{H_2, H^+}^0 = 0V$. ■

Deux demi-réactions d'oxydoréduction, typiquement celle impliquant M et M^{m+} et celle impliquant N et N^{n+} , donnent lieu à une réaction d'oxydoréduction dont l'équation bilan est la suivante

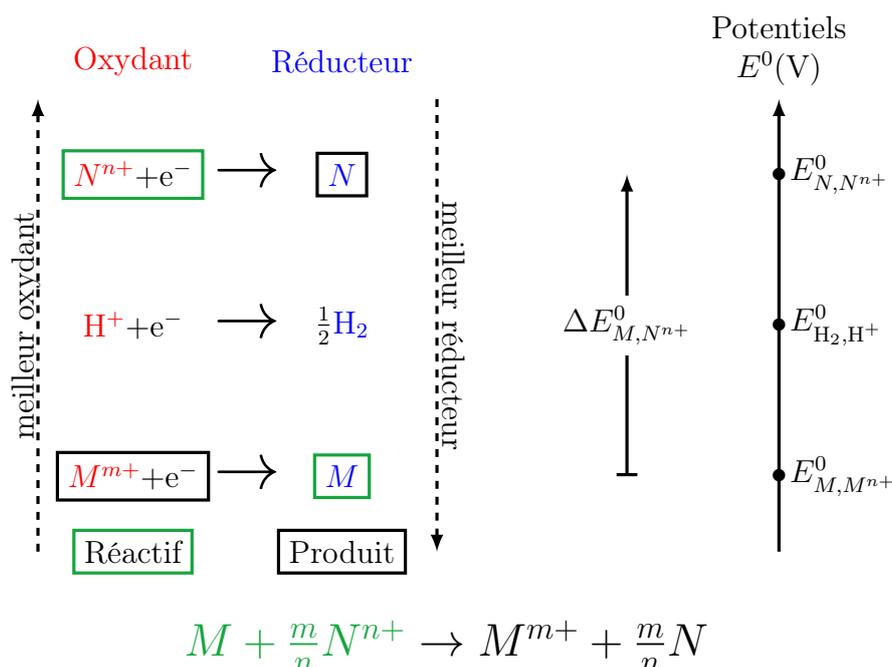
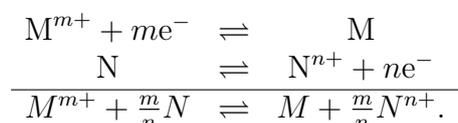


FIGURE 1.7 – *Potentiel et sens d'une réaction d'oxydoréduction*

Il est possible de prédire le sens des réactions d'oxydoréduction à l'aide du potentiel électrochimique des deux demi-réactions en jeu. Supposons $E_{M, M^{m+}}^0 < E_{H_2, H^+}^0 < E_{N, N^{n+}}^0$. En positionnant les potentiels $E_{M, M^{m+}}^0$ et $E_{N, N^{n+}}^0$ sur un axe par ordre de potentiel, nous en déduisons lequel des deux couples aura le meilleur oxydant, l'autre ayant par conséquent le meilleur réducteur. La figure 1.7 indique la marche à suivre pour connaître le potentiel et le sens d'une réaction d'oxydoréduction. Ce potentiel électrochimique évolue au cours

d'une réaction d'oxydoréduction. Il est fonction des concentrations de chaque espèce selon la loi de Nernst. Maximum au début de la réaction, en l'absence de produit, il diminue jusqu'à devenir nul lorsque l'un des réactifs est épuisé.

Ces réactions d'oxydoréduction ont beaucoup d'applications, le stockage électrochimique comme nous allons le voir, mais aussi la galvanisation, le dosage ou encore l'anodisation. Elles sont généralement contrôlées par l'association d'électrodes et d'électrolyte.

Définition 1.3.8. Un *électrolyte* est une substance contenant des ions mobiles. ■

Un électrolyte peut être liquide ou solide, organique ou aqueux, ce qui importe c'est que les ions puissent s'y déplacer. Il est localement électriquement neutre et ne laisse pas passer les électrons. Les électrolytes sont généralement associés à des électrodes.

Définition 1.3.9. Une *électrode* est un conducteur en contact avec un électrolyte, appelée *cathode* lorsqu'elle est le siège d'une réduction et *anode* quand elle est le siège d'une oxydation. ■

Une électrode conduit les électrons. Elle peut être constituée de métal pur ou allié ou encore de graphite. Nous pouvons distinguer également les électrodes simples des électrodes à insertion et à intercalation qui permettent de capturer les espèces chimiques réduites sans rupture de liaison chimique. L'intérêt de ces deux derniers types d'électrodes sera discuté en section 1.4.1.

Une électrode en contact avec l'électrolyte forme une demi-pile. Son potentiel dépend de la concentration respective de chacune des espèces de la demi-réaction d'oxydoréduction, localement en contact au niveau de l'électrode. Pour que la demi-réaction ait lieu, l'électrode doit fournir ou capter des électrons. Lorsqu'une électrode capte des électrons, elle est le siège d'une réduction, c'est une cathode. Lorsqu'une électrode délivre des électrons, elle est le lieu d'une oxydation, c'est une anode. Soient deux électrodes. La première est une anode faite de l'espèce chimique M . Elle est au contact d'un électrolyte notamment composé d'ions M^{m+} . La seconde est une cathode. Elle peut accueillir un réducteur N . Elle est au contact d'un électrolyte notamment composé d'ions N^{n+} . Les figures 1.8a et 1.8b présentent les réactions dont l'anode et la cathode sont respectivement les sièges.

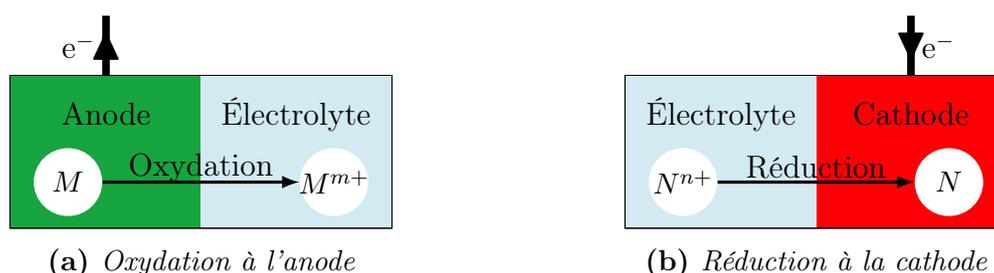


FIGURE 1.8 – *Demi-réactions d'oxydoréduction en fonction de la nature de l'électrode*

Deux demi-piles qui peuvent s'échanger des ions et des électrons forment une pile (ou un accumulateur). La différence de potentiel entre ces deux demi-piles forme la force électromotrice de cette pile.

1.3.2 Principes de fonctionnement

Un dispositif de stockage électrochimique de l'énergie électrique crée un courant électrique en forçant le passage des électrons échangés lors d'une réaction d'oxydoréduction dans un circuit électrique externe. Les piles et les accumulateurs se distinguent par le caractère réversible ou irréversible de leur réaction d'oxydoréduction. Il s'agit d'un accumulateur si la réaction peut être inversée en appliquant un courant entre les électrodes à l'aide d'un générateur. Si cela n'est pas possible, c'est une pile. Regardons de quoi se composent piles et accumulateurs :

- une électrode négative ;
- une électrode positive ;
- un ou deux électrolytes qui peuvent être solides ou liquides ;
- éventuellement un séparateur.

Définition 1.3.10. Un *séparateur* est une cloison isolante entre les deux électrodes d'un accumulateur. ■

Dans une batterie, le séparateur, quand il existe, empêche le contact entre les deux électrodes. Il doit être poreux aux ions et étanches aux électrons. Il permet de rapprocher substantiellement les électrodes sans créer de court-circuit. La disposition de ces éléments est rapportée dans la figure 1.9.

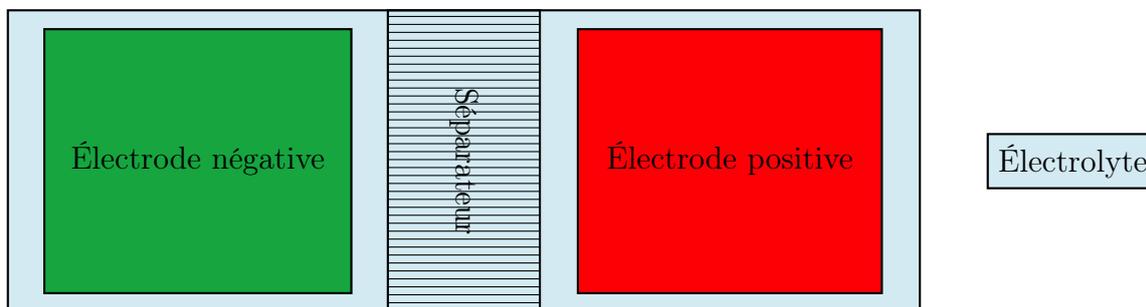


FIGURE 1.9 – Disposition des éléments au sein d'une batterie

Au repos

Le repos se caractérise par l'absence de courant débité dans le circuit externe de la batterie. Au repos, il n'y a pas d'interaction entre les électrodes et l'électrolyte. Les espèces chimiques se côtoient à l'interphase (i.e. à la jonction entre les phases solides et électrolytique) sans pouvoir s'échanger d'électrons. La réaction d'oxydoréduction n'a donc pas lieu.

En décharge

En décharge, un courant d'électrons s'établit dans le circuit extérieur de la borne négative à la borne positive. En parallèle, une oxydation s'opère à l'électrode négative

qui est donc une anode, et une réduction a lieu à l'électrode positive, la cathode. Ces deux phénomènes sont simultanés. Ainsi, se produit un transfert de charge ionique par l'intermédiaire de l'électrolyte, de l'électrode négative vers l'électrode positive. La figure 1.10 résume ce processus.

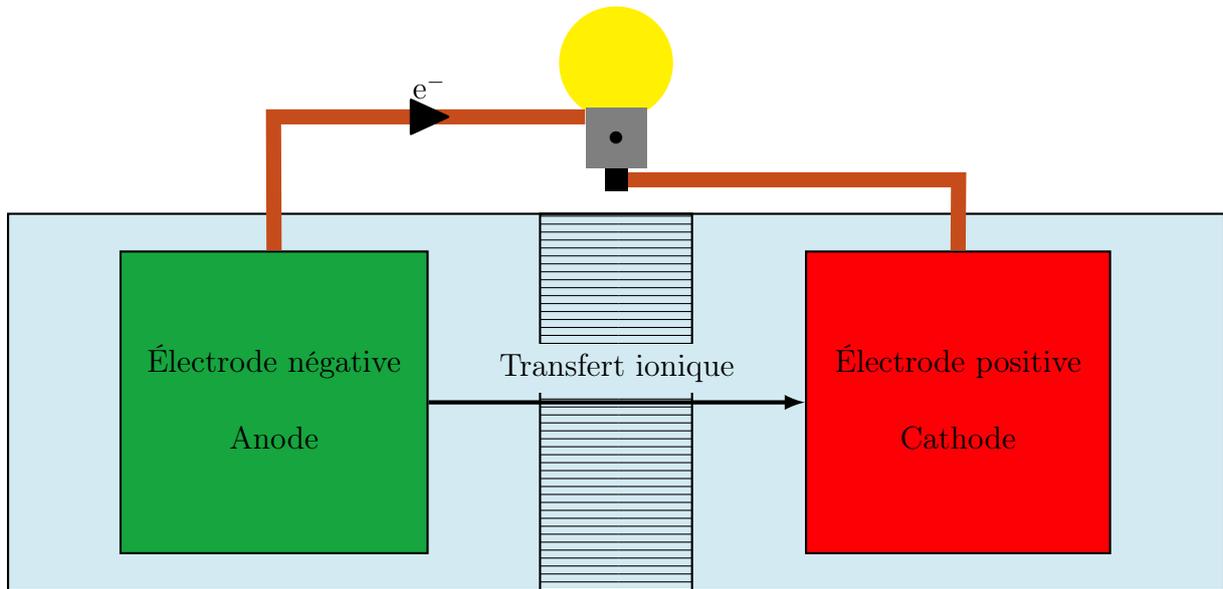


FIGURE 1.10 – Schéma électrochimique d'une décharge

Une relation algébrique lie les avancements des deux demi-réactions. Il est possible d'en tirer un taux d'avancement généralisé et normalisé entre 0% et 100% qui est une bijection de la capacité de la batterie. Par convention, choisissons que le taux de 100% corresponde à une batterie pleinement chargée. Ce taux représente l'état de charge, noté SOC dans les équations pour « State Of Charge » en anglais. La force électromotrice de la pile, notée « fem » dans les équations, évolue en fonction de l'avancement de la réaction, la figure 1.11 présente cette évolution. Pour une batterie pleinement chargée, la fem est donnée par la différence de potentiel entre les deux couples d'oxydoréduction, $\Delta E_{M,N^{n+}}^0$ pour reprendre les notations introduites figure 1.7. L'aire sous la courbe d'évolution de la fem est proportionnelle à l'énergie totale de la batterie stockée sous forme électrochimique et restituable sous forme électrique.

En charge

Les accumulateurs, nous l'avons dit, sont rechargeables. La recharge consiste à imposer un courant qui inverse la réaction naturelle d'oxydoréduction. Ainsi, le potentiel de la batterie remonte et la force électromotrice également. Rechargée, la batterie dispose à nouveau d'énergie qu'elle pourra restituer par la suite. L'électrode négative capte des électrons et réduit l'espèce chimique M^{m+} en solution dans l'électrolyte. C'est donc une cathode. À l'inverse, l'électrode positive oxyde l'espèce chimique N . C'est donc une anode. La figure 1.12 résume les processus à l'œuvre dans cette phase de charge.

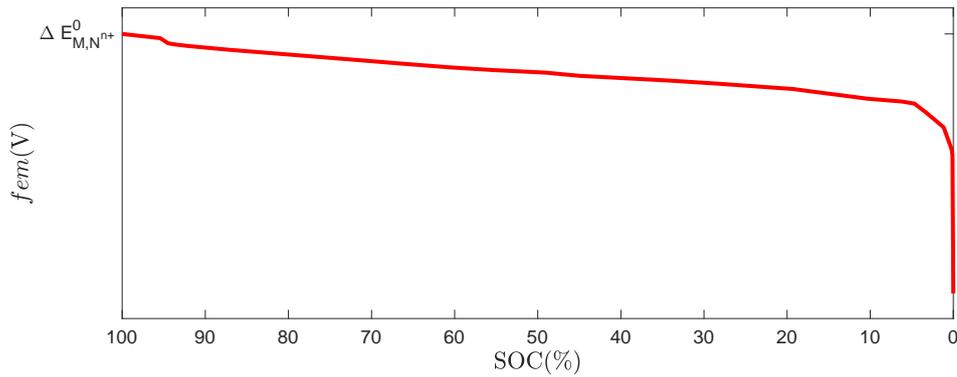


FIGURE 1.11 – Force électromotrice d'une batterie en fonction de son état de charge

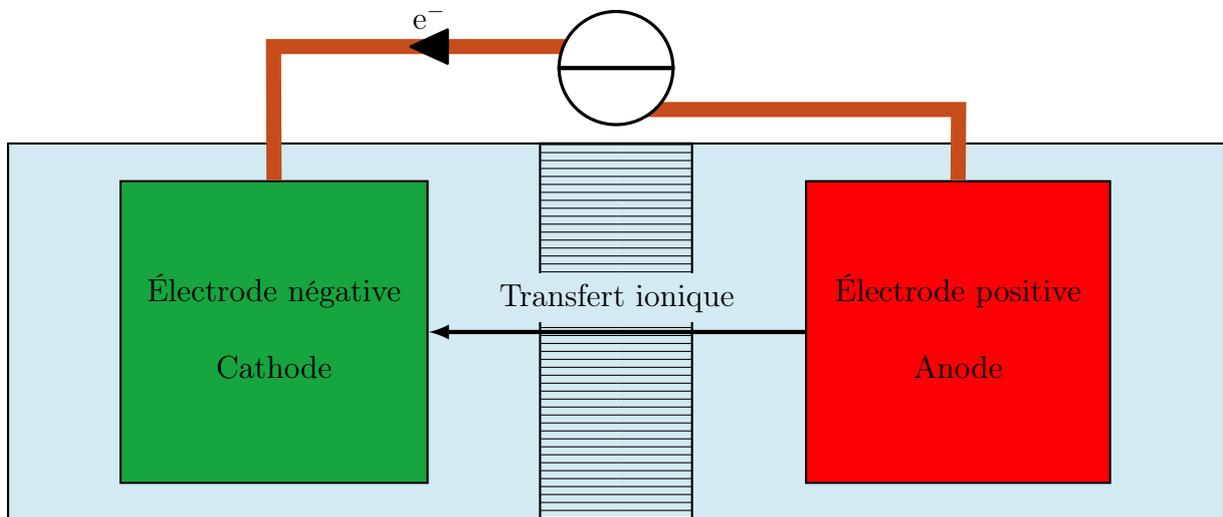


FIGURE 1.12 – Schéma électrochimique d'une charge

1.4 La technologie lithium-ion

Le lithium est le plus petit et le plus léger des alcalins. Le potentiel standard du couple (Li, Li^+) est l'un des plus négatifs, en effet $E_{\text{Li}, \text{Li}^+}^0 = -3,04 \text{ V}$. Cela permet de confectionner des batteries dont la force électromotrice peut valoir 3 ou 4 Volts. C'est la promesse d'une grande densité énergétique comme nous pouvons le voir sur la figure 1.13.

La famille des batteries au lithium se divise en deux branches. D'un côté, le lithium primaire regroupe toutes les piles et de l'autre, le lithium secondaire regroupe tous les accumulateurs. Le lithium secondaire a fait une première apparition dans les années soixante-dix avec les batteries lithium-métal. Ce sont des batteries dont l'électrode positive est une électrode à insertion. Cela s'est soldé par un échec. L'électrode négative composée de lithium métallique se déformait au fil des cycles de charge-décharge en formant des excroissances appelées dendrites. Au bout d'une centaine de cycles, la croissance de ces dendrites finissait par créer un court-circuit avec l'électrode positive faisant exploser la batterie. Dans les années quatre-vingt, deux solutions sont proposées pour régler le pro-

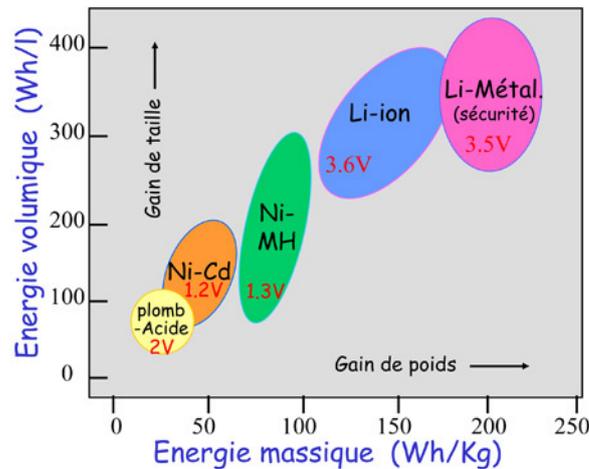


FIGURE 1.13 – *Comparaison des différentes technologies de batterie en termes de densité d'énergie massique et volumique [62]*

blème des dendrites. La première consiste à utiliser un polymère comme électrolyte dont le rôle, en plus de transporter les ions lithium, est d'empêcher la croissance des dendrites. Ce sont les batteries LiPo. Elles présentent l'inconvénient de ne fonctionner correctement que lorsqu'elles sont à une température avoisinant les 80°C. Les droits de cette technologie appartiennent au groupe Bolloré. Elles équipent notamment les services publics d'auto-partage de Paris, Bordeaux ou Lyon. Ces voitures sont branchées en permanence lorsqu'elles sont au repos afin de maintenir leurs batteries à la bonne température. Une deuxième solution consiste à utiliser deux électrodes à insertion, à l'instar du système nickel-métal-hydrure.

L'objet de cette section est de décrire les spécificités de ces batteries lithium-ion.

1.4.1 Électrodes

Les deux électrodes des batteries lithium-ion sont à insertion. Contrairement aux électrodes métalliques, les électrodes à insertion ne sont pas directement impliquées dans la réaction d'oxydoréduction mais accueillent ses produits et ses réactifs. Elles sont composées d'un matériau poreux et conducteur, dans lequel le lithium peut s'insérer et se désinsérer sans rupture de liaison chimique au gré des cycles de charge et décharge subis par la batterie. La structure de ces électrodes ne se modifie (théoriquement) pas pendant l'utilisation de la batterie, ce qui limite notamment la formation de dendrites. Cela se paie par une chute de la capacité massique des batteries. La figure 1.14 propose un schéma plus pédagogique qu'exact pour illustrer ce principe.

Il existe une grande diversité d'électrodes à insertion positives et négatives. Celles-ci ont leurs avantages et inconvénients respectifs et se combinent en fonction des applications visées. Les principales technologies d'électrodes positives sont les suivantes :

- LCO, pour « Lithium Cobalt Oxide », LiCoO_2 . Ce sont des électrodes privilégiées dans l'électronique portable, elles sont un compromis entre prix et capacité adapté

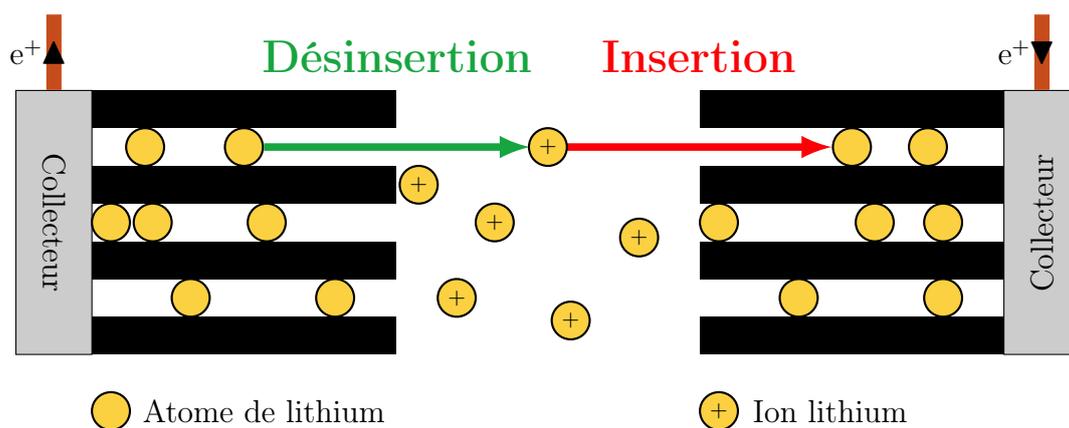


FIGURE 1.14 – Phénomènes d’insertion-désinsertion du lithium au niveau des électrodes

au marché de masse. Elles présentent un risque élevé d’emballement thermique, notamment en fin de charge ;

- LMO, pour « Lithium Manganese Oxide », LiMn_2O_4 . Dotées d’une faible résistance interne, elles peuvent être rechargées très rapidement. Elles sont thermiquement stables mais leur durée de vie est limitée ;
- NMC, pour « Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide », LiNiMnCoO_2 . C’est la technologie en pleine croissance aujourd’hui. Elles permettent d’adresser aussi bien les applications qui requièrent beaucoup d’énergie que celles qui requièrent de la puissance en jouant sur l’épaisseur de l’électrode. Elles ont aussi l’avantage de ne pas trop chauffer en fonctionnant ;
- NCA, « Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide » LiNiCoAlO_2 , Elles présentent des propriétés proches de celles du NMC. Elles permettent d’emmagasiner davantage d’énergie, en revanche leur durée de vie est moins bonne ;
- LFP, pour « Lithium Iron Phosphate », LiFePO_4 . Cette électrode est plus robuste et moins chère que les autres. Elle peut se stocker chargée mais son taux d’auto-décharge est relativement important. Sa force électromotrice, plate sur la plus grande partie de sa capacité, rend difficile l’équilibrage de charge d’une batterie composée de ce type de cellules. Cela pose également des problèmes de gestion de la batterie.

La table B.1 de l’annexe B donne les caractéristiques de ces principales électrodes positives utilisées aujourd’hui dans la fabrication des batteries lithium-ion.

Les électrodes négatives de ces batteries sont, pour plus de 85% d’entre elles, en graphite dont la capacité spécifique oscille entre 300 et 400 Ah.kg^{-1} . Il faut néanmoins distinguer le graphite naturel du graphite artificiel, l’un et l’autre équitablement représentés dans la production actuelle des batteries. Le graphite naturel est moins cher mais moins pur que le graphite de synthèse obtenu à partir du pétrole. D’autres technologies plus efficaces existent. Malheureusement, les métaux rares qui les composent et leur prix singulièrement supérieur à celui du graphite les rendent difficilement commercialisables. Pour l’électrode négative, l’électrode métallique en lithium serait parfaite. Elle présenterait la densité énergétique la plus importante atteignable avec du lithium, voir figure

1.13. Cette densité théorique d'une telle électrode serait d'environ 3900 Ah.kg^{-1} , ce qui donne une idée de la marge de progression en terme de densité énergétique. Mais cette technologie ne rentrerait pas dans le groupe des lithium-ion.

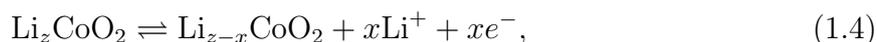
Le graphite n'est pas directement en contact avec l'électrolyte. Lorsque cela arrive, notamment lors de la première charge, une couche de lithium se dépose sur l'électrode réduisant naturellement les ions lithium en solution dans l'électrolyte. Cette couche, dite de passivation, isole électriquement l'électrode, ce qui stoppe la réaction de réduction tout en restant perméable aux ions lithium. Cela diminue légèrement la capacité de la batterie et en augmente la résistance interne. Cette couche s'épaissit avec le temps et le nombre de cycles, ce qui augmente la résistance interne et diminue d'autant la capacité de la batterie. C'est une des raisons du vieillissement des batteries lithium.

Rappel : Un potentiel dans l'absolu n'est pas quantifiable, il faut toujours le comparer à une référence. L'usage en oxydoréduction est de considérer nul le potentiel du couple (H_2, H^+). En revanche, lorsque nous nous intéressons à la chimie des batteries lithium-ion, l'usage est de prendre le couple (Li, Li^+) à 25°C , 1 bar et 1 mol.L^{-1} comme référence. La force électromotrice d'une batterie est donnée par la différence de potentiel de ses deux demi-réactions.

Pour illustrer le comportement des électrodes, détaillons les réactions qui ont lieu au sein d'une batterie typique de la téléphonie mobile, une batterie LCO. À l'électrode négative, en graphite, la demi-réaction est la suivante



où $x \in [0, 1]$ est la taux de lithium échangé entre les électrodes et $y \in [0, 1]$ le taux d'insertion initiale à la négative. Le potentiel de cette demi-réaction évolue entre 0 et 0,2V par rapport au couple (Li, Li^+) en fonction de la quantité de lithium de l'électrode. L'électrode positive est le siège de la réaction suivante



avec $z \in [0, 1]$, le taux d'insertion initiale. Le potentiel dépend de z et varie entre 3,7 et 2,3V par rapport à celui du couple (Li, Li^+). La force électromotrice d'une telle batterie varie entre 4,1 et 3V. Les deux électrodes s'échangent du lithium par l'intermédiaire de l'électrolyte et des électrons par le circuit extérieur.

1.4.2 Électrolyte

Le lithium est un alcalin, le plus réactif d'entre eux. À l'instar de tous les alcalins, il réagit violemment avec l'eau. Déposer un morceau de lithium dans un verre d'eau semble tout indiqué le 14 juillet à la nuit tombée. La réaction d'oxydoréduction se produisant lorsque le lithium métallique se trouve en contact avec de l'eau dégage de grandes quantités de dihydrogène qui s'enflamme voire explose au contact de l'air. Cela implique que les électrolytes des batteries au lithium ne peuvent pas être aqueux. L'électrolyte est donc composé d'un solvant organique dans lequel est dissout un sel de lithium, comme

l'hexafluorophosphate de lithium. Il faut choisir un solvant qui ne réagisse pas avec les électrodes. En l'occurrence, il n'existe pas de solvant dont la fenêtre de potentiel permette d'empêcher les réactions parasites dans les deux électrodes. En pratique, les solvants choisis sont stables avec l'électrode positive. À l'électrode négative se forme naturellement une couche de passivation qui inhibe ces réactions.

En l'absence de réaction parasite, le phénomène d'auto-décharge disparaît. Du point de vue énergétique, c'est une bonne chose, cela permet de stocker l'énergie sous forme électrochimique dans le temps et garantit un rendement faradique excellent¹. Du point de vue de la sécurité, c'est un problème. Ces réactions parasites protègent les batteries de la surcharge et limitent les risques d'emballement thermique. C'est la raison pour laquelle l'implantation d'un système de protection actif est indispensable dans le cas des batteries lithium-ion.

1.4.3 Systèmes de gestion

Les batteries lithium-ion sont systématiquement équipées d'un système de gestion pour palier au problème d'instabilité décrit dans la section précédente. C'est le « Battery Management System » en anglais. Il s'agit d'une petite carte électronique dont la principale fonction est de s'assurer que la batterie reste dans sa plage de fonctionnement sécurisé. Ce système protège la batterie contre :

- la surintensité ;
- la surtension ;
- la sous-tension ;
- la surchauffe ;
- la surcharge ;
- la sur-décharge ;
- le déséquilibre.

Ces cartes sont généralement équipées d'un micro-contrôleur, de capteurs de courant, de tension, de température et d'interrupteurs coupe-circuit.

Lorsque la batterie se compose de plusieurs éléments, ceux-ci sont tous légèrement différents. À la sortie de l'usine, leurs propriétés peuvent déjà varier significativement en raison des aléas liés au processus de fabrication. Au cours de la vie de la batterie, ces éléments ne sont pas soumis aux mêmes contraintes thermiques, ce qui peut accentuer l'hétérogénéité de leur comportement. Pour favoriser un vieillissement uniforme et éviter que certains éléments soient plus stressés que d'autres, le système de gestion batterie veille à l'équilibrage de leur charge. Pour ce faire, il surveille les tensions de cellule et agit directement sur la charge lorsque cela s'avère nécessaire. Il existe principalement deux stratégies : l'une privilégie l'efficacité de la batterie, l'autre en diminue le coût de production. La première stratégie consiste à vider le surplus de charge d'un élément

1. Ce rendement, donné par le ratio entre la quantité de charges effectivement stockées dans une batterie lithium-ion et la quantité de charges nécessaires à sa recharge, est très proche de 1 dans le cas des batteries lithium-ion

dans un élément sous-chargé. Cela nécessite une électronique coûteuse et complexe. La deuxième stratégie consiste à dissiper le surplus de charge dans une résistance par effet Joule. Une fois équilibrée, une batterie a tendance à le rester. Ainsi, cette dernière stratégie diminue peu le rendement du stockage et s'avère plus simple et moins chère à implanter.

Le système de gestion batterie entraîne un surcoût de production mais peut fournir de précieux services aux utilisateurs. Il peut se charger d'estimer l'état de la batterie, c'est d'ailleurs l'objet des quatre chapitres suivants. L'état de la batterie recoupe un ensemble de grandeurs, parmi lesquelles l'état de charge, la puissance disponible ou encore l'état de santé. Il est également possible d'implanter des algorithmes pour optimiser l'utilisation de la batterie et en limiter le vieillissement.

1.5 Matérialité

La démocratisation de l'électronique portable, l'avènement des énergies renouvelables et le développement de la voiture électrique font croître le marché des batteries très rapidement. La figure 1.15 montre la quantité de MWh de batteries au lithium-ion que les industriels s'attendent à devoir produire dans les années qui viennent.

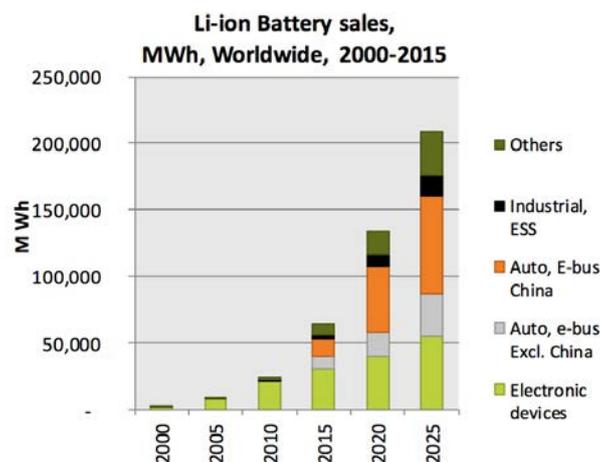


FIGURE 1.15 – *Ventes annuelles prévues d'ici 2025 de batteries au lithium en MWh, [45]*

Nous n'avons jamais affaire aux usines, aux mines et aux décharges qui produisent et disposent nos objets de consommation. Elles sont loin. Si loin que nous oublions souvent la matérialité du monde qui nous entoure. Pour rassasier notre appétit matériel, nous creusons des trous de mines béants et rejetons des montagnes de déchets. Il n'est pas d'objet, de machine ou de construction, des plus futiles aux plus indispensables, qui n'ait pas nécessité le creusement d'un trou, la manipulation d'énergies et qui ne génère pas directement ou indirectement de déchets. Nous allons voir que les batteries ne font pas exception et que leurs contingences ne doivent pas être négligées.

1.5.1 État des réserves

Les batteries au lithium sont essentiellement composées de métaux d'une rareté variable. Ce sont des ressources non renouvelables, c'est-à-dire qu'elles ne se régénèrent pas à l'échelle d'une vie humaine. En effet, la plupart des métaux sont fabriqués au sein des étoiles et ceux de la croûte terrestre l'ont été il y a des milliards d'années. Sauf à aller miner dans d'autres objets célestes, le stock de métaux disponible pour l'humanité est donné une fois pour toutes. Dès lors, il est légitime de s'interroger sur la gestion qui en est faite. De quelles réserves disposons-nous et qu'en faisons-nous ?

Encore une fois, il existe une ambiguïté sémantique dans la notion de réserve qui est souvent confondue avec celle de stock. Distinguons trois types de réserves.

Définition 1.5.1. Une réserve est une ressource identifiée et explorée qu'il est effectivement possible d'extraire légalement et techniquement au prix actuel. ■

Définition 1.5.2. Une réserve base est une ressource identifiée et explorée qu'il n'est pas possible d'exploiter au prix actuel de la ressource. ■

Définition 1.5.3. Les ressources potentielles, « *inferred reserves* » en anglais, sont identifiées mais non explorées, les quantités sont estimées à partir de projections géologiques.

Typiquement, le gaz diffus dans la roche-mère est identifié depuis longtemps mais les technologies permettant son exploration sont arrivées à maturité dans les années quatre-vingt, avec la mise au point des forages horizontaux. L'exploitation n'est devenue économiquement rentable que dans les années deux mille.

Nous rapportons maintenant l'état des stocks et les problématiques relatives aux grands métaux employés aujourd'hui dans la confection des batteries. Les chiffres présentés dans les sections qui suivent sont issus de [6] et de [40]. Les problématiques relevées pour chaque métal se posent aujourd'hui avec de plus en plus d'acuité.

Nickel

Le Nickel est un métal ductile qui entre dans la composition de la plupart des électrodes positives des batteries lithium-ion. Il est relativement abondant, mais sa capacité à lutter contre la corrosion en fait un métal prisé dans un large éventail d'applications. La production de métal inoxydable mobilise à elle seule 70% du nickel produit.

Les réserves et les réserves bases sont respectivement de 70 millions et de 268 millions de tonnes, pour une production annuelle de 2,15 millions de tonnes. Au rythme de production actuel, il reste une trentaine d'années de réserves. Ce chiffre ne nous dit finalement pas grand chose puisque la demande croît et que la technologie d'extraction évolue rapidement. Si le prix de ce métal augmente suffisamment pour convertir les réserves bases en réserves, nous disposons de 125 ans de production au rythme actuel et 50 ans en considérant une croissance annuelle des besoins de 3%. La production de ce métal est le fait, pour 80%, d'une petite dizaine de pays relativement bien dispersés à la surface du globe. La figure 1.16 montre le trou béant d'une mine de Nickel à ciel ouvert, en l'occurrence celle de Mount Keith en Australie.



FIGURE 1.16 – *Mine de nickel de Mount Keith en Australie*

Principalement utilisé sous forme d'alliage dans les aciers inoxydables, le nickel serait recyclé à hauteur de 60%. Contrairement à la plupart des alliages, l'acier inoxydable est bien recyclé. Cela tient à sa généricité et à sa relative simplicité. Un métal inoxydable, quand il est identifié, peut être fondu et réutilisé sans perte fonctionnelle comme métal inoxydable. Nous verrons section 1.5.2 que le recyclage d'un alliage très spécifique, à l'instar de ceux qui constituent les électrodes positives d'une batterie lithium-ion, est très difficile. Le développement des technologies récentes de lithium-ion utilisant des électrodes de type NMC ou NCA, va entraîner une augmentation des besoins de nickel dans la confection des batteries.

Lithium

Le lithium est un métal mou et très oxydable. Ce métal est le plus léger qui existe et, s'il ne se consumait pas au contact de l'eau, il flotterait. Pour 40%, il est utilisé dans les batteries au lithium. Les autres usages qui en sont faits sont divers, certains sont dissipatifs. Le lithium se retrouve ainsi dans certains alliages, dans la composition de lubrifiants ou dans des céramiques.

La construction des chiffres relatifs aux réserves semble délicate et les sources divergent. Les réserves oscillent selon les organismes entre 8 et 14 millions de tonnes. La répartition des réserves de lithium par pays est très inégale. L'Australie en est le premier producteur, le Chili en possède les plus grandes réserves et la Bolivie, les plus grandes réserves bases. Au rythme de production actuel de 36 mille tonnes par an, l'épuisement des réserves est prévue pour dans plusieurs siècles mais la croissance de cette production est très importante, de l'ordre de 6% par an. En tenant compte de cette croissance, l'épuisement des réserves aujourd'hui connues pourrait avoir lieu au cours des cinquante prochaines années.

Le lithium, en tant que matière première, est un véritable frein au développement de la voiture électrique. Pour une voiture de taille raisonnable dont l'autonomie n'est pas très importante, il faut compter 5 kg de lithium. Il n'existe pas, à ce jour, de techno-

logie concurrente pour cette application. Si le lithium était intégralement consacré à la confection de batteries automobiles, les réserves identifiées ne permettraient la production que de quelques millions de voitures. Or, le parc automobile mondial comptera bientôt 2 milliards de véhicules en circulation et croît rapidement. Sans même tenir compte de la durée de vie limitée de ces batteries, 8 ans tout au plus, le lithium ne permet pas à lui seul l'électrification de ce parc automobile en croissance.

Dans la nature, le lithium se présente la plupart du temps comme un sous-produit de la potasse sous forme de saumure. Les saumures desquelles sont extraites le lithium sont asséchées dans des marais salants. De grands bassins de décantation installés en zones désertiques concentrent lithium et potasse par évaporation, la figure 1.17 présente une photo aérienne de ce type de mine.



FIGURE 1.17 – *Bassins de décantation chiliens qui permettent la séparation de la potasse et du lithium*

Enfin, ce métal est très mal recyclé. En raison du caractère dispersif de la plupart de ses usages, le taux de recyclage avoisinerait les 1%. La faible valeur économique de ce métal ne pousse pas l'industrie à mettre en place une filière de recyclage efficace. Elle devrait néanmoins voir le jour avec l'avènement de la voiture électrique qui va réformer des millions de batteries usagées dans les années à venir. La rentabilité d'une telle filière sera vraisemblablement nulle, ce qui devrait renchérir légèrement le coût unitaire d'une batterie.

Cobalt

Le cobalt est un métal ferromagnétique, anticorrosif et thermiquement très stable. La fabrication des batteries s'arroge la moitié du cobalt produit, le reste étant largement utilisé dans les superalliages. Relativement rare, toxique pour l'homme et l'environnement, difficile à recycler, c'est sans doute le talon d'Achille des batteries au lithium aujourd'hui.

Il n'y a pas de mine de cobalt à proprement parler, à l'instar du lithium, c'est généralement un sous-produit de l'exploitation d'un autre métal, généralement le cuivre ou

le nickel. Les réserves exploitables de cobalt sont estimées à 7 millions de tonnes bien que la dépendance du cobalt vis-à-vis des autres métaux complique les extrapolations prédictives. Les réserves bases, quant à elles, sont estimées à 13 millions de tonnes. La consommation annuelle de ce métal est en forte croissance et avoisine les cent mille tonnes l'an. L'épuisement des réserves devrait advenir d'ici 75 ans à production constante et dans une vingtaine d'années à croissance de production constante.

La substitution de ce métal est difficile car elle érode généralement les performances du matériau ou de l'application visée. Les fabricants de batteries cherchent activement à diminuer la proportion de cobalt dans leurs accumulateurs, voire à le substituer complètement. Son prix élevé permet l'installation d'une filière de recyclage de plus en plus efficace. Aujourd'hui, 30% du cobalt produit est issu du recyclage.

1.5.2 Recyclage

Généralités

Le recyclage est une notion plus complexe qu'il n'y paraît. Mal défini dans l'absolu, il faut d'emblée distinguer le recyclage de la matière du recyclage fonctionnel. Recycler de la matière revient à convertir un déchet en une ressource réutilisable quelle qu'elle soit. Le recyclage fonctionnel ne dégrade pas ou peu la qualité et les propriétés des matériaux contenus dans un déchet. Ils pourront ainsi être réutilisés dans le cadre d'un usage noble pour ses bonnes propriétés. La destruction d'un immeuble et sa conversion en remblai routier correspond bien à un recyclage de matière. En revanche, les propriétés particulières des éléments qui en composaient les murs sont perdues, notamment les propriétés structurelles permettant à l'ensemble de tenir debout. La question du recyclage fonctionnel se pose avec beaucoup d'acuité à propos des métaux précieux qui font régulièrement l'objet d'un usage dispersif. Par exemple, le papier de la version imprimée de cette thèse sera vraisemblablement recyclé. Les quelques micro-grammes de cobalt utilisés pour pigmenter en bleu l'électrolyte de la figure 1.9 pollueront la pâte à papier issue du recyclage qui devra être reteinte² pour retrouver sa couleur blanche. Ils font partie de la matière recyclée mais ne seront jamais collectés pour refaire du cobalt utilisable en tant que tel. Les grands métaux comme le fer, l'aluminium ou le cuivre présentent de bons taux de recyclage. Généralement utilisés sous leur forme métallique, les filières de recyclage sont opérationnelles et les process en sont bien maîtrisés. Plus les objets sont homogènes, constitués de métaux communs et purs, plus ils sont faciles à recycler. À l'inverse, les alliages et les assemblages complexes compliquent le recyclage et en dégradent les performances. Le principe d'un alliage est de combiner plusieurs métaux, parfois en quantité très inégale, afin d'en améliorer les propriétés techniques. Ces métaux précieux intégrés dans des alliages sont souvent inséparables. Ils deviennent des impuretés, dégradant la qualité des produits du recyclage. Ainsi, l'atome de néodyme entrant dans la composition de l'aimant permanent d'un petit moteur de rétroviseur de voiture, a de bonnes chances de finir dans un fer à béton fait d'un métal de mauvaise qualité. Il est effectivement recyclé mais ses bonnes propriétés sont perdues. Il en va de même pour les composants électroniques et les métaux utilisés

2. Avec du dioxyde de titane...

dans l'anodisation.

Batteries

Les matériaux d'électrodes à insertion sont un bon exemple de matériaux difficiles à recycler. Ils sont composés de différentes sortes de métaux précieux sous forme d'alliages très complexes. Pour pallier aux problèmes de stabilité thermique des électrolytes, ils sont entre autres améliorés avec des métaux retardateurs de flammes. Cette utilisation peut être qualifiée de dispersive car le coût énergétique de leur récupération rend l'opération irréaliste. Le destin des batteries est souvent lié à celui des objets qu'elles alimentent. Une batterie d'automobile finit généralement dans la bonne poubelle. Les normes en vigueur imposent le retour du véhicule dans une infrastructure dédiée. Le plomb, principalement utilisé dans les batteries de démarreur, présente de très bons taux de recyclage. À ce titre, les batteries au lithium des voitures hybrides et électriques ne devraient pas poser de problèmes de collecte. Dans le cas des batteries de l'électronique portable, c'est une toute autre histoire. D'après [32], nous produirions 50 millions de tonnes de déchets électroniques par an et ce chiffre progresse rapidement. Une large fraction de ces appareils possèdent des batteries et beaucoup d'entre elles finissent à la décharge ou dans la nature. Le recyclage des batteries finalement collectées est imparfait. Recycler n'est pas toujours une activité rentable. Les métaux extraits du recyclage sont généralement nettement plus chers que les métaux de première utilisation. Les normes environnementales contraignantes font progresser les taux de recyclage de certains métaux comme le lithium. Enfin, les processus de recyclage consomment généralement beaucoup d'eau et d'énergie. Leur coût écologique s'ajoute à celui de la production et de l'utilisation des batteries.

1.5.3 Un cercle vicieux

Dans un ouvrage collectif consacré aux problématiques relatives aux ressources métalliques [6], les auteurs mettent en lumière l'interdépendance négative entre l'énergie et les ressources métalliques.

- D'une part, la raréfaction inéluctable des ressources métalliques entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire à leur extraction ;
- D'autre part, l'affaissement du taux de retour énergétique entraîne l'augmentation de la quantité de ressources, notamment métalliques, nécessaires à la conversion des sources d'énergies en énergie utile.

Les deux problèmes, considérés indépendamment, semblent surmontables.

Les réserves métalliques de la couche terrestre sont importantes. Même lorsque les mines les plus concentrées seront épuisées, les géologues pourront toujours passer la planète au tamis pour en extraire des ressources métalliques. Ce n'est, en définitive, qu'une question d'énergie et de pertinence économique. L'or est un bon exemple de ce phénomène. Exploité depuis l'Antiquité, les mines d'or les plus faciles d'accès et les plus concentrées ont été épuisées. Cependant, la valeur économique de l'or est très importante. Les groupes miniers n'hésitent donc pas à mettre en production des sites où ce métal est très faiblement concentré. Par exemple, un projet minier controversé de mine d'or en Guyane française

prévoit d'exploiter un filon dont la concentration est estimée par l'exploitant à $1,6 \text{ g.t}^{-1}$ [15]. Le prix de l'or justifiera le choix de dépenser de grandes quantités d'énergie pour produire, *in fine*, peu de métal³. L'exploitation du cuivre, dont la valeur économique est pour l'instant nettement moindre, ne donnera pas lieu à de telles dépenses énergétiques. L'énergie nécessaire à l'extraction d'un métal est inversement proportionnelle à sa concentration. Pour le dire simplement, lorsque l'énergie n'est pas un problème, il est toujours possible de creuser plus loin.

Pour aborder les contingences de la production d'énergie, il faut introduire la notion de taux de retour énergétique.

Définition 1.5.4. Le taux de retour énergétique d'une source d'énergie est le ratio entre l'énergie utilisable issue de cette source et l'énergie dépensée pour l'obtenir. ■

Pour une source d'énergie γ , son taux de retour énergétique, ρ_γ , permet de savoir s'il s'agit bien d'une source ($\rho_\gamma > 1$) ou d'un puits ($\rho_\gamma < 1$). Sauf en cas de rupture technologique, le taux de retour énergétique s'érode avec le temps. Le calcul de ce taux ne fait généralement pas consensus. En effet, il est difficile de quantifier toutes les dépenses énergétiques nécessaires à un processus quel qu'il soit. Le dénominateur est souvent sous-estimé, parfois copieusement.

En matière d'énergie fossile, c'est différent. Le taux de retour énergétique siffle la fin de la partie. Lorsque l'exploitation d'une source consomme plus d'énergie qu'elle n'en produit, celle-ci devient un puits, peu importe son prix. La concentration des nouveaux gisements mis en production baisse continuellement et cette baisse n'est pas compensée par l'efficacité des techniques modernes. Ainsi le taux de retour énergétique du pétrole, par exemple, baisse inlassablement depuis des décennies [24].

Il reste l'énergie issue de sources renouvelables. Les convertisseurs permettant d'extraire cette énergie de l'environnement sont très gourmands en métaux, et spécialement en métaux rares. S'ils avaient une durée de vie infinie, le problème serait soluble. En concentrant nos efforts sur l'érection d'un système énergétique renouvelable, nous finirions par avoir à notre disposition les quantités d'énergies dites renouvelables dont nous avons besoin pour extraire des matières premières, faire avancer nos moyens de transport, nous chauffer ou nous éclairer la nuit. Malheureusement, l'entropie n'épargne pas ces appareils. Par exemple, la durée de vie d'une éolienne est de 20 à 30 ans selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie [23]. Une fois ces appareils hors d'usage, il faut en créer de nouveaux, ce qui sollicite des ressources métalliques et de l'énergie.

Les ressources métalliques peuvent a priori être recyclées une infinité de fois. Mais comme nous l'avons vu précédemment, le recyclage pose nombre de difficultés et toutes ne sont pas techniquement solubles. Ce n'est pas un processus parfait, il cause des pertes de matière. Il consomme de grandes quantités d'énergie, effritant au passage le taux de retour énergétique d'un convertisseur renouvelable qui utiliserait des métaux recyclés. Il entraîne également des pertes fonctionnelles. Les technologies renouvelables sont généralement friandes d'alliages subtils, augmentant significativement leurs performances. Le

3. Le projet prévoit la production de 85 t d'or sur douze ans. Pour ce faire, il faut extraire puis traiter plus de 53 millions de tonnes de roches.

recyclage qualitatif d'un alliage, récupérant séparément les métaux qui le composent, est donc très difficile et parfois impossible.

En pratique, la plupart des métaux impliqués dans les nouvelles technologies sont très mal recyclés. Les filières les plus efficaces sont organisées dans les pays les plus développés. Celles-ci recyclent une bonne partie du fer, de l'aluminium et du plomb, mais les taux de recyclage des métaux précieux laissent à désirer.

1.6 Conclusions personnelles

Bienvenue dans l'Anthropocène

L'énergie est la grandeur physique qui quantifie la transformation du monde. Dans chaque modification, quelle qu'en soit la nature, de l'énergie est convertie et réciproquement. Chaque conversion d'énergie modifie l'état des choses. Depuis l'aube de l'humanité, les humains apprennent à mobiliser des sources d'énergies à leur profit pour façonner le monde. Plusieurs centaines de milliers d'années après avoir découvert la manipulation du feu, l'humanité continue à modifier la nature comme elle l'entend, mais les moyens dont elle dispose ont bien évolué. Avant le feu, sa capacité de transformation du monde était bornée par la puissance utile du corps humain, quelques watts, multipliés par le temps dont nous disposions, une poignée d'années, multipliés par le nombre d'êtres humains, quelques centaines de milliers tout au plus. Aujourd'hui, nous sommes une force géologique. Ainsi, le poids de l'eau accumulé derrière le barrage des Trois Gorges, en Chine, a modifié l'activité sismique de la région [67]. L'activité humaine a changé la composition de l'atmosphère de façon mesurable et durable [17]. Le rythme de disparition des espèces semble cent fois supérieur à celui des cinq extinctions massives. Les biologistes spécialisés dans ces questions sont convaincus du caractère anthropogénique de ce qui ressemble à la sixième extinction de masse [4].

La transition énergétique

Nous prenons peu à peu conscience du lien entre les désordres à venir et le mode de vie occidental. Peu enclins à voir notre niveau de vie baisser, en raison de la détérioration des écosystèmes ou de la déplétion des ressources, nous comptons sur la transition énergétique pour nous sortir de cette mauvaise ornière. Celle-ci consiste à remplacer les énergies fossiles par des énergies dites propres afin de limiter les dégâts. Les batteries jouent un rôle-clé dans cette histoire. Les humains ont jeté leur dévolu sur les énergies fossiles en premier lieu, car celles-ci sont denses, pilotables⁴ et, jusqu'à nouvel ordre, disponibles en grandes quantités. Les énergies renouvelables (à l'exception notable de l'énergie hydraulique) n'ont pas toutes ces bonnes propriétés. Intermittentes, disséminées, il faut les concentrer et les stocker pour qu'elles puissent un jour servir de substitut. Développer de nouvelles technologies de batteries, plus puissantes, plus souples d'utilisation et plus capacitatives est un pré-requis de la transition énergétique. Elon Musk, l'Alliance Européenne des batteries,

4. Disponibles où et quand nous en avons besoin

Jeremy Rifkin et les technophiles de toutes obédiences sont prêts à relever le défi. Mais doit-on le relever sans en interroger les termes ?

Examinons les termes, justement. Qu'est-ce donc que l'énergie propre, par exemple, un oxymore ? Sans doute. D'origine fossile ou renouvelable, à une grande quantité d'énergie correspond une modification substantielle de l'état des choses. De tels bouleversements, d'origine anthropique, peuvent-ils être qualifiés de propres ? Prenons un exemple. Soit l'énergie cinétique de la masse de l'eau en mouvement d'une rivière qui s'écoule d'amont en aval. *A priori*, le cycle de l'eau ne devrait pas s'arrêter à l'échelle d'une vie humaine, c'est donc bien une énergie renouvelable. Pour capter cette énergie, nous installons un barrage. Nous ne le mettons pas n'importe où, nous choisissons une vallée suffisamment profonde pour pouvoir en retirer une chute d'eau intéressante. Nous avons coulé assez de béton, déposé assez de remblai et ferrailé suffisamment l'ensemble pour que l'édifice tienne de lui-même pour des générations. L'énergie ainsi captée est renouvelable. Par contre la vallée et tout son écosystème sont noyés. Le cours de la rivière est significativement revu et le barrage y crée une discontinuité écologique. Peut-on soutenir que l'énergie ainsi captée est propre ? Examinons maintenant le qualificatif renouvelable. Il est généralement attribué à l'énergie issue de convertisseurs qui captent l'énergie d'un phénomène qui se régénère de lui-même à l'échelle d'une vie humaine. Soit une éolienne ou un panneau solaire dont l'espérance de vie oscille entre 20 et 30 ans. Nous avons vu à la section 1.5.2 que les métaux qui les composent sont souvent alliés, dispersés et irrécupérables. La nature a mis des millions d'années à les concentrer, ils ne sont donc pas renouvelables. L'énergie issue de tels convertisseurs peut-elle être vraiment qualifiée de renouvelable ?

L'impasse technologique

Nous sommes nombreux à déléguer au génie humain la tâche de trouver les solutions techniques permettant la perpétuation de nos modes de vie.

Les scientifiques rivalisent de créativité pour améliorer le rendement des machines et de nos activités. Pourtant, à mesure que les technologies progressent, notre empreinte ne cesse de prendre de l'ampleur. C'est le paradoxe de Jevons, plus connu en économie sous le nom d' « effet rebond » [58]. Les économies d'énergie ou de ressources initialement prévues par l'utilisation d'une nouvelle technologie sont partiellement ou complètement compensées à la suite d'une adaptation du comportement de la société. Les progrès et l'évolution de l'automobile illustrent bien ce paradoxe. Depuis son invention, la technologie des voitures progresse rapidement dans tous les domaines. En combinant des matériaux composites plus légers avec des moteurs plus performants, des traitements antipollution et une meilleure aérodynamique, la consommation unitaire d'une voiture et la pollution du parc automobile aurait dû baisser. Ce n'est pas le cas. En revanche, elles sont plus puissantes, elles vont plus vite et plus loin, elles sont plus confortables et plus automatisées. Elles sont aussi plus nombreuses. Aujourd'hui, le maillage du réseau automobile français est très fin, les garages, les stations d'essences ont fleuri dans toutes les villes et le coût global d'un kilomètre parcouru dans une auto a significativement baissé. Il en résulte que le nombre de kilomètres parcourus dans une année par un Français a sensiblement augmenté. Enfin, des gammes de véhicules spécialement volumineux, lourds et puissants,

se développent fortement sans répondre à un réel besoin, comme le célèbre « Sport Utility Vehicle » (SUV). Un phénomène similaire s'observe avec le développement du « cloud » ces dernières années. Le coût énergétique moyen d'un bit stocké dans un serveur s'est littéralement écroulé en quelques années, ce qui n'a pas empêché l'explosion du coût énergétique du service rendu par le « cloud ». En 2019, chaque internaute aurait plusieurs centaines de giga-octets dédiés sur Internet. Ainsi, sans autres contraintes, une amélioration technique s'accompagne généralement d'une démocratisation ou d'une intensification des usages.

La fuite en avant technologique est une impasse. Philippe Bihoux et Benoît de Guillebon ne disent pas autre chose, ils l'écrivent également dans un livre consacré à la gestion des ressources métalliques⁵ :

« Persuadons-nous que notre mode d'exploitation et de consommation des métaux n'est pas durable, puisqu'il n'est aujourd'hui permis que par une véritable *débauche d'énergie*. Nous n'avons pu exploiter les mines comme Chuquicamata au Chili - de l'ordre de 15 km³ de stériles, 65 millions de tonnes déplacées par an - ou Bingham Canyon dans l'Utah - 6 milliards de tonnes de gravas en un siècle - que grâce à un pétrole abondant et bon marché. Nous aurons du mal à remplacer les 70 camions⁶ (dumpers) de 290 tonnes de charge utile du Bingham Canyon, parcourant au total 20 000 km par jour, par des véhicules électriques solaires ou quelques millions de mulets ! »



FIGURE 1.18 – *Dumper, Alberta (Canada)*

5. Voir [6], page 61

6. Voir figure 1.18

Et maintenant, on va où ? ⁷

Pour étudier les dynamiques d'un système dont nous ne savons rien, l'usage est de commencer par taper dessus ou, plus précisément, de le soumettre à une impulsion de Dirac en lui transmettant une grande quantité d'énergie en très peu de temps. Nous mettons ainsi au jour son comportement transitoire. Cela permet d'en apprendre beaucoup sur son fonctionnement, ses temps caractéristiques ou son ordre. Celui-ci peut être très surprenant, notamment lorsque le système ainsi testé est complexe et volumineux. À l'exception de cas particuliers, rarement rencontrés de manière fortuite en physique, le système ainsi excité finit par retrouver un état stationnaire qui n'est pas nécessairement identique à l'état initial. La découverte des applications du charbon et du pétrole a brutalement fourni une grande quantité d'énergie à l'espèce humaine, ressemblant à une impulsion de Dirac. Deux cents ans nous séparent de la première révolution industrielle, ce qui est peu, au regard de l'histoire humaine s'étalant sur des centaines de milliers d'années. Pour filer l'analogie, l'état stationnaire correspond aux périodes de notre histoire passée et future au cours desquelles nous n'avons accès qu'à de très faibles quantités d'énergie. Dans cette expérience de pensée, le confort matériel dont nous bénéficions aujourd'hui de notre côté du monde, n'est que l'externalité exotique d'un régime transitoire qui, comme son nom l'indique, est transitoire. Dès lors, il serait judicieux de réfléchir à la nature de l'état stationnaire dans lequel nous souhaitons arriver parmi le champ des états possibles, c'est à dire physiquement réalistes.

Je privilégierais la résilience. Avec le carbone émis depuis la première révolution industrielle, nous avons déjà signé pour un changement climatique de grande ampleur. Ce fait commence à être entendu et accepté par tous, mais c'est loin d'être la seule menace pesant sur l'humanité. Dans [60], Pablo Servigne et Raphaël Stevens explorent et analysent la litanie des raisons desquelles pourrait résulter un effondrement de notre civilisation. Elles sont nombreuses. Nous savons que les contingences matérielles de notre consumérisme vont devenir de plus en plus désagréables, et c'est un euphémisme. Nous pouvons faire des choix de société qui privilégient la résilience au confort, à la performance ou à la virilité et qui, conjointement, traitent les causes et se préparent aux effets.

En matière de batteries, ce sont les applications qu'il faut questionner. En vertu des problèmes écologiques qu'elles posent, il est judicieux d'en limiter l'utilisation en réduisant le besoin à la source. Prenons un exemple dans l'automobile. Se déplacer dans une voiture électrique ou thermique a un coût écologique. Une manière simple et évidente de le faire baisser est d'en réduire l'utilisation. Comme le souligne le collectif Négawatt dans leur premier principe [56], le gisement d'économie de kilomètres est impressionnant ! Une nouvelle approche de l'urbanisme chercherait activement à rapprocher les habitants de leur lieu de travail au détriment des zones commerciales et industrielles sans habitants et des zones résidentielles sans activité économique. Des millions de kilomètres ne seraient pas parcourus chaque jour. La démocratisation de la voiture a spécialisé les territoires faisant déraiper l'étalement urbain. Le coût d'un transport en voiture est artificiellement bas car il ne provisionne pas la réparation à l'identique des dégâts engendrés. Il faut ensuite interroger la façon dont les kilomètres résiduels sont effectués. Par exemple, l'énergie

7. En référence au titre d'un film important, [33]

dépensée par kilomètre est très liée à la masse du véhicule utilisé. Pour se déplacer d'un kilomètre dans un véhicule à l'abri des intempéries, une Tesla modèle S de deux tonnes et d'une puissance de 600 chevaux dépense 160 Wh alors qu'une Twizy de 450 kg n'en dépense que 61. Allons encore plus loin ! Une Twizy possède une autonomie d'une petite centaine de kilomètres, un bon vélo électrique aussi. Ce dernier dépense 5 Wh.km⁻¹ et lutte efficacement contre la sédentarité.

La véritable transition à effectuer est anthropologique. La réussir nécessite une révolution profonde de notre imaginaire, de notre identité, voire de notre nature profonde.

Chapitre 2

Modélisation

Dans ce chapitre, nous développons des modèles adaptés à l'estimation de l'état d'une batterie lithium dans le cadre des systèmes de gestion de batteries. Ce sont des dispositifs électroniques qui comportent, entre autres, des calculateurs sur lesquels nous souhaitons implémenter l'observateur. Leur puissance de calcul et leur mémoire sont très limitées, c'est pourquoi le modèle de l'observateur doit être numériquement efficace et sobre.

Dans une première partie, nous faisons une revue bibliographique des modèles de batterie lithium-ion disponibles dans la littérature. Dans une deuxième partie, nous détaillons le modèle de Newman, un modèle d'équations aux dérivées partielles. Ce modèle, dont la pertinence a été démontrée numériquement dans de nombreuses publications [16, 49, 61] nous sert de référence. Il est notamment utilisé pour la validation numérique de l'observateur au chapitre suivant. Dans une troisième partie, nous élaborons un modèle dans l'optique de construire un observateur. Il est issu du modèle de Newman et découle d'une série d'hypothèses simplificatrices. La discrétisation spatiale des équations de transport du lithium en phase solide permet de formuler ce modèle comme un système d'équations aux dérivées ordinaires. La quatrième partie donne un modèle en dimension finie des transports ioniques de l'électrolyte.

2.1 Étude bibliographique

La littérature propose une grande variété de modèles de batterie lithium-ion. Elle est souvent présentée comme étant composée de deux grandes familles. La première famille est formée par les modèles qui décrivent le comportement électrique de la batterie. Ce sont les modèles électriques équivalents. Une deuxième famille regroupe les modèles physiques qui décrivent les batteries comme des objets électrochimiques, puisque les principaux phénomènes à l'œuvre relèvent de l'électrochimie. Ils ont l'avantage d'être précis mais sont généralement plus complexes et plus lourds.

2.1.1 Modèles électriques équivalents

Les modèles électriques équivalents sont généralement utilisés pour décrire les comportements aux premiers ordres d'objets dont la physique est complexe. Les batteries sont

souvent modélisées par des circuits électriques équivalents, ceux-ci décrivent leur comportement électrique. Ces modèles sont conceptuellement simples. Nous voyons sur les figures 2.1, 2.2 et 2.3 qu'ils sont essentiellement composés d'une source de tension, de résistances et de capacités agencées en série ou en parallèle.

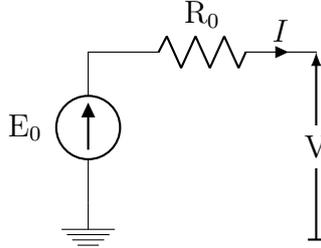


FIGURE 2.1 – *Modèle électrique équivalent sans régime transitoire utilisé dans [66]*

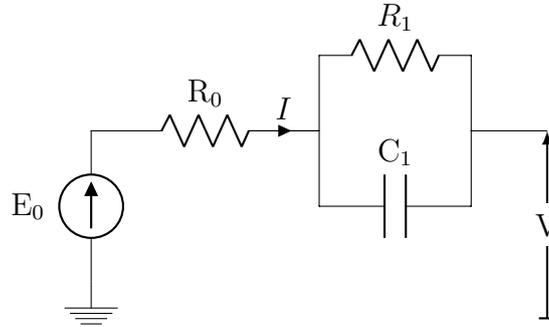


FIGURE 2.2 – *Modèle électrique équivalent du premier ordre utilisé dans [46], [47] et [66]*

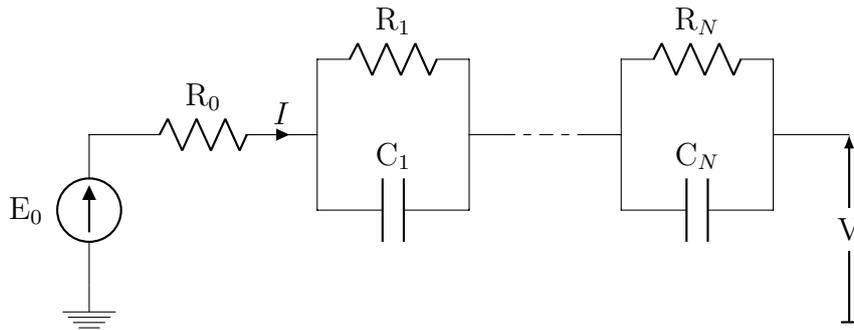


FIGURE 2.3 – *Modèle électrique équivalent d'ordre N utilisé dans [37] et [53]*

Mathématiquement, ces modèles s'expriment sous forme d'équations différentielles ordinaires. Par exemple, la structure du modèle présenté en figure 2.2 aboutit au système d'équations suivant

$$\begin{cases} \frac{dV_1(t)}{dt} = -\frac{V_1(t)}{R_1 C} + \frac{I(t)}{C} \\ V(t) = E_0(t) + R_0 I(t) + V_1(t), \end{cases} \quad (2.1)$$

avec V_1 , la tension aux bornes du dipôle formé par R_1 et C_1 . Ici, le signal d'entrée de la batterie est le courant et la tension de circuit ouvert, E_0 , varie dans le temps.

En l'état, ces modèles simples ne sont pas très opérationnels. Une source de tension en série avec une résistance interne et une ou plusieurs lignes à retard (i.e. couple résistance-capacité en parallèle) ne permet pas de décrire finement le comportement électrochimique complexe mis en jeu. Pour améliorer ces modèles, il faut ajuster leurs paramètres en fonction de l'état de la batterie. Pour ce faire, les paramètres peuvent se cartographier en fonction de plusieurs grandeurs caractéristiques :

- l'état de charge, noté *SOC* : « State Of Charge » en anglais ;
- la température ;
- le courant ;
- l'âge calendaire, c'est-à-dire le temps écoulé depuis sa construction ;
- le nombre de cycles.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients. La précision d'une cartographie repose en partie sur le nombre de points de fonctionnement qu'elle répertorie. Si plusieurs facteurs sont considérés, ce nombre de points, et donc la taille du tableau, croissent rapidement. La paramétrisation des modèles électriques équivalents nécessite de coûteuses et chronophages campagnes d'essais hors-lignes. Ces essais consistent à cycliser des batteries, c'est-à-dire à les charger puis les décharger un grand nombre de fois, ce qui est énergivore. Plus le maillage de la cartographie est fin, plus la campagne d'essais est longue, surtout lorsque celle-ci tient compte de l'âge de la batterie. Enfin, cette cartographie ne peut pas tenir compte de la variabilité paramétrique due à la production et à l'histoire spécifique d'une batterie. Dans [59], les auteurs effectuent une étude statistique sur la variation paramétrique de cellules industrielles. Celle-ci montre que la résistance interne d'une cellule neuve peut varier d'environ 25% et que cette dispersion paramétrique s'accroît avec le temps.

L'estimation des paramètres de ces modèles électriques équivalents en ligne permet d'alléger et d'améliorer ces modèles. Il existe plusieurs techniques d'estimation, la plus répandue est sans doute celle du filtre de Kalman. Par exemple, dans [66], un filtre de Kalman est appliqué sur le modèle de la figure 2.1. Dans [46], et dans [47], ce sont respectivement un filtre de Kalman étendu et un filtre de Kalman « sigma-point » qui sont utilisés pour paramétrer les modèles.

D'autres méthodes d'amélioration de ces modèles électriques équivalents existent. Par exemple, dans [55] les auteurs utilisent l'inférence bayésienne pour améliorer un modèle en tenant compte du vieillissement de la batterie.

2.1.2 Modèles électrochimiques

Les modèles électrochimiques permettent de dépasser les problèmes de structure inhérents aux modèles électriques équivalents. En effet, le stockage d'énergie sous forme chimique qu'opère une batterie s'appuie essentiellement sur des phénomènes électrochimiques. Ces modèles décrivent les phénomènes de transport et la cinétique des différentes

espèces chimiques impliquées dans les réactions à l'œuvre dans les électrodes et l'électrolyte.

Pour qu'un courant circule dans le circuit externe de la batterie, il faut qu'un transfert de lithium s'opère entre les deux électrodes. En fonction de l'électrode considérée et du sens du courant, deux types de phénomènes se produisent :

- l'insertion : des ions lithium en solution dans l'électrolyte à l'interphase solide-électrolyte sont réduits dans l'électrode. Cela se passe en charge à l'électrode négative et en décharge à l'électrode positive ;
- la désinsertion : des atomes de lithium à l'interphase solide-électrolyte s'ionisent pour libérer des électrons. Cela a lieu en charge à l'électrode positive et en décharge à l'électrode négative.

Ces phénomènes créent des gradients de concentration dans l'électrolyte et dans les électrodes. Dans la phase solide des électrodes, la diffusion est responsable du transport du lithium. La diffusion d'une espèce chimique a lieu lorsque celle-ci est mobile et qu'il existe un gradient de concentration. L'espèce va alors migrer vers les zones de basse concentration pour se répartir de manière homogène. Dans l'électrolyte, les espèces chimiques en jeu sont chargées, ce sont des cations lithium (Li^+) et des anions complémentaires, ces derniers varient selon les types d'électrolytes. Ces ions se déplacent sous l'effet combiné du gradient de concentration par diffusion et du champ électrique local par conduction. La conduction électrique en solution est responsable de la migration d'une espèce chargée dans un champ électrique. Enfin, la convection est un mécanisme thermique qui transporte la chaleur par déplacement de matière dans un fluide.

Modèles d'équations aux dérivées partielles

Les modèles électrochimiques les plus précis s'appuient sur une représentation mathématique des phénomènes physiques à l'aide d'équations aux dérivées partielles. Ce type d'équations est largement utilisé en physique car il permet de décrire localement des objets complexes qui évoluent dans plusieurs dimensions. Ici, les phénomènes électrochimiques s'inscrivent dans le temps et l'espace. Les modèles physiques ainsi construits sont très précis.

Le modèle de Newman [16] est l'un des premiers à décrire localement les phénomènes électrochimiques avec de telles équations. Il décrit une pile lithium-métal dont l'espace est unidimensionnel et à température constante. Par la suite, les auteurs l'ont revu afin qu'il puisse décrire le fonctionnement des batteries lithium où des phénomènes d'insertions-désinsertions ont lieu au sein des deux électrodes. Plus récemment, le modèle de Newman a été amélioré. Dans [61], les auteurs ajoutent un modèle du comportement thermique de la batterie qui suppose la température homogène. Dans [10], ils considèrent la dynamique thermique de chaque électrode. Enfin, dans [35], les auteurs construisent un modèle de Newman qui tient compte de la capacité de couche-double. Une capacité de couche-double apparaît lorsqu'une solution ionique se retrouve en contact avec une paroi dont le potentiel est différent. Ce phénomène confère un comportement légèrement capacitif à la batterie, surtout lorsqu'elle est sollicitée à hautes fréquences. La plupart du temps, il est négligé dans les modèles.

Ces équations n'ont généralement pas de solution analytique et sont donc résolues numériquement. Il existe plusieurs méthodes numériques pour résoudre ces équations. La méthode des différences finies est sans doute la plus simple. La méthode des éléments finis, quant à elle, semble être un bon compromis entre complexité et précision dans le cadre des batteries lithium. Ces méthodes, appliquées aux équations aux dérivées partielles, sont numériquement très retorses. Elles nécessitent des capacités de calcul et une quantité de mémoire qui rendent son implémentation en temps réel irréaliste, en tous cas dans le contexte industriel de cette thèse.

Une hypothèse, fréquemment formulée pour simplifier les modèles électrochimiques, consiste à supposer qu'une électrode se comporte de la même manière qu'une seule des particules qui la compose. Par exemple, les modèles de [41, 13, 31] se fondent sur cette hypothèse. Les modèles ainsi construits sont moins précis, notamment lorsque les électrodes ont des tensions de circuit ouvert très plates, ce qui pousse les particules de matière active à avoir un comportement différencié en fonction de leur position dans l'électrode. En revanche, ces modèles sont plus sobres en ressource de calculs.

Modèles d'équations différentielles ordinaires

Discrétiser l'espace d'un modèle d'équations différentielles aux dérivées partielles permet d'en conserver le sens physique tout en diminuant significativement sa dimension et le coût numérique de sa résolution. Il existe plusieurs travaux de la littérature qui utilisent cette technique, notamment dans le cadre de la synthèse d'observateur.

Dans [12], la méthode des différences finies est utilisée pour échantillonner l'espace dans l'équation de diffusion au sein des électrodes. Nous utilisons également cette méthode pour construire notre modèle. Dans ces trois contributions et dans tous les modèles électrochimiques en dimension finie dont nous avons connaissance, l'hypothèse de la particule de matière active unique est systématiquement formulée. Ce qui différencie notre modèle de celui de [12], c'est le traitement de l'électrode positive. Dans [8] et [7], la diffusion en phase solide est modélisée dans les deux électrodes, ce qui n'est pas le cas de [12]. En effet, les auteurs n'ont pas intégré la diffusion en phase solide de l'électrode positive à leur modèle. Une relation algébrique liant la concentration de surface de l'électrode positive à la concentration de surface de l'électrode négative permet le calcul de la tension de circuit ouvert.

Parmi les états internes d'un élément lithium-ion intéressants à modéliser, il y a les concentrations de surfaces. Elles sont directement impliquées dans les tensions de circuit ouvert de l'électrode, principales composantes de la tension de cellule. Elles sont aussi responsables du dépôt de lithium à l'interface électrode-électrolyte, phénomène qui vieillit prématurément les éléments lithium-ion. En résumé, ces concentrations de surface sont essentielles dans le cadre de la gestion batterie. Une approche originale consiste à ne modéliser que ces deux concentrations en utilisant les approximants de Padé. Cette technique, utilisée dans [20], repose sur une méthode d'approximation d'une fonction analytique par une fonction rationnelle. Par rapport aux modèles issus de la méthode des différences finies, ces modèles sont plus précis à ordre équivalent. En revanche, ils présentent deux inconvénients majeurs dans le cadre de notre étude. D'une part, le sens physique des paramètres et des états du modèle est un peu dilué. Cela peut devenir problématique,

par exemple, lorsqu'il faut tenir compte de la température. D'autre part, le modèle par approximation de Padé semble difficilement observable. En linéarisant à différents points de fonctionnement, il apparaît que le modèle n'est pas détectable. Nous n'avons donc pas poursuivi cette piste.

2.2 Modèle de référence

Dans cette section, nous présentons le modèle électrochimique de Newman. C'est un modèle d'équations aux dérivées partielles régulièrement utilisé dans la littérature, voir [16, 49, 61] par exemple. Nous utilisons ce modèle comme point de départ au développement de nos propres modèles. Il sera aussi mis à contribution dans le chapitre 3 pour l'évaluation numérique de l'observateur.

2.2.1 Description

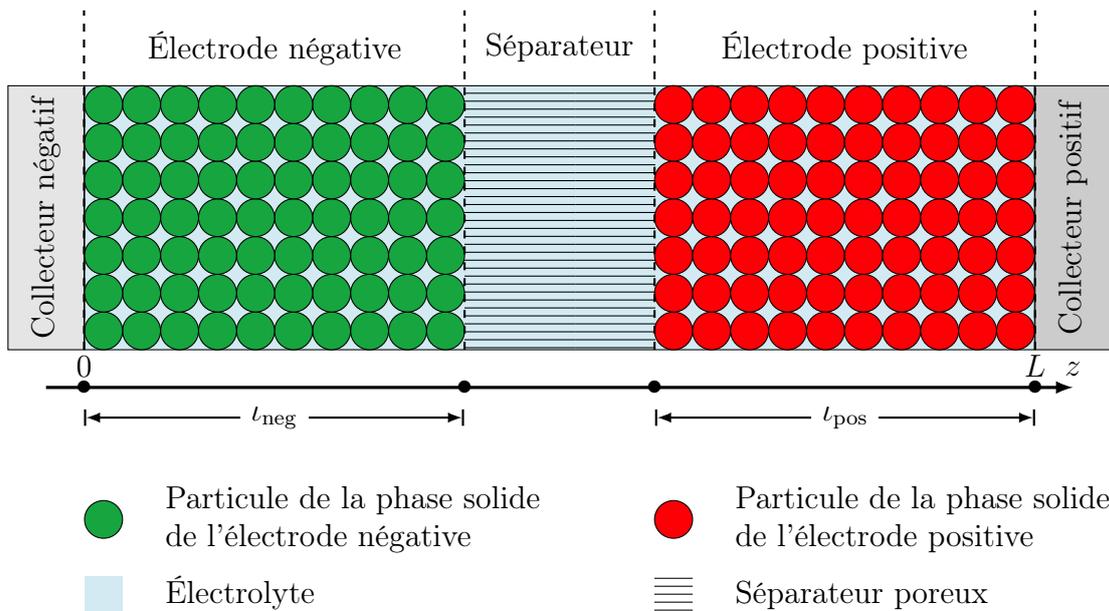


FIGURE 2.4 – Schéma du modèle de Newman

Comme indiqué dans la figure 2.4, le modèle 1D des éléments lithium-ion se divise en trois domaines :

- l'électrode négative. Imprégnée par l'électrolyte, elle est composée de matière active sous forme de particules ;
- le séparateur. C'est une membrane diélectrique isolante et poreuse, il laisse passer les ions et bloque le passage des électrons ;
- l'électrode positive. À l'instar de l'électrode négative, elle est imprégnée par l'électrolyte et se compose de matière active sous forme de particules.

Le modèle possède quatre variables internes : la concentration d'ions Li^+ dans l'électrolyte c_e , la concentration de lithium dans la phase solide des électrodes c_s avec $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, le potentiel de la phase électrolytique Φ_e et le potentiel de la phase solide Φ_s . Les deux variables attachées à l'électrolyte, c_e et Φ_e sont disponibles dans les trois domaines, alors que c_s et Φ_s n'ont de sens que dans les électrodes.

2.2.2 Hypothèses

Ce modèle s'appuie sur cinq hypothèses. La première porte sur la température dans un élément.

Hypothèse 1. *La température d'un élément est homogène.* ■

En pratique, la température d'un élément n'est pas homogène, la diversité des éléments qui le compose et les différentes réactions endo ou exothermiques dont il est le siège créent des déséquilibres thermiques. Il est important d'en tenir compte pour étudier le vieillissement ou les risques d'emballement thermique d'une batterie. Notre étude se place dans le cadre d'un fonctionnement ordinaire d'une batterie, hors cas extrêmes. Dans ces circonstances, l'hypothèse 1 se justifie tout à fait.

La deuxième hypothèse concerne l'électrolyte.

Hypothèse 2. *La convection est négligée en phase électrolytique. Les phénomènes de transport de charges et de matière sont uniquement le fait des lois de diffusion et de conduction (respectivement la loi de Fick et la loi d'Ohm).* ■

Cette hypothèse est une conséquence de l'hypothèse 1. En effet, lorsque la température est homogène, les phénomènes de convection disparaissent. L'hypothèse suivante traite de la géométrie de la phase solide.

Hypothèse 3. *Les particules qui composent la phase solide des électrodes sont considérées sphériques de rayon négligeable par rapport à l'épaisseur de l'électrode.* ■

Cette hypothèse a deux conséquences. La loi de Fick, qui modélise la diffusion du lithium dans les particules des électrodes, s'exprime en coordonnées sphériques et la solution électrolytique à l'interphase solide-électrolyte est homogène. Cette homogénéité, à la frontière d'une particule, permet d'exprimer la diffusion comme un problème radial. L'hypothèse suivante porte sur le coefficient de diffusion du lithium dans la phase solide de l'électrode et le coefficient de diffusion ionique dans l'électrolyte.

Hypothèse 4. *Les coefficients de diffusion D_s en phase solide pour $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$ et D_e en phase électrolytique ne varient pas avec la concentration locale de lithium.* ■

La dernière hypothèse porte sur la dimension du modèle.

Hypothèse 5. *Les phénomènes de transport de charges et de matière dans l'électrolyte et le transport des électrons en phase solide sont unidimensionnels selon la direction z , c.f. figure 2.4).* ■

Cette dernière hypothèse simplifie significativement le modèle. Elle se justifie car plusieurs ordres de grandeurs séparent l'épaisseur de l'électrode de sa longueur et de sa largeur.

2.2.3 Taux de réaction électrochimique

Le taux de réaction électrochimique en A.m^{-3} représente la densité volumique de courant créé. Lorsqu'il est positif, il correspond au débit des atomes qui quittent l'électrode en s'ionisant dans l'électrolyte. Ce phénomène s'appelle la désinsertion. Lorsqu'il est négatif, correspond au phénomène contraire : l'insertion. C'est le débit des ions qui s'insèrent dans l'électrode sous forme d'atomes. Le taux de réaction électrochimique est une grandeur fondamentale de ce modèle car elle lie la physique de l'électrolyte à celle de la phase solide. Ce taux est défini sur les trois domaines de la figure 2.4

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{\text{neg}}^{\text{Li}}(z) := a_{\text{neg}} \times j_0^{\text{neg}} \left(e^{\alpha_a \frac{\eta(z)}{u_t}} - e^{-\alpha_c \frac{\eta(z)}{u_t}} \right) \\ J_{\text{pos}}^{\text{Li}}(z) := a_{\text{pos}} \times j_0^{\text{pos}} \left(e^{\alpha_a \frac{\eta(z)}{u_t}} - e^{-\alpha_c \frac{\eta(z)}{u_t}} \right), \end{array} \right. \quad (2.2)$$

où $u_t := R\theta/F$, R étant la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday, j_0 la densité de courant d'échange, α_a, α_c les coefficients de transfert de charges en fonctionnement anodique et cathodique respectivement, η la surtension locale d'électrode, c'est-à-dire l'écart entre la tension d'interface et la tension d'interface à l'équilibre (i.e. quand l'élément est au repos depuis suffisamment longtemps) et a_s le coefficient de surface active par unité de volume d'électrode tel que

$$a_s := \frac{S_s}{V_s} \times \varepsilon_s = \frac{3\varepsilon_s}{R_s}.$$

La surtension locale d'électrode est détaillée en section 2.2.6. Par commodité, nous généralisons l'écriture du taux de réaction électrochimique en fonction de z

$$\left\{ \begin{array}{l} J^{\text{Li}}(z) := J_{\text{neg}}^{\text{Li}}(z) \quad z \in [0, \iota_{\text{neg}}] \\ J^{\text{Li}}(z) := 0 \quad z \in [\iota_{\text{neg}}, L - \iota_{\text{pos}}] \\ J^{\text{Li}}(z) := J_{\text{pos}}^{\text{Li}}(z) \quad z \in [L - \iota_{\text{pos}}, L]. \end{array} \right. \quad (2.3)$$

2.2.4 Équations de la phase solide

Transport de matière

Dans le modèle de Newman, seul le phénomène de diffusion est responsable du transport du lithium dans les particules de la phase solide. Dans ces grains, sphériques d'après l'hypothèse 3, la densité de flux est radiale. Ce flux, au sein de la particule p_i s'écrit

$$\varphi_s^{p_i}(r) = -D_s \frac{\partial c_s^{p_i}(r)}{\partial r}, \quad (2.4)$$

avec D_s , le coefficient de diffusion du lithium en phase solide et $c_s^{p_i}$ la fonction qui décrit la concentration locale de lithium dans la particule p_i .

Un bilan de matière dans la particule p_i permet d'établir l'équation du transport du lithium en phase solide

$$\frac{\partial c_s^{p_i}(r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s^{p_i}}{\partial r} \right). \quad (2.5)$$

Au centre de la particule, la densité de flux est nulle. Cela se traduit par une condition limite en $r = 0$

$$\varphi_s^{p_i}(0) = 0. \quad (2.6)$$

À la surface d'une particule, la densité de flux est imposée par le taux de réaction électrochimique

$$\varphi_s^{p_i}(R_s) = \frac{J^{\text{Li}}(z_{p_i})}{a_s \times F}, \quad (2.7)$$

avec z_{p_i} la coordonnée de la particule p_i sur l'axe z .

Transport de charges

Les charges de la phase solide sont les électrons. Le transport des charges de la phase solide est donc la conduction électronique. Dans le cadre de l'hypothèse 5 (c'est-à-dire en 1D), la densité de courant électronique dans l'électrode s , notée J_s , s'exprime selon z . En notant Φ_s le potentiel de la phase solide et σ_s^{eff} la conductivité électronique effective de l'électrode s , J_s s'écrit

$$J_s(z) = -\sigma_s^{\text{eff}} \times \frac{\partial \Phi_s(z)}{\partial z}. \quad (2.8)$$

Le bilan des charges électroniques dans l'électrode s donne l'équation de conservation des charges en phase solide

$$\frac{\partial J_s(z)}{\partial z} = -J^{\text{Li}}(z). \quad (2.9)$$

Cette équation dit que le taux de génération des électrons en phase solide de l'électrode est localement égal au taux de génération des cations Li^+ dans l'électrolyte. Le caractère isolant du séparateur implique une densité de courant nulle aux interfaces entre les deux électrodes et le séparateur. Nous en déduisons un premier jeu de conditions limites

$$\begin{cases} J_{\text{neg}}(\iota_{\text{neg}}) = 0 \\ J_{\text{pos}}(L_{\text{cell}} - \iota_{\text{pos}}) = 0. \end{cases} \quad (2.10)$$

Aux interfaces qui séparent le collecteur de l'électrode, la densité de courant est continue

$$\begin{cases} J_{\text{neg}}(0) = \frac{I}{A_{\text{cell}}} \\ J_{\text{pos}}(L) = \frac{I}{A_{\text{cell}}}, \end{cases} \quad (2.11)$$

avec I le courant de cellule en convention générateur (i.e. positif en décharge) et A_{cell} la surface de l'électrode.

2.2.5 Équations de la phase électrolytique

Transport de matière

Dans cette section, nous modélisons le comportement de la fonction de concentration ionique dans l'électrolyte c_e . Le transport des ions en solution dans l'électrolyte résulte de la combinaison de deux phénomènes physiques. D'une part, il y a une migration des ions sous l'impulsion du champ électrique local. D'autre part, les ions diffusent à cause des gradients de concentration. Finalement, l'équation décrivant le transport s'écrit

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e(z)}{\partial z} \right) + (1 - t_p) \frac{J^{\text{Li}}(z)}{F}. \quad (2.12)$$

avec ε_e la fraction volumique de l'électrolyte, D_e^{eff} le coefficient de diffusion effectif des ions en phase électrolytique et t_p le nombre de transport des ions lithium en solution. À l'interface de chaque collecteur, les flux ioniques sont nuls. En effet, sauf dans les cas où l'intérêt de modéliser la batterie s'efface devant celui de se procurer rapidement un extincteur¹, les espèces chimiques en solution dans l'électrolyte ne s'échappent pas de la cellule en $z = 0$ et $z = L$ car ces dernières sont étanches

$$\begin{cases} \frac{\partial c_e(z=0)}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial c_e(z=L)}{\partial z} = 0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Entre les trois domaines, pour $z = \iota_{\text{neg}}$ et $z = L - \iota_{\text{pos}}$, il y a continuité du flux ionique.

Transport de charges

La matière transportée dans l'électrolyte est chargée. En effet, ce sont des cations et des anions qui se déplacent sous l'effet combiné du champ électrique et du gradient de concentration. Soit J_e , la densité de courant ionique totale. En fonction de la concentration ionique c_e et du potentiel de la phase électrolytique ϕ_e , celle-ci s'exprime

$$J_e(z) = -\sigma_e^{\text{eff}}(z) \frac{\partial \Phi_e(z)}{\partial z} - \sigma_D^{\text{eff}}(z) \frac{\partial \ln(c_e(z))}{\partial z}, \quad (2.14)$$

où σ_e^{eff} est la conductivité ionique effective et σ_D^{eff} la conductivité ionique diffusionnelle effective dont les lois sont données section 2.2.7. L'équation de conservation liant la densité de courant ionique et le taux de réaction électrochimique est la suivante

$$\frac{\partial J_e(z)}{\partial z} = J^{\text{Li}}(z),$$

1. Un extincteur sec, sans eau. Il est fortement déconseillé de projeter de l'eau sur du lithium métallique. Ne faites pas ça chez vous.

avec pour conditions limites une continuité entre les trois domaines en $z = \iota_{\text{neg}}$ et $z = L - \iota_{\text{pos}}$ et la nullité de la densité de courant ionique aux interfaces entre électrodes et collecteurs, ce qui peut s'interpréter ainsi

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi_e(0)}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial \Phi_e(L)}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

2.2.6 Tension de cellule

La tension de cellule résulte de plusieurs phénomènes de nature électrochimique. Certains sont intermittents et apparaissent avec le courant, d'autres persistent. Commençons par définir le taux d'insertion.

Définition 2.2.1. Le taux d'insertion en surface d'une électrode est le rapport entre la concentration locale de lithium à la surface de cette électrode c_{surf}^s et la concentration de lithium maximale en phase solide c_{max}^s ,

$$\zeta_s(z_{p_i}) := \frac{c_{\text{surf}}^s(z_{p_i})}{c_{\text{max}}^s}.$$

■

La tension d'équilibre de l'électrode s , noté OCV_s dans les équations pour « Open Circuit Voltage » en anglais, dépend de ζ_s , le taux d'insertion de cette électrode. Celles de [61], reproduites dans la figure 2.5, ont une formulation analytique empirique dont le détail est disponible dans l'annexe C.2.

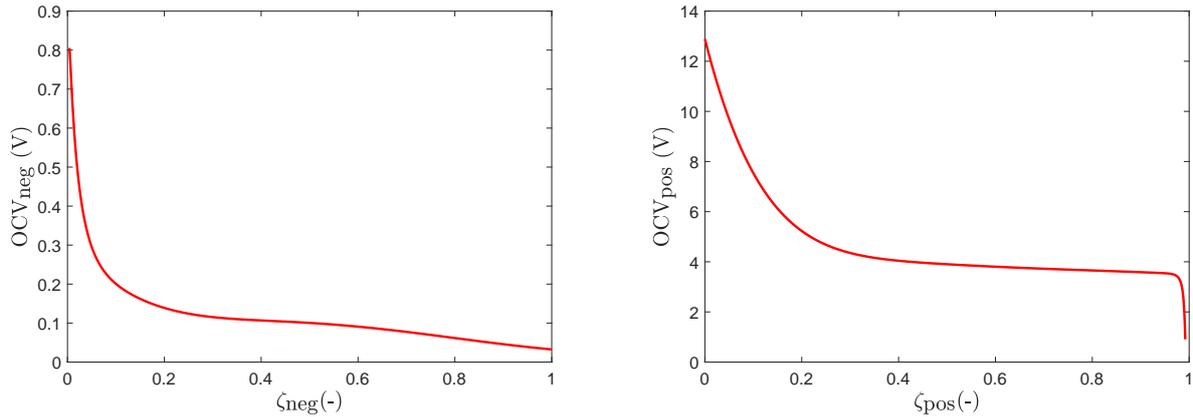


FIGURE 2.5 – *Tensions de circuit ouvert*

La surtension locale d'électrode η , impliquée dans le calcul du taux de réaction J^{Li} (2.3), est la différence entre la tension à l'interface de la phase solide d'une électrode et de l'électrolyte et sa tension d'équilibre

$$\eta_s(z) = \Phi_s(z) - \Phi_e(z) - OCV_s(\zeta_s(z)), \quad (2.15)$$

rappelons que lorsque $s = \text{neg}$, $z \in [0, \iota_{\text{neg}}]$ et lorsque $s = \text{pos}$, $z \in [L - \iota_{\text{pos}}, L]$.

Enfin, la tension de cellule est égale à la différence de potentiel entre les deux collecteurs. Par continuité, le potentiel d'un collecteur est celui de la phase solide adjacente. Ainsi, la tension de cellule est donnée par la différence des potentiels en phase solide en $z = L$ et $z = 0$,

$$V_{\text{cell}} = \Phi_s(L) - \Phi_s(0).$$

2.2.7 Lois paramétriques

Dans cette section, nous décomposons tous les paramètres du modèle de Newman. Les paramètres souches, c'est-à-dire les paramètres élémentaires pour lesquels nous donnons des valeurs numériques dans l'annexe C, sont introduits au fil du texte.

Loi d'Arrhenius

Certains paramètres sont sensibles à la variation de température. Dans cette étude, la température est une donnée d'entrée. D'après [61], les variations paramétriques dues à la température peuvent se modéliser avec la loi d'Arrhenius. Soit θ la température et $\Psi(\theta)$, le paramètre thermosensible vérifie

$$\Psi(\theta) = \Psi_{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^{\Psi}}{R \times \theta}\right), \quad (2.16)$$

avec R la constante des gaz parfaits, θ , une température évoluant dans $[\theta_{\text{min}}, \theta_{\text{max}}]$, Ψ_{ref} la valeur dite de référence du paramètre et E_{act}^{Ψ} son énergie d'activation. Le paramètre de référence n'a pas vraiment de sens physique, il donne la valeur du paramètre quand θ tend vers l'infini. L'énergie d'activation, elle, caractérise la sensibilité du paramètre aux variations de température.

Certains paramètres, géométriques par exemple, ne sont pas sensibles à la température. La sensibilité à la température des autres paramètres est diverse. Afin de contenir la complexité de nos modèles, nous négligeons la variabilité des paramètres faiblement sensibles à la température. Finalement, les seuls paramètres dont la variation est considérée sont :

- les coefficients de diffusion du lithium en phase solide ;
- le coefficient de diffusion ionique dans l'électrolyte ;
- la conductivité ionique dans l'électrolyte ;
- la densité de courant d'échange.

La dépendance à la température de ces paramètres fait l'objet d'une nouvelle hypothèse.

Hypothèse 6. *Les coefficients de diffusion de la phase solide et de l'électrolyte, respectivement D_s avec $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$ et D_e , la densité de courant d'échange j_0^s et la conductivité*

ionique de l'électrolyte σ_e , varient avec la température d'après la loi d'Arrhenius

$$\left\{ \begin{array}{l} D_s(\theta) = D_{s,ref} \exp\left(\frac{-E_{act}^{D_s}}{R \times \theta}\right) \\ j_0^s(\theta) = j_{0,ref}^s \exp\left(\frac{-E_{act}^{j_0^s}}{R \times \theta}\right) \\ D_e(\theta) = D_{e,ref} \exp\left(\frac{-E_{act}^{D_e}}{R \times \theta}\right) \\ \sigma_e(c_e, \theta) = \sigma_{e,ref}(c_e) \exp\left(\frac{-E_{act}^{\sigma_e}}{R \times \theta}\right), \end{array} \right. \quad (2.17)$$

avec θ en K , R en $J.mol^{-1}.K^{-1}$, D_s et $D_{s,ref}$ en $m^2.s^{-1}$, j_0^s et $j_{0,ref}^s$ en $A.m^{-2}$, $E_{act}^{D_s}$, $E_{act}^{j_0^s}$, $E_{act}^{D_e}$ et $E_{act}^{\sigma_e}$ en $J.mol^{-1}$. ■

Dans la suite, nous omettons l'argument θ dans l'écriture de D_s , j_0^s , D_e et σ_e afin de ne pas alourdir les notations.

Paramètres effectifs

Un paramètre effectif est ce qui résulte d'un paramètre une fois tenu compte des propriétés particulières du milieu. En l'occurrence, la porosité des électrodes agit comme un facteur cinétique ralentissant les phénomènes de transports.

L'électrolyte se répartit dans les trois domaines de la figure 2.4 et cohabite avec le solide poreux éponyme. La fraction volumique de l'électrolyte est le rapport entre le volume de l'électrolyte compris dans un domaine et le volume de ce domaine. Il peut prendre trois valeurs différentes suivant z :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varepsilon_e(z) := \varepsilon_{e,neg} & z \in [0, \iota_{neg}] \\ \varepsilon_e(z) := \varepsilon_{e,sep} & z \in [\iota_{neg}, L - \iota_{pos}] \\ \varepsilon_e(z) := \varepsilon_{e,pos} & z \in [L - \iota_{pos}, L], \end{array} \right.$$

nous rappelons que les paramètres utilisés sont définis dans l'annexe C. Cette obstruction partielle de l'espace dans lequel se déploie l'électrolyte va brider certaines réactions. Les paramètres des lois qui les décrivent s'en trouvent affectés.

La conductivité électronique du matériau de la phase solide et la fraction volumique de matière active de l'électrode s , $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, se notent respectivement σ_s et ε_s . Leur combinaison donne la conductivité effective de cette électrode

$$\sigma_s^{\text{eff}} := \varepsilon_s \times \sigma_s. \quad (2.18)$$

La diffusion au sein de cet électrolyte est freinée par rapport à ce qu'elle serait si la solution occupait tout l'espace. Nous définissons un coefficient de diffusion ionique effectif qui tient compte de ce facteur inhibant grâce à la relation de Bruggeman

$$D_e^{\text{eff}} := \varepsilon_e^p(z) \times D_e,$$

avec p le coefficient de Bruggeman et $\varepsilon_e(z)$ la fraction volumique de l'électrolyte.

La conductivité ionique de l'électrolyte de référence, en S.cm^{-1} , caractérise la facilité du courant ionique à traverser l'électrolyte. Dans le modèle de Newman, elle dépend de la concentration ionique locale et suit une loi empirique

$$\sigma_{e,\text{ref}}(z) := 15,8c_e(z)e^{-13472c_e^{1.4}(z)}, \quad (2.19)$$

où la concentration électrolytique c_e est donnée en mol.cm^{-3} . Encore une fois, le caractère poreux du milieu affecte la conductivité effective de l'électrolyte. Celle-ci est tempérée par la fraction volumique

$$\sigma_e^{\text{eff}}(z) := \varepsilon_e^p \sigma_e(z). \quad (2.20)$$

Enfin, la conductivité ionique diffusionnelle effective de l'électrolyte s'exprime en fonction de la conductivité ionique

$$\sigma_D^{\text{eff}} := 2\frac{RT}{F}(t_p - 1)\sigma_e^{\text{eff}}, \quad (2.21)$$

où t_p est le nombre de transport des ions lithium.

Paramètres géométriques

Dans l'hypothèse 3, nous supposons sphériques les particules qui composent la phase solide des électrodes. Au sein d'une même électrode, elles ont toutes le même rayon R_s . Nous définissons la surface et le volume d'une particule de matière active par rapport à ce rayon, respectivement $S_s = 4\pi R_s^2$ et $V_s = \frac{4}{3}\pi R_s^3$.

2.3 Un modèle pour l'observateur

Dans cette section, nous construisons un modèle pour l'observateur. Il découle de l'adjonction de deux hypothèses simplificatrices supplémentaires au modèle de Newman ainsi que de sa discrétisation spatiale. Ce modèle se présente sous forme d'une équation d'état dont la dynamique est affine et la sortie non-linéaire. Tous les paramètres nécessaires à la construction de ce modèle sont répertoriés dans l'annexe C.

2.3.1 Hypothèses supplémentaires

Tout d'abord, posons deux nouvelles hypothèses simplificatrices. La première concerne la structure des électrodes.

Hypothèse 7. *Chaque électrode du modèle est composée d'une unique particule sphérique dont la taille et les propriétés sont moyennes.* ■

L'hypothèse 7 revient à considérer que le taux d'insertion surfacique est homogène dans chaque électrode, il ne dépend plus de z mais uniquement du courant. Elle réduit, à un facteur d'échelle près, le comportement d'une électrode à celui d'une seule des particules

qui la composent. Cette simplification est largement utilisée dans la littérature. Nous la retrouvons par exemple dans e.g. [12, 13, 41, 42, 57, 49].

La deuxième hypothèse porte sur l'électrolyte.

Hypothèse 8. *L'électrolyte est négligé dans la partie dynamique du modèle* ■

Des simulations du modèle avec des paramètres standards de la littérature montrent que les contributions de l'électrolyte aux dynamiques du modèle et à la tension de sortie sont négligeables sur une grande plage de courants et de températures. L'hypothèse 8 réduit l'ordre du modèle, le simplifie sans que sa précision n'en souffre significativement. Toutefois, cette hypothèse est levée au chapitre 4 pour la validation expérimentale. Dans certaines conditions, notamment à faible température, l'hypothèse 8 ne se justifie plus. Dans le cadre de cette hypothèse, la seule équation dynamique du modèle de l'observateur est celle de la diffusion du lithium dans la phase solide.

La figure 2.6 schématise le modèle électrochimique sous les hypothèses 7 et 8.

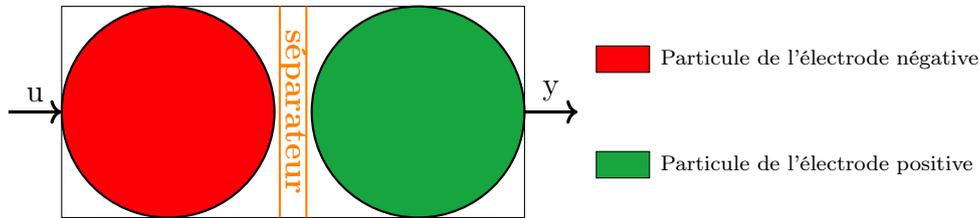


FIGURE 2.6 – Schéma d'un modèle électrochimique sous les hypothèses 7 et 8

2.3.2 Taux de réaction électrochimique

L'hypothèse 7 simplifie largement le couplage entre le courant et le taux de réaction électrochimique. Soient L_{cell} et l_{cell} respectivement la longueur et la largeur d'une cellule lithium ion et (z_1, z_2, z_3) un repère cartésien orthonormé. La figure 2.7 représente l'électrode s , pour $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, dans un repère cartésien sans respect des proportions. La conservation des charges formulée à l'échelle de l'électrode s nous donne la relation suivante

$$\begin{cases} I = \iiint_{\text{neg}} J_{\text{neg}}^{\text{Li}}(z_1) dz_1 dz_2 dz_3 \\ I = - \iiint_{\text{pos}} J_{\text{pos}}^{\text{Li}}(z_1) dz_1 dz_2 dz_3, \end{cases} \quad (2.22)$$

avec I le courant circulant dans le circuit extérieur de la cellule.

Lorsqu'il n'y a qu'une particule dans l'électrode, celle-ci capte ou restitue autant d'atomes de lithium qu'il passe d'électrons dans le collecteur, à un facteur d'échelle près. La combinaison des hypothèses 3 et 7 implique que l'électrolyte dans les électrodes est maintenant homogène. En effet, l'électrolyte est homogène à l'échelle d'une particule et il n'en reste plus qu'une. Le taux de réaction chimique devient constant en fonction de

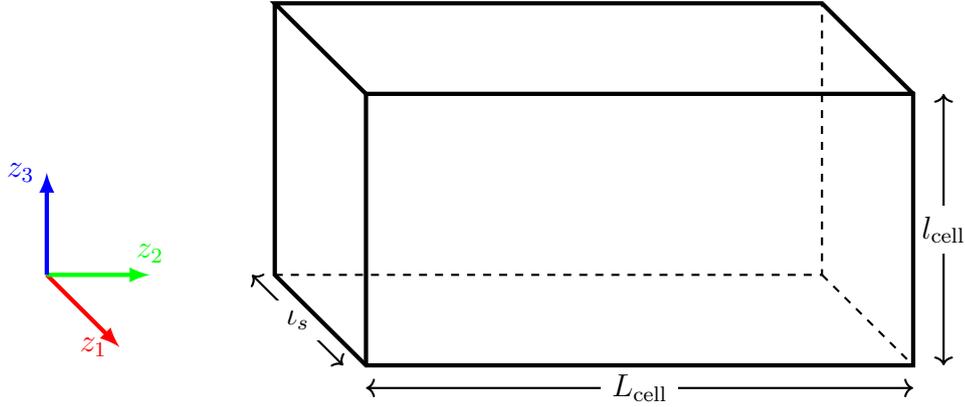


FIGURE 2.7 – Dimensions de l'électrode s dans un repère cartésien

z_1 . En intégrant J_s^{Li} dans les trois directions, nous obtenons une relation proportionnelle entre le courant de cellule et ce taux de réaction électrochimique

$$\begin{cases} J_{\text{neg}}^{\text{Li}} = \frac{I}{A_{\text{cell}} \times l_s} \\ J_{\text{pos}}^{\text{Li}} = -\frac{I}{A_{\text{cell}} \times l_s} \end{cases} \quad (2.23)$$

avec $A_{\text{cell}} := L_{\text{cell}} \times l_{\text{cell}}$. L'équation (2.23) lie le taux de réaction chimique de chaque électrode au courant de manière proportionnelle, à tout instant et à tout endroit.

2.3.3 Diffusion en phase solide

Conséquences de l'hypothèse 7

Rappel : Nous avons vu, section 2.2.2 en formulant l'hypothèse 3, que la diffusion était un problème radial. Elle ne dépend que de $r \in [0, R_s]$. Cette concentration obéit à la loi de la diffusion solide décrite par l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial c_s(r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \times \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right).$$

avec les conditions aux limites en $r = 0$ et $r = R_s$ suivantes

$$\varphi_s(0) = 0. \quad \varphi_s(R_s) = \frac{J^{\text{Li}}(z)}{a_s \times F}.$$

Remarque 1. Nous avons abandonné l'exposant p_i de l'équation (2.5), indiquant la position de la particule dans l'électrode. En effet, d'après l'hypothèse 7, il n'y a qu'une seule particule dans l'électrode s .

Les conditions aux limites de l'équation de la diffusion dans une particule se simplifient avec l'équation (2.23),

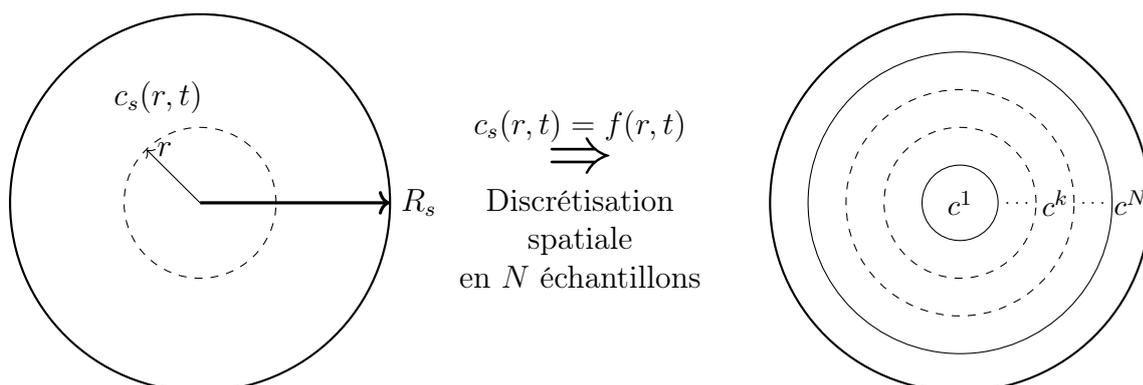
$$\left. \frac{\partial c_s(r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \left. \frac{\partial c_s(r)}{\partial r} \right|_{r=R_s} = K_I^s I, \quad (2.24)$$

où $K_I^{\text{neg}} := \frac{-1}{D_{\text{neg}} a_{\text{neg}} F \mathcal{A}_{\text{cell}} d_{\text{neg}}}$ et $K_I^{\text{pos}} := \frac{1}{D_{\text{pos}} a_{\text{pos}} F \mathcal{A}_{\text{cell}} d_{\text{pos}}}$. Tous les indices et les exposants sont donnés dans cette annexe qui n'a pas encore émergé du néant. La condition limite en $r = 0$ est géométrique. Elle découle de ce que, dans un problème sphérique radial, le flux au centre est nécessairement nul. En $r = R_s$, la condition limite signifie que le flux à travers la surface de la sphère est proportionnel au courant de la batterie.

Discrétisation spatiale d'une particule

La diffusion en phase solide est un problème formulé par des équations aux dérivées partielles mettant en jeu le temps et l'espace. Pour se ramener à un problème de dimension finie, c'est-à-dire formulé comme une série d'équations différentielles ordinaires couplées, il faut échantillonner spatialement le problème initial.

Discrétisons spatialement (2.5). Soit N_s , le nombre d'échantillons radiaux considérés dans une particule. En discrétisant selon r , j'obtiens une boule pleine au centre et $N_s - 1$ boules creuses (imbriquées les unes dans les autres telles des poupées gigognes), à l'intérieur desquelles la concentration de lithium est homogène et décrite par une équation différentielle ordinaire. La figure 2.8 illustre cet échantillonnage du rayon de la particule. L'équation différentielle ordinaire qui décrit l'évolution de la concentration en lithium dans un échantillon fait intervenir les concentrations des deux échantillons voisins. Les deux échantillons limites, celui du centre et celui de la surface de la particule, se voient appliquer les conditions limites (2.24).



$$\text{pour } k \in \{1, \dots, N\}, c_s(r, t) = c_k(t), r \in [r_{k-1}, r_k]$$

FIGURE 2.8 – *Discrétisation radiale d'une particule d'électrode*

Pour que le modèle soit conservatif, nous faisons un bilan de matière échantillon par

échantillon. Ce bilan garantit l'égalité entre la variation de la concentration et les flux de matière entrant et sortant de l'échantillon considéré comme présenté figure 2.9.

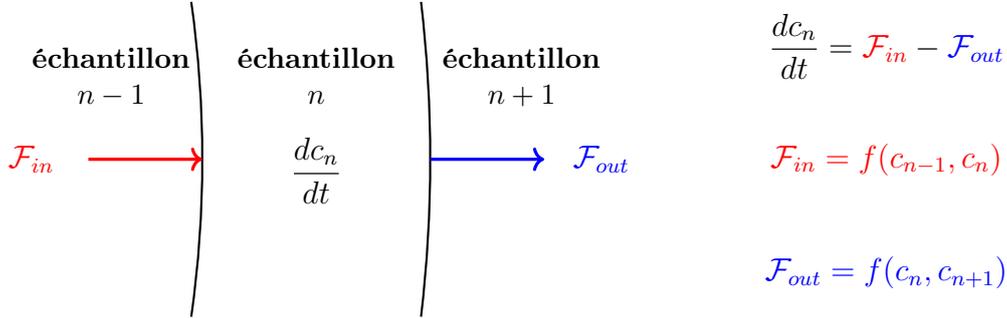


FIGURE 2.9 – Représentation d'un échantillon spatial d'une particule et des flux entrants et sortants, responsables de la dynamique de sa concentration en lithium

Pour estimer finement ce qui se passe à la surface des électrodes, nous discrétisons le rayon de la particule de manière à ce que tous les échantillons aient le même volume. Il résulte de cette loi de discrétisation que les échantillons les plus proches de la surface de la particule sont les plus fins. Il est possible d'envisager d'autres lois de discrétisation. Par exemple une discrétisation « à échantillons de rayons constants », où le rayon est découpé en N_s segments de même longueur, peut tout à fait se justifier. Cette méthode est notamment utilisée dans [12]. En définitive, la loi choisie doit l'être en fonction des attendus du modèle.

Soient S_n^s et V_s respectivement la surface extérieure et le volume de l'échantillon $n \in \{1, \dots, N_s\}$. Pour discrétiser spatialement les équations (2.5) et (2.24), nous utilisons la méthode des différences finies². Pour $n \in \{2, \dots, N_s - 1\}$,

$$\begin{aligned} \frac{dc_n^s}{dt} = & \frac{S_{n-1}^s}{r_n^s - r_{n-1}^s} \frac{D_s}{V_s} c_{n-1}^s \\ & - \left(\frac{S_{n-1}^s}{r_n^s - r_{n-1}^s} + \frac{S_n^s}{r_{n+1}^s - r_n^s} \right) \frac{D_s}{V_s} c_n^s \\ & + \frac{S_n^s}{r_{n+1}^s - r_n^s} \frac{D_s}{V_s} c_{n+1}^s, \end{aligned} \quad (2.25)$$

pour $n = 1$

$$\frac{dc_1^s}{dt} = \frac{S_1^s}{r_2^s - r_1^s} \frac{D_s}{V_s} (-c_1^s + c_2^s), \quad (2.26)$$

et pour $n = N_s$

$$\frac{dc_{N_s}^s}{dt} = \frac{S_{N_s-1}^s}{r_{N_s}^s - r_{N_s-1}^s} \frac{D_s}{V_s} (c_{N_s-1}^s - c_{N_s}^s) - \bar{K}_I^s I, \quad (2.27)$$

avec $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, $\bar{K}_I^{\text{neg}} := \frac{S_{N_{\text{neg}}}^{\text{neg}}}{V_{\text{neg}} \mathcal{A}_{\text{cell}} d_{\text{neg}} a_{\text{neg}} F}$ et $\bar{K}_I^{\text{pos}} := -\frac{S_{N_{\text{pos}}}^{\text{pos}}}{V_{\text{pos}} \mathcal{A}_{\text{cell}} d_{\text{pos}} a_{\text{pos}} F}$, pour $I > 0$ en décharge.

2. Pour dériver selon r , on utilise la différence de Newton centrée à droite

Remarque 2. Il existe deux manières de calculer le volume des échantillons. La première, utilisée par exemple dans [13] et [12], se base sur une approximation qui peut se répercuter sur la précision du modèle lorsqu'il y a peu d'échantillons. Le volume d'un échantillon se calcule comme celui d'un cylindre, $\bar{V}_s := 4\pi r^2 \Delta_r$ avec Δ_r son épaisseur. Afin de pouvoir réduire la dimension du modèle, nous utilisons la formule analytique exacte du volume d'une boule creuse, $V_s := \frac{4}{3}\pi((r + \Delta_r)^3 - r^3)$. Cela garantit la précision géométrique et la conservation de la charge du modèle.

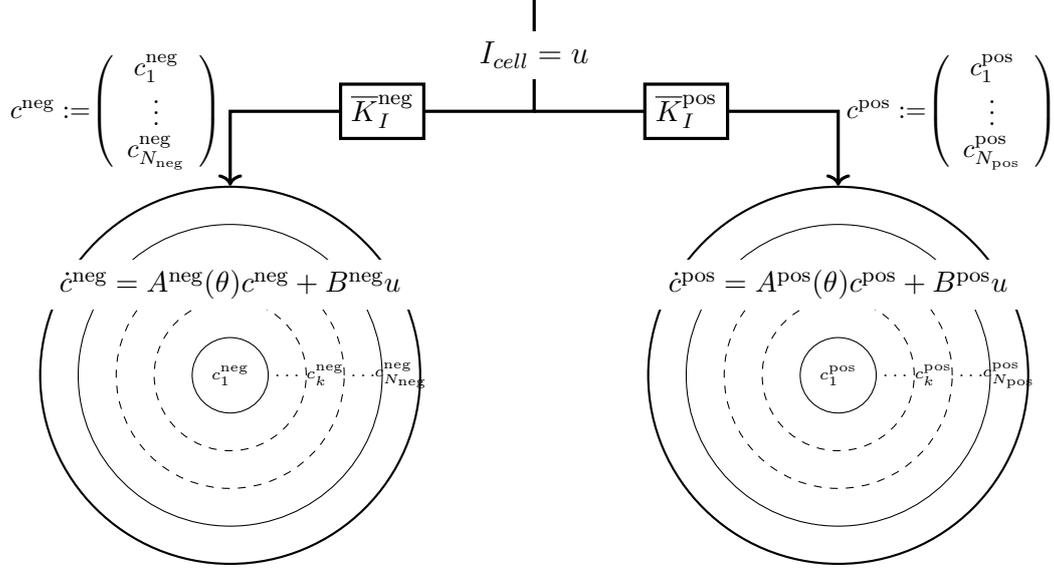


FIGURE 2.10 – Schéma synoptique du modèle à particules uniques de diffusion en phase solide du lithium dans les électrodes

La figure 2.10 résume la structure de ce modèle, en particulier nous voyons clairement que la dynamique du vecteur concentration au sein d'une électrode est indépendante de celle de l'autre. Les termes $A^{\text{neg}}(\theta)$, B^{neg} , $A^{\text{pos}}(\theta)$ et B^{pos} sont des matrices de dimensions appropriées issues des équations (2.25) (2.26) et (2.27) présentées sous forme de représentation d'état. Chaque électrode se comporte comme un intégrateur car, en fonction du signal d'entrée, elle accumule ou restitue du lithium. Les termes \bar{K}_I^{neg} et \bar{K}_I^{pos} , de signes opposés, assurent la répartition correcte du lithium entre les deux électrodes.

Sur de petites échelles de temps, la quantité de lithium dans la batterie ne varie pas. Ainsi, un bilan de matière peut être formulé sous la forme d'une contrainte algébrique. Soient N_{neg} et N_{pos} le nombre d'échantillons considérés dans l'électrode négative et dans l'électrode positive radialement discrétisées, respectivement. La quantité de lithium est définie comme suit

$$Q := \alpha_{\text{neg}} \sum_{i=1}^{N_{\text{neg}}} c_i^{\text{neg}} V_{\text{neg}} + \alpha_{\text{pos}} \sum_{i=1}^{N_{\text{pos}}} c_i^{\text{pos}} V_{\text{pos}}, \quad (2.28)$$

avec $\alpha_{\text{neg}} := \frac{F}{3600} \times \frac{\varepsilon_{\text{neg}} A_{\text{cell}} d_{\text{neg}}}{V_{\text{neg}}^{\text{total}}}$ et $\alpha_{\text{pos}} := \frac{F}{3600} \times \frac{\varepsilon_{\text{pos}} A_{\text{cell}} d_{\text{pos}}}{V_{\text{pos}}^{\text{total}}}$, V_s^{total} étant le volume de la particule de l'électrode s . Le terme Q est donné en Ah, l'unité usuelle de la capacité

pour les batteries, cela explique le terme $\frac{F}{3600}$ dans α_{neg} et α_{pos} .

Afin de réduire l'ordre du modèle, il est possible d'exprimer la concentration en lithium d'un échantillon en fonction de tous les autres grâce à la relation algébrique (2.28). Arbitrairement, nous exprimons la concentration en lithium au centre de l'électrode négative comme une combinaison linéaire de la concentration de tous les autres échantillons

$$c_1^{\text{neg}} = K^* - \sum_{i=2}^{N_{\text{neg}}} c_i^{\text{neg}} - \frac{\alpha_{\text{pos}} V_{\text{pos}}}{\alpha_{\text{neg}} V_{\text{neg}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{pos}}} c_i^{\text{pos}} \quad (2.29)$$

avec

$$K^* := \frac{Q}{\alpha_{\text{neg}} V_{\text{neg}}}. \quad (2.30)$$

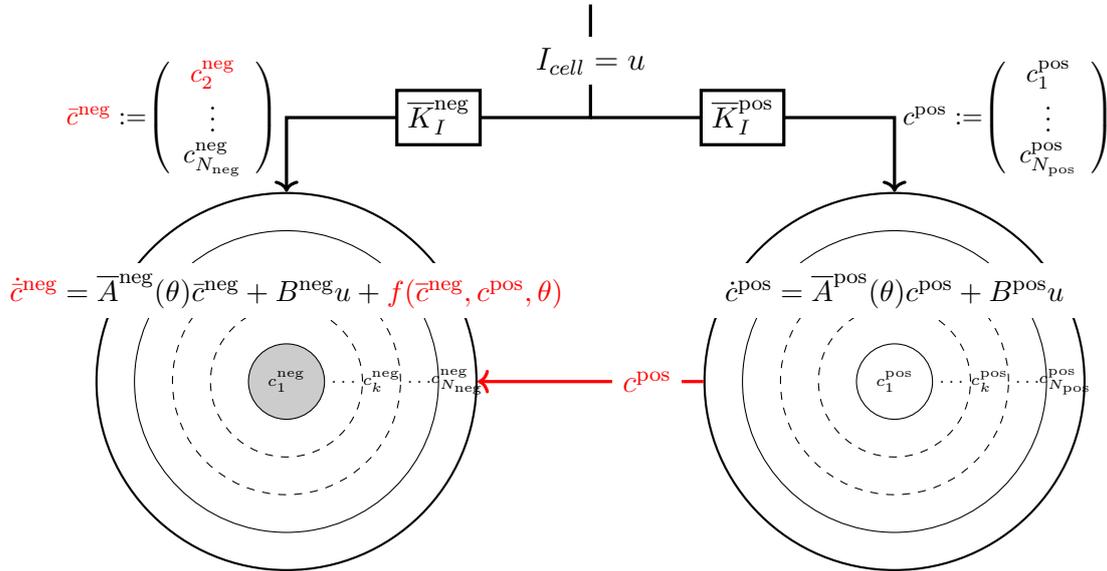


FIGURE 2.11 – Schéma synoptique du modèle à particules uniques de diffusion en phase solide du lithium dans les électrodes réduit par (2.28)

La figure 2.11 montre la dépendance des deux modèles de diffusion au sein des électrodes une fois le modèle réduit avec le bilan de matière (2.28). L'échantillon grisé au centre de la particule négative symbolise la disparition de l'état c_1^{neg} dans le modèle. Cette réduction de modèle n'est pas une simplification. Pour connaître la concentration c_1^{neg} lorsqu'on connaît toutes les concentrations des autres échantillons, il suffit de la calculer à l'aide de l'équation (2.29).

Soit $x := (c_2^{\text{neg}}, \dots, c_{N_{\text{neg}}}^{\text{neg}}, c_1^{\text{pos}}, \dots, c_{N_{\text{pos}}}^{\text{pos}}) \in \mathbb{R}^N$ avec $N := N_{\text{neg}} - 1 + N_{\text{pos}}$, le vecteur de la concentration en lithium dans chaque échantillon des deux électrodes³ et $u \in \mathbb{R}$ le courant I . À partir des équations (2.25), (2.27), (2.29) et (2.30), il vient

$$\dot{x} = A(\theta)x + Bu + K(\theta), \quad (2.31)$$

3. excepté celui du centre de l'électrode négative

où $A \in \mathbb{R}^{N \times N}$ et $B \in \mathbb{R}^N$ sont des matrices constantes déduites des équations (2.25), (2.27), (2.29), et $K := \begin{bmatrix} S_1^{\text{neg}} & D_{\text{neg}} K^* & 0 & \dots & 0 \\ r_2^{\text{neg}} - r_1^{\text{neg}} & V_{\text{neg}} & & & \end{bmatrix}$ est une constante connue.

2.3.4 Sortie

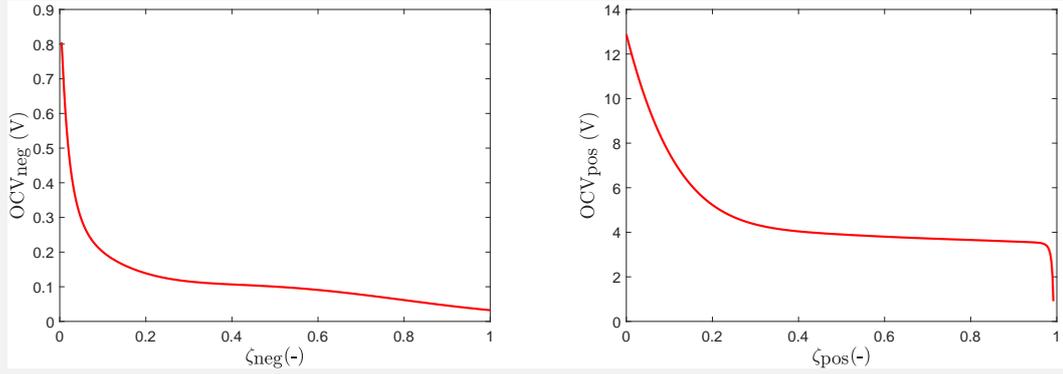
Rappel : La tension de sortie du modèle de Newman est donnée par la différence des potentiels en phase solide en $z = L$ et $z = 0$

$$V_{\text{cell}} := \Phi_s(L) - \Phi_s(0).$$

Le taux d'insertion en surface de l'électrode s est le rapport entre la concentration surfacique c_{surf}^s et la concentration maximum c_{max}^s de cette électrode

$$\zeta_s = \frac{c_{\text{surf}}^s}{c_{\text{max}}^s}. \quad (2.32)$$

Les tensions de circuit ouvert des deux électrodes données figure 2.5 et rappelées ici



Le modèle construit sa propre tension de cellule à partir des différentes surtensions qui résultent des phénomènes électrochimiques de la phase solide des électrodes. Pour bien les identifier, décomposons la tension de cellule du modèle de Newman. Soient $z_{\text{neg}} \in [0, \iota_{\text{neg}}]$ et $z_{\text{pos}} \in [L - \iota_{\text{pos}}, L]$

$$\begin{aligned} \Phi_s(L) - \Phi_s(0) &= \Phi_s(L) - \Phi_s(z_{\text{pos}}) \\ &\quad + \Phi_s(z_{\text{pos}}) - \Phi_e(z_{\text{pos}}) \\ &\quad + \Phi_e(z_{\text{pos}}) - \Phi_e(z_{\text{neg}}) \\ &\quad + \Phi_e(z_{\text{neg}}) - \Phi_s(z_{\text{neg}}) \\ &\quad + \Phi_s(z_{\text{neg}}) - \Phi_s(0) \\ &= \eta_{r,\text{pos}}(z_{\text{pos}}) + \eta_{\text{pos}}(z_{\text{pos}}) + OCV_{\text{pos}}(z_{\text{pos}}) \\ &\quad + \eta_e(z_{\text{pos}}, z_{\text{neg}}) \\ &\quad - \eta_{\text{neg}}(z_{\text{neg}}) - OCV_{\text{neg}}(z_{\text{neg}}) + \eta_{r,\text{neg}}(z_{\text{neg}}). \end{aligned} \quad (2.33)$$

La figure 2.12 matérialise le calcul de cette tension de cellule. Quel que soit le couple

$(z_{\text{neg}}, z_{\text{pos}})$ choisi, le résultat est identique. Généralement, nous choisissons $(z_{\text{neg}}, z_{\text{pos}}) = (0, L)$ ou $(z_{\text{neg}}, z_{\text{pos}}) = (\iota_{\text{neg}}, L - \iota_{\text{pos}})$.

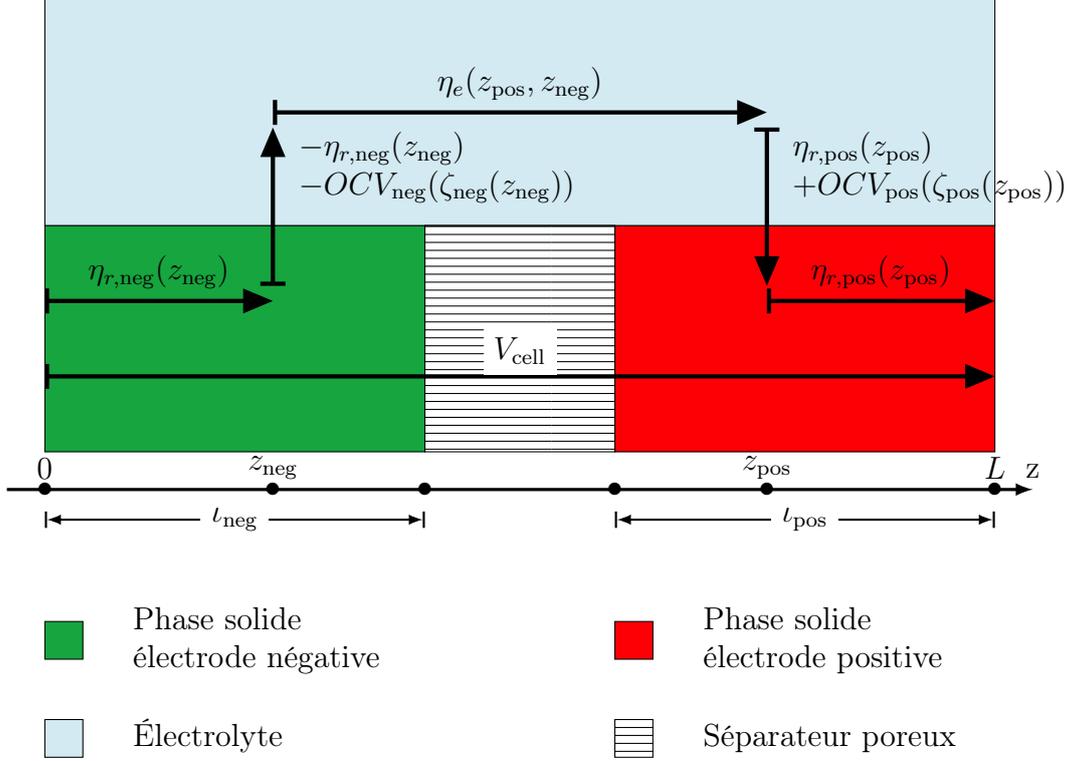


FIGURE 2.12 – Décomposition de la tension de cellule du modèle de Newman

Les tensions de circuit ouvert OCV_{neg} et OCV_{pos} dépendent du taux d'insertion en surface local et la surtension cinétique est donnée par l'équation (2.15). La surtension ohmique de la phase solide $\eta_{r,s}$ est la chute de potentiel de la phase solide par effet joule. Elle s'obtient par l'intégration de (2.8)

$$\eta_{r,\text{neg}}(z_{\text{neg},1}, z_{\text{neg},2}) := \Phi(z_{\text{neg},2}) - \Phi(z_{\text{neg},1})$$

$$\eta_{r,\text{pos}}(z_{\text{pos},1}, z_{\text{pos},2}) := \Phi(z_{\text{pos},1}) - \Phi(z_{\text{pos},2}).$$

avec

$$0 \leq z_{\text{neg},1} \leq z_{\text{neg},2} \leq \iota_{\text{neg}} \quad \text{et} \quad L - \iota_{\text{pos}} \leq z_{\text{pos},2} \leq z_{\text{pos},1} \leq L.$$

Enfin, la surtension électrolytique η_e est obtenue par intégration de (2.14). Elle se compose de la chute de tension liée à la résistance de l'électrolyte au passage du courant ionique η_e^{Ohm} et de la chute de tension diffusionnelle η_e^{diff} , $\eta_e(z_{\text{pos}}, z_{\text{neg}}) := \eta_e^{\text{Ohm}} + \eta_e^{\text{diff}}$.

Dans le cadre du modèle de l'observateur et sous l'hypothèse 8 négligeant l'électrolyte, il semble assez rationnel de prendre $z_{\text{neg}} = \iota_{\text{neg}}$ et $z_{\text{pos}} = L - \iota_{\text{pos}}$. Cela permet de prendre en compte toute l'épaisseur des électrodes dans le calcul de la tension de cellule.

La tension de circuit ouvert d'une électrode dans ce modèle est celle de l'unique particule qui la compose, ainsi

$$OCV_{\text{neg}}(\zeta_{\text{neg}}(\iota_{\text{neg}})) = OCV_{\text{neg}}(\zeta_{\text{neg}}) \quad \text{et} \quad OCV_{\text{pos}}(\zeta_{\text{pos}}(L - \iota_{\text{pos}})) = OCV_{\text{pos}}(\zeta_{\text{pos}}).$$

Dans le modèle de l'observateur, l'état x et le taux d'insertion sont liés

$$\zeta_{\text{neg}} = H_{\text{neg}}x \quad \text{et} \quad \zeta_{\text{pos}} = H_{\text{pos}}x,$$

avec

$$H_{\text{neg}} := \left[0 \quad \cdots \quad 0 \quad \frac{1}{c_{\text{max}}^{\text{neg}}} \quad 0 \quad \cdots \quad 0 \right]$$

$$H_{\text{pos}} := \left[0 \quad \cdots \quad 0 \quad \frac{1}{c_{\text{max}}^{\text{pos}}} \right].$$

La matrice ligne H_s en facteur avec l'état permet de sélectionner et de mettre à l'échelle l'état le plus à la surface de l'électrode s afin d'en déduire sa tension de circuit ouvert.

Dans le cadre de l'hypothèse 7, nous avons vu que le taux de réaction électrochimique J^{Li} devient proportionnel au courant. Cela simplifie la formulation de la surtension cinétique locale η_s qui devient homogène à l'échelle d'une électrode. Elle se calcule maintenant en inversant la relation (2.2)

$$\eta_s(u, \theta) = 2 \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{R_s}{6\varepsilon_s A_{\text{cell}} \iota_s j_0^s} u \right),$$

où u représente le courant en entrée du modèle et avec $\sinh^{-1}(\xi) = \ln(\xi + \sqrt{\xi^2 + 1})$ pour tout $\xi \in \mathbb{R}$. Enfin, la surtension liée à la résistivité de l'électrode, $\eta_{r,s}$ se calcule par intégration selon z de (2.8)

$$\eta_{r,s}(u) = -\frac{\iota_s}{2A_{\text{cell}}\sigma_s^{\text{eff}}}.$$

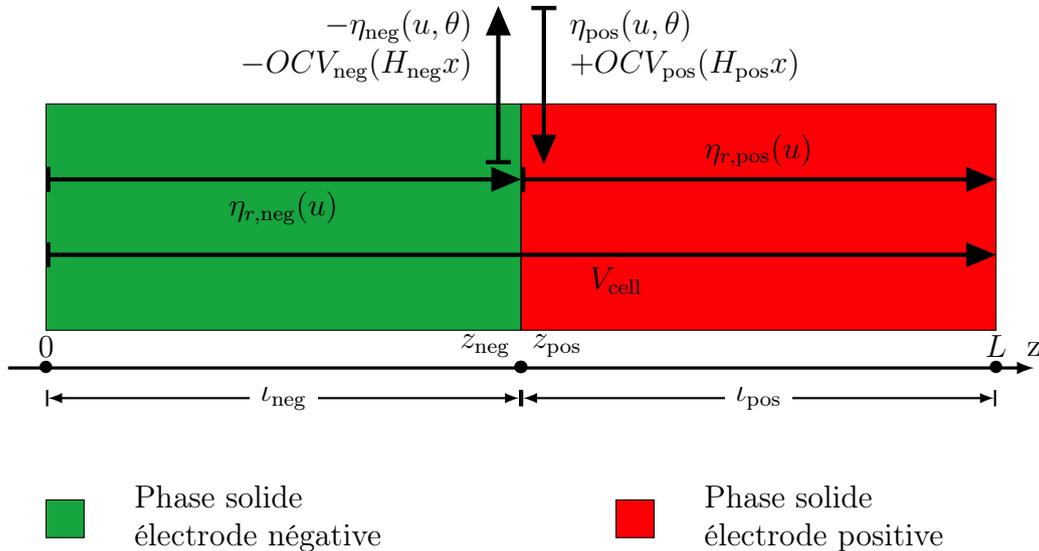


FIGURE 2.13 – Calcul de la tension de cellule du modèle de l'observateur

Reprenons l'équation (2.33) et intégrons-y nos hypothèses. Celle-ci se simplifie

$$\begin{aligned} \Phi_s(L) - \Phi_s(0) = & -\eta_{r,\text{pos}}(u) + \eta_{\text{pos}}(u, \theta) + OCV_{\text{pos}}(H_{\text{pos}}x) \\ & -\eta_{\text{neg}}(u, \theta) - OCV_{\text{neg}}(H_{\text{neg}}x) - \eta_{r,\text{neg}}(u). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Nous pouvons distinguer deux types de termes dans l'équation (2.34). Les premiers, OCV_{neg} et OCV_{pos} , ne dépendent que de l'état. Les seconds, η_{neg} , $\eta_{r,\text{pos}}$, η_{pos} et $\eta_{r,\text{neg}}$ dépendent des entrées du modèle, à savoir le courant u et la température θ . Pour mettre en évidence ce découplage entrées-état dans la sortie du modèle de l'observateur, nous réécrivons la sortie

$$y = h(x) + g(u, \theta) \quad (2.35)$$

où $h(x) := OCV_{\text{pos}}(H_{\text{pos}}x) - OCV_{\text{neg}}(H_{\text{neg}}x)$ et $g(u, \theta) := \eta_{r,\text{pos}}(u) + \eta_{\text{pos}}(u, \theta) - \eta_{\text{neg}}(u, \theta) + \eta_{r,\text{neg}}(u)$.

2.3.5 Représentation d'état

Le modèle de l'observateur est issu du modèle de Newman présenté section 2.2 auquel ont été ajoutées les hypothèses 9 et 7 et dont les particules ont été spatialement discrétisées. Le vecteur d'état x représente les concentrations en lithium de tous les échantillons des particules uniques de chaque électrode. La température θ et le courant u sont les entrées du modèle tandis que y la tension de cellule en est la sortie. La figure 2.14 schématise ce modèle, qui se formule ainsi

$$\begin{cases} \dot{x} &= A(\theta)x + Bu + K(\theta) \\ y &= h(x) + g(u). \end{cases} \quad (2.36)$$

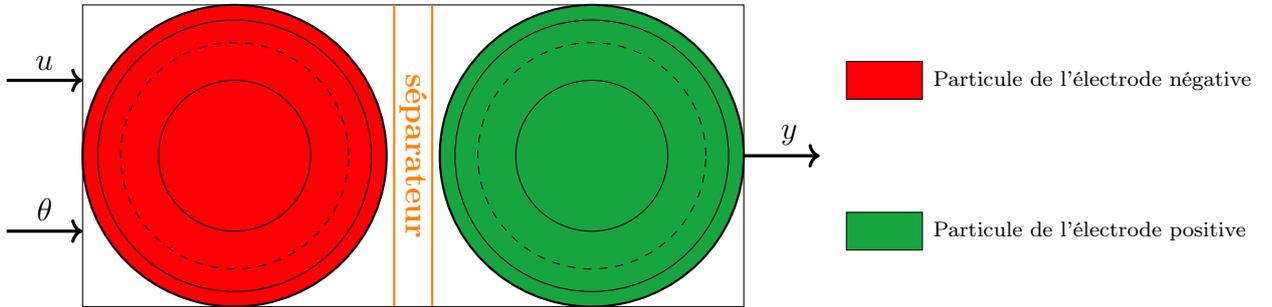


FIGURE 2.14 – Schéma entrée-sortie du modèle de l'observateur

2.4 Un modèle en dimension finie de l'électrolyte

Au chapitre 4, nous utilisons un modèle d'électrolyte dans le séparateur sous forme d'un système d'équations différentielles ordinaires obtenu par discrétisation de la variable spatiale. La présente section en détaille la construction.

2.4.1 Dynamique de la concentration ionique

Rappel : L'équation décrivant le transport des ions dans l'électrolyte s'écrit

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e(z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e(z)}{\partial z} \right) + (1 - t_p) \frac{J^{\text{Li}}(z)}{F}.$$

avec c_e la concentration ionique locale, D_e^{eff} le coefficient de diffusion effectif des sels en phase électrolytique et t_p le nombre de transport des ions lithium en solution.

Cet appendice de modèle est développé dans le cadre de l'hypothèse 7. Cela nécessite la formulation d'une hypothèse supplémentaire sur l'électrolyte dans les électrodes qui permet de conserver la consistance entre le modèle simple particule et ce modèle de l'électrolyte.

Hypothèse 9. *L'électrolyte au sein des électrodes est homogène.* ■

Avec cette hypothèse, tout se passe comme si le modèle de l'électrolyte ne décrivait pas les phénomènes de transports ioniques dans les électrodes. Il y a un transfert des conditions aux limites de l'équation (2.12) des collecteurs aux interfaces électrolyte-séparateur

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial c_e(z)}{\partial z} \right|_{z=\iota_{\text{neg}}} = 0 \\ \left. \frac{\partial c_e(z)}{\partial z} \right|_{z=L-\iota_{\text{pos}}} = 0. \end{cases} \quad (2.37)$$

Ces conditions limites se manifestent dans la dynamique des concentrations localisées aux interfaces électrode-séparateur

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial c_e(z)}{\partial t} \right|_{z=\iota_{\text{neg}}} = (1 - t_p) \frac{I}{F A_{\text{cell}} \iota_{\text{neg}}} \\ \left. \frac{\partial c_e(z)}{\partial z} \right|_{z=L-\iota_{\text{pos}}} = -(1 - t_p) \frac{I}{F A_{\text{cell}} \iota_{\text{pos}}}. \end{cases}$$

Pour que le modèle soit conservatif, nous faisons un bilan de matière échantillon par échantillon. Ce bilan garantit l'égalité entre la variation de la concentration et les flux de matière entrant et sortant de l'échantillon considéré, comme le montre la figure 2.16.

Nous discrétisons l'électrolyte au sein du séparateur en N_{sep} échantillons spatiaux de largeurs égales

$$\iota_{\text{sep}} := \frac{L - (\iota_{\text{neg}} + \iota_{\text{pos}})}{N_{\text{sep}}}.$$

La figure 2.15 illustre cette discrétisation. Pour dériver selon z , nous utilisons la différence de Newton centrée à droite, c'est à dire

$$\frac{\partial c_e(z_i)}{\partial z} = \frac{c_{i+1} - c_i}{z_{i+1} - z_i}.$$

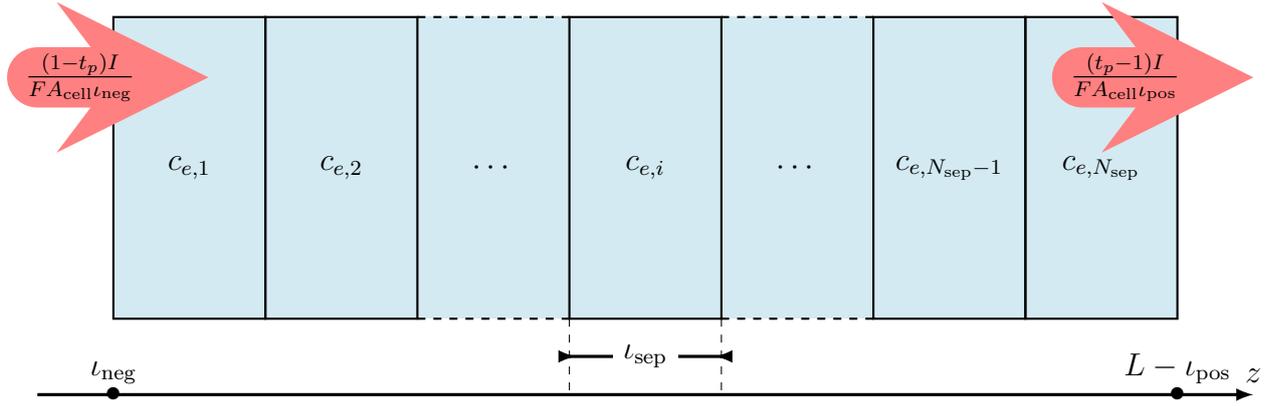


FIGURE 2.15 – Discretisation spatiale de l'électrolyte

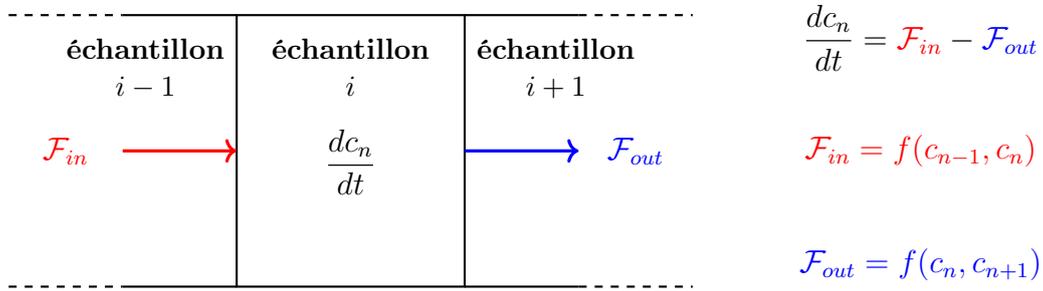


FIGURE 2.16 – Représentation d'un échantillon spatial d'une particule et des flux entrant et sortant responsables de la dynamique de sa concentration en lithium

Pour $i \in \{2, \dots, N_{\text{sep}} - 1\}$, l'équation (2.12) devient

$$\frac{dc_{e,n}}{dt} = D_{e,\text{eff}} \frac{c_{e,i+1} - 2c_{e,i} + c_{e,i-1}}{\varepsilon_e l_{\text{sep}}^2}. \quad (2.38)$$

Pour $i = 1$,

$$\frac{dc_{e,1}}{dt} = D_{e,\text{eff}} \frac{c_{e,2} - c_{e,1}}{\varepsilon_{e,\text{sep}} l_{\text{sep}}^2} + (1 - t_p) \frac{I}{\varepsilon_e l_{\text{sep}} F A_{\text{cell}}}, \quad (2.39)$$

et pour $i = N_{\text{sep}}$

$$\frac{dc_{e,N_{\text{sep}}}}{dt} = -D_{e,\text{eff}} \frac{c_{e,N_{\text{sep}}} - c_{e,N_{\text{sep}}-1}}{\varepsilon_{e,\text{sep}} l_{\text{sep}}^2} - (1 - t_p) \frac{I}{\varepsilon_e l_{\text{sep}} F A_{\text{cell}}}. \quad (2.40)$$

2.4.2 Chute de tension électrolytique

Rappel : Souvenons-nous de l'équation (2.33) et de la figure 2.12 qui, décomposant la tension de cellule, mettent en évidence la chute de tension électrolytique η_e . Cette chute de tension correspond à la différence de potentiel dans l'électrolyte entre deux points $\eta_e(z_{\text{neg}}, z_{\text{pos}}) := \Phi_e(z_{\text{pos}}) - \Phi_e(z_{\text{neg}})$ avec $z_{\text{neg}} \in [0, l_{\text{neg}}]$ et $z_{\text{pos}} \in [L - l_{\text{pos}}, L]$.

Ici, d'après l'hypothèse 9, il n'y a pas de chute de tension électrolytique dans les domaines des électrodes négative et positive. Le plus simple, pour construire la tension de cellule en tenant compte de η_e , c'est de prendre $z_{\text{neg}} = \iota_{\text{neg}}$ et $z_{\text{pos}} = L - \iota_{\text{pos}}$.

La surtension électrolytique résulte de la chute de tension relative à la résistance interne de l'électrolyte η_e^{Ohm} et de la chute de tension relative à la diffusion des ions η_e^{diff}

$$\begin{aligned}\eta_e &= \eta_e^{\text{Ohm}}(u, \theta) + \eta_e^{\text{diff}}(x_e, \theta) \\ \eta_e^{\text{Ohm}} &= -\frac{u}{2A_{\text{cell}}} \times \frac{\iota_{\text{sep}}}{\sigma_e \varepsilon_e^{1,5}} \\ \eta_e^{\text{transport}} &= -2\frac{R\theta}{F}(1 - t_p) \times \ln\left(\frac{c_{e,N_{\text{sep}}}}{c_{e,1}}\right)\end{aligned}\tag{2.41}$$

avec $u := I$, le courant.

2.4.3 Représentation d'état

Soit x_e le vecteur des concentrations ioniques de l'électrolyte dans le séparateur

$$x_e := [c_{e,1} \cdots c_{e,N_{\text{sep}}}]^T.\tag{2.42}$$

le système d'équations différentielles ordinaires (2.38), (2.39) et (2.40) peut se formuler comme un système d'état

$$\begin{cases} \dot{x}_e &= A_e(\theta)x_e + B_e(\theta)u \\ \eta_e &= \eta_e^{\text{Ohm}}(u, \theta) + \eta_e^{\text{transport}}(x_e, \theta). \end{cases}\tag{2.43}$$

où $A_e(\theta)$, $B_e(\theta)$ sont des matrices de dimensions appropriées.

2.5 Conclusion

Ce chapitre est consacré aux modèles électrochimiques dans le cadre de l'estimation de l'état interne des batteries. Choisir un modèle est toujours subtil. Il y a un équilibre à trouver entre précision, sens physique et simplicité de mise en œuvre. Il n'existe pas de hiérarchie absolue des modèles en fonction de leur qualité, les modèles sont plus ou moins adaptés à l'utilisation qui en est faite.

Le modèle Newman décrit section 2.2 fait consensus dans la communauté lorsqu'il s'agit de décrire finement les mécanismes à l'origine du stockage électrochimique dans une batterie. Il formule quelques hypothèses grâce auxquelles il est aisément implantable dans les logiciels de simulation multiphysique comme Comsol OpenModelica ou Elmer. Au chapitre suivant, il servira de référence pour la validation numérique de l'observateur. En revanche, ce modèle reste numériquement trop complexe à résoudre pour s'en servir à des fins d'estimation d'état de la batterie.

Nous avons développé nos propres modèles dans les sections 2.3 et 2.4. S'appuyant sur des systèmes d'équations aux dérivées ordinaires, ils sont numériquement faciles à

manipuler. De plus, leur dimension est un paramètre ajustable en fonction de la précision recherchée. Ces modèles sont utilisés par la suite dans la construction d'observateur. Le chapitre suivant porte justement sur la synthèse d'un observateur non-linéaire pour des modèles du type de (2.36) en temps continu.

Chapitre 3

Observateurs

Le chapitre précédent nous a fourni une boîte à outils pour concevoir des modèles électrochimiques. Ils ne sont pas utilisables en l'état pour estimer les variables internes d'une batterie en ligne, c'est-à-dire en boucle ouverte comme dans la figure 3.1a et ce, pour plusieurs raisons :

- à l'initialisation du modèle, nous ne connaissons pas l'état puisqu'il n'est pas mesurable ;
- les modèles proposés s'appuient sur des hypothèses et des simplifications, autrement dit, ils sont imparfaits et commettent des erreurs ;
- notre modèle se comporte comme un intégrateur car une des valeurs propres de sa matrice d'état est nulle. Cela signifie qu'il accumule les erreurs au fil du temps. Ainsi l'erreur commise sur l'estimation de l'état diverge ;

Nous souhaitons construire des observateurs de modèles de batterie lithium du type de celui présenté figure 3.1b, qui allient la pertinence physique des modèles électrochimiques et la sobriété en ressources de calculs des équations aux dérivées ordinaires.

3.1 Les termes du problème

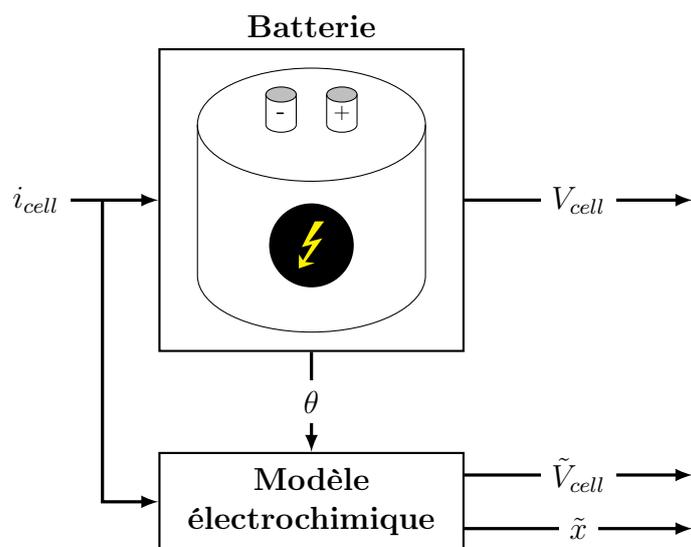
3.1.1 Le type de modèle à observer

L'objectif est de proposer un observateur adapté aux systèmes Σ de la forme

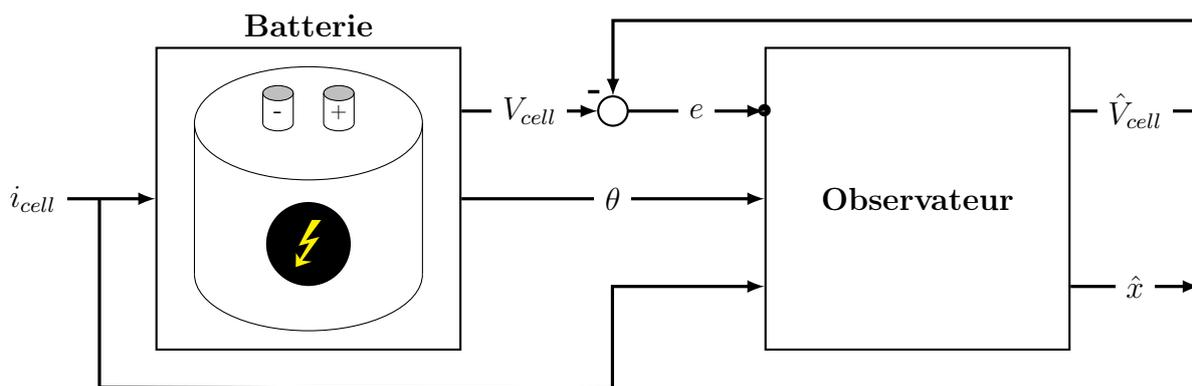
$$\Sigma : \begin{cases} \dot{x} &= A(\theta)x + B(\theta)u + K(\theta) + Ew \\ y &= h(x) + g(u, \theta) + z, \end{cases} \quad (3.1)$$

où $x \in \mathbb{R}^{n_x}$ est l'état, $y \in \mathbb{R}$ est la sortie mesurée, $u \in \mathbb{R}$ est l'entrée qu'on suppose connue, $\theta \in \mathbb{R}$ est un paramètre variant supposé connu, $w \in \mathbb{R}^{n_w}$, $A(\theta)$, $B(\theta)$, $K(\theta)$ et E sont des matrices de dimensions appropriées, h et g sont deux fonctions scalaires non-linéaires.

Le modèle électrochimique de la batterie donné par les équations (2.31) et (2.35) établies au chapitre précédent fait partie de la classe de systèmes Σ . Dans ce modèle, x



(a) Schéma d'estimation en boucle ouverte



(b) Schéma d'estimation avec retour de sortie

FIGURE 3.1 – Schémas d'estimation

est un vecteur de concentrations locales dans les électrodes de la cellule, u représente le courant circulant dans le circuit externe, θ représente la température de la cellule, elle est mesurée et y la tension de cellule, mesurée également.

Les deux autres variables w et z modélisent de possibles perturbations exogènes et d'éventuels bruits de mesure. Ces deux termes sont très importants puisqu'ils autorisent le modélisateur à faire des erreurs de toutes sortes :

- échantillonner spatialement la concentration locale de lithium dans les électrodes, passant ainsi d'un modèle d'équations aux dérivées partielles de dimension infinie à un modèle d'équations différentielles ordinaires de dimension finie, est une source d'erreurs qui vient de la structure du modèle. L'hypothèse 7 qui consiste à supposer qu'une électrode se comporte du point de vue macroscopique comme une seule des particules qui la composent génère aussi ce type d'erreurs ;

- il y a également des erreurs paramétriques. Certaines sont dues aux aléas du processus de fabrication. En effet, la capacité, la résistance interne ou les propriétés électrochimiques varient d'un élément à l'autre. Généralement, les modèles ne tiennent pas compte des caractéristiques spécifiques de chaque élément, ce qui induit des erreurs. D'autre part, le vieillissement des batteries altère leurs propriétés électrochimiques. Celui-ci dépend de l'histoire de chaque élément. Il est difficile à modéliser et notre étude n'en tient pas compte ;
- enfin, il y a les perturbations, c'est-à-dire des événements exogènes qui viennent affecter le fonctionnement de la batterie. Dans un téléphone par exemple, les mesures de tension ou de courant peuvent être parasitées par l'environnement électromagnétique de l'appareil.

3.1.2 Première tentative et état de l'art

Avant de se tourner vers les observateurs non-linéaires, notre premier réflexe a été de linéariser la sortie du système Σ

$$\bar{\Sigma} : \begin{cases} \dot{x} &= A(\theta)x + B(\theta)u + K(\theta) + Ew \\ y &= \bar{C}x + \bar{C}_0 + g(u, \theta) + z, \end{cases} \quad (3.2)$$

avec $\bar{C} \in \mathbb{R}^{1 \times n_x}$ et $\bar{C}_0 \in \mathbb{R}$ obtenus par approximation des moindres carrés, en considérant que les erreurs commises sur la modélisation de la sortie sont absorbées par z . Nous voulions estimer le système $\bar{\Sigma}$ avec un observateur linéaire de type Luenberger

$$\bar{\mathcal{O}} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A(\theta)\hat{x} + B(\theta)u + K(\theta) + \bar{L}(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= \bar{C}\hat{x} + \bar{C}_0 + g(u, \theta). \end{cases} \quad (3.3)$$

Nous voulions gérer par robustesse les erreurs sciemment commises dans la modélisation de la sortie lors de la linéarisation des OCVs en choisissant une matrice \bar{L} appropriée. Malheureusement, la linéarisation des courbes d'OCVs introduit des erreurs statiques importantes sur l'estimation de l'état de $\bar{\Sigma}$, qui rendent cet observateur inutilisable.

Un observateur non-linéaire semble plus indiqué pour ce type de systèmes. Il existe une littérature très fournie et beaucoup de résultats pour les systèmes dont la dynamique est non-linéaire. La littérature pour les systèmes dont la non-linéarité se trouve dans la sortie est moins prolixe.

Il est toujours possible toutefois de convertir un système dont la sortie est non-linéaire en un système dont la dynamique est non-linéaire via un changement de variable comme c'est le cas dans les observateurs à grand gain [30], [43]. Ce type d'observateurs présente plusieurs inconvénients dans le cadre du problème qui nous occupe.

D'une part, le changement de variable crée une chaîne d'intégrateurs, ce qui implique de dériver la sortie non-linéaire plusieurs fois. Or nous connaissons assez mal cette fonction qui n'est d'ailleurs pas forcément différentiable. En effet, elle n'a pas de formulation analytique générale, dans notre cas nous prenons une interpolation linéaire entre plusieurs

points obtenus à partir de mesures expérimentales. Nous commettons ainsi d'importantes erreurs dans la modélisation de la sortie de notre modèle et un observateur à grand gain les exacerberait [21]. Nous n'avons donc pas poursuivi cette piste.

Le système et l'observateur proposés dans [36] ressemblent à notre problème, cependant leurs hypothèses, notamment sur la sortie non-linéaire qui doit être inversible, ne sont pas satisfaites ici. En effet, pour un courant et une température donnés, la sortie de Σ est une fonction de \mathbb{R}^2 dans \mathbb{R} , qui n'est pas inversible par définition. Autrement dit, il existe plusieurs couples $(c_{\text{surf}}^{\text{neg}}, c_{\text{surf}}^{\text{pos}})$, physiquement possibles, qui donnent la même tension de cellule.

Il existe un type d'observateurs ne présentant pas les désavantages de l'observateur grand-gain : le filtre de Kalman étendu. Cet observateur optimise son gain d'observation sur la base de l'étude probabiliste des erreurs commises dans le passé. De nombreux filtres ont ainsi été développés pour les modèles électriques équivalents. Mentionnons les travaux de G.L. Plett qui a écrit plusieurs articles dans lesquels il adapte les techniques de Kalman à ce type de modèles [46, 47]. Les filtres de Kalman sont aussi utilisés dans le cadre des modèles électrochimiques aux dérivées partielles comme dans [57]. Plus proche de notre étude, dans [13], les auteurs proposent un modèle électrochimique sous forme d'équations aux dérivées ordinaires qui peut se reformuler de manière à intégrer la classe des systèmes du type de Σ , et pour lequel ils développent un observateur basé sur un filtre de Kalman étendu. Les filtres de Kalman ont beaucoup de qualités. Ils présentent notamment une grande capacité à rejeter les perturbations et leur mise en œuvre est assez systématique et bien maîtrisée par toutes les communautés qui touchent à l'ingénierie des systèmes. Ils ont aussi plusieurs inconvénients majeurs. Tout d'abord, le calcul du gain d'observation est issu de la résolution en ligne d'une équation de Riccati dont l'ordre augmente significativement avec celui du système (dans notre cas, $n_{\text{riccati}} = n_x(n_x + 1)/2$), ce qui peut être une difficulté au moment de l'embarquer. De plus, il s'agit d'un observateur dont la stabilité est locale, ce qui signifie qu'il faut initialiser les estimés suffisamment proches des variables du système pour qu'ils convergent éventuellement. En d'autres termes, mal initialisé, cet observateur peut diverger. Or, notre cahier des charges nous l'interdit.

Dans [28], les auteurs proposent un observateur dont le gain d'observation est calculé hors ligne. L'impact de ce gain sur la dynamique de l'estimé est pondéré par l'erreur constatée entre la sortie mesurée et la sortie estimée, mais aussi par la dérivée selon l'estimé de la sortie. Cela règle la sensibilité de l'observateur en fonction de sa pertinence, autrement dit, de la magnitude du gain qui existe localement entre l'estimé et la sortie. Comme précisé dans la première remarque de la section 2 de [28], cet observateur est un cas particulier du filtre de Kalman étendu. Cette approche allège la surcharge numérique introduite par la résolution en ligne de l'équation de Riccati, mais ne donne pas de garantie sur la stabilité globale de l'estimation. Nous souhaitons que nos observateurs soient stables globalement, ce que cette technique ne nous permet pas de garantir.

L'observateur que nous souhaitons développer se rapproche de celui présenté dans [12]. Dans cette étude, les auteurs proposent un modèle électrochimique sous forme d'équations

différentielles ordinaires estimé par un observateur non-linéaire dont la stabilité globale est garantie. Toutefois, nos hypothèses diffèrent des leurs. Le modèle utilisé s'appuie bien sur l'hypothèse 3 c'est-à-dire qu'il considère que les électrodes se comportent comme une seule des particules qui les composent, mais il ne décrit que la diffusion au sein de l'électrode négative, en extrapolant la concentration de surface à l'électrode positive (nécessaire au calcul de la tension de sortie) via une fonction de transfert. De plus, dans leur système, la matrice d'état est Hurwitz, ce qui n'est pas le cas de celle du modèle Σ .

N'ayant pas trouvé d'observateurs clé-en-main possédant les propriétés recherchées, nous en avons développé. Dans les articles [8] et [7], nous avons proposé une structure d'observateurs adaptés au modèle Σ . À l'inverse de [13] et [57], qui donnent des garanties locales de convergence, nous garantissons analytiquement la robustesse et la convergence globale de l'observateur sous réserve de vérifier une inégalité matricielle, comme nous le verrons dans les sections 3.2 et 3.3.

La suite de ce chapitre détaille cet observateur et les deux méthodes de synthèse proposées.

3.1.3 Objectifs

Nous avons proposé des observateurs de la forme suivante

$$\mathcal{O} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A(\theta)\hat{x} + B(\theta)u + K(\theta) + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g(u, \theta). \end{cases} \quad (3.4)$$

avec $\hat{x} \in \mathbb{R}^{n_x}$, l'estimé de x , et $L \in \mathbb{R}^{n_x}$ le gain d'observation à déterminer. Pour construire cet observateur, nous avons fait une copie de la dynamique du système Σ , à savoir $A(\theta)\hat{x} + B(\theta)u + K(\theta)$, à laquelle nous avons ajouté un terme de correction, $L(y - \hat{y})$, qui affecte directement la dynamique de \hat{x} , à l'instar des observateurs de Luenberger ou des filtres de Kalman. La sortie estimée de l'observateur \hat{y} est une copie de la sortie du modèle Σ . Une erreur sur la sortie modifie l'estimé en influençant sa dynamique, c'est-à-dire sa variation dans le temps.

L'objectif est de construire L afin que l'observateur \mathcal{O} garantisse des propriétés de stabilité que nous allons maintenant énoncer.

L'erreur d'estimation est définie comme la différence entre l'état x et son estimé \hat{x}

$$e := x - \hat{x}. \quad (3.5)$$

La dynamique de cette erreur vient de la différence des dynamiques respectives du modèle (3.1) et de son observateur (3.4), ainsi

$$\dot{e} = Ae - L(y - \hat{y}) + Ew - Lz. \quad (3.6)$$

La stabilité est une notion essentielle en automatique et en physique qui peut se qualifier de différentes manières. Nous utilisons deux définitions de la stabilité dans ce chapitre. La première nous permet de traiter les cas idéaux, sans perturbation, sans bruit et sans erreur de modélisation, c'est-à-dire quand $w = 0$ et $z = 0$. C'est la stabilité exponentielle uniforme globale. La deuxième définit la stabilité en présence de perturbations. Les définitions qui suivent sont issues, traduites et adaptées de [29].

Définition 3.1.1. L'origine de (3.17) est uniformément globalement exponentiellement stable, s'il existe γ_1 et $\gamma_2 \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ tels que pour toutes les solutions e de (3.17), tout $t \geq 0$,

$$|e(t)| \leq \gamma_1 |e_0| \exp(-\gamma_2 t). \quad (3.7)$$

■

Si l'inégalité (3.7) est vérifiée, alors toutes les trajectoires possibles de l'erreur voient leur norme décroître au moins exponentiellement vers 0.

Afin de traiter le cas où $w \neq 0$ et $z \neq 0$, nous formulons l'hypothèse suivante

Hypothèse 10. *Les perturbations w et z appartiennent à la classe de fonctions \mathcal{L}_2 .* ■

Les définitions relatives à la classe de fonctions \mathcal{L}_2 se trouvent dans l'annexe D. L'hypothèse 10 signifie que l'énergie des signaux w et z est bornée. La définition suivante permet de caractériser la stabilité en présence de perturbations.

Définition 3.1.2. Le système d'erreur d'estimation est \mathcal{L}_2 -stable de (w, z) vers e s'il existe $\alpha, \beta \in \mathcal{K}$ et $\gamma \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ tels que pour toute solution $e(\cdot)$ de (3.17),

$$\|e\|_{\mathcal{L}_2, t} \leq \gamma |e_0| + \alpha(\|w\|_{\mathcal{L}_2, t}) + \beta(\|z\|_{\mathcal{L}_2, t}) \quad (3.8)$$

Nous proposons deux approches différentes pour construire le gain d'observation L de \mathcal{O} . L'approche polytopique [8] d'une part, et l'approche du critère du cercle [7] d'autre part. Chaque approche propose une condition suffisante qui, si elle est respectée, garantit la stabilité du système (3.17). Ces conditions suffisantes sont des inégalités matricielles, elles donnent lieu à des théorèmes qui sont les principales contributions de ce travail en automatique.

3.2 Synthèse polytopique

Dans cette partie, nous établissons une condition suffisante à la stabilité de notre observateur non-linéaire en nous appuyant sur le caractère polytopique du terme $h(x) - h(x')$. Nous nous inspirons de la technique développée dans [68] qui fait une synthèse polytopique d'un observateur dont les dynamiques sont non-linéaires. Les définitions relatives au polytope se trouvent dans l'annexe D.2.

3.2.1 Température constante

Afin d'avancer pas à pas, nous commençons la synthèse de l'observateur dans le cas où la température ne varie pas. Dans la prochaine section, nous étendrons la synthèse de l'observateur en tenant compte de cette variation.

Hypothèse 11. *La température est constante* ■

A température constante, le système Σ devient

$$\Sigma_{\dot{\theta}=0} : \begin{cases} \dot{x} &= Ax + Bu + K + Ew \\ y &= h(x) + g(u) + z. \end{cases} \quad (3.9)$$

Son observateur non-linéaire se simplifie aussi

$$\mathcal{O}_{\dot{\theta}=0} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A\hat{x} + Bu + K + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g(u). \end{cases} \quad (3.10)$$

Rappel : L'erreur d'estimation s'écrit $e := x - \hat{x}$.

D'après le modèle $\Sigma_{\dot{\theta}=0}$ (3.1) et l'observateur $\mathcal{O}_{\dot{\theta}=0}$ (3.4) la dynamique de l'erreur devient

$$\dot{e} = Ae - L(h(x) - h(\hat{x})) + Ew - Lz. \quad (3.11)$$

Pour pouvoir décortiquer le terme $h(x) - h(\hat{x})$ de (3.11), nous formulons une hypothèse sur le terme non-linéaire $h(x)$ de la sortie du modèle $\Sigma_{\dot{\theta}=0}$.

Hypothèse 12. *Il existe $C_1, \dots, C_{2^{n_x}}$ tels que pour tout $x, x' \in \mathbb{R}^{n_x}$*

$$h(x) - h(x') = C(x, x') \times (x - x'), \quad (3.12)$$

avec $C(x, x') = \sum_{i=1}^{2^{n_x}} \lambda_i(x, x') C_i$, $\lambda_i \in [0, 1]$ pour tout $i \in \{1, \dots, 2^{n_x}\}$ et $\sum_{i=1}^{2^{n_x}} \lambda_i(x, x') = 1$. ■

L'hypothèse 12 signifie que le terme $C(x, x')$ évolue dans un polytope défini par les sommets $\{C_1, \dots, C_{2^{n_x}}\}$. Appelons \mathcal{H} ce polytope. Il possède 2^{n_x} sommets car $C(x, x')$ est une matrice composée d'une ligne et de n_x colonnes : $C(x, x') = [\zeta_1(x, x') \ \dots \ \zeta_{n_x}(x, x')]$. Elle est donc composée de n_x termes. D'après la configuration de notre problème, tous les termes peuvent varier indépendamment les uns des autres entre une borne supérieure et une borne inférieure $\zeta_i(x, x') \in [\underline{\zeta}_i, \bar{\zeta}_i]$. Dans le cas de notre modèle électrochimique de batterie lithium-ion, ce polytope \mathcal{H} ne possède que 4 sommets et s'écrit

$$\mathcal{H} := \left\{ C(x, x') \in \mathbb{R}^{1 \times N} \left| \begin{aligned} C(x, x') &= \sum_{i=1}^4 \lambda_i(x, x') C_i, \\ \sum_{i=1}^4 \lambda_i(x, x') &= 1, \lambda_i(x, x') \in [0, 1] \forall i \in \{1, 2, 3, 4\} \end{aligned} \right. \right\}.$$

Voyons pourquoi.

Rappel : Les matrices H_{neg} et H_{pos} permettent de convertir l'état x en taux d'insertion à la négative et à la positive respectivement car

$$H_{\text{neg}} x = \frac{C_{\text{surf}}^{\text{neg}}}{C_{\text{max}}^{\text{neg}}} = \zeta_{\text{neg}} \quad H_{\text{pos}} x = \frac{C_{\text{surf}}^{\text{pos}}}{C_{\text{max}}^{\text{pos}}} = \zeta_{\text{pos}}.$$

Le terme $h(x)$ se décompose ainsi

$$h(x) := OCV_{\text{pos}}(H_{\text{pos}}x) - OCV_{\text{neg}}(H_{\text{neg}}x). \quad (3.13)$$

Réinterprétons OCV_{neg} et OCV_{pos} comme des fonctions affines de l'état dont la pente est aussi fonction de l'état

$$\begin{aligned} OCV_{\text{neg}}(H_{\text{pos}}x) &= C^{\text{neg}}(x)H_{\text{neg}}x + C_0^{\text{neg}} \\ OCV_{\text{pos}}(H_{\text{pos}}x) &= C^{\text{pos}}(x)H_{\text{pos}}x + C_0^{\text{pos}}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Les termes $C^{\text{pos}}(x)$ et $C^{\text{neg}}(x)$ sont deux fonctions réelles qui matérialisent la variation des deux OCVs en fonction de l'état. Ces variations sont bornées

$$\begin{aligned} C^{\text{pos}}(x) &\in [\underline{C}^{\text{pos}}, \overline{C}^{\text{pos}}] \\ C^{\text{neg}}(x) &\in [\underline{C}^{\text{neg}}, \overline{C}^{\text{neg}}], \end{aligned}$$

avec $\underline{C}^{\text{pos}}, \overline{C}^{\text{pos}}, \underline{C}^{\text{neg}}$ et $\overline{C}^{\text{neg}} \in \mathbb{R}$.

Reprenons x et x' tels qu'ils sont définis dans l'hypothèse 12, les termes C_0^{pos} et C_0^{neg} de (3.14) se simplifient dans l'équation (3.12)

$$h(x) - h(x') = (C^{\text{pos}}(x) - C^{\text{pos}}(x'))H_{\text{pos}}(x - x') - (C^{\text{neg}}(x) - C^{\text{neg}}(x'))H_{\text{neg}}(x - x').$$

Soit $C(x, x') := (C^{\text{pos}}(x) - C^{\text{pos}}(x'))H_{\text{pos}} - (C^{\text{neg}}(x) - C^{\text{neg}}(x'))H_{\text{neg}}$ et introduisons-le dans l'équation (3.13). Celle-ci se simplifie

$$h(x) - h(x') = C(x, x')(x - x'). \quad (3.15)$$

D'après l'Hypothèse 12, $C(x, x') \in \mathcal{H}$. Par analogie,

$$\begin{aligned} \varsigma_1 &= \varsigma_2 = \dots = \varsigma_{N_{\text{neg}}-1} = 0 \\ \varsigma_{N_{\text{neg}}} &= -\frac{(C^{\text{neg}}(x) - C^{\text{neg}}(x'))}{C_{\text{max}}^{\text{neg}}} \\ \varsigma_{N_{\text{neg}}+1} &= \varsigma_{N_{\text{neg}}+2} = \dots = \varsigma_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}-1} = 0 \\ \varsigma_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}=n_x} &= \frac{(C^{\text{pos}}(x) - C^{\text{pos}}(x'))}{C_{\text{max}}^{\text{pos}}}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

D'après l'équation (3.16), seuls les coefficients $\varsigma_{N_{\text{neg}}}$ et $\varsigma_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}$ sont non nuls. Par conséquent \mathcal{H} possède quatre sommets définis par les bornes respectives de $\varsigma_{N_{\text{neg}}}$ et $\varsigma_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}$

$$\begin{aligned} C_1 &= (0 \quad \dots \quad 0 \quad \overline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}} \quad 0 \dots \quad 0 \quad \overline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}) \\ C_2 &= (0 \quad \dots \quad 0 \quad \overline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}} \quad 0 \dots \quad 0 \quad \underline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}) \\ C_3 &= (0 \quad \dots \quad 0 \quad \underline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}} \quad 0 \dots \quad 0 \quad \overline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}) \\ C_4 &= (0 \quad \dots \quad 0 \quad \underline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}} \quad 0 \dots \quad 0 \quad \underline{\varsigma}_{N_{\text{neg}}+N_{\text{pos}}}). \end{aligned}$$

Nous pouvons réécrire la dynamique de l'erreur (3.11) en remplaçant $h(x) - h(\hat{x})$ par $C(x, \hat{x})$

$$\dot{e} = (A - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz. \quad (3.17)$$

Le théorème suivant donne une condition suffisante pour la stabilité de l'erreur d'estimation de l'observateur $\mathcal{O}_{\dot{\theta}=0}$ dont la dynamique est donnée équation (3.17)

Théorème 1. *Supposons que l'hypothèse 12 soit vérifiée, considérons le système (3.17) et soit $\mathcal{G}_i := (A - LC_i)^T P + P(A - LC_i)$. S'il existe $\varepsilon, \mu_w, \mu_z \in \mathbb{R}$ et $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$ symétrique et définie positive, tels que pour $i = 1, 2, 3, 4$*

$$\begin{pmatrix} \mathcal{G}_i + \varepsilon I_{n_x} & PE & -PL \\ * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0, \quad (3.18)$$

alors le système (3.17) est \mathcal{L}_2 -stable de (w, z) vers e avec un gain inférieur ou égal à $\sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}}$ et $\sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}}$ respectivement. De plus, quand $w = 0$ et $z = 0$, $e = 0$ est uniformément, globalement, exponentiellement stable.

La preuve du théorème 1 est un cas particulier du théorème 2 de la section suivante. Nous l'omettons. Le théorème 1 signifie qu'il est possible de construire le gain d'observation L de (3.4) de façon à garantir la convergence exponentielle de l'état estimé vers le véritable état si la condition (3.18) est vérifiée. Cette inégalité matricielle peut être linéarisée par un changement de variable. En posant $W := PL$, l'inégalité matricielle (3.18) devient linéaire en P, W, ε, μ_w et μ_z

$$\begin{pmatrix} A^T P - W^T C_i^T + PA - WC_i + \varepsilon I_{n_x} & PE & -W \\ * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0, \quad (3.19)$$

pour $i \in \{1, 2, 3, 4\}$.

Pour que l'inégalité matricielle (3.19) ait une solution, il est nécessaire que toutes les paires (A, C_i) soient détectables. De manière générale, l'existence de solutions dépend du jeu de paramètres considéré. Dans la section 3.4, nous utilisons des paramètres standards [61] qui permettent de construire des gains d'observation L qui vérifient les conditions suffisantes de stabilité.

Il est possible d'utiliser (3.19) pour minimiser l'impact des perturbations sur l'erreur d'estimation. Pour ce faire, il suffit de chercher le gain d'observation qui minimise μ_w et μ_z . Il est également possible de moduler l'impact des perturbations exogènes sur la dynamique de l'erreur (3.17) en construisant E de manière adéquate. Par exemple, si l'observateur doit être robuste aux perturbations sur les concentrations de surface, nous choisirons une matrice de perturbation E qui pondère spécifiquement w pour qu'il attaque les concentrations de surface, à savoir $x(N_{\text{neg}})$ et $x(N_{\text{neg}} + N_{\text{pos}})$. Si $N_{\text{neg}} = 3$ et $N_{\text{pos}} = 4$ (rappel : le déséquilibre du nombre des états pris en compte dans les deux électrodes vient

de la réduction de modèle via le bilan de matière (2.28)), alors il est intéressant de prendre

$$E := \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

3.2.2 À température variable

L'hypothèse 11 n'est pas réaliste. La température d'une batterie n'est jamais constante car :

- elle est le siège de réactions chimiques endo ou exothermiques ;
- elle possède une résistance interne qui crée de la chaleur par effet Joule au passage du courant ;
- l'efficacité d'un éventuel système de refroidissement peut varier ;
- elle est également soumise aux aléas de la température ambiante ;

Cette hypothèse est formulée pour isoler le problème de la sortie non-linéaire et son traitement. Comme indiqué dans Section 2.2.7 du chapitre sur la modélisation de la batterie, la plupart des paramètres impliqués dans le système (3.1) sont sujets aux variations de température. Nous formulons l'hypothèse suivante qui spécifie la plage de température considérée.

Hypothèse 13. *La température θ est mesurée et telle que $\theta(t) \in [\underline{\theta}, \bar{\theta}]$ pour tout $t \geq 0$ avec $\underline{\theta}, \bar{\theta} \in \mathbb{R}$ connus et vérifiant $\underline{\theta} < \bar{\theta}$.* ■

L'hypothèse 13 est crédible puisque en deçà d'une certaine plage de température la batterie cesse de fonctionner ou se détruit. De plus, la température a une borne inférieure physique : le zéro absolu. Les systèmes de gestion de batteries sont chargés de les protéger, notamment contre une surchauffe, ainsi ils sont souvent équipés de capteurs de température et de protections contre la surchauffe de leurs cellules. Les considérations relatives à l'estimation de l'état interne de la batterie deviennent futiles lorsqu'il faut traiter les contingences d'une température qui évolue en dehors des plages prévues par ces systèmes de gestion [54].

Rappel : Lorsque la température est mesurée et qu'elle varie, le système Σ se formule

$$\Sigma : \begin{cases} \dot{x} &= A(\theta)x + B(\theta)u + K(\theta) + Ew \\ y &= h(x) + g(u, \theta) + z, \end{cases}$$

et son observateur \mathcal{O}

$$\mathcal{O} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A(\theta)\hat{x} + B(\theta)u + K(\theta) + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g(u, \theta). \end{cases}$$

Notre objectif est de construire un gain d'observation L constant qui garantit la convergence des états estimés vers les états du modèle quelle que soit la température de fonctionnement. Il s'agit donc de proposer une nouvelle condition sous forme d'inégalité matricielle dérivée de celle du théorème 1, qui tient compte de la variation paramétrique de Σ liée à la température.

La dynamique de l'erreur d'estimation dans le cadre des hypothèses 12 et 13 s'exprime ainsi

$$\dot{e} = (A(\theta) - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz. \quad (3.20)$$

Parmi les matrices impliquées dans la dynamique de l'erreur (3.20), seule la matrice d'état $A(\theta)$ est sujette aux variations paramétriques dues à la température de par son expression établie au chapitre 2.

D'après les équations (2.25), (2.26) et (2.27), seuls les coefficients de diffusion du lithium dans la phase solide des électrodes $D_{\text{neg}}(\theta)$ et $D_{\text{pos}}(\theta)$ varient avec la température et ceux-là suivent la loi d'Arrhenius donnée par l'équation (2.16). Les autres paramètres sont géométriques. La matrice d'état $A(\theta)$ peut se décomposer de manière à faire apparaître ces coefficients de diffusion

$$A(\theta) := A_{\text{neg}}D_{\text{neg}}(\theta) + A_{\text{pos}}D_{\text{pos}}(\theta). \quad (3.21)$$

Introduisons les notations suivantes

$$\begin{array}{l|l} \underline{D}_{\text{neg}} & := D_{\text{neg}}(\underline{\theta}) & \underline{A}_{\text{neg}} & := A_{\text{neg}}\underline{D}_{\text{neg}} \\ \overline{D}_{\text{neg}} & := D_{\text{neg}}(\overline{\theta}) & \overline{A}_{\text{neg}} & := A_{\text{neg}}\overline{D}_{\text{neg}} \\ \underline{D}_{\text{pos}} & := D_{\text{pos}}(\underline{\theta}) & \underline{A}_{\text{pos}} & := A_{\text{pos}}\underline{D}_{\text{pos}} \\ \overline{D}_{\text{pos}} & := D_{\text{pos}}(\overline{\theta}) & \overline{A}_{\text{pos}} & := A_{\text{pos}}\overline{D}_{\text{pos}} \end{array}$$

Le lemme suivant définit un polytope auquel appartient $A(\theta)$.

Lemme 1. Soient $A_1 := \underline{A}_{\text{neg}} + \underline{A}_{\text{pos}}$, $A_2 := \underline{A}_{\text{neg}} + \overline{A}_{\text{pos}}$, $A_3 := \overline{A}_{\text{neg}} + \underline{A}_{\text{pos}}$ et $A_4 := \overline{A}_{\text{neg}} + \overline{A}_{\text{pos}}$ et \mathcal{P}_A un polytope tel que

$$\mathcal{P}_A := \left\{ M \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x} \left| M = \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} A_i, \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} = 1, \lambda_{A_i} \in [0, 1] \forall i \in \{1, 2, 3, 4\} \right. \right\}. \quad (3.22)$$

La matrice $A \in \mathcal{P}_A$. ■

Preuve D'après L'hypothèse 13, $\theta \in [\underline{\theta}, \overline{\theta}]$. Cela implique que les coefficients de diffusion du lithium soient aussi bornés car la loi d'Arrhénius qui décrit leur variation en fonction de la température est monotone. Ainsi, $D_{\text{neg}}(\theta) \in [\underline{D}_{\text{neg}}, \overline{D}_{\text{neg}}]$ et $D_{\text{pos}}(\theta) \in [\underline{D}_{\text{pos}}, \overline{D}_{\text{pos}}]$. Nous utilisons cette propriété des coefficients de diffusion afin d'immerger $A(\theta)$ dans un polytope. En effet, ils s'inscrivent dans les polytopes suivants

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{D_{\text{neg}}} &= \left\{ D_{\text{neg}}(\theta) \in \mathbb{R} \left| D_{\text{neg}}(\theta) = \underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \underline{D}_{\text{neg}}(\theta) + \overline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \overline{D}_{\text{neg}}(\theta), \right. \right. \\ &\quad \left. \underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} + \overline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} = 1, (\underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}}, \overline{\lambda}_{D_{\text{neg}}}) \in [0, 1]^2 \right\} \\ \mathcal{P}_{D_{\text{pos}}} &= \left\{ D_{\text{pos}}(\theta) \in \mathbb{R} \left| D_{\text{pos}}(\theta) = \underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \underline{D}_{\text{pos}}(\theta) + \overline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \overline{D}_{\text{pos}}(\theta), \right. \right. \\ &\quad \left. \underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} + \overline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} = 1, (\underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}}, \overline{\lambda}_{D_{\text{pos}}}) \in [0, 1]^2 \right\}. \end{aligned}$$

L'appartenance de D_{neg} et D_{pos} à $\mathcal{P}_{D_{\text{neg}}}$ et $\mathcal{P}_{D_{\text{pos}}}$ respectivement nous permet de décomposer la matrice A

$$\begin{aligned}
A &= (\underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \underline{D}_{\text{neg}}(\theta) + \bar{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \bar{D}_{\text{neg}}(\theta)) A_{\text{neg}} \\
&\quad + (\underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \underline{D}_{\text{pos}}(\theta) + \bar{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \bar{D}_{\text{pos}}(\theta)) A_{\text{pos}} \\
&= (\underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} + \bar{\lambda}_{D_{\text{pos}}}) \underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \underline{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} \\
&\quad + (\underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} + \bar{\lambda}_{D_{\text{pos}}}) \bar{\lambda}_{D_{\text{neg}}} \bar{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} \\
&\quad + (\underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} + \bar{\lambda}_{D_{\text{neg}}}) \underline{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \underline{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}} \\
&\quad + (\underline{\lambda}_{D_{\text{neg}}} + \bar{\lambda}_{D_{\text{neg}}}) \bar{\lambda}_{D_{\text{pos}}} \bar{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}} \\
&= \underline{\lambda}_{\text{neg}} \underline{\lambda}_{\text{pos}} (\underline{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \underline{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}}) \\
&\quad + \underline{\lambda}_{\text{neg}} \bar{\lambda}_{\text{pos}} (\underline{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \bar{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}}) \\
&\quad + \bar{\lambda}_{\text{neg}} \underline{\lambda}_{\text{pos}} (\bar{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \underline{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}}) \\
&\quad + \bar{\lambda}_{\text{neg}} \bar{\lambda}_{\text{pos}} (\bar{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \bar{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}}).
\end{aligned}$$

Soient

$$\begin{aligned}
A_1 &:= \underline{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \underline{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}} \\
A_2 &:= \underline{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \bar{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}} \\
A_3 &:= \bar{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \underline{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}} \\
A_4 &:= \bar{D}_{\text{neg}} A_{\text{neg}} + \bar{D}_{\text{pos}} A_{\text{pos}}
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\lambda_{A_1}(\theta) &:= \underline{\lambda}_{\text{neg}} \underline{\lambda}_{\text{pos}} \\
\lambda_{A_2}(\theta) &:= \underline{\lambda}_{\text{neg}} \bar{\lambda}_{\text{pos}} \\
\lambda_{A_3}(\theta) &:= \bar{\lambda}_{\text{neg}} \underline{\lambda}_{\text{pos}} \\
\lambda_{A_4}(\theta) &:= \bar{\lambda}_{\text{neg}} \bar{\lambda}_{\text{pos}}.
\end{aligned}$$

Par construction, $\lambda_{A_i}(\theta) \in [0, 1]$ pour tout $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ et $\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} = 1$. □

Le lemme 1 nous permet d'étendre le théorème 1 au cas où la température varie.

Théorème 2. *Supposons que les Hypothèses 12 et 13 soient vérifiées, considérons le système (3.20) et soit $\mathcal{G}_{i,j} := (A_i - LC_j)^T P + P(A_i - LC_j)$. S'il existe $\varepsilon, \mu_w, \mu_z \in \mathbb{R}$ et $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$ symétrique et définie positive telle que pour $i, j = 1, 2, 3, 4$*

$$\begin{pmatrix} \mathcal{G}_{i,j} + \varepsilon I_{n_x} & PE & -PL \\ * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0, \tag{3.23}$$

alors le système (3.20) est \mathcal{L}_2 -stable de w et z vers e avec un gain inférieur ou égal à $\sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}}$ et $\sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}}$ respectivement. De plus, quand $w = 0$ et $z = 0$, $e = 0$ est uniformément, globalement, exponentiellement stable. □

Preuve D'après le Lemme 1 et sous réserve de vérifier l'hypothèse 12, nous avons $A(\theta) = \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i}(\theta)A$ et $C(x, \hat{x}) = \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j}(x, \hat{x})C_j$. Dans la suite de la preuve, nous omettons les arguments des termes convexes, à savoir λ_{A_i} et λ_{C_j} , par souci de lisibilité et de commodité d'écriture. Réécrivons la dynamique de l'erreur d'estimation

$$\dot{e} = \left(\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} A_i - L \left(\sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} C_j \right) \right) e + Ew - Lz. \quad (3.24)$$

Il est très facile de factoriser $\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i}$ et $\sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j}$ car ils valent 1. Ainsi la dynamique de l'erreur (3.24) devient,

$$\dot{e} = \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} ((A_i - LC_j)e + Ew - Lz). \quad (3.25)$$

Soient $e \in \mathbb{R}^{n_x}$, $w \in \mathbb{R}^{n_w}$, $z \in \mathbb{R}$, $x, x', \theta \in [\underline{\theta}, \bar{\theta}]$ et $V(e) := e^T P e$ où $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$, une matrice symétrique et définie positive telle que (2) soit vérifiée. Nous voulons montrer que V est une fonction de Lyapunov, c'est-à-dire qu'elle soit définie positive et radialement non-bornée, ce qui est bien le cas puisque P est symétrique et définie positive et $\langle \nabla V(e), (A(\theta) - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz \rangle < 0$ quand $e \neq 0$. Ainsi,

$$\begin{aligned} \Xi &:= \langle \nabla V(e), (A(\theta) - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz \rangle \\ &= \left(\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} (A_i - LC_j)e + Ew - Lz \right)^T P e \\ &\quad + e^T P \left(\sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} ((A_i - LC_j)e + Ew - Lz) \right) \\ &= \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} ((A_i - LC_j)e + Ew - Lz)^T P e + e^T P ((A_i - LC_j)e + Ew - Lz) \\ &= \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} (e^T (A_i - LC_j)^T P e + e^T P (A_i - LC_j)e \\ &\quad + w^T E^T P e + e^T P E w + z L^T P e + e^T P L z) \end{aligned}$$

Soit $G_{i,j} := (A_i - LC_j)^T P + P(A_i - LC_j)$. Sous forme matricielle, Ξ s'écrit

$$= \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} \begin{pmatrix} e \\ w \\ z \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} G_{i,j} & PE & -PL \\ * & 0 & 0 \\ * & * & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e \\ w \\ z \end{pmatrix}.$$

D'après l'équation (3.23) du théorème 2 nous avons l'inégalité suivante

$$\begin{pmatrix} G_{i,j} & PE & -PL \\ * & 0 & 0 \\ * & * & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon I_{n_x} & 0 & 0 \\ * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0.$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} \Xi &\leq \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} \begin{pmatrix} e \\ w \\ z \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -\varepsilon I_{n_x} & 0 & 0 \\ * & \mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & \mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e \\ w \\ z \end{pmatrix} \\ &\leq \sum_{i=1}^4 \lambda_{A_i} \sum_{j=1}^4 \lambda_{C_j} (-\varepsilon |e|^2 + \mu_w |w|^2 + \mu_z |z|^2). \end{aligned}$$

Ainsi nous avons une borne supérieure pour $\langle \nabla V(e), (A(\theta) - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz \rangle$

$$\langle \nabla V(e), (A(\theta) - LC(x, \hat{x}))e + Ew - Lz \rangle \leq -\varepsilon |e|^2 + \mu_w |w|^2 + \mu_z |z|^2. \quad (3.26)$$

Les solutions du système (3.17) sont définies pour toute condition initiale $e_0 \in \mathbb{R}^{n_x}$, pour tout $t \geq 0$, pour tout $w, z \in \mathcal{L}_2$, pour toute solution de (3.1) et pour $\theta \in [\underline{\theta}, \bar{\theta}]$ d'après l'hypothèse 13. Une solution e de (3.17) vérifie pour tout $t \geq 0$

$$\begin{aligned} \dot{V}(e(t)) &\leq -\varepsilon |e(t)|^2 + \mu_w |w(t)|^2 + \mu_z |z(t)|^2 \\ \int_0^t \dot{V}(e(\tau)) d\tau &\leq -\varepsilon \int_0^t |e(\tau)|^2 d\tau + \mu_w \int_0^t |w(\tau)|^2 d\tau + \mu_z \int_0^t |z(\tau)|^2 d\tau \\ V(e(t)) - V(e_0) &\leq -\varepsilon \int_0^t |e(\tau)|^2 d\tau + \mu_w \int_0^t |w(\tau)|^2 d\tau + \mu_z \int_0^t |z(\tau)|^2 d\tau. \end{aligned}$$

Nous pouvons maintenant encadrer $V(e(t))$

$$0 \leq V(e(t)) \leq V(e_0) - \varepsilon \int_0^t |e(\tau)|^2 d\tau + \mu_w \int_0^t |w(\tau)|^2 d\tau + \mu_z \int_0^t |z(\tau)|^2 d\tau. \quad (3.27)$$

Faisons apparaître la norme quadratique de l'erreur $\|e\|_{\mathcal{L}_2, t} = \sqrt{\int_0^t |e(\tau)|^2 d\tau}$ dans l'inégalité (3.27) afin de lui trouver une borne supérieure

$$\begin{aligned} \|e\|_{\mathcal{L}_2, t} &\leq \sqrt{\frac{V(e_0)}{\varepsilon} + \frac{\mu_w}{\varepsilon} \int_0^t |w(\tau)|^2 d\tau + \frac{\mu_z}{\varepsilon} \int_0^t |z(\tau)|^2 d\tau} \\ &\leq \sqrt{\frac{V(e_0)}{\varepsilon}} + \sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}} \|w\|_{\mathcal{L}_2, t} + \sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}} \|z\|_{\mathcal{L}_2, t}. \end{aligned}$$

Puisque P est symétrique et définie positive,

$$\lambda_{\min}(P)|e|^2 \leq V(e) = e^T P e \leq \lambda_{\max}(P)|e|^2 \quad (3.28)$$

Nous posons $\gamma := \sqrt{\frac{\lambda_{\max}(P)}{\varepsilon}}$, comme $\sqrt{\frac{V(e_0)}{\varepsilon}} \leq \gamma|e_0|$ nous retrouvons l'équation (3.8) de la définition 3.1.2.

Lorsque $w = 0$ et $z = 0$, nous avons

$$\dot{V}(e(t)) \leq -\varepsilon|e(t)|^2. \quad (3.29)$$

D'après (3.28) et (3.29),

$$V(\dot{e}(t)) \leq -\frac{\varepsilon}{\lambda_{\max}(P)}V(e(t)). \quad (3.30)$$

D'après le lemme 3.4 de [29] dit de comparaison, pour tout $t \geq 0$

$$V(e(t)) \leq V(e_0) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\lambda_{\max}(P)}t\right). \quad (3.31)$$

D'après (3.28) et (3.29)

$$\begin{aligned} |e| &\leq \sqrt{\frac{V(e)}{\lambda_{\min}(P)}} \leq \sqrt{\frac{V(e_0) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\lambda_{\max}(P)}t\right)}{\lambda_{\min}(P)}} \\ &\leq \sqrt{\frac{\lambda_{\max}(P)|e_0|^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\lambda_{\max}(P)}t\right)}{\lambda_{\min}(P)}} = \sqrt{\frac{\lambda_{\max}(P)}{\lambda_{\min}(P)}}|e_0| \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2\lambda_{\max}(P)}t\right). \end{aligned}$$

Pour se remettre dans le cadre des notations introduites par le Théorème 2, il suffit de poser $\gamma_1 := \sqrt{\frac{\lambda_{\max}(P)}{\lambda_{\min}(P)}}$ et $\gamma_2 := -\frac{\varepsilon}{2\lambda_{\max}(P)}$. \square

3.3 Synthèse à partir du critère du cercle

Nous avons également développé une autre méthode permettant de synthétiser un observateur pour Σ en garantissant sa stabilité, qui est présentée dans [7]. Cette approche, dite du critère du cercle, en référence à une technique développée dans [2] et [18], repose sur des propriétés de passivité et s'applique notamment quand les non-linéarités évoluent dans un secteur, ce qui est notre cas. C'est une hypothèse souvent vérifiée en pratique car c'est le cas des fonctions dites Lipschitziennes. Dans l'approche polytopique, la non-linéarité est enfermée dans un polytope. Une sorte d'hyper-boîte dont le contour est connu. D'une certaine manière, il est possible d'en faire le tour. Un secteur est différent, dans \mathbb{R} , il s'agit d'un sous-espace délimité par deux droites sécantes. Ce sous-ensemble n'est pas

radialement borné, mais il est possible d'utiliser les limites d'un secteur dans lequel une non-linéarité se trouve enfermée pour l'encadrer.

Comme nous l'avons fait pour la synthèse polytopique de l'observateur, nous allons dissocier le traitement du retour de sortie non-linéaire de celui de la variation paramétrique due à la température. La méthode dite du critère du cercle permet de traiter le retour de sortie non-linéaire. La variation paramétrique due à la température est traitée ici de la même manière que dans la méthode polytopique, c'est-à-dire que la matrice d'état $A(\theta)$ appartient au polytope \mathcal{P}_A comme précédemment.

3.3.1 Température constante

Le système et l'observateur considérés ici sont les mêmes que pour l'approche polytopique qui se place dans le cadre de l'Hypothèse 11.

Rappel : D'après (3.9) et (3.10), à température constante, le système Σ et son observateur \mathcal{O} s'écrivent

$$\Sigma_{\dot{\theta}=0} : \begin{cases} \dot{x} &= Ax + Bu + K + Ew \\ y &= h(x) + g(u) + z, \end{cases}$$

$$\mathcal{O}_{\dot{\theta}=0} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A\hat{x} + Bu + K + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g(u). \end{cases}$$

La dynamique de l'erreur d'estimation est décrite par le système (3.11)

$$\dot{e} = (A - L(h(x) - h(\hat{x})))e + Ew - Lz.$$

Les matrices H_{neg} et H_{pos} convertissent l'état x en taux d'insertion à la négative et à la positive respectivement car

$$H_{\text{neg}}x = \frac{C_{\text{surf}}^{\text{neg}}}{C_{\text{max}}^{\text{neg}}} = \zeta_{\text{neg}} \quad H_{\text{pos}}x = \frac{C_{\text{surf}}^{\text{pos}}}{C_{\text{max}}^{\text{pos}}} = \zeta_{\text{pos}}.$$

Comme nous l'avons fait dans le cadre de l'approche polytopique, nous formulons une hypothèse sur la fonction $h(x)$ de la sortie.

Hypothèse 14. Pour $x, x' \in \mathbb{R}$, il existe $C \in \mathbb{R}^{1 \times n_x}$ et $\delta_{\text{neg}}^{\text{max}}, \delta_{\text{pos}}^{\text{max}} \in \mathbb{R}_{\geq 0} \cup \{\infty\}$ tels que

$$h(x) - h(x') = C(x - x') + \delta_{\text{neg}}(x, x')H_{\text{neg}}(x - x') + \delta_{\text{pos}}(x, x')H_{\text{pos}}(x - x') \quad (3.32)$$

où $\delta_{\text{neg}}(x, x') \in [0, \delta_{\text{neg}}^{\text{max}}]$ et $\delta_{\text{pos}}(x, x') \in [0, \delta_{\text{pos}}^{\text{max}}]$.

L'hypothèse 14 signifie que $h(x)$ peut s'exprimer comme la somme d'un terme affine $Cx + C_0$ avec $C_0 \in \mathbb{R}$ et un terme non-linéaire monotone. Dans (3.32), les fonctions δ_{neg} et δ_{pos} peuvent s'interpréter comme la variation selon l'état de cette non-linéarité

résiduelle. Celles-ci sont positives ou nulles. Nous laissons la possibilité à δ_s d'être infini, le cas échéant, nous adoptons la convention suivante $\frac{1}{\delta_{\max}^{\text{neg}}} = 0$.

Par construction, $\zeta^s \in [0, 1]$ avec $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, car $\zeta^s = \frac{c_{\text{surf}}^s}{c_{\text{max}}^s}$ et $c_{\text{surf}}^s \leq c_{\text{max}}^s$. L'hypothèse 14 se vérifie systématiquement dans le cas des batteries lorsque $h(x) = OCV_{\text{pos}}(\zeta^{\text{pos}}) - OCV_{\text{neg}}(\zeta^{\text{neg}})$. Procédons par analogie pour s'en convaincre. Supposons que les OCV soient dérivables. En pratique, elles le sont par morceaux car nous les obtenons en interpolant linéairement des tableaux de points expérimentaux. Dans le cadre de nos hypothèses, il est toujours possible d'écrire

$$OCV_s(\zeta^s) = C^s \zeta^s + C_0^s + v^s(\zeta^s).$$

En prenant délibérément

$$C^{\text{neg}} = \min_{\zeta^{\text{neg}} \in [0,1]} \left(-\frac{dOCV_{\text{neg}}(\zeta^{\text{neg}})}{d\zeta^{\text{neg}}} \right)$$

$$C^{\text{pos}} = \min_{\zeta^{\text{pos}} \in [0,1]} \left(\frac{dOCV_{\text{pos}}(\zeta^{\text{pos}})}{d\zeta^{\text{pos}}} \right),$$

C_0^{neg} et $C_0^{\text{pos}} \in \mathbb{R}$, nous avons $\frac{dv^s(\zeta^s)}{d\zeta^s} \geq 0$ pour tout $\zeta^s \in [0, 1]$.

Par construction, $v^{\text{neg}}(\zeta^{\text{neg}})$ et $v^{\text{pos}}(\zeta^{\text{pos}})$ sont monotones croissantes en fonction de ζ^{neg} et ζ^{pos} respectivement. En posant $C := C^{\text{neg}}H_{\text{neg}} + C^{\text{pos}}H_{\text{pos}}$ et $C_0 = C_0^{\text{neg}} + C_0^{\text{pos}}$, $h(x) = Cx + C_0 + v^{\text{neg}}(\zeta^{\text{neg}}) + v^{\text{pos}}(\zeta^{\text{pos}})$.

L'hypothèse 14 découle de l'application du théorème de la valeur moyenne aux non-linéarités résiduelles $v^{\text{neg}}(\zeta^{\text{neg}})$ et $v^{\text{pos}}(\zeta^{\text{pos}})$.

Rappel : Le théorème de la valeur moyenne s'énonce ainsi, soient $a, b \in \mathbb{R}$, $\exists c \in [a, b]$ tels que $f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}$.

Ici $f'(c) = \delta_s(x, x')$, $f(a) = v_s(H_s x)$, $f(b) = v_s(H_s x')$ et $a - b = H_s(x - x')$.

Réécrivons le système de l'erreur d'estimation (3.11) en tenant compte de l'hypothèse 14 et en oubliant volontairement les arguments de δ_s par souci de lisibilité

$$\dot{e} = (A - L(C + \delta_{\text{neg}}H_{\text{neg}} + \delta_{\text{pos}}H_{\text{pos}}))e + Ew - Lz. \quad (3.33)$$

Le théorème qui suit propose une condition suffisante qui assure la stabilité de l'origine du système (3.33) lorsqu'elle est vérifiée.

Théorème 3. *Supposons les hypothèses 11 et 14 vraies, et considérons l'équation (3.33). S'il existe ε , m_{neg} , m_{pos} , μ_w , $\mu_z \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ et $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$ symétrique et définie positive tels*

que

$$\begin{pmatrix} \mathcal{G} + \varepsilon I_{n_x} & \mathcal{K}_{neg} & \mathcal{K}_{pos} & PE & -PLz \\ * & -\frac{2m_{neg}}{\delta_{neg}^{\max}} & 0 & 0 & 0 \\ * & * & -\frac{2m_{pos}}{\delta_{pos}^{\max}} & 0 & 0 \\ * & * & * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0, \quad (3.34)$$

où $\mathcal{G} := (A - LC)^T P + P(A - LC)$, $\mathcal{K}_{neg} := -PL + m_{neg} H_{neg}^T$ et $\mathcal{K}_{pos} := -PL + m_{pos} H_{pos}^T$, alors le système (3.33) est \mathcal{L}_2 -stable de (w, z) vers e avec un gain inférieur ou égal à $\sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}}$ et $\sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}}$ respectivement. De plus, quand $w = 0$ et $z = 0$, $e = 0$ est uniformément, globalement, exponentiellement stable. \blacksquare

Preuve Rappelons (3.33), la dynamique de l'erreur d'estimation dans le cadre de l'Hypothèse 14,

$$\dot{e} = Ze + Ew - Lz, \quad (3.35)$$

avec $Z = A - L(C + \delta_{neg} H_{neg} + \delta_{pos} H_{pos})$.

Soient $e \in \mathbb{R}^{n_x}$, $w \in \mathbb{R}^{n_w}$, $z \in \mathbb{R}$ et $V(e) := e^T P e$ où $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$ symétrique et définie positive. D'après (3.33),

$$\begin{aligned} \langle \nabla V(e), Ze + Ew - Lz \rangle &= (Ze + Ew - Lz)^T P e + e^T P (Ze + Ew - Lz) e \\ &= e^T \mathcal{G}^T P e - e^T P L \delta_{neg} H_{neg} e - e^T P L \delta_{pos} H_{pos} e + e^T P E w - e^T P L z \\ &\quad - e^T \delta_{neg} H_{neg}^T L^T P e - e^T \delta_{pos} H_{pos}^T L^T P e + w^T P E e - z L^T P e \\ &= \chi^T \begin{pmatrix} \mathcal{G} & -PL & -PL & PE & -PL \\ * & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & 0 & 0 \\ * & * & * & * & 0 \end{pmatrix} \chi, \end{aligned}$$

avec $\chi := (e, \delta_{neg} e, \delta_{pos} e, w, z)$.

L'inégalité matricielle (3.34) du théorème 3 peut se décomposer ainsi

$$\begin{pmatrix} \mathcal{G} & -PL & -PL & PE & -PL \\ * & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & 0 & 0 & 0 \\ * & * & * & 0 & 0 \\ * & * & * & * & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon I_{n_x} & m_{neg} H_{neg}^T & m_{pos} H_{pos}^T & 0 & 0 \\ * & -\frac{2m_{neg}}{\delta_{neg}^{\max}} & 0 & 0 & 0 \\ * & * & -\frac{2m_{pos}}{\delta_{pos}^{\max}} & 0 & 0 \\ * & * & * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} < 0.$$

Comme

$$\chi^T \begin{pmatrix} -\varepsilon I_{n_x} & -m_{\text{neg}} H_{\text{neg}}^T & -m_{\text{pos}} H_{\text{pos}}^T & 0 & 0 \\ * & \frac{2m_{\text{neg}}}{\delta_{\text{neg}}^{\text{max}}} & 0 & 0 & 0 \\ * & * & \frac{2m_{\text{pos}}}{\delta_{\text{pos}}^{\text{max}}} & 0 & 0 \\ * & * & * & \mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & * & * & \mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \chi$$

$$= -\varepsilon |e(t)|^2 + \mu_w |w(t)|^2 + \mu_z |z(t)|^2$$

$$- 2m_{\text{neg}} (H_{\text{neg}} e)^2 \delta_{\text{neg}} \left(1 - \frac{\delta_{\text{neg}}}{\delta_{\text{neg}}^{\text{max}}}\right) - 2m_{\text{pos}} (H_{\text{pos}} e)^2 \delta_{\text{pos}} \left(1 - \frac{\delta_{\text{pos}}}{\delta_{\text{pos}}^{\text{max}}}\right)$$

et que, d'après l'hypothèse 14, $0 \leq \delta_s \leq \delta_s^{\text{max}}$ et $m_s \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ pour $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$,

$$\begin{aligned} \langle \nabla V(e), Ze + Ew - Lz \rangle &\leq -\varepsilon |e(t)|^2 + \mu_w |w(t)|^2 + \mu_z |z(t)|^2 \\ &\quad - 2m_{\text{neg}} (H_{\text{neg}} e)^2 \delta_{\text{neg}} \left(1 - \frac{\delta_{\text{neg}}}{\delta_{\text{neg}}^{\text{max}}}\right) - 2m_{\text{pos}} (H_{\text{pos}} e)^2 \delta_{\text{pos}} \left(1 - \frac{\delta_{\text{pos}}}{\delta_{\text{pos}}^{\text{max}}}\right) \\ &\leq -\varepsilon |e(t)|^2 + \mu_w |w(t)|^2 + \mu_z |z(t)|^2. \end{aligned}$$

La suite de la preuve du théorème 3 est identique à celle du théorème 2. \square

Il existe des outils numériques permettant de résoudre les inégalités matricielles linéaires. L'équation (3.34) du théorème 3 n'est pas linéaire. Comme dans l'approche polytopique, il est possible de linéariser cette inégalité matricielle avec un changement de variable. En effet, en posant $W = PL$, l'inégalité matricielle devient linéaire en P , W , m_{neg} , m_{pos} , μ_w et μ_z . Cela nous permet, quand l'ensemble des solutions de cette inégalité n'est pas vide, de laisser le solveur calculer le gain L de l'observateur tel qu'il en garantisse la stabilité. Il est même possible d'utiliser (3.34) pour optimiser l'observateur afin qu'il minimise l'impact des perturbations exogènes et du bruit de mesure, respectivement w et z . Cela revient à minimiser les gains associés à ces perturbations $\sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}}$ et $\sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}}$. Pour ce faire, nous fixons ε et demandons au solveur de trouver le gain L qui minimise μ_w et μ_z .

3.3.2 Température variable

L'extension du théorème 3, au cas où la température varie, se fait naturellement par la considération de l'hypothèse 13 et du lemme 1 qui en découle. La preuve de ce théorème est une combinaison des preuves des théorèmes 2 et 3. Nous l'omettons.

La dynamique de l'erreur dans le cadre des hypothèses 13 et 14 s'exprime ainsi

$$\dot{e} = (A(\theta) - L(C + \delta_{\text{neg}} + \delta_{\text{pos}}))e + Ew - Lz \quad (3.36)$$

Le théorème qui suit donne la condition suffisante de stabilité de l'observateur à satisfaire dans le cadre de l'hypothèse 13, c'est-à-dire, lorsque la température varie et qu'elle est connue.

Théorème 4. *Supposons les Hypothèses 13 et 14 vraies, et considérons l'équation (3.36). S'il existe $\varepsilon, m_{neg}, m_{pos}, \mu_w, \mu_z \in \mathbb{R}_{\geq 0}$ et $P \in \mathbb{R}^{n_x \times n_x}$ symétrique et définie positive telle que*

$$\begin{pmatrix} \mathcal{G}_i + \varepsilon I_{n_x} & \mathcal{K}_{neg} & \mathcal{K}_{pos} & PE & -PLz \\ * & -\frac{2m_{neg}}{\delta_{neg}^{max}} & 0 & 0 & 0 \\ * & * & -\frac{2m_{pos}}{\delta_{pos}^{max}} & 0 & 0 \\ * & * & * & -\mu_w I_{n_w} & 0 \\ * & * & * & * & -\mu_z I_{n_z} \end{pmatrix} \leq 0, \quad (3.37)$$

pour $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ où $\mathcal{G}_i := (A_i - LC)^T P + P(A_i - LC)$, $\mathcal{K}_{neg} := -PL + m_{neg} H_{neg}^T$ et $\mathcal{K}_{pos} := -PL + m_{pos} H_{pos}^T$, alors le système (3.36) est \mathcal{L}_2 -stable de w et z vers e avec un gain inférieur ou égal à $\sqrt{\frac{\mu_w}{\varepsilon}}$ et $\sqrt{\frac{\mu_z}{\varepsilon}}$ respectivement. De plus, quand $w = 0$ et $z = 0$, $e = 0$ est uniformément, globalement, exponentiellement stable. \square

À l'instar des théorèmes 1, 2 et 3, le théorème 4 se linéarise en posant $W = PL$.

3.4 Simulations numériques

Pour mettre en évidence la pertinence de l'observateur, notamment sa capacité à rejeter les perturbations extérieures, nous le confrontons en simulation à une mesure de tension y élaborée par un modèle qui décrit plus finement le fonctionnement de la batterie. Ce modèle s'appuie notamment sur les équations de diffusion du lithium dans la phase solide des électrodes (2.5), (2.6), (2.7) et ne formule pas l'hypothèse 7, qui suppose que les électrodes se comportent comme une seule des particules qui les composent. Cela signifie que le modèle de validation considère les électrodes comme épaisses et composées de plusieurs particules, dont le comportement dépend de leur position dans l'électrode. Typiquement, les particules proches du collecteur seront moins sollicitées que celles positionnées à proximité du séparateur.

À l'aide d'un jeu de paramètres standard de la littérature [61], nous obtenons les matrices $A(\theta)$, B , $K(\theta)$ et les fonctions de la sortie $h(x)$ et $g(u, \theta)$. Les valeurs numériques de tous les paramètres sont données en Annexe C. Nous construisons ensuite l'observateur \mathcal{O} de manière à ce qu'il vérifie les conditions de stabilité (3.23) et (3.37) des théorèmes 2 et 4. Cela consiste à résoudre numériquement les inégalités matricielles avec un analyseur et un solveur. Nous utilisons respectivement les logiciels Yalmip [38] et *Sedumi 1.3*. Les inégalités matricielles des deux méthodes trouvent des solutions pour le jeu de paramètres considéré.

Ainsi, nous effectuons les simulations en paramétrant \mathcal{O} avec les matrices numériques

suivantes, arrondies à trois chiffres significatifs pour des raisons de lisibilité

$$A(\theta) := 10^{14} \times \begin{pmatrix} -1,24 & 0,36 & -0,29 & -0,18 & -0,18 & -0,18 & -0,18 \\ 0,66 & -1,74 & 1,08 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1,08 & -1,08 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} 10^{-15} e^{\frac{481}{\theta}}$$

$$+10^{14} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,29 & 0,29 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,29 & 0,95 & 0,66 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,66 & -1,74 & 1,08 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1,08 & -1,08 \end{pmatrix} 1,2 \times 10^{-12} e^{\frac{2406}{\theta}},$$

$$B := (0 \ 0 \ -1,37 \ 0 \ 0 \ 0 \ 2,1794)^T,$$

$$K(\theta) := 10^{18} \times (2,04 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)^T \times 10^{-15} e^{\frac{481}{\theta}},$$

$$L := 10^4 \times (1,05 \ 1,13 \ 1,11 \ -1,69 \ -1,80 \ -1,75 \ -1,78)^T.$$

Le gain d'observation ainsi choisi vérifie les deux conditions suffisantes de stabilité (3.23) et (3.37) pour la plage de température $[\underline{\theta} = 240K, \bar{\theta} = 360K]$. Pour cette validation, nous avons choisi un profil de courant assez dynamique, suivi d'une longue phase de repos. Ce profil, appelé PHEV pour « Plug-in Hybrid Electric Vehicle », est issu d'une norme qui propose des tests pour les batteries utilisées dans les véhicules hybrides rechargeables [5]. Le profil de température est construit de manière à balayer la plage des températures plausibles pour une utilisation normale de la batterie. Ces profils sont présentés figure 3.2.

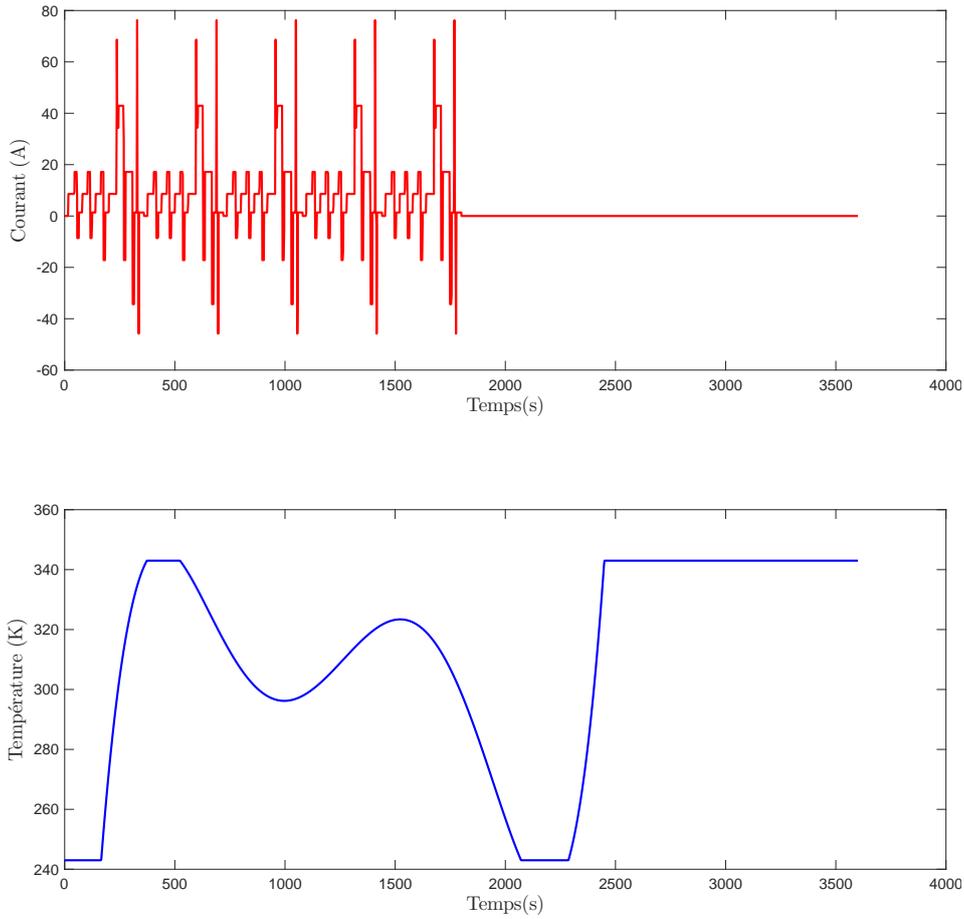


FIGURE 3.2 – Signaux d'entrée

3.4.1 En l'absence de bruit de mesure

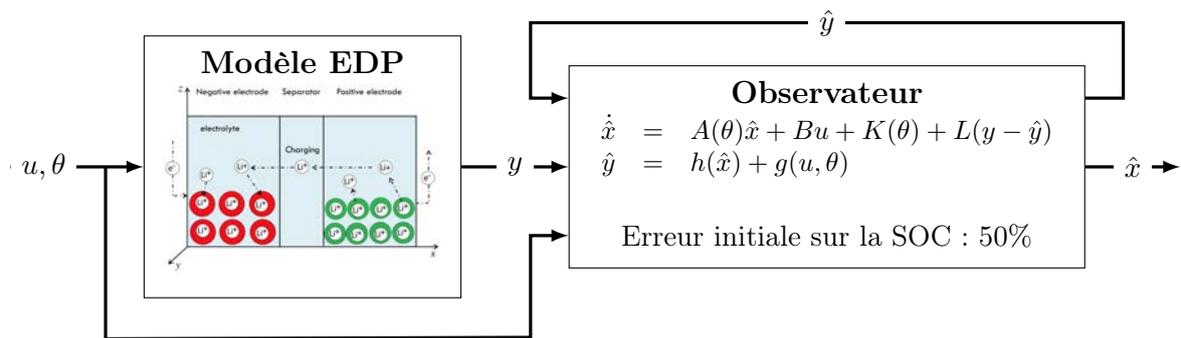


FIGURE 3.3 – Schéma synoptique de la simulation sans bruit de mesure

Afin de se concentrer sur la robustesse de l'observateur vis-à-vis des hypothèses sur lesquelles il repose, nous effectuons une première simulation sans bruit de mesure. C'est-à-dire que nous considérons la sortie du modèle EDP parfaitement connue. La figure 3.3 détaille le dispositif de cette première simulation pour la validation de l'observateur.

Celui-ci est volontairement initialisé avec une importante erreur d'estimation, causée par une erreur de 50% sur l'état de charge.

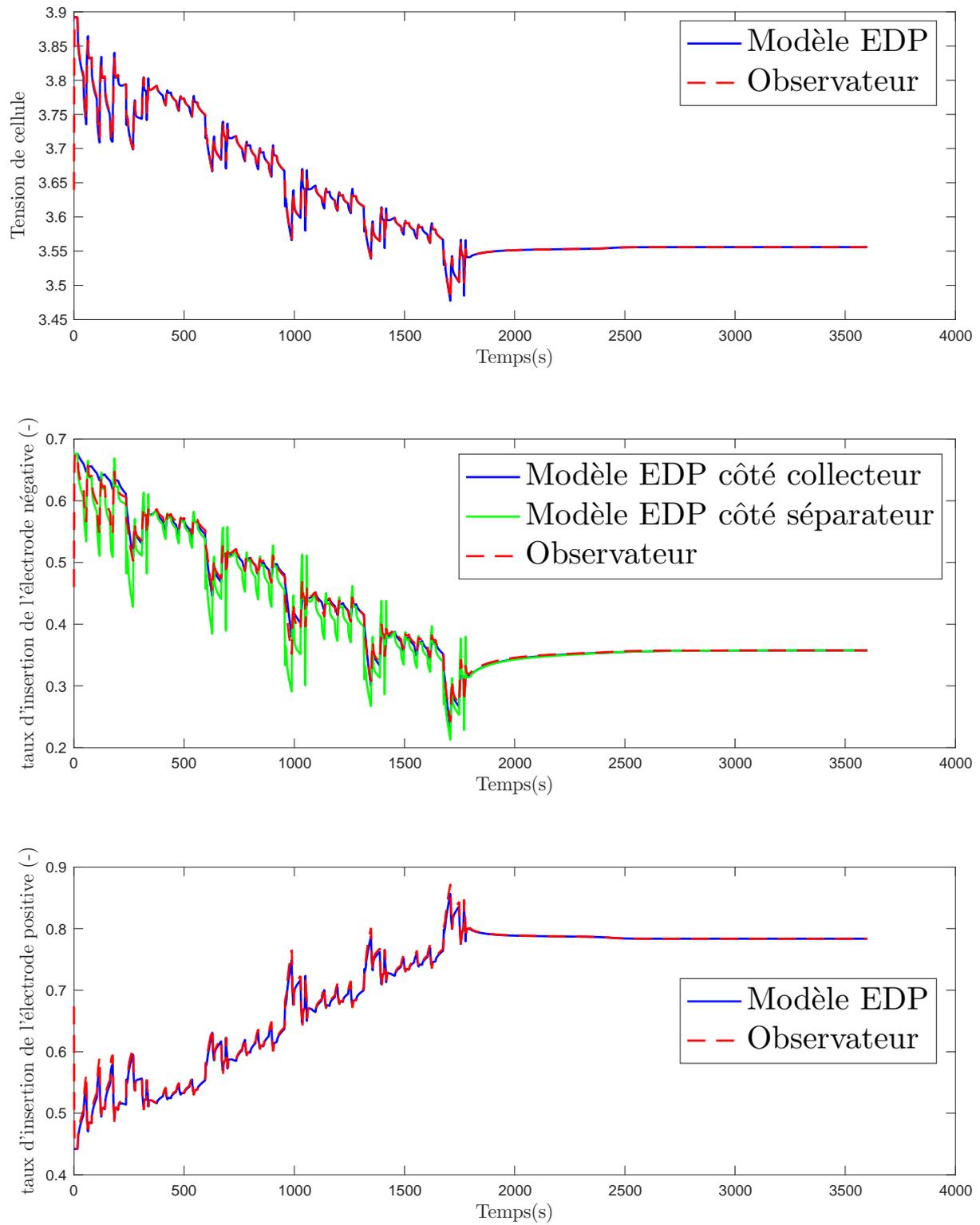


FIGURE 3.4 – *Compte rendu de la simulation sans bruit de mesure*

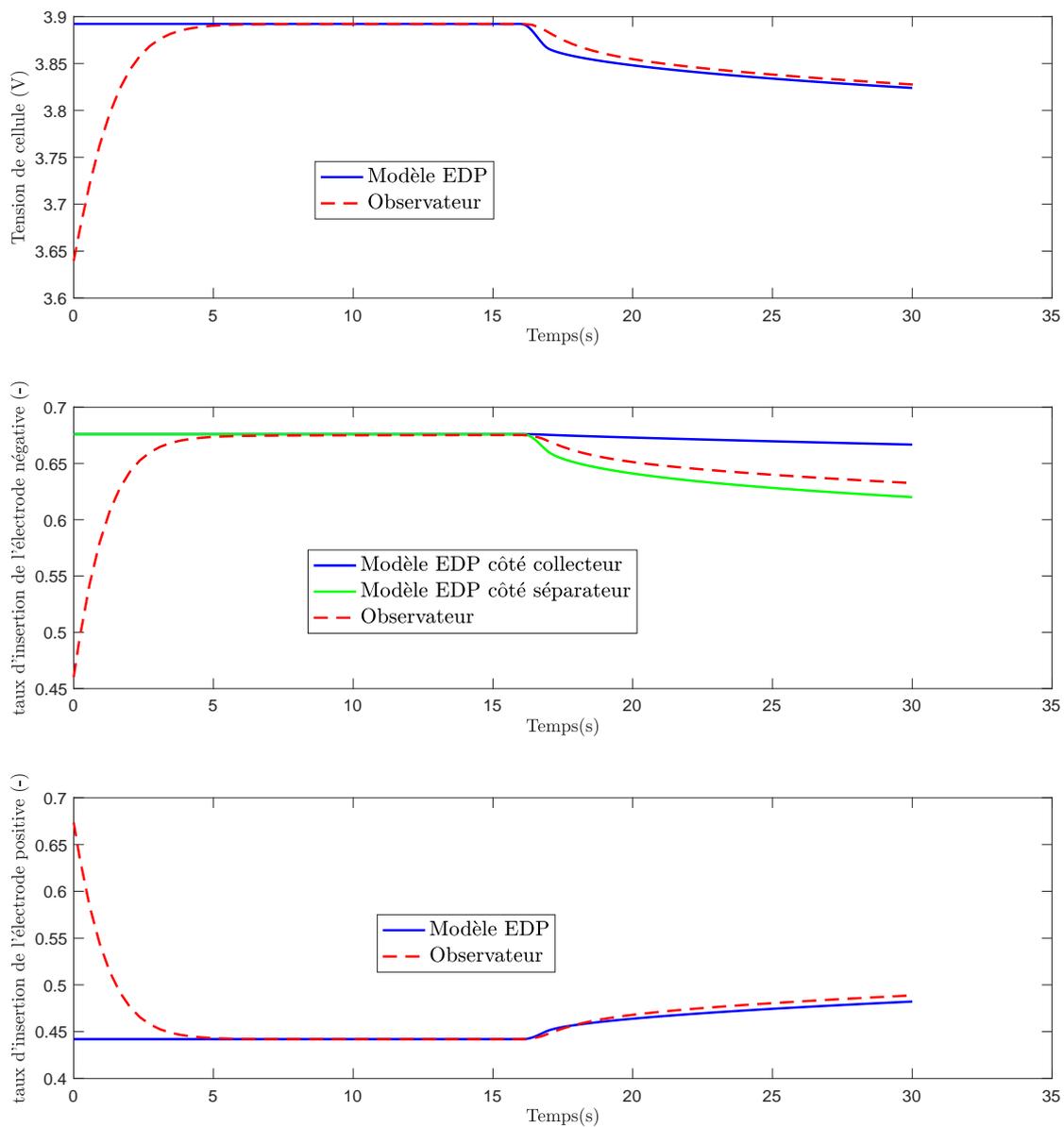


FIGURE 3.5 – Zoom de la figure 3.4

Les courbes présentées figure 3.4 rendent compte du comportement de l'observateur pendant la simulation. La première courbe trace les tensions mesurées et estimées. Les deux suivantes tracent l'évolution des taux d'insertion mesurés et estimés à l'électrode positive et à l'électrode négative. La figure 3.5 est un zoom de la figure 3.4.

Dans le modèle EDP, la concentration de lithium n'est pas homogène dans l'épaisseur de l'électrode négative. Le taux d'insertion étant défini comme le rapport de la concentration de surface sur la concentration maximale, celui-ci aussi est hétérogène. Dans le deuxième graphe des figures 3.4 et 3.5, nous présentons deux taux d'insertion pour cette électrode, à savoir celui d'une particule à proximité du collecteur et celui d'une particule proche du séparateur. Ces deux cas de figures extrêmes permettent de représenter la dispersion des taux d'insertion dans l'épaisseur de l'électrode.

Dans un premier temps, l'observateur jugule son erreur initiale. Cette première phase dure une demi-douzaine de secondes dans cette configuration précise. Ensuite, l'erreur commise sur l'état et la tension estimés, respectivement \hat{x} et \hat{y} , est faible. Au repos, nous ne discernons pas d'erreur statique ni d'erreur d'estimation de l'état interne.

L'observateur, ainsi synthétisé, est rapide et robuste aux perturbations notamment induites par l'hypothèse 7 et par la discrétisation spatiale des particules qui transforme l'équation aux dérivées partielles de la diffusion en phase solide du lithium (2.5) (2.6) et (2.7) en équations différentielles ordinaires (2.25), (2.26) et (2.27).

3.4.2 En présence de bruits de mesure

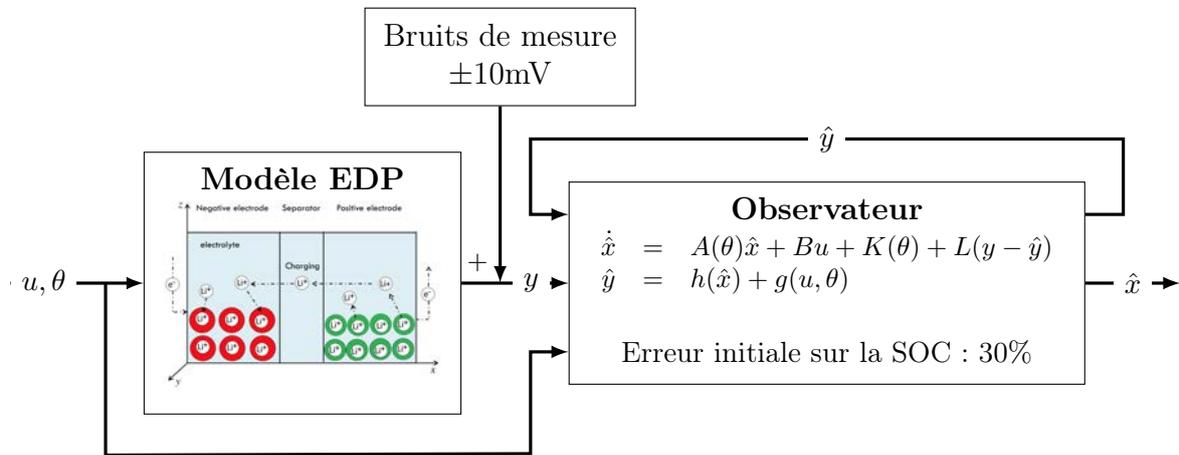


FIGURE 3.6 – Schéma synoptique de la simulation n°2

Pour évaluer les performances de l'observateur en présence de bruits de mesure, nous ajoutons un bruit blanc de 20mV d'amplitude et centré en 0. Le dispositif de cette deuxième simulation est donné figure 3.6. Les profils de courant et de température sont identiques à ceux du test précédent.

D'après le compte rendu de simulation de la figure 3.7 et le zoom de celle-ci figure 3.8, l'observateur est robuste aux bruits de mesure. Dans cette simulation, le gain d'observation

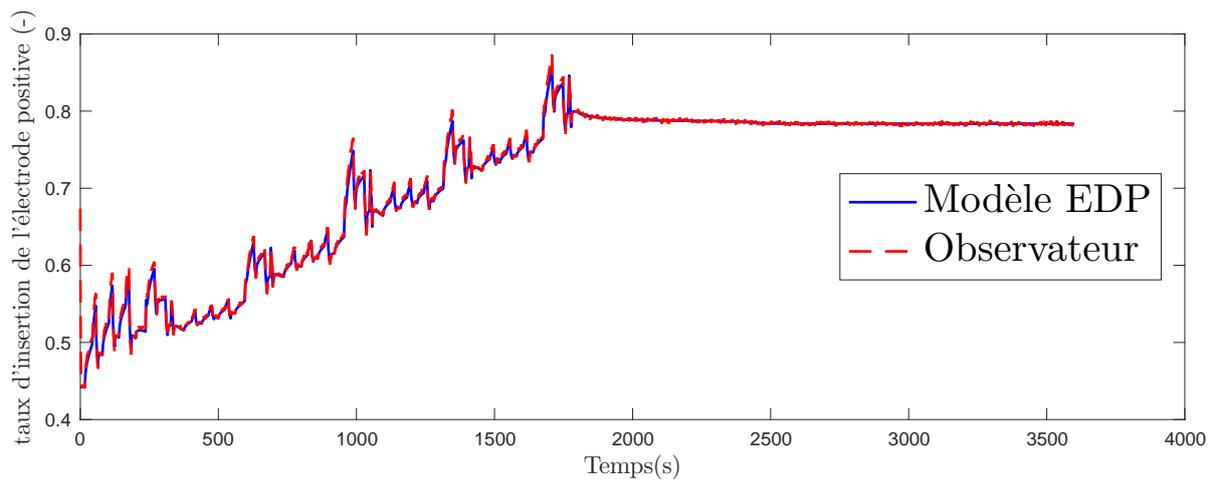
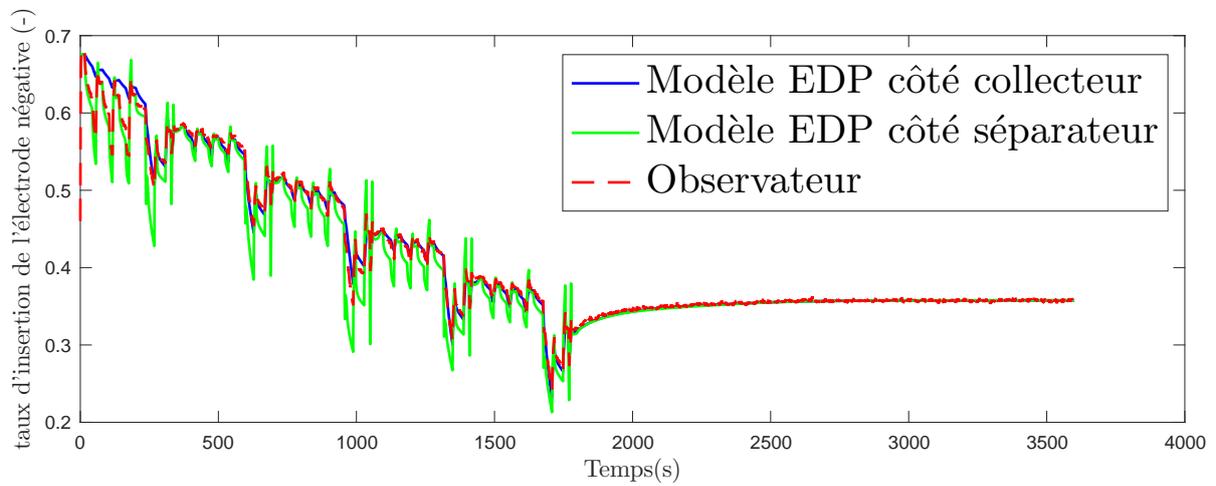
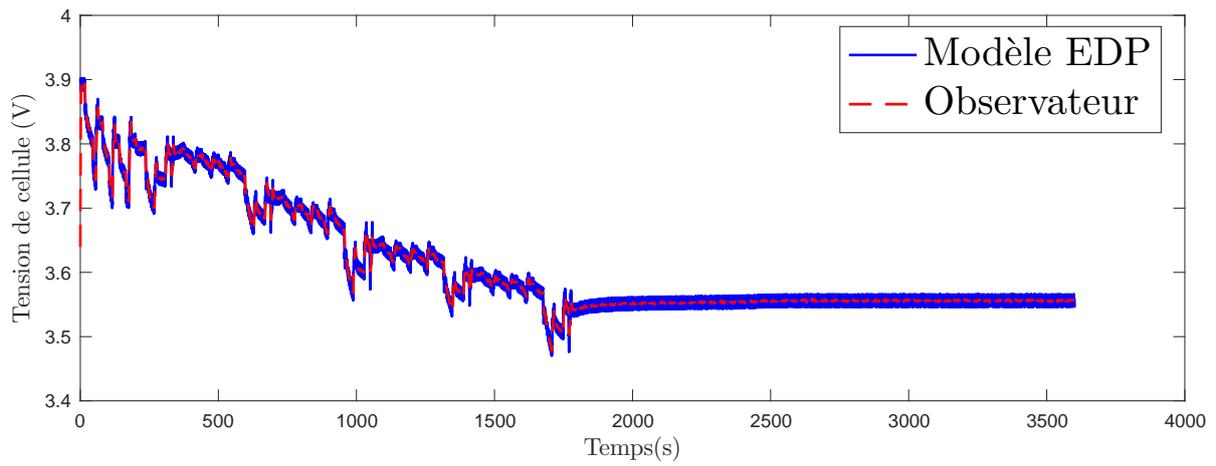


FIGURE 3.7 – *Compte rendu de la simulation avec bruits de mesure*

est très important. Il est possible de réduire l'influence de ce dernier en choisissant un

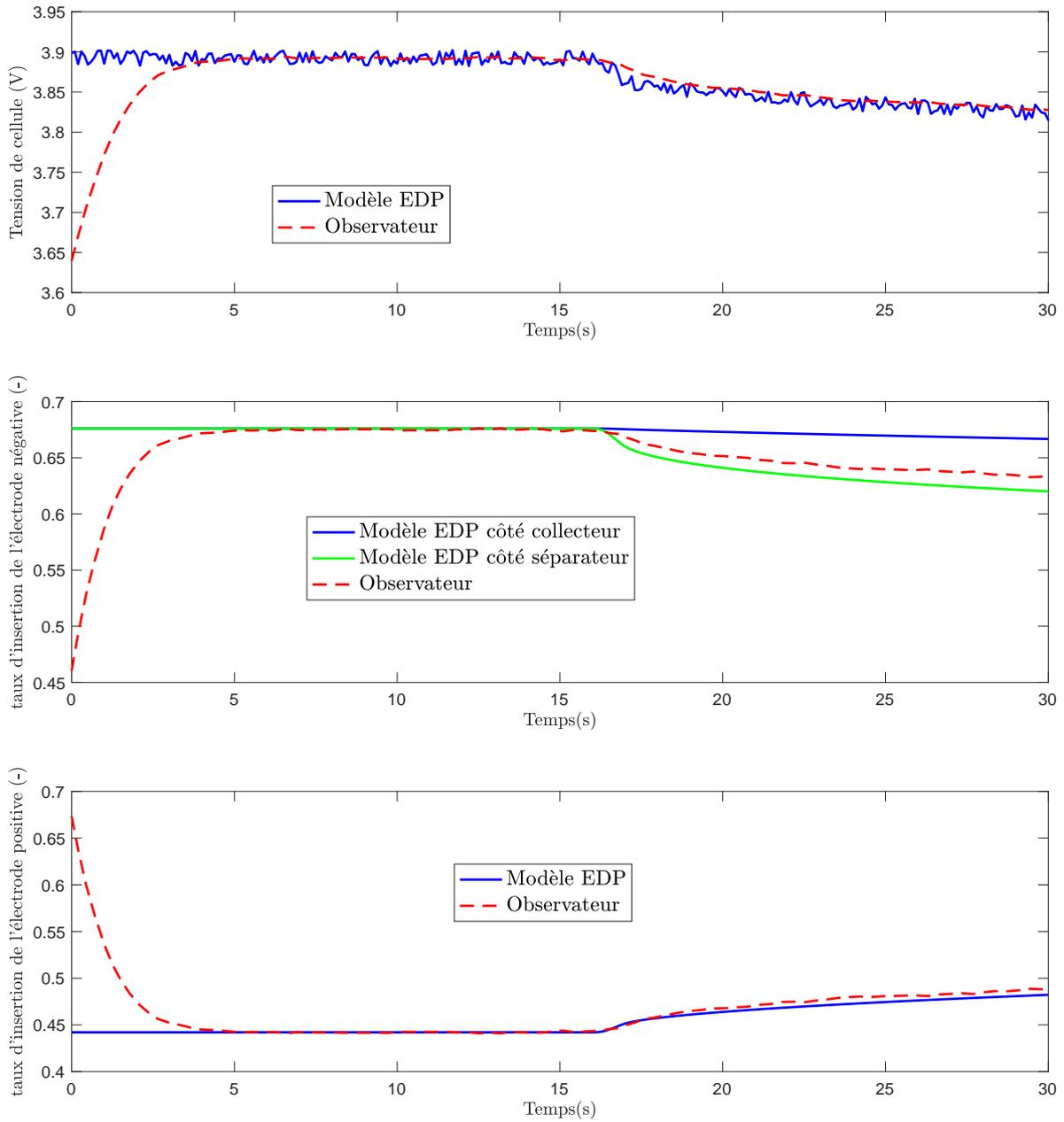


FIGURE 3.8 – Zoom de la figure 3.7

gain plus faible si celui-ci vérifie au moins une des deux conditions de stabilité (3.23) et (3.37) des théorèmes 2 et 4. Un solveur peut également être utilisé à cette fin s'il minimise μ_z dans l'une ou l'autre des conditions.

3.5 Conclusion

Nous disposons ainsi deux méthodes pour synthétiser l'observateur \mathcal{O} du modèle Σ . Une erreur d'implémentation numérique nous a d'abord fait croire que la méthode dite

du critère du cercle ne donnait pas de solution pour le jeu de paramètre de l'article [61]. C'est pourquoi nous avons développé une nouvelle méthode, l'approche polytopique. Il s'avère que les deux méthodes fonctionnent. Elles sont différentes et nous n'avons pas les outils pour déterminer laquelle des deux est la moins conservative. À l'usage, la méthode polytopique se révèle plus simple à mettre en œuvre et semble fonctionner pour un plus large ensemble de jeux de données, sans que nous puissions le mettre en évidence.

Pour illustrer le fonctionnement de l'observateur \mathcal{O} , nous avons effectué des simulations dans lesquelles il est confronté à un modèle plus fin de la batterie. Celui-ci s'appuie sur des équations aux dérivées partielles et ne formule pas l'hypothèse considérant que les électrodes se comportent comme une seule des particules qui les composent. En simulation, nous voyons que l'observateur est véloce et précis. D'une part, il rejette les perturbations liées aux erreurs de modélisation et, d'autre part, il est robuste aux bruits de mesure.

Dans le chapitre suivant, nous confrontons cet observateur à des données expérimentales issues d'éléments commercialisés.

Chapitre 4

Essais expérimentaux

Dans ce chapitre, nous confrontons l'observateur à deux types d'éléments. Les électrodes du premier sont composées d'un matériau unique, c'est un élément simple-matériau. Le modèle électrochimique de l'observateur est adapté pour décrire ce type d'élément puisqu'il permet de paramétrer la particule avec les caractéristiques moyennes des particules qui composent l'électrode modélisée. Le deuxième a des électrodes composées de plusieurs matériaux. Cette complexité n'est pas prise en compte dans le modèle de l'observateur. Nous verrons comment choisir les paramètres du modèle de l'observateur en conséquence.

4.1 Dispositif expérimental

Dans les essais expérimentaux, nous simulons l'observateur sur le logiciel Matlab-Simulink.

4.1.1 Acquisition des données

L'élément lithium-ion est placé dans une enceinte climatique réglée en température. Il est relié à un banc de cyclage. La figure 4.1 schématise ce dispositif. Le banc de cyclage permet de charger et de décharger les batteries, soit en leur imposant un courant, soit en leur imposant une tension. Les données sont enregistrées sous forme de tableaux, mettant en regard la mesure et le temps correspondant. Ce dispositif permet d'avoir accès aux informations suivantes :

- tension ;
- courant ;
- température ambiante ;
- température de l'élément.

4.1.2 Le modèle Matlab-Simulink

La figure 4.2 représente la racine du modèle Matlab-Simulink. Celle-ci se décompose en trois blocs. Le premier, en violet, fournit les signaux expérimentaux. Ce sont les tableaux des données du banc de cyclage, ils sont interrogés à chaque pas de simulation par

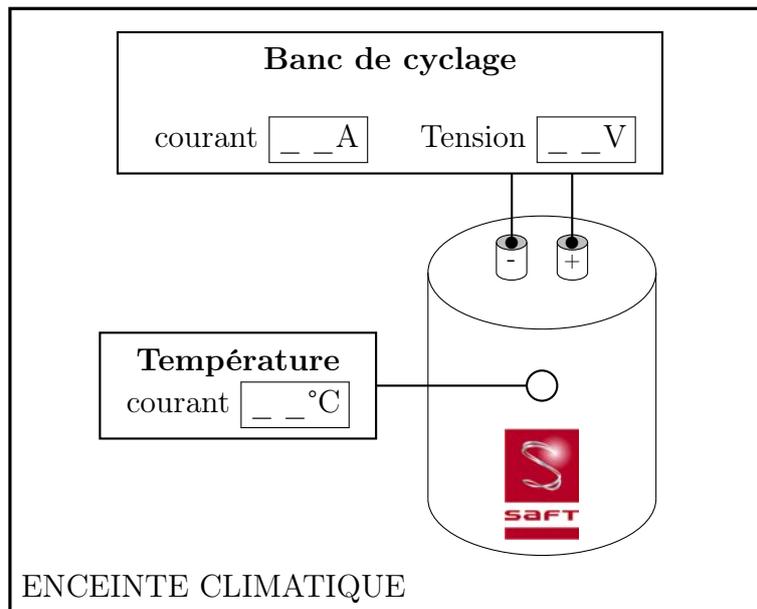


FIGURE 4.1 – Schéma du dispositif d'acquisition des données expérimentales

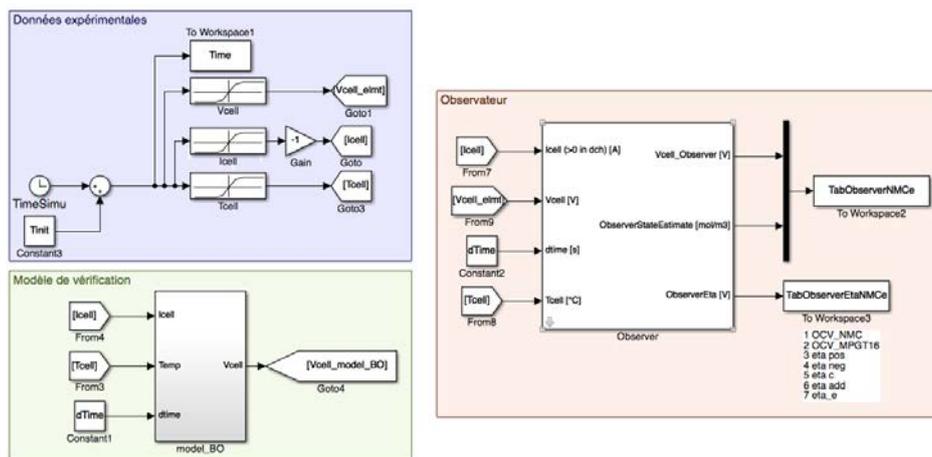


FIGURE 4.2 – Capture d'écran du testbench sur Matlab-Simulink

interpolation linéaire. Le deuxième bloc, en vert, est un modèle de vérification en boucle ouverte développé par la SAFT. Spécifique à chaque élément testé, il donne une idée de l'état interne de la batterie. Dans le troisième bloc, en orange, il y a l'observateur.

4.1.3 L'observateur

Rappel : En temps continu, lorsque la température est mesurée et qu'elle varie, l'observateur \mathcal{O} s'écrit

$$\mathcal{O} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A(\theta)\hat{x} + Bu + K(\theta) + L(y - \hat{y}) \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g(u, \theta). \end{cases}$$

Avec le vecteur \hat{x} l'estimé du vecteur des concentrations locales de lithium, u le courant, θ la température et y la mesure de tension aux bornes de l'élément.

La dynamique électrolytique s'exprime ainsi,

$$\dot{x}_e = A_e(\theta)x_e + B_e(\theta)u,$$

avec x_e le vecteur d'état électrolytique, c'est-à-dire la concaténation des concentrations locales de lithium dans l'électrolyte, u le courant, θ la température, A_e et B_e des matrices de dimensions appropriées.

La chute de tension électrolytique dépend de la concentration locale du lithium dans l'électrolyte

$$\eta_e(x_e) := \eta_e^{\text{Ohm}}(u, \theta) + \eta_e^{\text{transport}}(x_e, \theta).$$

L'observateur implémenté dans les tests expérimentaux est légèrement différent de celui décrit dans le chapitre 3. Il est implémenté en temps discret via l'approximation d'Euler que nous rappelons à la section 4.1.4. De plus, il intègre η_e , la contribution électrolytique, dans le calcul de sa tension de cellule estimée.

La chute de tension dans l'électrolyte est négligeable lorsque la température est modérée. Elle l'est beaucoup moins à basse température. Dans la section 2.4 du chapitre 2, nous avons vu que la dynamique de l'électrolyte est intrinsèquement stable. En effet, la matrice A_e de (2.43) est Hurwitz, cela signifie que toutes ses valeurs propres sont strictement négatives. Nous augmentons l'observateur en lui adjoignant un sous-système qui simule l'état électrolytique \hat{x}_e en boucle ouverte sans le corriger, ce qui permet d'estimer η_e .

$$\mathcal{O}_e \begin{cases} \dot{\hat{x}} &= A(\theta)\hat{x} + B(\theta)u + K(\theta) + L(y - \hat{y}) \\ \dot{\hat{x}}_e &= A_e(\theta)\hat{x}_e + B_e(\theta)u \\ \hat{y} &= h(\hat{x}) + g_e(u, \theta, \hat{x}_e), \end{cases} \quad (4.1)$$

avec \hat{x}_e l'estimé de x_e et $g_e(u, \theta, \hat{x}_e) := g(u, \theta) + \eta_e(\hat{x}_e, u, \theta)$.

4.1.4 Méthode de résolution

Pour résoudre numériquement les équations de l'observateur, il faut choisir une méthode d'échantillonnage. Une solution robuste et simple consiste à discrétiser le temps de manière régulière. D'après notre cahier des charges, la solution proposée doit fonctionner pour une période de 0,1s.

Regardons l'état de \mathcal{O} à intervalles de temps réguliers de manière analytique. Soit la suite des instants échantillonnés $(t_k)_{k \in \mathbb{N}}$ telle que $t_0 = 0$ et $t_{k+1} = t_k + T$ avec T la période

d'échantillonnage. À tout instant t_k , nous avons la relation suivante

$$\hat{x}(t_{k+1}) = \hat{x}(t_k) + \int_{t_k}^{t_{k+1}} e^{A(\theta)\tau} (I_{n_x} + Bu(\tau) + K(\theta) + L(y(\tau) - \hat{y}(\tau))) d\tau. \quad (4.2)$$

Afin de simplifier la lecture, nous utilisons désormais la notation suivante : $\xi_k := \xi(t_k)$. Le calcul analytique de $\int_{t_k}^{t_{k+1}} e^{A(\theta)\tau} (I_{n_x} + Bu(\tau) + L(y(\tau) - \hat{y}(\tau))) d\tau$ peut être fastidieux, il implique notamment d'intégrer une exponentielle de matrice de taille $n_x \times n_x$. Approcher numériquement ce calcul permet de réduire significativement sa complexité. Pour ce faire, la méthode d'Euler, une approximation au premier ordre de cette intégrale, est la plus simple

$$\hat{x}_{k+1} \simeq \hat{x}_k + T (A(\theta_k)\hat{x}_k + Bu_k + K\theta_k + L(y_k - \hat{y}_k)).$$

L'observateur \mathcal{O}_e , discrétisé par émulation, devient

$$\mathcal{O}_e^{\text{Euler}} \begin{cases} \hat{x}_{k+1} &= \hat{x}_k + T (A(\theta)\hat{x}_k + B(\theta)u_k + K(\theta) + L(y_k - \hat{y}_k)) \\ \hat{x}_{e,k+1} &= \hat{x}_{e,k} + T (A_e(\theta_k)\hat{x}_{e,k} + B_e(\theta_k)u_k) \\ \hat{y}_k &= h(\hat{x}_k) + g_e(u_k, \theta_k, \hat{x}_{e,k}). \end{cases} \quad (4.3)$$

où T est la période d'échantillonnage.

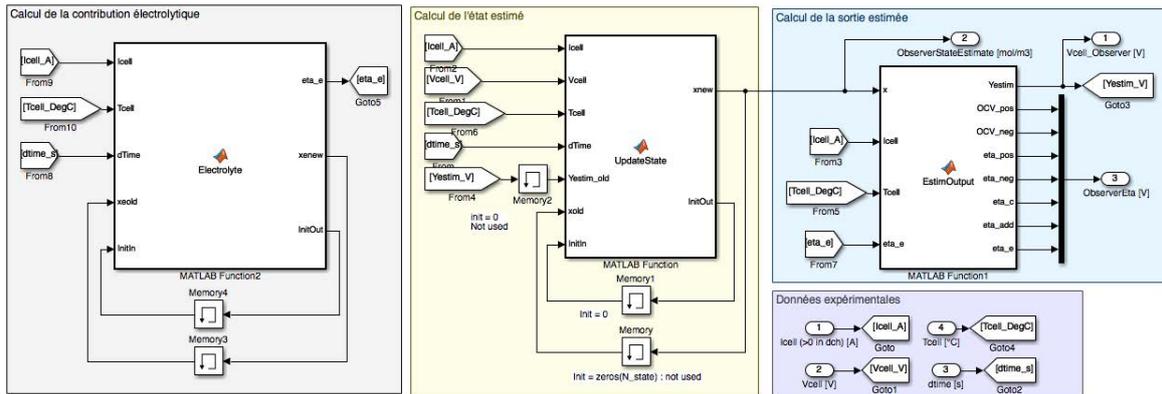


FIGURE 4.3 – Capture d'écran du modèle de l'observateur sur Matlab-Simulink

La figure 4.3 montre le modèle de l'observateur sous le masque du bloc orange de la figure 4.2. Nous distinguons 4 blocs. Le premier, en gris, génère la chute de tension électrolytique $\eta_e(\hat{x}_{e,k})$ à partir du modèle électrolytique en boucle ouverte. Le deuxième, en jaune, produit l'estimé \hat{x}_k avec u_k , θ_k , y_k et \hat{y}_k . Le troisième, en bleu, construit l'estimé de la sortie \hat{y}_k à partir de \hat{x}_k , u_k , θ_k et $\eta_e(\hat{x}_{e,k})$. Enfin, le quatrième distribue les données expérimentales. Les conditions à respecter dans le choix du gain d'observation L sont celles données au chapitre 3.

4.2 Éléments simple-matériaux

Le premier test expérimental consiste à confronter l'observateur à un élément de batterie dont les électrodes sont constituées d'un seul matériau actif. Par commodité, nous

qualifions de simple ce type de matériau. Il est relativement simple de paramétrer l'observateur sur ce type d'élément lorsque nous avons accès aux données du constructeur de cet élément, ce qui est le cas ici. En effet, le modèle de l'observateur réduit les électrodes à une particule qui ne peut décrire qu'un seul matériau.

4.2.1 Modèle de vérification

La SAFT a développé son propre modèle pour ces éléments simple-matériaux qui s'appelle SP1AM pour Single Particle 1 Active Material. Celui-ci intègre une plus grande complexité que le modèle de l'observateur, notamment une dépendance des coefficients de diffusion à la concentration locale de lithium. Il est conservatif, c'est-à-dire que le bilan de matière est respecté partout, à tout instant. Ce modèle a été validé en interne par rapport à un modèle EDP de référence. Il est à la fois pertinent et simple à mettre en œuvre. Il permet de confronter les états estimés par l'observateur aux états du modèle. Les équations différentielles de ce modèle sont résolues numériquement grâce à la méthode d'Euler pour un pas d'échantillonnage de 0,1s. Ce modèle reste indicatif, il commet des erreurs en raison des hypothèses sur lesquelles il s'appuie et de l'incertitude paramétrique.

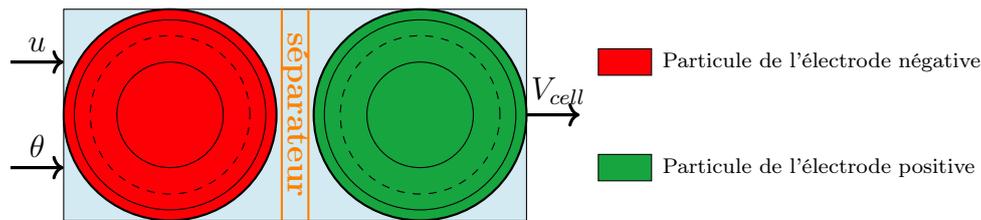


FIGURE 4.4 – Schéma du modèle SP1AM

4.2.2 Quantité de matière

La quantité de matière disponible dans le modèle de l'observateur est assimilable à la capacité de l'élément estimé. Elle est structurellement définie par l'équation (2.28). La capacité n'est pas un paramètre comme les autres, elle doit être choisie avec soin, le risque étant de perdre le sens physique du modèle. Une capacité trop faible peut conduire à des concentrations estimées négatives par exemple. Il résulte des aléas du processus de fabrication et de l'histoire spécifique de ces éléments que leur capacité peut varier significativement de l'un à l'autre.

4.2.3 Calcul de l'état de charge

Rappelons les définitions suivantes.

Définition 4.2.1. La capacité d'une batterie est la quantité de charges en Ah qu'une batterie peut délivrer en une seule décharge.

Soit κ la capacité utile de la batterie (celle qui peut être effectivement utilisée lorsque la batterie est pleine) en Ah et $\bar{\kappa}$ la capacité restante.

Définition 4.2.2. L'état de charge d'une batterie ou d'un élément (noté SOC dans les équations pour « State Of Charge » en anglais), se définit comme le rapport entre la capacité restante et la capacité utile d'une batterie, pour tous $t \geq 0$

$$SOC(t) := \frac{\bar{\kappa}(t)}{\kappa}. \quad (4.4)$$

Nous calculons l'état de charge de deux manières différentes. La première consiste à mesurer les Coulombs délivrés par la batterie, en comptant positivement les Coulombs en décharge et négativement les Coulombs en charge d'après la convention générateur. C'est l'état de charge coulométrique. Le Coulomb fait partie du système des unités internationales, il est noté C et désigne la charge électrique véhiculée par un courant d'un Ampère pendant une seconde (Analyse dimensionnelle : $[C] = [A] \times [s]$). Pour mesurer les Coulombs délivrés ou emmagasinés par une batterie, il faut intégrer le courant de la batterie dans le temps

$$SOC_{\text{coulomb}}(t) = SOC(t_0) - \frac{100}{\kappa \times 3600} \int_{t_0}^t i_{\text{cell}}(\tau) d\tau, \quad (4.5)$$

avec $i_{\text{cell}}(t)$ le courant de la batterie, compté comme positif en décharge.

La méthode coulométrique est simple à mettre en œuvre et largement utilisée aujourd'hui pour connaître l'état de charge d'une batterie. Elle présente tout de même un défaut majeur : elle peut diverger. L'intégration de la mesure du courant accumule indéfiniment les erreurs commises sur la mesure du courant. Dans le cadre du test, cela ne pose pas de problème puisque le courant est parfaitement connu. Cet état de charge est *a priori* parfait et peut donc servir de référence.

Il existe un lien stœchiométrique entre le nombre d'électrons et le nombre d'atomes de lithium disponibles au transfert de l'électrode négative vers l'électrode positive. En effet, pour un électron qui transite d'une électrode à l'autre dans le circuit extérieur de la batterie, l'équivalent d'un atome de lithium transite d'une électrode à l'autre. C'est la raison pour laquelle l'état de charge coulométrique et la quantité de lithium dans une électrode sont proportionnels. Dans les modèles électrochimiques comme celui de l'observateur ou le SP1AM, nous connaissons la concentration, les dimensions et donc la quantité de matière de tous les échantillons des particules qui modélisent une électrode. Cela nous permet de connaître la quantité de lithium dans une électrode et d'en déduire un état de charge.

Rappel : Les concentrations estimées par l'observateur sont rassemblées dans le vecteur $\hat{x} := (\hat{c}_2^{\text{neg}}, \dots, \hat{c}_{N_{\text{neg}}}^{\text{neg}}, \hat{c}_1^{\text{pos}}, \dots, \hat{c}_{N_{\text{pos}}}^{\text{pos}}) \in \mathbb{R}^{n_x}$, avec \hat{c}_i^s l'estimé de c_i^s pour $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$ et $i \in \{1, \dots, N_s\}$.

L'état de l'échantillon situé au centre de la particule, qui modélise l'électrode négative dans le modèle de l'observateur, n'est pas estimé directement. Il se déduit de l'état de tous les autres échantillons

$$c_1^{\text{neg}} = \frac{Q}{\alpha_{\text{neg}} V_{\text{neg}}} - \sum_{i=2}^{N_{\text{neg}}} c_i^{\text{neg}} - \frac{\alpha_{\text{pos}} V_{\text{pos}}}{\alpha_{\text{neg}} V_{\text{neg}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{pos}}} c_i^{\text{pos}}$$

avec V_s le volume de la particule s , α_s un facteur d'échelle et Q la quantité de lithium disponible au transfert dans la batterie en mol.

L'état de charge d'un modèle électrochimique spatialement échantillonné se déduit des concentrations locales estimées

$$\widehat{SOC}_s(t) := 100 \frac{\bar{c}^s - c_0^s}{c_{100}^s - c_0^s}, \quad (4.6)$$

avec $\bar{c}^s := \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \hat{c}_i^s(t)$ et $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$.

Dans le modèle de l'observateur et dans les modèles de vérification, les calculs d'état de charge sur l'électrode négative et sur l'électrode positive sont strictement équivalents. Par construction, l'état de charge calculé avec les états du modèle SP1AM et l'état de charge coulométrique sont équivalents. Le modèle de vérification fonctionne en boucle ouverte et se comporte aussi comme un intégrateur. Ce n'est pas le cas de l'observateur, ni de l'état de charge calculé avec ses estimés qui sont stables et robustes. En revanche, le terme $L(y - \hat{y})$ agit sur chaque estimé de l'observateur indépendamment, sans respecter la contrainte algébrique induite par le bilan de matière.

Notons que les états de charge calculés à partir des estimés de l'électrode négative et positive sont identiques. Pour construire l'état de charge sur l'électrode négative, il faut connaître la quantité de matière contenue dans l'échantillon situé au centre de la particule négative. Celle-ci n'est pas directement disponible dans les états estimés. En injectant $\hat{c}_1^{\text{neg}} = f(\hat{x})$ dans (4.6) pour $s = \text{neg}$, le calcul montre que $SOC_{\text{neg}} = SOC_{\text{pos}}$.

La capacité du modèle de vérification est systématiquement sous-estimée par rapport aux éléments commerciaux qu'il décrit. De plus, la capacité des éléments commerciaux varie légèrement de l'un à l'autre, comme rappelé section 2.1.1. Pour que les états de charge de l'élément réel et du modèle de vérification soient consistants, le courant d'entrée de ce dernier est mis à l'échelle

$$\bar{u} := u \times \frac{\kappa_{\text{th}}}{\kappa_{\text{exp}}} \quad (4.7)$$

où κ_{th} est la capacité théorique du modèle et κ_{exp} , la capacité mesurée sur l'élément du test.

4.2.4 Gain d'observation

Les valeurs numériques du modèle de l'observateur sont extraites du modèle de vérification. Le gain de correction de l'observateur est obtenu à l'aide du solveur de problèmes coniques *SeDuMi 1.3* et de l'analyseur d'inégalités matricielles *Yalmip* [38] par la résolution numérique de l'inégalité (3.23)

$$L := [19.587 \quad 20.093 \quad 19.975 \quad -24.074 \quad -24.571 \quad -24.390 \quad -24.531]^T.$$

Le gain d'observation, ainsi choisi, satisfait les conditions suffisantes de la méthode polytopique et du critère du cercle tenant compte des variations de température.

4.2.5 Comment lire les comptes rendus de simulations

Dans les sections 4.2.6 et 4.3.4, nous présentons les résultats expérimentaux. Pour aider le lecteur à s'y retrouver, nous avons adopté une présentation systématique de ces résultats. Ils sont résumés dans deux figures qui occupent chacune une pleine page :

— la première figure, sur la page de gauche, décrit le protocole expérimental et se décompose en deux sous-figures :

- (a) donne un schéma synoptique du dispositif expérimental ;
- (b) rappelle les signaux d'entrée du test, à savoir la température et le courant.

En pratique, la température est mesurée sur l'élément mais elle est considérée comme une entrée de l'observateur et du modèle de vérification ;

— la deuxième figure, sur la page de droite, synthétise les résultats du test et se décompose en trois sous-figures :

- (a) donne les tensions de cellule de l'élément, de l'observateur et du modèle de vérification ;
- (b) confronte l'état de charge estimé avec l'observateur à l'état de charge coulométrique ;
- (c) montre les concentrations de surface des électrodes du modèle de vérification et de l'observateur.

Les concentrations de surface ne sont qu'une partie de l'état estimé par l'observateur. Par souci de lisibilité, nous choisissons de ne pas montrer tous les autres états. Ces concentrations présentent un intérêt particulier car elles sont responsables du potentiel électrochimique de l'électrode. Les estimer peut s'avérer utile pour certaines applications, comme la charge rapide ou l'estimation de la puissance disponible. D'autre part, les concentrations du modèle de vérification sont purement indicatives. Ce modèle est en boucle ouverte et nous ne pouvons pas affirmer qu'il est plus proche de la réalité physique de la batterie que ne le sont les états de l'observateur.

L'état de charge coulométrique est une véritable référence qui permet d'évaluer l'observateur. En effet, les erreurs commises sur la mesure du courant sont très faibles dans les bancs de cyclage professionnel comme celui dont nous disposons. L'état de charge estimé synthétise l'état complet du modèle car il tient indirectement compte de tous les estimés.

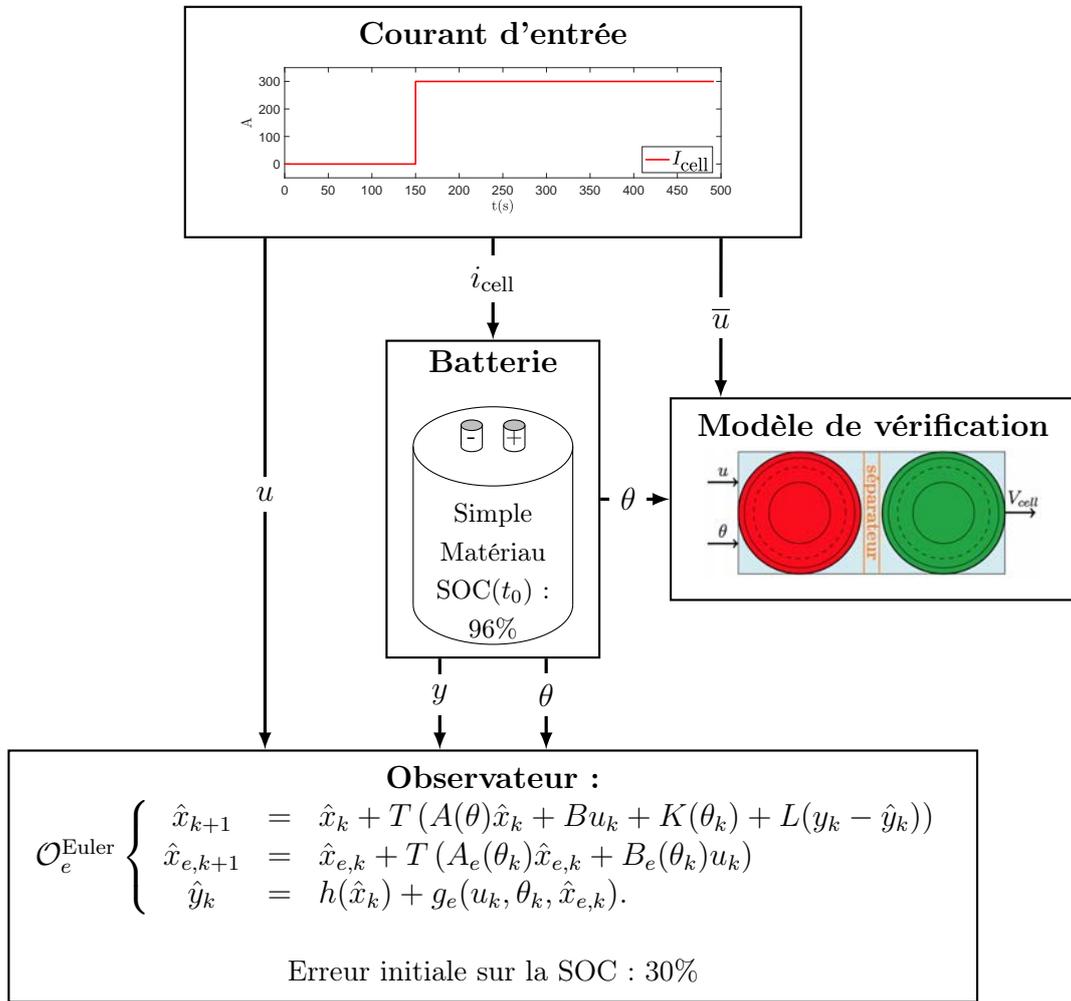
4.2.6 Comptes rendus de simulations

Rappel : Une décharge à XC décharge intégralement la batterie en $\frac{1}{X}h$.

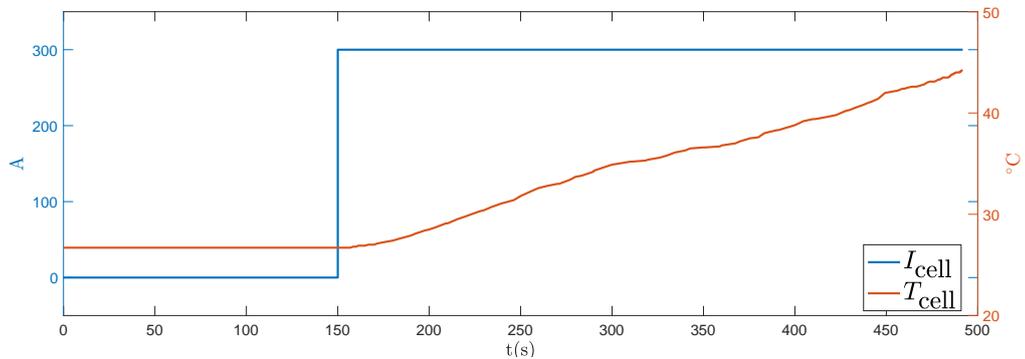
Nous disposons de deux jeux de données expérimentales :

- Une décharge à environ $10C$ (300 A) d'un élément d'âge inconnu d'approximativement $38Ah$ dans une chambre climatique régulée à 25°C . Elle est précédée d'une phase de repos de 150 secondes qui permet à l'observateur de corriger son erreur initiale équivalente à 30% de l'état de charge ;
- Un profil dynamique qui alterne brutalement des charges et des décharges de quelques secondes, séparées par de brefs repos.

Décharge à 10C

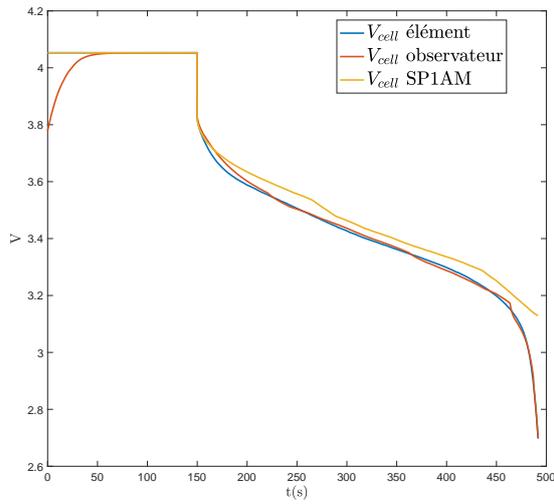


(a) Synoptique du banc de test sur élément réel

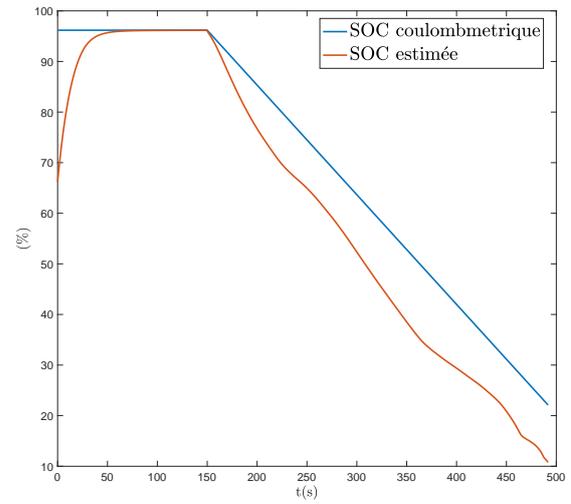


(b) Signaux d'entrée de l'observateur

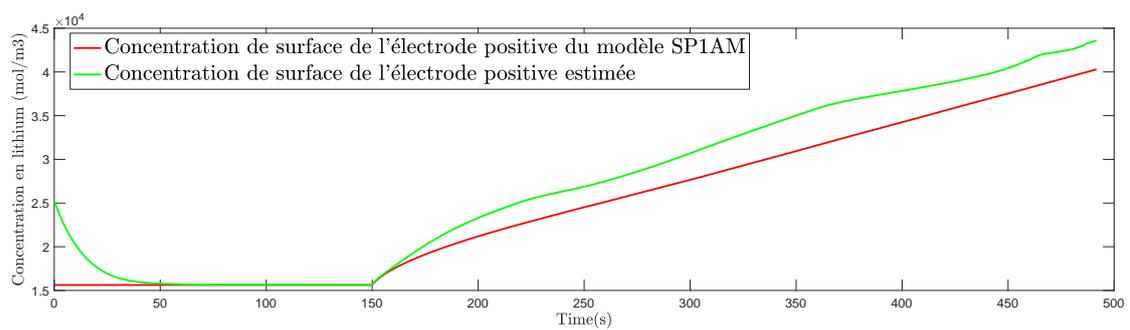
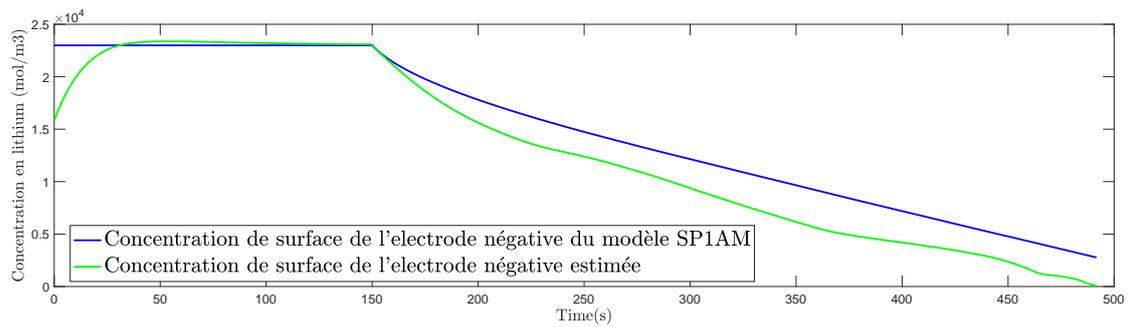
FIGURE 4.5 – Protocole expérimental du test "décharge à 10C"



(a) Tension de cellule



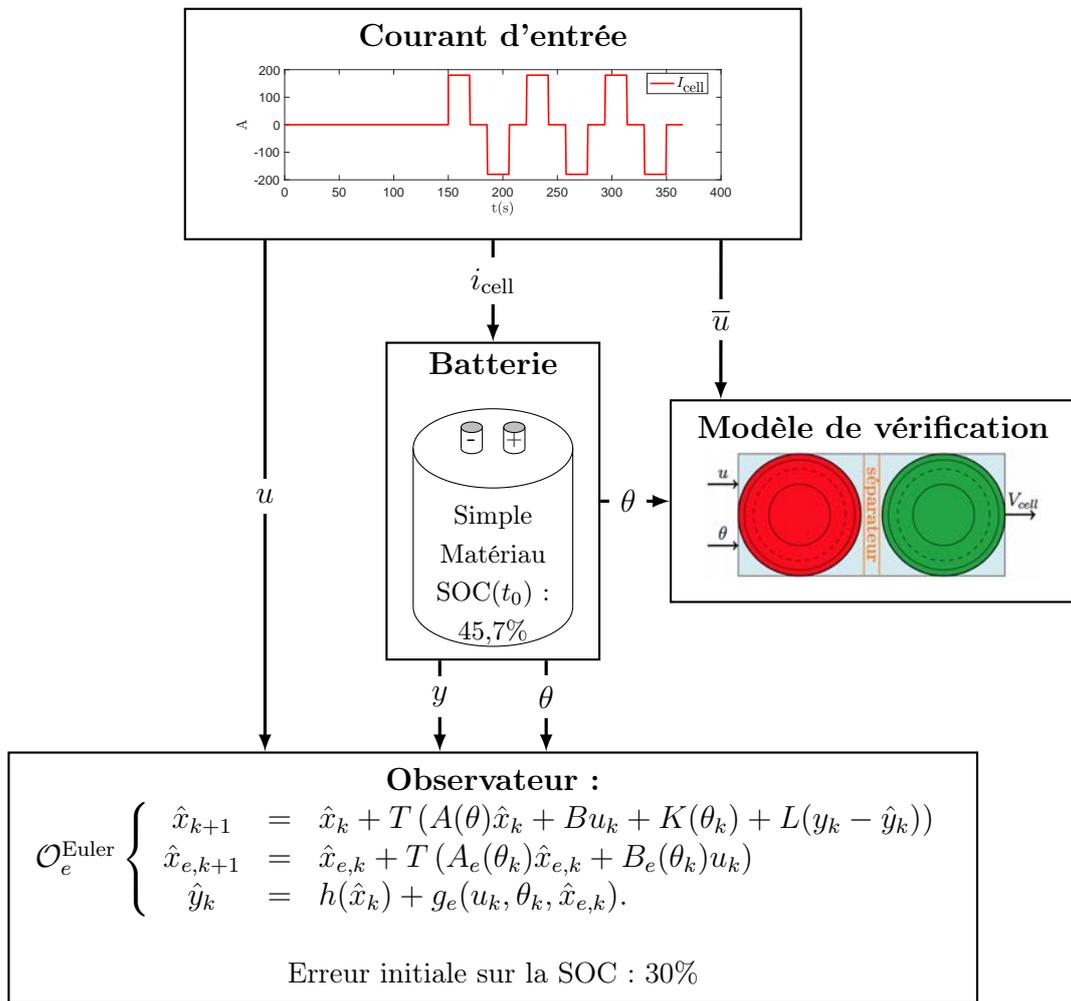
(b) État de charge



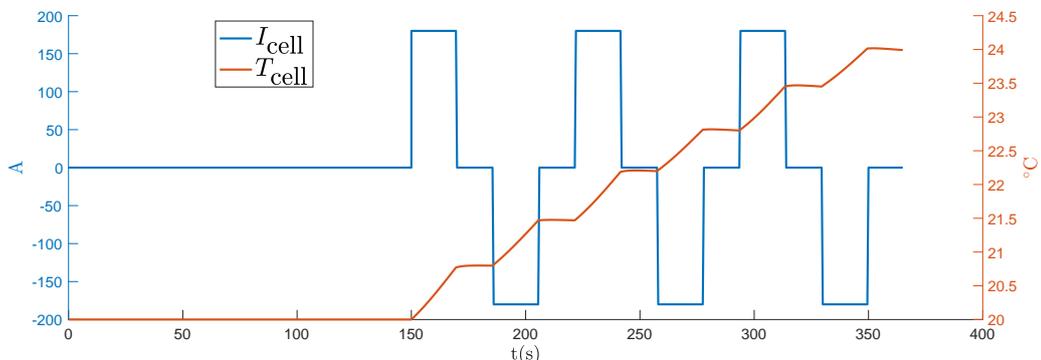
(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

FIGURE 4.6 – Compte rendu du test "décharge à 10C".

Profil dynamique

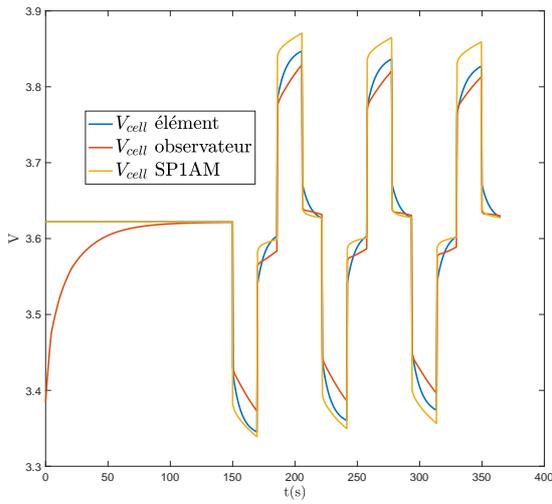


(a) Synoptique du banc de test sur élément réel

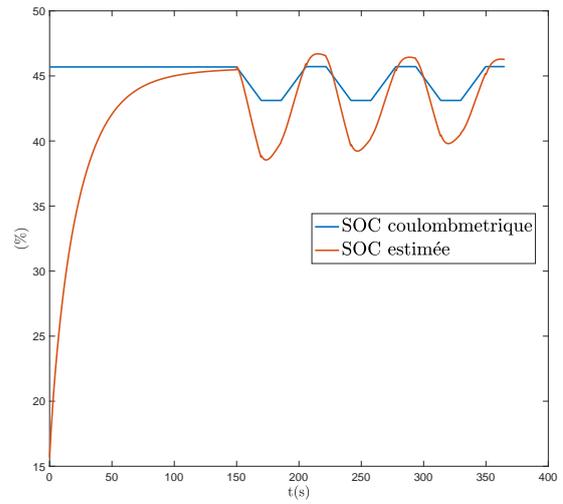


(b) Signaux d'entrée de l'observateur

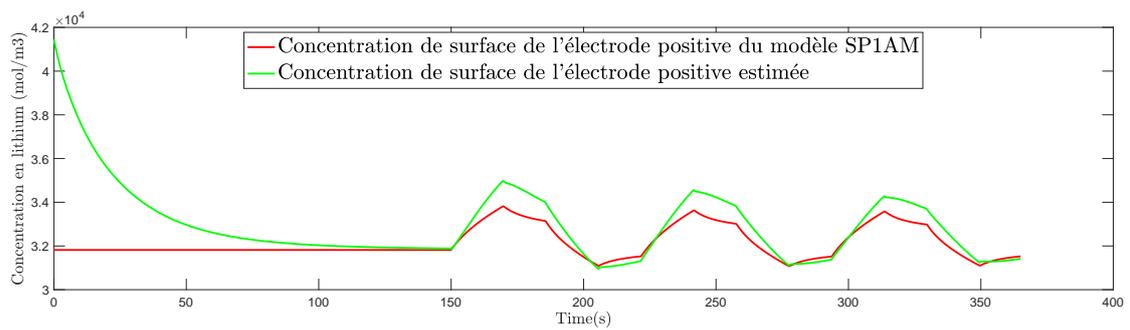
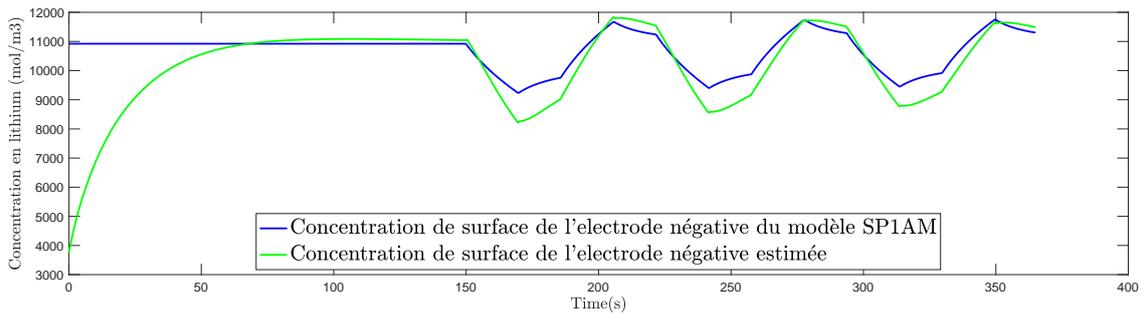
FIGURE 4.7 – Protocole expérimental du test "LOCO"



(a) Tension de cellule



(b) État de charge



(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

FIGURE 4.8 – Compte rendu du test "Profil dynamique".

4.2.7 Erreurs d'estimation de l'état de charge

Les figures 4.6b et 4.8b montrent que l'observateur commet une erreur importante sur l'estimation de l'état de charge. Ce n'est pas un problème numérique lié à l'approche d'Euler par émulation.

L'observateur \mathcal{O}_e modifie son état estimé pour faire disparaître l'erreur qu'il constate entre la tension de cellule mesurée et estimée. Une erreur de modélisation commise sur g_e modifie la valeur de h pour laquelle l'erreur sur la sortie se juggle. Or, la fonction h est très plate sur de larges plages de l'état. Une faible erreur commise sur ce terme peut aboutir à une erreur significative dans l'estimation de l'état.

Rappel : La sortie de \mathcal{O}_e se décompose en deux termes. L'un, dépendant de l'état estimé et l'autre, du courant, de la tension et des concentrations électrolytiques, $\hat{y} = h(\hat{x}) + g_e(u, \theta, \hat{x}_e)$. Le terme g_e est la somme de plusieurs surtensions

$$g_e(u, \theta, \hat{x}_e) = \eta_{\text{pos}}^{\text{obs}}(u, \theta) - \eta_{\text{neg}}^{\text{obs}}(u, \theta) + \eta_r^{\text{obs}}(u, \theta) + \eta_e^{\text{obs}}(u, \theta, \hat{x}_e),$$

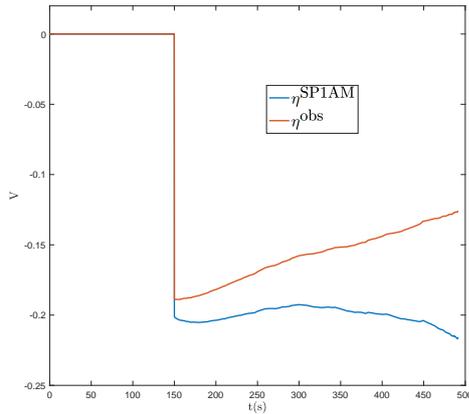
avec η_s^{obs} la surtension cinétique de l'électrode s pour $s \in \{\text{neg}, \text{pos}\}$, η_r^{obs} la surtension résistive liée aux différentes résistances internes de l'élément et η_e^{obs} , la surtension électrolytique. Pour simplifier la notation, nous l'exprimons en temps continu. Cela n'a pas d'incidence sur le problème traité.

Les surtensions cinétiques du modèle de l'observateur et du modèle de vérification ne sont pas équivalentes. En effet, le modèle de vérification ne considère pas que la densité de courant d'échange est constante en fonction de la concentration locale de lithium. Soient $\eta^{\text{SP1AM}} := \eta_{\text{pos}}^{\text{SP1AM}}(x, x_e, u, \theta) - \eta_{\text{neg}}^{\text{SP1AM}}(x, x_e, u, \theta)$ et $\eta^{\text{obs}} := \eta_{\text{pos}}^{\text{obs}}(u, \theta, \hat{x}_e) - \eta_{\text{neg}}^{\text{obs}}(u, \theta, \hat{x}_e)$ les surtensions cinétiques respectives du modèle SP1AM et de l'observateur. À faible courant, ces surtensions sont très petites et la différence entre η^{obs} et η^{SP1AM} est négligeable. À fort courant, ces surtensions prennent de l'ampleur, et la différence entre celles-ci devient significative, comme le montrent les figures 4.9a et 4.9b.

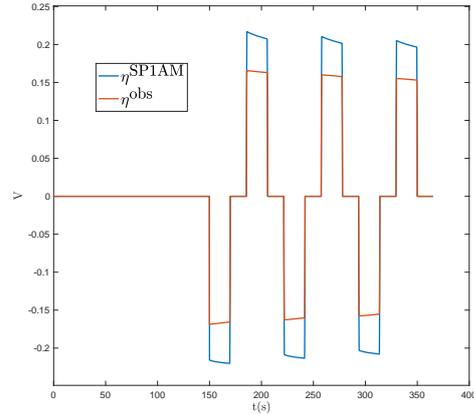
Nous constatons un écart d'une centaine de millivolts en fin de décharge à 10C et d'une trentaine dans les échelons de courant d'environ 6C du profil dynamique. Dans les zones plates de $h(x)$, ces quelques dizaines de millivolts représentent une variation d'état de charge de plusieurs pour cents.

4.3 Éléments double-matériaux

Pour améliorer les performances et la durée de vie des batteries, les électrodes de certains éléments mélangent plusieurs matériaux actifs aux propriétés différentes. Le modèle de l'observateur ne permet pas de décrire cette complexité puisqu'il ne considère qu'une seule particule par électrode. Généralement, ces mélanges sont déséquilibrés et un des matériaux est très majoritaire. Ces matériaux hybrides occupent une large place dans les produits SAFT. Il est important que l'observateur puisse fonctionner sur ce type de technologie. Nous étudions ici le cas des électrodes composées de deux types de matériaux actifs. Par commodité, nous qualifions de double ce type de matériaux.



(a) Décharge 10C



(b) Profil dynamique

FIGURE 4.9 – Surtensions cinétiques des électrodes du modèle SP1AM et de l’observateur pour un élément de type simple-matériau

L’observateur est robuste aux perturbations, le gain d’observation L peut même être choisi tel qu’il minimise l’impact de certains types d’erreurs, notamment les erreurs de modélisation. Cette robustesse nous permet de conserver la structure de l’observateur intacte en choisissant délibérément de ne pas intégrer ce mélange de matériaux actifs au modèle.

4.3.1 Modèle de vérification, le SP2AM

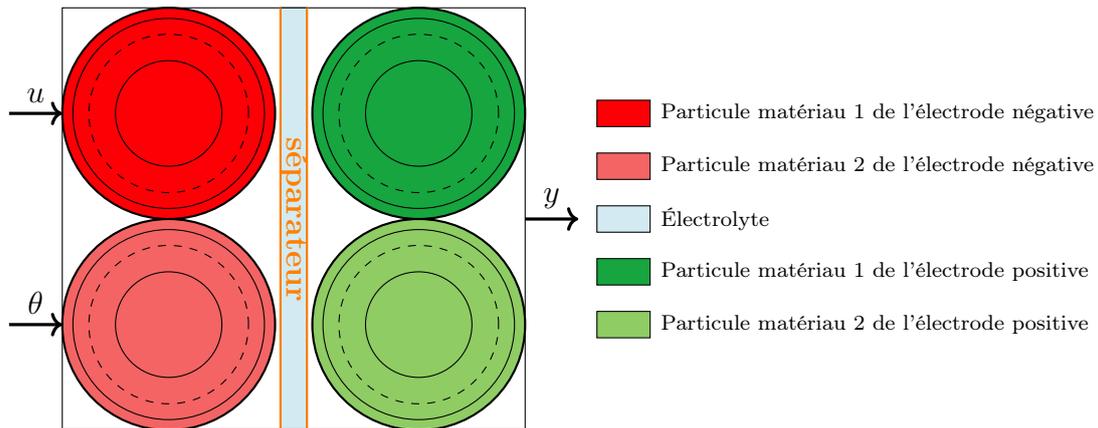


FIGURE 4.10 – Schéma du modèle SP2AM

SAFT a développé un modèle pour décrire le comportement d’éléments dont les électrodes sont composées de deux matériaux différents. Nous l’appellerons modèle SP2AM pour « Single Particle 2 Active Materials ». Il postule que les électrodes sont composées de deux particules aux propriétés différentes mises en parallèle par rapport au flux de

lithium en provenance de l'électrolyte. Les deux particules d'une électrode sont au même potentiel à tout instant. Les particules soumises au même potentiel ont un comportement différencié car leur propriétés électrochimiques sont différentes. Ce modèle est une déclinaison du SP1AM introduit à la section 4.2.1. Localement, les particules du modèle SP2AM fonctionnent comme celles du modèle simple-matériau. Notamment, les coefficients de diffusion dépendent de la température de cellule et de la concentration locale en lithium. Ce modèle donne des résultats de simulation très proches du modèle d'équations aux dérivées partielles qui décrit finement le comportement local de l'élément. Schématisé dans la figure 4.10, il permet de se faire une idée de l'évolution de l'état interne de l'élément, à l'instar du modèle SP1AM section 4.2.6.

4.3.2 Paramétrisation de l'observateur

Afin d'implémenter notre observateur sur ce type de batterie sans en changer la structure (i.e. où chaque électrode est assimilée à une particule unique représentative de son comportement microscopique), il faut paramétrer astucieusement son modèle. Une stratégie consiste à ne considérer que le matériau majoritaire. D'autres stratégies de paramétrage pourraient également se justifier, comme un matériau moyen. Celui-ci intègre les caractéristiques des deux matériaux, pondérées par la fraction respective de chaque matériau dans l'électrode. Nous avons opté pour la première qui néglige, moyennant quelques précautions, le matériau minoritaire.

Pour construire un observateur cohérent, nous souhaitons respecter deux contraintes. D'une part, la capacité embarquée dans le modèle de l'observateur doit correspondre à la capacité réelle de l'élément, et d'autre part, la tension de circuit ouvert doit valoir 4,1V pour une batterie pleinement chargée. La capacité de l'élément se mesure expérimentalement par une décharge à courant constant jusqu'à un seuil de tension, puis une décharge à tension constante jusqu'à ce que le courant soit nul. Respecter la tension de pleine charge se traduit par une équation impliquant plusieurs inconnues

$$OCV_{\text{pos}} \left(\frac{c_0^{\text{pos}} - \kappa \times \frac{3600}{F} \times \frac{1}{V_{\text{act}}^{\text{pos}}}}{c_{\text{max}}^{\text{pos}}} \right) - OCV_{\text{neg}} \left(\frac{c_0^{\text{neg}} + \kappa \times \frac{3600}{F} \times \frac{1}{V_{\text{act}}^{\text{neg}}}}{c_{\text{max}}^{\text{neg}}} \right) = 4,1V, \quad (4.8)$$

les termes $c_0^{\text{pos}} - \kappa \times \frac{3600}{F} \times \frac{1}{V_{\text{act}}^{\text{pos}}}$ et $c_0^{\text{neg}} + \kappa \times \frac{3600}{F} \times \frac{1}{V_{\text{act}}^{\text{neg}}}$ sont respectivement les concentrations de surface de l'électrode négative et de l'électrode positive lorsque la batterie est pleine et au repos. Les termes en bleu c_0^{pos} , c_0^{neg} et κ sont *a priori* inconnus mais ceux-ci sont fixés par construction dans les modèles de SAFT. La capacité de l'élément κ est mesurée, $c_0^{\text{neg}} = 0$ et c_0^{pos} est donnée par inversion de la tension de circuit ouvert pour un élément entièrement déchargé et au repos.

$$c_0^{\text{pos}} = OCV_{\text{pos}}^{(-1)} (OCV(SOC = 0\%) + OCV_{\text{neg}}) \times c_{\text{max}}^{\text{pos}}. \quad (4.9)$$

La nature a horreur du vide, et, lorsque la diffusion a fini de travailler, la concentration de lithium dans une électrode d'un élément au repos est homogène et $c_{\text{surf}}^{\text{pos/neg}}(SOC = X\%) = c_X^{\text{pos/neg}}$.

Les variables bleues ainsi fixées, il faut s’occuper des variables rouges, à savoir les volumes actifs des électrodes V_{act}^{neg} et V_{act}^{pos} . Il faut en fixer un des deux, V_{act}^{neg} par exemple. Nous choisissons de considérer que le volume actif du matériau majoritaire de l’électrode négative, seul pris en compte dans la synthèse de l’observateur, est égal au volume additionné des deux matériaux de cette électrode. Le volume actif de l’électrode positive se déduit simplement de la relation (4.8).

Les tensions de circuit ouvert sont données en fonction du taux d’insertion de l’électrode, c’est-à-dire de sa concentration de surface normalisée $\frac{c_{surf}^s}{c_{max}^s}$ avec $s \in \{neg, pos\}$. Elles se présentent sous forme de tableaux et sont obtenues expérimentalement. Nous ne disposons pas de leur expression analytique. En revanche, elles sont monotones. Cette monotonie nous permet de les inverser pour construire le tableau $OCV_s^{(-1)}$. Nous lisons entre les points des tableaux grâce à une interpolation linéaire.

4.3.3 Gain d’observation

Pour ce jeu de données, la génération du gain d’observation est délicate. La méthode polytopique nous permet de garantir la stabilité de l’observateur pour le gain

$$L := [10 \quad 10 \quad 10 \quad -15 \quad -15 \quad -15 \quad -15]^T.$$

Notons que ce gain n’est pas le résultat de l’optimisation d’un problème convexe par le logiciel *Sedumi 1.3*. Les gains directement synthétisés par la méthode polytopique génèrent des problèmes numériques que nous évoquerons plus tard. Pour résoudre ce problème, nous avons construit L à la main, puis nous nous sommes assurés qu’il vérifiait bien la condition de stabilité (3.23) du théorème 2. Notons que ce gain ne vérifie pas la condition suffisante du critère du cercle, l’inéquation matricielle (3.34) du théorème 3. De plus, nous n’avons pas réussi à synthétiser de gain d’observation avec l’approche du critère du cercle qui semble trop conservatif dans ce cas de figure. Ainsi obtenu, l’observateur est très lent car le gain L est très faible. Pour une simulation plus lisible, nous choisissons de prendre une erreur initiale quasiment nulle, aux erreurs paramétriques près. En pratique, pour être dans le cas où l’état initial est connu, il suffit de mettre la batterie au repos (i.e. quelques heures sans débiter de courant, en fonction des temps caractéristiques de la diffusion du lithium dans les électrodes). En effet, il existe au repos une bijection entre l’état de charge et la tension de cellule.

4.3.4 Comptes rendus de simulations

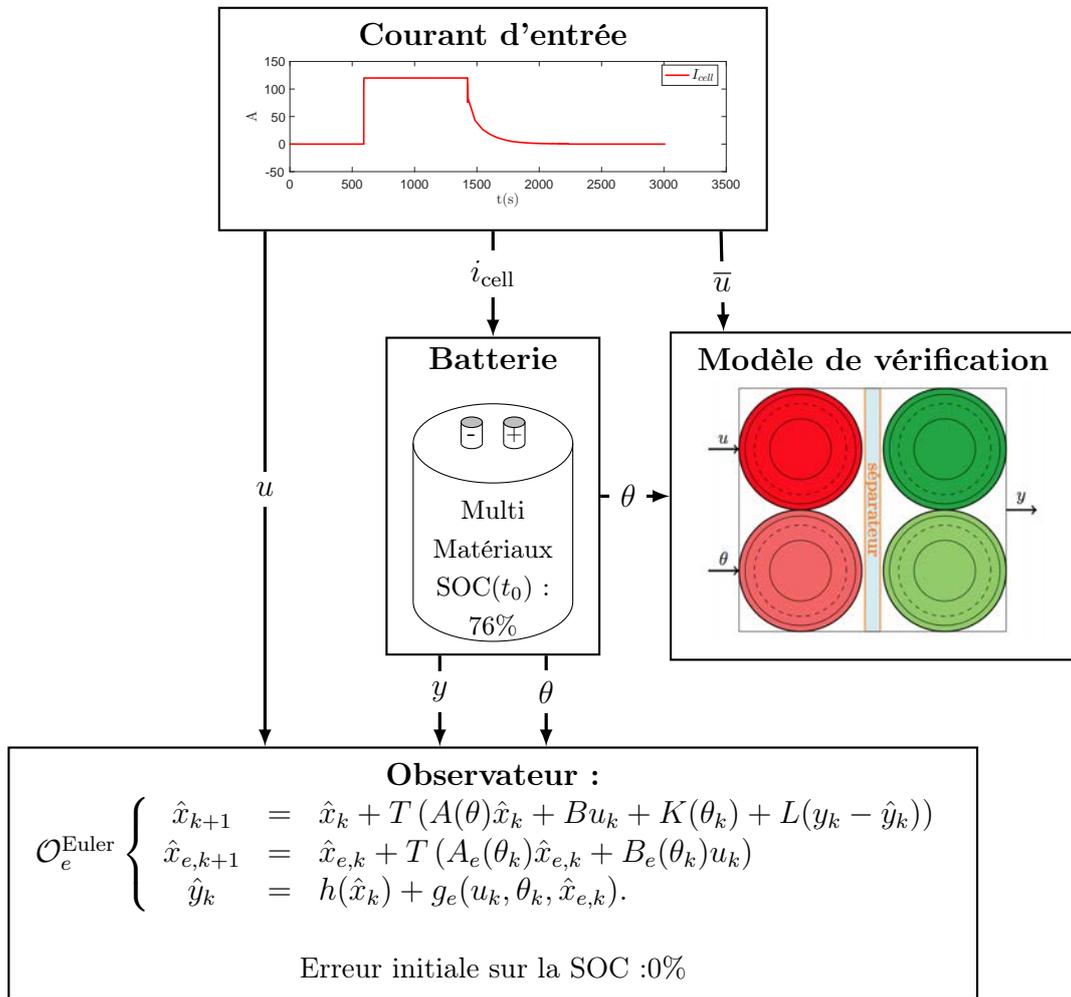
Contrairement aux éléments de type simple-matériaux, nous avons des éléments double-matériaux à notre disposition dans le cadre de ce travail. Cela permet d’effectuer des tests adaptés à la validation expérimentale de l’observateur, notamment en ayant une meilleure estimation de la véritable capacité de l’élément. Dans cette partie, nous présentons trois tests différents :

- une décharge à environ 4C (120A) dans une enceinte climatique à 25°C ;
- la même décharge dans une enceinte climatique à 0°C ;

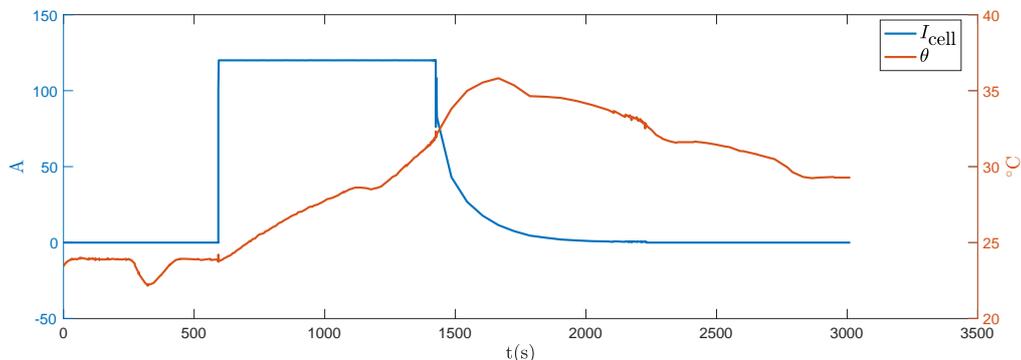
- un profil dynamique dit PHEV pour "Plug In Hybrid Electric Vehicule". Ce profil est issu d'une norme proposant des tests électriques pour les batteries dans le cadre des véhicules hybrides rechargeables [5].

Nous rappelons que les choix de présentation des simulations sur données expérimentales qui suivent sont expliqués dans la section 4.2.5.

Décharge 4C à 25°C

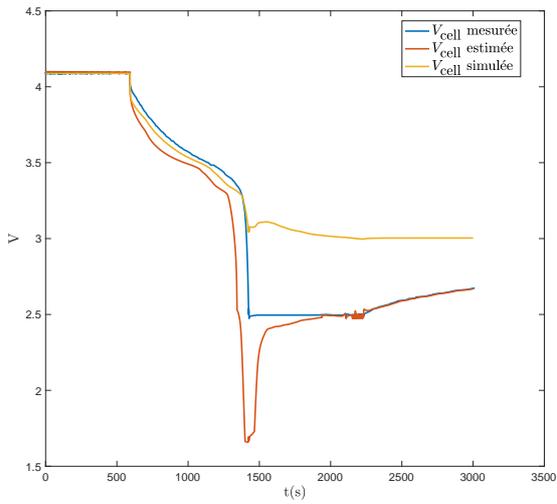


(a) Synoptique du banc de test sur élément réel

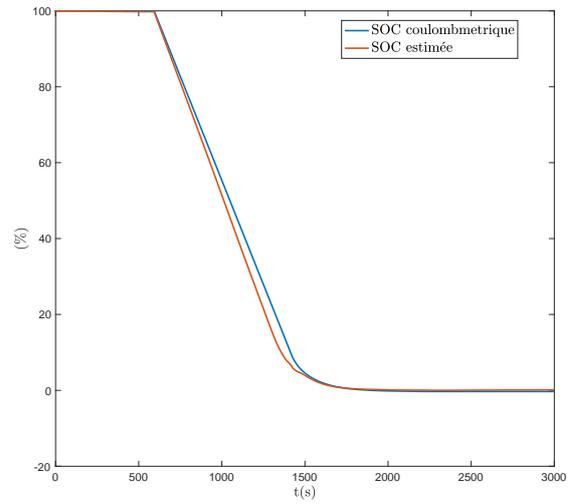


(b) Signaux d'entrée de l'observateur

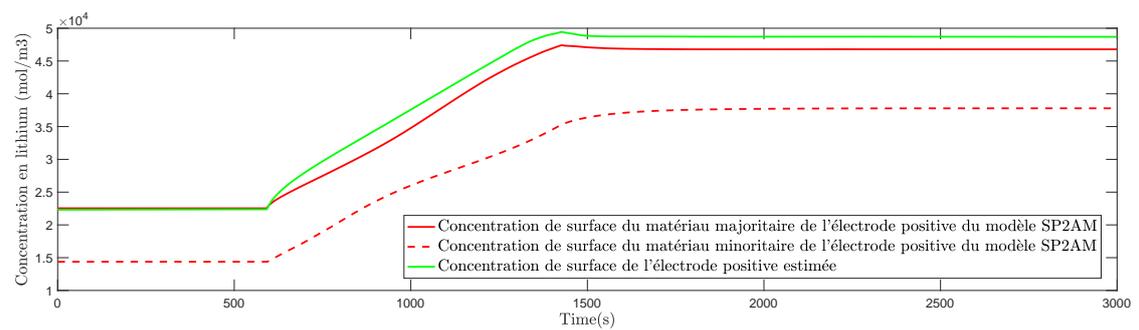
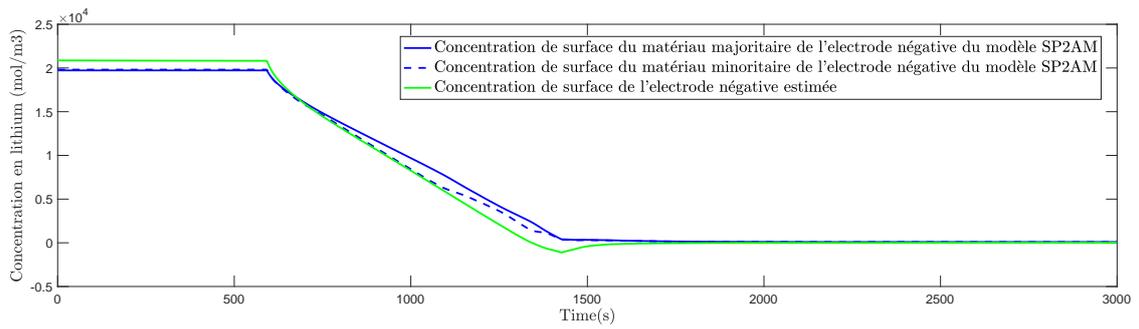
FIGURE 4.11 – Protocole expérimental du test "décharge 4C à 25°C"



(a) Tension de cellule



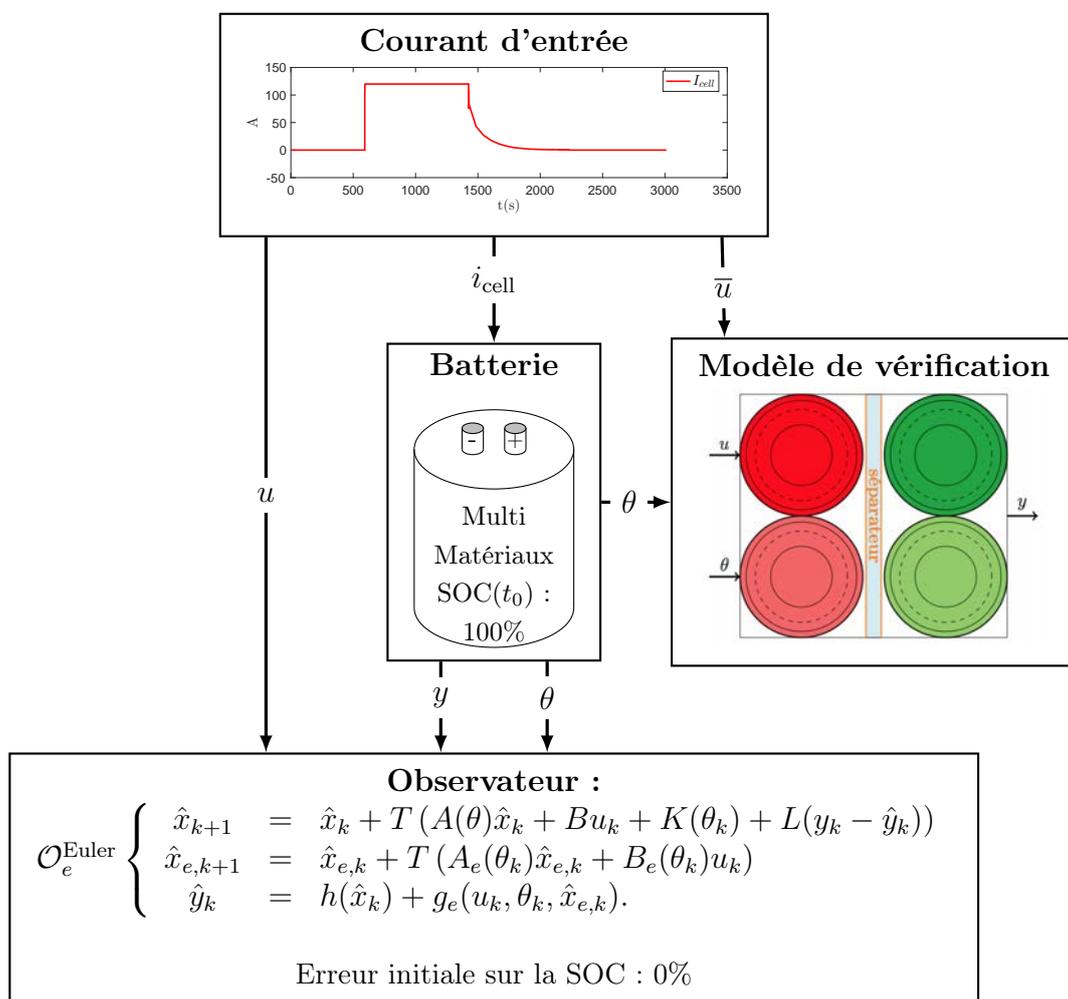
(b) État de charge



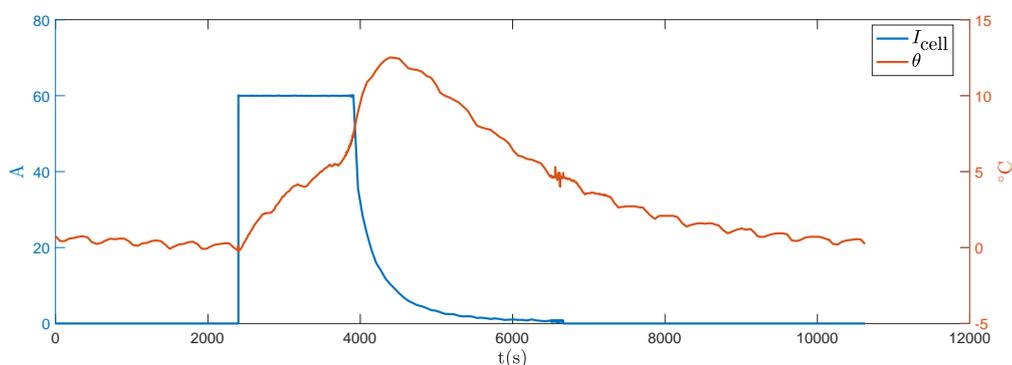
(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

FIGURE 4.12 – Compte rendu du test "décharge 4C à 25°C".

Décharge 4C à 0°C

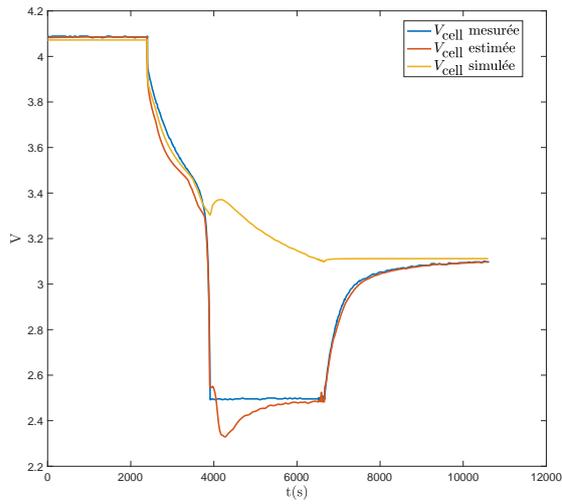


(a) Synoptique du banc de test sur élément réel

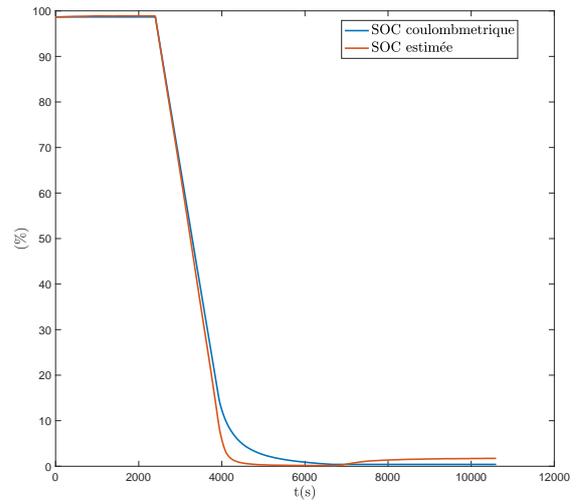


(b) Signaux d'entrée de l'observateur

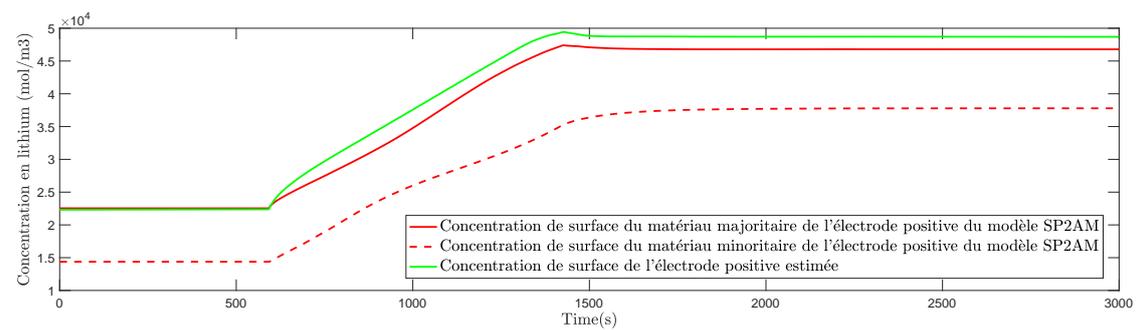
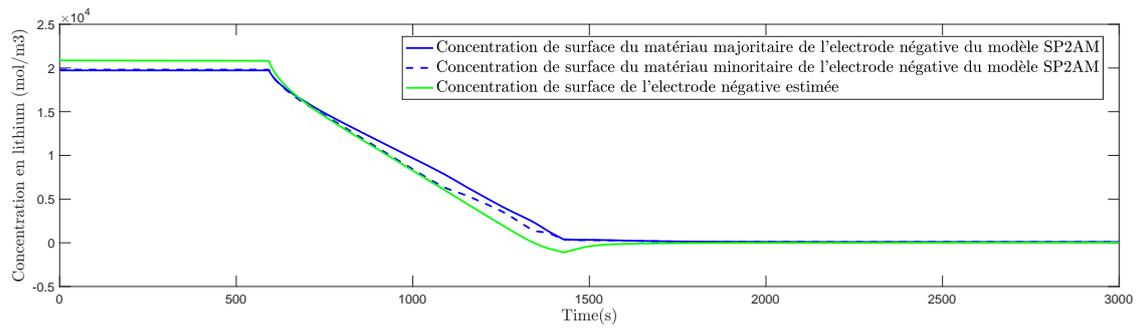
FIGURE 4.13 – Protocole expérimental du test "Décharge 4C à 0°C"



(a) Tensions de cellules



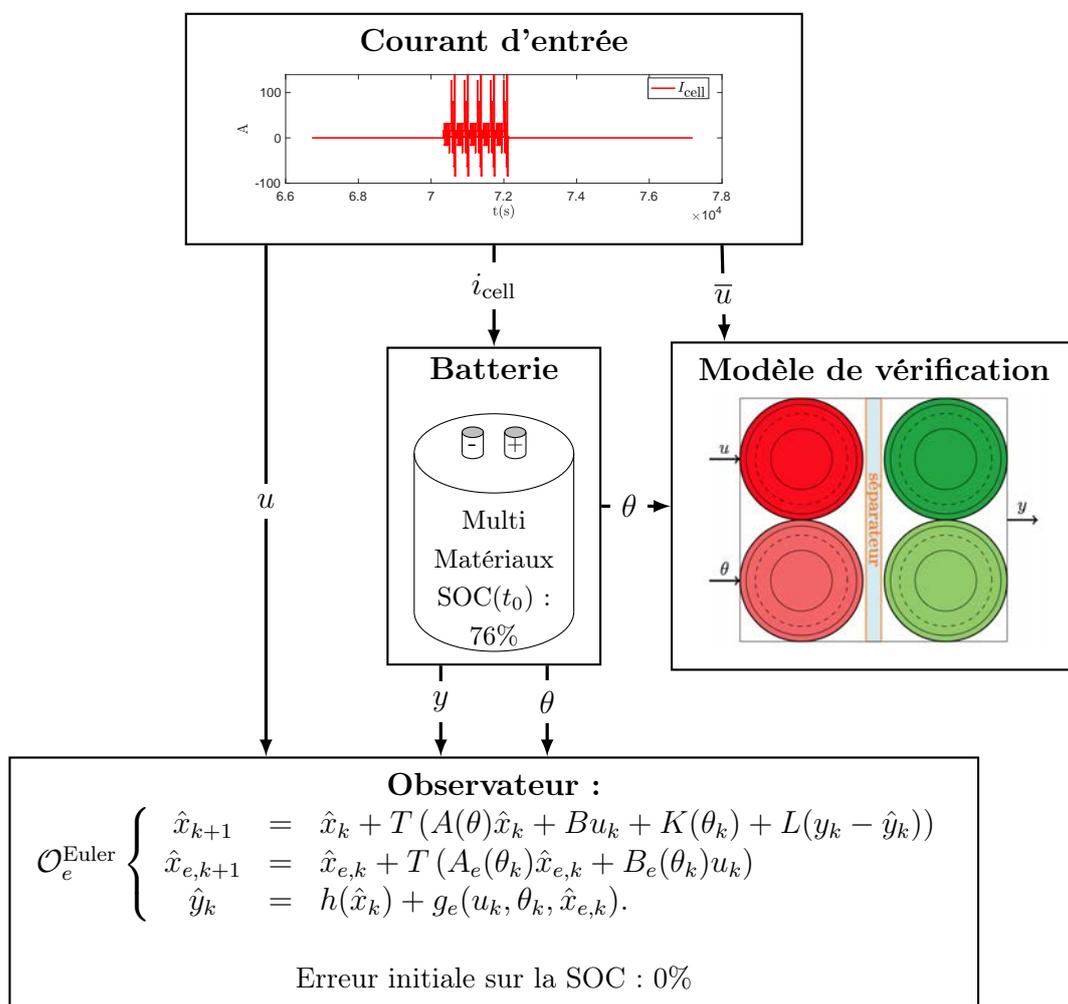
(b) État de charge



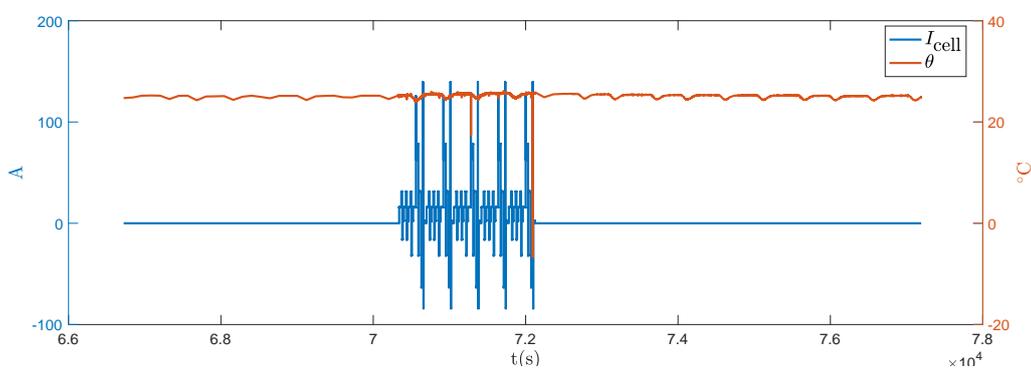
(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

FIGURE 4.14 – Compte rendu du test "décharge 4C à 0°C".

Cycles PHEV

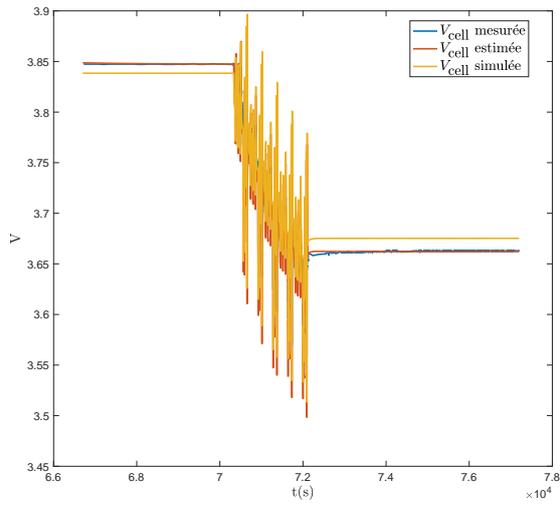


(a) Synoptique du banc de test sur élément réel

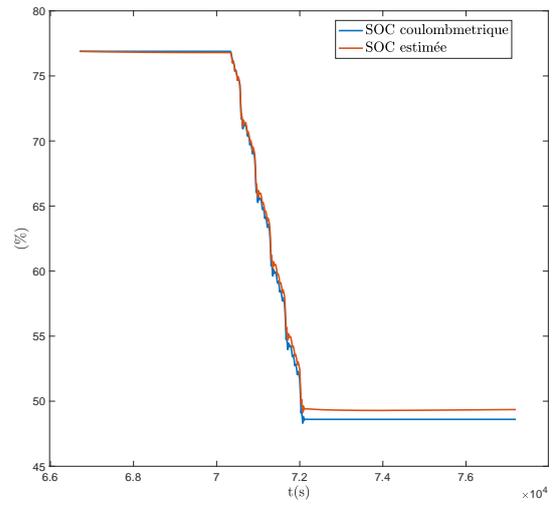


(b) Signaux d'entrée de l'observateur

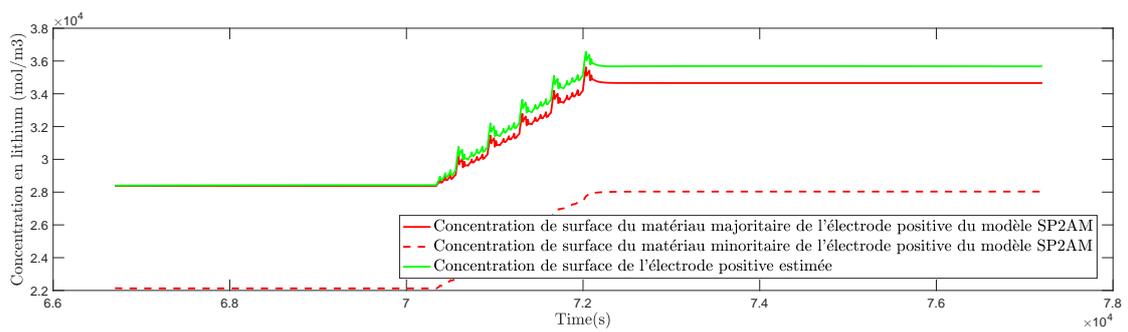
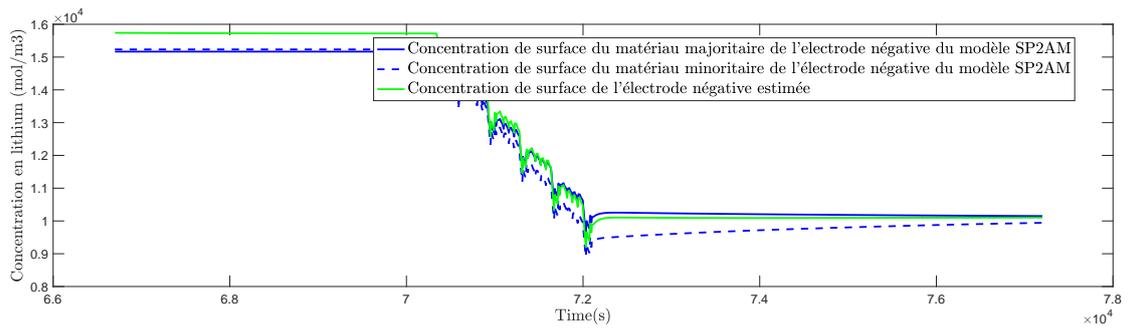
FIGURE 4.15 – Protocole expérimental du test "Cycles PHEV"



(a) Tension de cellule



(b) État de charge



(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

FIGURE 4.16 – Compte rendu du test "Cycles PHEV".

4.3.5 Discussion

Décharges 4C

Les décharges en deux phases (i.e. à courant constant puis à tension constante à partir d'un seuil) opérées dans les deux premiers tests sont très profondes. Nous observons un décrochage franc de la tension de cellule du modèle électrochimique SP2AM de celle effectivement mesurée sur la cellule lors du passage de la première à la deuxième phase. Les modèles électrochimiques peinent à rendre compte fidèlement du comportement de la cellule lithium-ion dans ces zones où les tensions de circuits ouverts sont très pentues en fonction du taux d'insertion. Ces zones sont matérialisées en bleu dans la figure 4.17. D'autre part, il est frappant de constater un écart initial sur la concentration de surface à l'électrode négative et son estimée alors que la tension de cellule du SP2AM et la tension de cellule estimée coïncident avant le début de la décharge. Cet écart s'explique sans doute par le sous-dimensionnement de la capacité du modèle SP2AM. Nous avons vu section 4.2.3 que ce modèle était légèrement sous-dimensionné par rapport aux éléments commerciaux qu'il décrit.

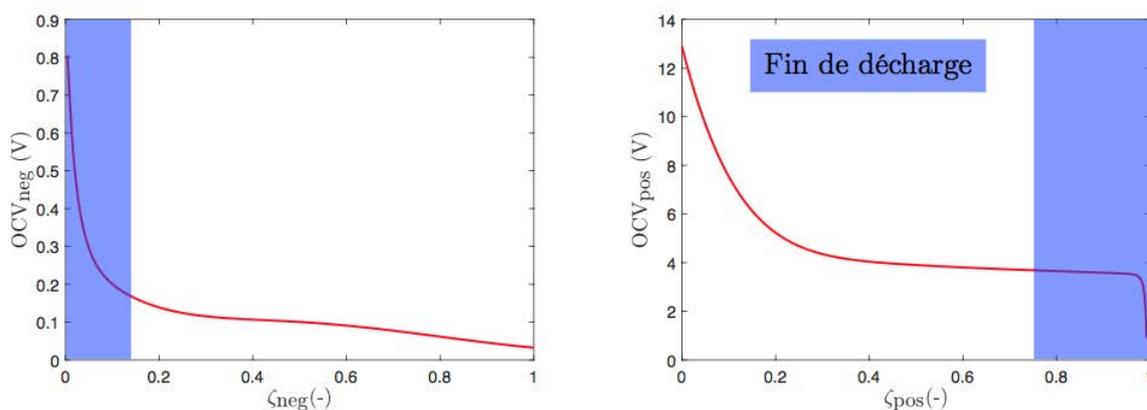
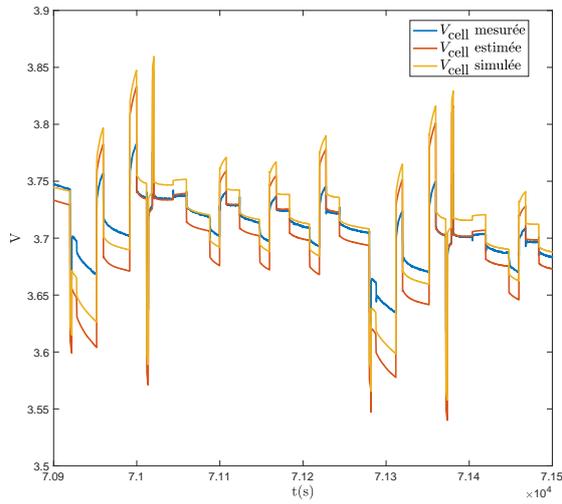


FIGURE 4.17 – Zones des tensions de circuits ouverts concernées par la fin de décharge

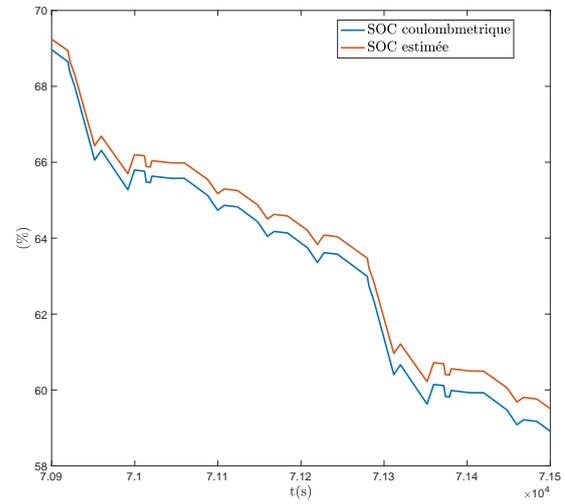
L'estimation de l'état de charge est globalement satisfaisante aux deux températures testées. Néanmoins, nous constatons sur la figure 4.12b qu'un léger décalage apparaît puis s'accroît entre 80% et 5% d'état de charge. Les tensions de circuit ouvert sont plutôt plates pour les valeurs de taux d'insertion correspondantes. Dans ces conditions, une faible erreur sur l'estimation de la tension de sortie a une influence notable sur l'état de charge. Dans le deuxième essai, lorsque la température ambiante est fixée à 0°C, les difficultés sur l'estimation de l'état de charge apparaissent plutôt entre 15% et 0%, voir figure 4.16b. Parallèlement, il apparaît que la tension de sortie est mieux estimée dans la première phase de la décharge que dans le premier test à 25°C. Les difficultés dans l'estimation de l'état de charge apparaissent lorsque l'estimation de la tension décroche dans la deuxième phase du test, comme constaté figure 4.16a.

Cycles PHEV

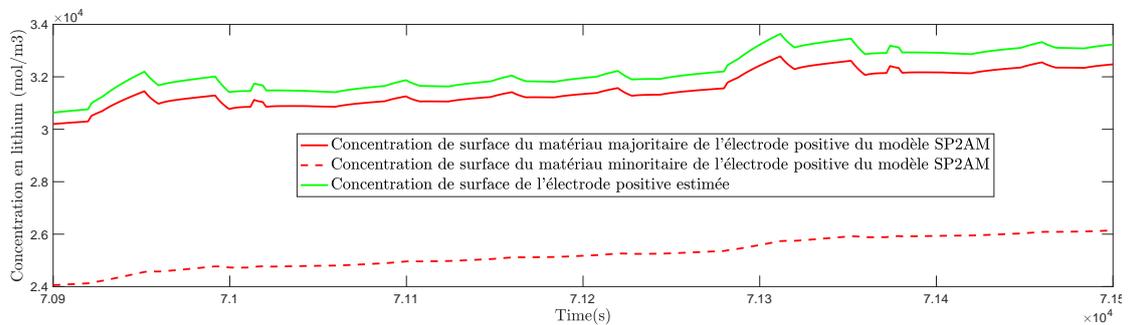
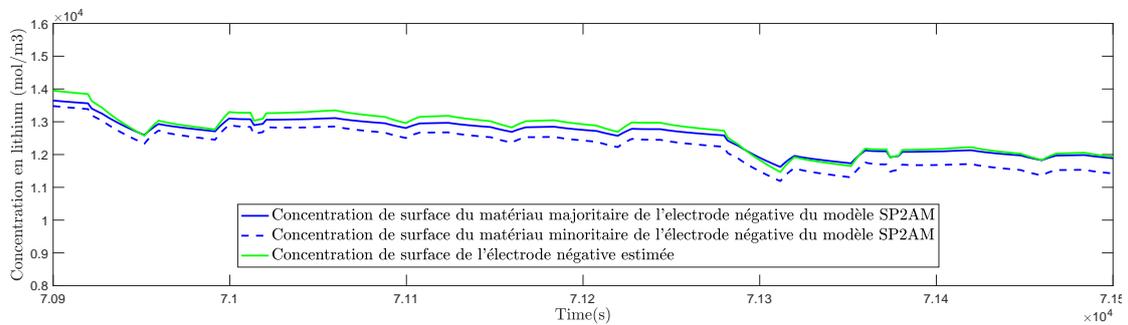
Les figures 4.18a, 4.18b et 4.18c dilatent le temps de la simulation du cycle PHEV sur données expérimentales. Nous voyons que les estimations de l'état de charge et des concentrations de surface dans le cadre de ce test dynamique sont plutôt satisfaisantes.



(a) Tension de cellule



(b) État de charge



(c) Concentrations de surface des électrodes estimées et déduites du modèle SP2AM

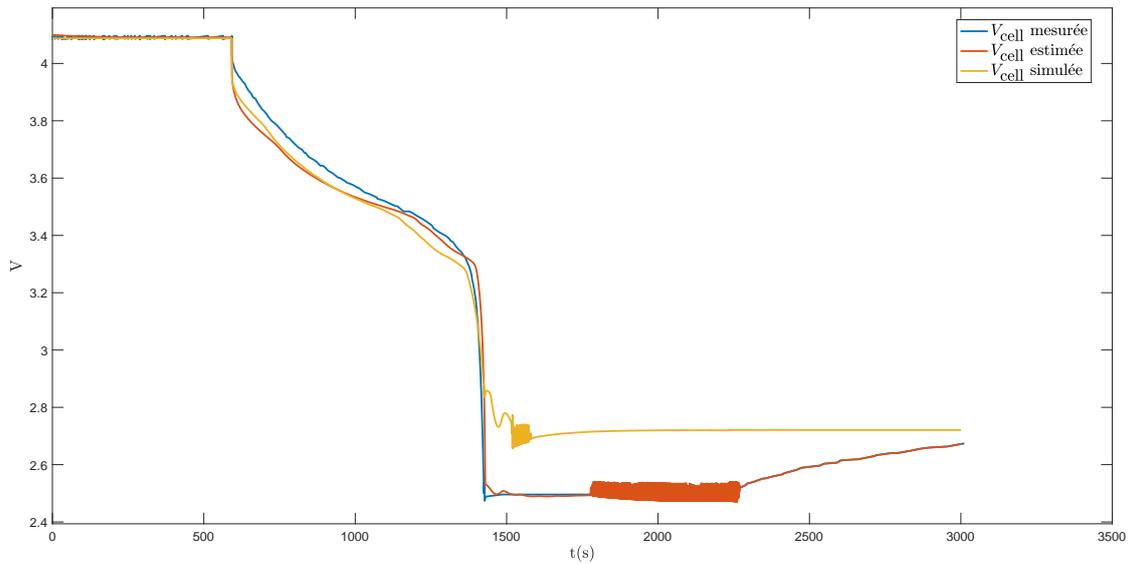
FIGURE 4.18 – Zoom sur les figures du compte rendu du test "Cycles PHEV"

4.3.6 Problèmes numériques

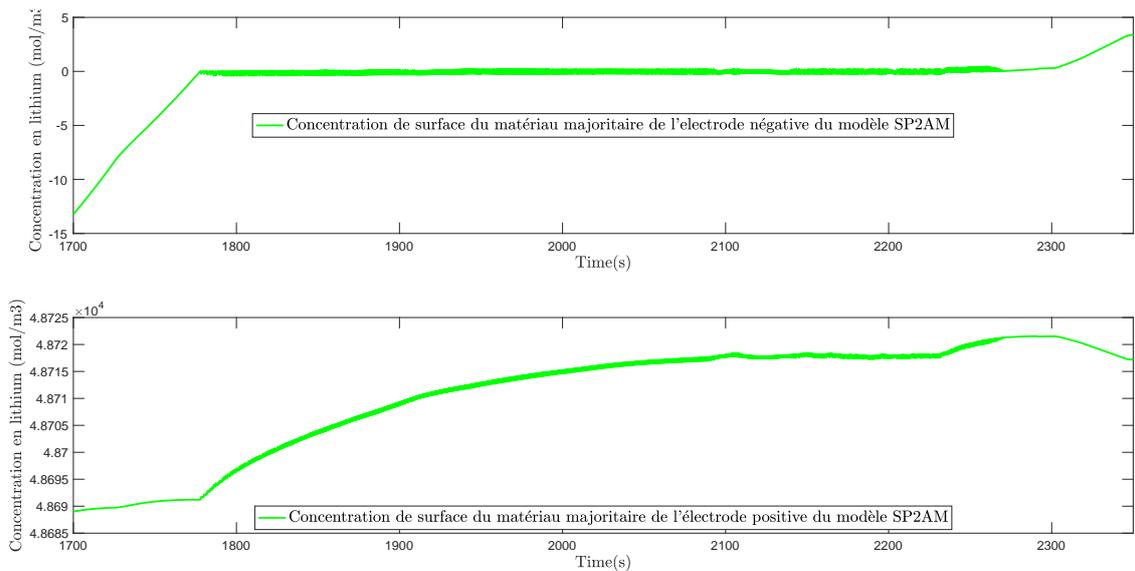
Pour les tests expérimentaux sur éléments double-matériaux, nous avons rencontré des problèmes numériques lorsque le gain d'observation était trop grand. L'observateur, synthétisé via la méthode polytopique, voit sa stabilité garantie en temps continu. Ici, l'observateur est implanté numériquement, c'est-à-dire en temps discret. Dans [3], les auteurs étudient deux méthodes pour la construction d'observateurs non-linéaires pour des systèmes échantillonnés. La première consiste à discrétiser le modèle de l'observateur par une approximation, puis à synthétiser un gain d'observation garantissant la stabilité de l'erreur d'estimation directement sur le modèle approximé. La deuxième part du modèle en temps continu sur lequel est construit le gain d'observation d'un observateur stable. Puis, l'observateur est discrétisé par émulation. L'observateur discret ainsi conçu sera stable si la période d'échantillonnage est suffisamment courte. Nous avons procédé par émulation avec l'approximation d'Euler pour construire l'observateur en temps discret. La limite de cette méthode est que nous n'avons pas de borne supérieure sur la longueur de la période d'échantillonnage pour laquelle nous sommes certains de conserver la stabilité de l'observateur.

Nous avons rejoué la simulation « Décharge à 4C » en multipliant le gain d'observation par 10. Celui-ci vérifie toujours la condition suffisante de l'approche polytopique. La figure 4.19a montre le phénomène d'instabilité numérique observé sur la tension de cellule. La figure 4.19b regarde les concentrations de surface estimées dans la zone où l'observateur est numériquement instable. Celles-ci oscillent également.

La solution évidente à cette difficulté est de ralentir l'observateur. Nous l'avons fait en choisissant un gain très faible, relativement à ce que propose naturellement la méthode de synthèse polytopique. Dans les figures 4.12a et 4.16a des tests « Décharge 4C à 25°C » et « Décharge 4C à 0°C », nous voyons une petite perturbation résiduelle vers $t = 2200s$ au moment où le courant s'annule. Celle-ci s'explique par les oscillations erratiques de la température mesurée qui viennent modifier brutalement tous les paramètres thermo-sensibles de l'observateur.



(a) Tension de cellule



(b) Concentrations de surface des électrodes estimées

FIGURE 4.19 – *Instabilité numérique*

Nous étudions actuellement une méthode de synthèse de l'observateur qui tient nativement compte des contraintes de la discrétisation temporelle des équations différentielles ordinaires lors de leur résolution. Nous reviendrons sur cette piste intéressante au chapitre suivant.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait un pas supplémentaire vers l'implémentation de l'observateur dans un système de gestion batterie. Nous nous sommes par exemple astreints à une période d'échantillonnage relativement longue, par rapport aux grandeurs en jeu, de 0,1s. Nous avons relevé plusieurs difficultés. D'une part, les hypothèses formulées pour la construction d'un modèle d'observateur de type « single particle » permettent de construire des modèles légers et efficaces pour les systèmes embarqués, mais ne sont pas forcément adaptées à la finesse de la réalité électrochimique des éléments. Représenter une électrode double-matériaux par une particule unique se fait au prix d'une légère perte de signification physique. D'autre part, la variabilité de la capacité d'un élément oblige à reconfigurer sans cesse l'observateur pour chaque élément, car une incertitude sur ce paramètre peut conduire à des aberrations physiques telles que des concentrations négatives. Enfin, la stabilité numérique de notre algorithme d'observation est un véritable sujet. En effet, l'observateur discret, construit à partir de l'observateur en temps continu par émulation avec l'approximation d'Euler, se fait sans garantie de convergence numérique. Nous détaillerons les pistes prometteuses qui permettraient de traiter la discrétisation de l'observateur au prochain chapitre.

La mise en œuvre de l'observateur sur des données expérimentales montre néanmoins qu'il est robuste et pertinent. Les conditions de stabilité développées sur des données de la littérature trouvent des solutions pour de véritables éléments tels qu'ils existent dans le commerce. Ces conditions autorisent une vaste plage de température et les tests à 0°C sont satisfaisants. L'état de charge n'est pas toujours très précis, mais contrairement à un état de charge coulométrique, il est stable. L'observateur nous donne également accès au taux d'insertion dans les électrodes. Cette information est précieuse. Elle permet, entre autres, de mettre au point des stratégies de charge rapide limitant le vieillissement lié à la croissance de la couche de passivation enveloppant l'électrode négative à l'interphase solide-électrolyte. Celle-ci se développe notamment lorsque la concentration de lithium à l'interphase est trop importante. Il est aussi possible de concevoir des limitations d'utilisation moins restrictives en surveillant l'évolution des concentrations de surface.

Chapitre 5

Perspectives

Pour refermer cette thèse, nous évoquons maintenant les sujets sur lesquels nous travaillons actuellement et ceux que nous souhaiterions conduire dans un avenir proche. En priorité, nous souhaitons aborder tous les problèmes qui font obstacle à l'implémentation sur les systèmes de gestion batterie des observateurs proposés.

5.1 Observateur discret

L'observateur a vocation à être implémenté dans le micro-processeur du système de gestion d'une batterie, dont les capacités de calcul sont relativement limitées. La période d'échantillonnage, par exemple, peut s'avérer contraignante. Nous avons vu, au chapitre 4.3.6, que la discrétisation temporelle des équations de l'observateur par émulation peut introduire des problèmes de stabilité. Nous voudrions proposer une méthode de synthèse du gain d'observateur tenant directement compte de cette contrainte sur la période d'échantillonnage. S'il est facile de déterminer un gain d'observation pour une série finie de périodes d'échantillonnage et de températures avec le jeu de paramètres standard de la littérature, comme nous l'avons montré dans le cadre du stage de master de Jomphop Veetaseveera, il n'est pas du tout trivial de le faire lorsque le couple (θ, T) évolue dans un ensemble connexe. Nous avons vu, au chapitre 3.2.2, que la matrice d'état en temps continu peut se décomposer en deux sous-matrices qui varient linéairement avec un paramètre dépendant de la température. Lorsque nous discrétisons exactement cet observateur, cette variation devient exponentielle. Les points rouges de la figure 5.1 montrent une série de couples (θ, T) pour lesquels nous trouvons un gain d'observation unique qui satisfait une condition suffisante de stabilité. La zone bleue représente la zone pour laquelle nous souhaiterions trouver ce gain. Nous sommes convaincus qu'un tel gain existe. Malheureusement, les inégalités matricielles, formulées pour garantir la validité du gain d'observation sur une plage convexe de couples (θ, T) , semblent trop conservatrices et le résolveur ne trouve pas de solution. Nous construisons ces inégalités matricielles en interprétant les termes exponentiels de la matrice d'état comme évoluant dans un polytope en s'inspirant de [26] et [25]. Nous travaillons la forme de ce polytope pour réduire le conservatisme des inégalités matricielles qui en découlent.

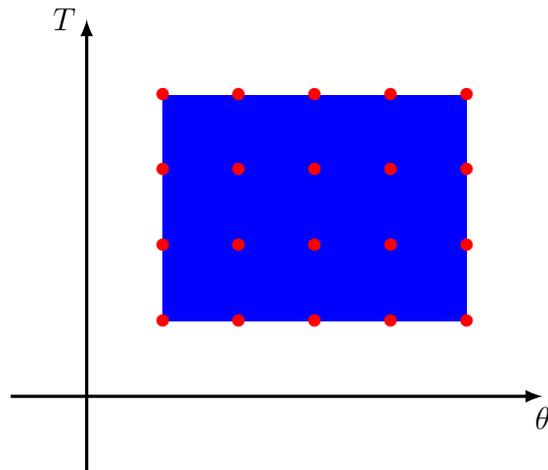


FIGURE 5.1 – *Représentation spatiale du domaine de validité souhaité d'un gain d'observation discret*

5.2 Pistes à explorer

Au cours de nos travaux, nous avons identifié nombre de pistes intéressantes à explorer. En voici quelques-unes.

Il existe une grande diversité de technologies de batteries au lithium et celle-ci augmente rapidement. Il serait judicieux de s'assurer que les inégalités matricielles des théorèmes 2 et 4 sont suffisamment souples pour être vérifiées par toutes les technologies du marché. En particulier, la batterie au lithium-fer-phosphate, promise à un large déploiement dans les années à venir, va probablement être difficile à estimer. Nous avons vu au chapitre 1 que sa force électromotrice est très plate. Cela risque de poser des problèmes de détectabilité, pouvant rendre insolubles les inégalités matricielles permettant de construire l'observateur.

La charge rapide d'une batterie au lithium est complexe. Il faut prendre des précautions afin d'éviter l'emballement thermique ou son vieillissement prématuré. Un algorithme qui gère le courant de charge d'une batterie en n'ayant accès qu'à sa tension et à sa température doit nécessairement prendre d'importantes marges de sécurité. Ayant accès aux états de surface à l'aide de notre observateur, nous pourrions construire des stratégies de charges moins conservatives et plus véloces. C'est intéressant, en particulier pour les voitures électriques récupérant une partie de l'énergie cinétique du véhicule au freinage. Cette part récupérée est généralement limitée par le courant de charge maximale de la batterie. Si cette limite de courant est modulée en fonction de son état interne, elle sera plus souple la plupart du temps et plus restrictive à l'approche de la pleine charge.

Dans le cadre de cette thèse, nous partons du principe que l'estimation a lieu sur un intervalle de temps relativement court. Ainsi, les paramètres ne sont pas affectés par le vieillissement de la batterie. Nous ne tenons pas compte non plus de la grande disparité des propriétés d'une batterie liée aux aléas de sa production. En couplant l'observateur à un algorithme d'identification des paramètres, nous pourrions obtenir des indications sur l'état de santé de la batterie.

Annexe A

Tableau périodique des éléments

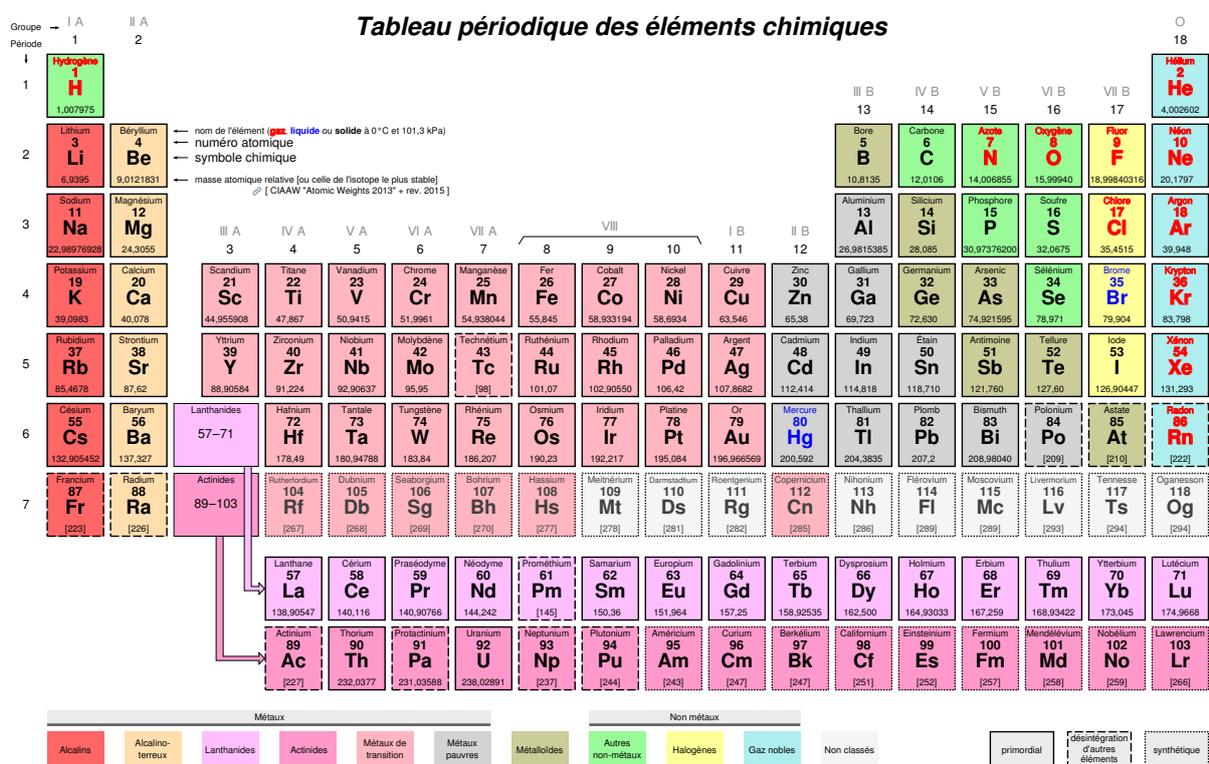


FIGURE A.1 – Tableau périodique des éléments tel que décrit dans [39]

Annexe B

Données quantitatives

Matériaux électrode positive	Énergie spécifique Wh.Kg. ⁻¹	Capacité spécifique		Force électromotrice V	Cyclabilité
		théorique mAh.g ⁻¹	expérimentale mAh.g ⁻¹		
LCO	150-200	274	148	3,6	500-1000
LMO	100-150	285	140	3,7	300-700
NMC	150-200	280	180	3,6 -3,7	1000-3000
NCA	200-260	279	200	3,6	500
LFP	90-120	170	165	3,2-3,3	1000-2000
Nancy					3,5/20

TABLE B.1 – *Caractéristiques des batteries lithium-ion en fonction de leur électrode positive*

Annexe C

Paramètres de la littérature

Les paramètres présentés ici permettent de mettre en œuvre le modèle de Newman et le modèle de l'observateur. Ces paramètres sont issus de la littérature, ils figurent notamment dans [61].

C.1 Tableau de paramètres

		Électrode négative	Séparateur	Électrode positive
Épaisseur, l_s	$[\mu\text{m}]$	50	25,4	36,4
Rayon d'une particule R_s	$[\mu\text{m}]$	1	-	1
Fraction volumique phase solide ε_s	[-]	0,58	-	0,5
Fraction volumique phase électrolytique ε_e	[-]	0,332	0,5	0,33
Aire A_{cell}	$[\text{m}^2]$	1,0452	1,0452	1,0452

TABLE C.1 – Paramètres géométriques de la cellule

		Électrode négative	Séparateur	Électrode positive
Concentration max phase solide c_{max}^s	$[\text{mol.L}^{-1}]$	16,1	-	23,9
Taux d'insertion à $SOC = 0\%$ ζ_s	[-]	0,126	-	0,936
Taux d'insertion à $SOC = 100\%$ ζ_s	[-]	0,676	-	0,442
Concentration électrolytique moyenne c_{avg}^e	$[\text{mol.L}^{-1}]$	1,2	1,2	1,2

TABLE C.2 – Paramètres relatifs à la concentration en lithium

	Électrode négative	Séparateur	Électrode positive
Densité de courant d'échange $j_{0,\text{ref}}^s$ [A.m ⁻²]	36	-	26
Énergie d'activation densité de courant d'échange $E_{\text{act}}^{j_0^s}$ [J.mol ⁻¹]	3 E ⁴	-	3 E ⁴
Coefficient de transfert anodique α_a [-]	0,5	-	0,5
Coefficient de transfert cathodique α_c [-]	0,5	-	0,5
Coefficient de diffusion solide D_s [m ² .s ⁻¹]	2 E ⁻¹⁶	-	3,7 E ⁻¹⁶
Énergie d'activation coefficient de diffusion solide $E_{\text{act}}^{D_s}$ [J.mol ⁻¹]	4E ³	-	2 E ⁴
Conductivité électronique σ_s [S.m ⁻¹]	100	-	10
Coefficient de diffusion ionique D_e [m ² .s ⁻¹]	2,6 E ⁻¹⁰	2,6 E ⁻¹⁰	2,6 E ⁻¹⁰
Énergie d'activation coefficient de diffusion ionique $E_{\text{act}}^{D_e}$ [J.mol ⁻¹]	1 E ⁴	1 E ⁴	1 E ⁴
Exposant de Bruggeman p [-]	1,5	1,5	1,5
Nombre de transport des ions Li ⁺ t_p [-]	0,363	0,363	0,363

TABLE C.3 – Paramètres relatifs aux propriétés de transport et à la cinétique électrochimique

Remarque 3. Les valeurs numériques des paramètres de référence de la table C.3 semblent différentes de celles trouvées dans [49], [61]. Cela vient de la loi d'Arrhenius utilisée. Dans ces publications, les paramètres sont donnés par rapport à une température de référence θ_{ref} avec une loi du type

$$\Psi(\theta) := \bar{\Psi}_{\text{ref}} \exp\left(\frac{E_{\text{act}}^\Psi}{R} \times \left(\frac{1}{\theta_{\text{ref}}} - \frac{1}{\theta}\right)\right).$$

Nous utilisons une formulation équivalente, voir équation (2.16), où les paramètres de référence sont donnés dans l'absolu. Nous rappelons cette loi paramétrique

$$\Psi(\theta) = \Psi_{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^\Psi}{R \times \theta}\right),$$

avec $\Psi_{\text{ref}} := \bar{\Psi}_{\text{ref}} \exp\left(\frac{E_{\text{act}}^\Psi}{R \times \theta_{\text{ref}}}\right)$. ■

C.2 Formulation analytique des OCVs

Dans le modèle de Newman et dans le modèle de l'observateur du chapitre 3 les OCVs sont des tableaux numériques extrapolés de fonctions dont la formulation analytique,

obtenue expérimentalement, est disponible dans [61]. Nous rappelons ces deux fonctions

$$\begin{aligned}
\text{OCV}_{\text{neg}}(\zeta_{\text{neg}}) &:= 8.00229 + 5.0647\zeta_{\text{neg}} - 12.578\zeta_{\text{neg}}^{1/2} - 8.6322 \times 10^{-4}\zeta_{\text{neg}}^{-1} \\
&\quad + 2.1765 \times 10^{-5}\zeta_{\text{neg}}^{3/2} - 0.46016e^{15.0(0.06-\zeta_{\text{neg}})} - 0.55364e^{-2.4326(\zeta_{\text{neg}}-0.92)} \\
\text{OCV}_{\text{pos}}(\zeta_{\text{pos}}) &:= 85.681\zeta_{\text{pos}}^6 - 357.70\zeta_{\text{pos}}^5 + 613.89\zeta_{\text{pos}}^4 - 555.65\zeta_{\text{pos}}^3 + 281.06\zeta_{\text{pos}}^2 \\
&\quad - 76.648\zeta_{\text{pos}} - 0.30987e^{5.657\zeta_{\text{pos}}^{115}} + 13.1983.
\end{aligned} \tag{C.1}$$

Annexe D

Définitions

D.1 Définitions relatives à la stabilité

Pour commencer, rappelons la définitions d'un espace euclidien et de la norme euclidienne.

Définition D.1.1. Un espace euclidien est un espace vectoriel réel de dimension finie muni d'un produit scalaire. ■

L'ensemble des réels, par exemple, est un espace euclidien.

Définition D.1.2. Dans \mathbb{R}^n , où $n \in \mathbb{N}$, la norme euclidienne est définie par

$$|e| = \sqrt{e^T e},$$

pour tout élément $e \in \mathbb{R}^n$. ■

Pour définir la stabilité \mathcal{L}_2 , il est nécessaire de définir l'ensemble des fonctions \mathcal{L}_2 , ce qui implique de définir ce qu'est une fonction carré-intégrable.

Définition D.1.3. La fonction $v : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^m$ est dite carré-intégrable si

$$\int_0^\infty v(t)^T v(t) dt < \infty.$$

Définition D.1.4. L'ensemble des fonctions carré-intégrables continues par morceaux est noté \mathcal{L}_2 . ■

Il est aussi possible de définir une norme à partir de la classe de fonctions \mathcal{L}_2 .

Définition D.1.5. La norme \mathcal{L}_2 est définie par

$$\|v\|_{\mathcal{L}_2, t} = \sqrt{\int_0^t v^T(\tau)v(\tau)d\tau},$$

pour une fonction $v \in \mathcal{L}_2$. ■

D.2 Définition d'un polytope

Afin de pouvoir définir le polytope, rappelons quelques définition usuelles.

Définition D.2.1. Une partie \mathcal{C} de \mathcal{E} est dite convexe lorsque pour deux points quelconques de \mathcal{C} , le segment qui les joint est entièrement contenu dans \mathcal{C} . ■

Définition D.2.2. Est appelée enveloppe convexe d'une partie \mathcal{A} de \mathcal{E} , l'intersection de toutes les parties convexes contenant \mathcal{A} . C'est une partie convexe de \mathcal{E} . ■

Autrement dit, l'enveloppe convexe de \mathcal{A} est le plus petit ensemble convexe qui contient \mathcal{A} . Pour visualiser cette définition, l'image de l'élastique enlaçant une série de points disposés sur un plan présentée Figure D.1 est parlante.

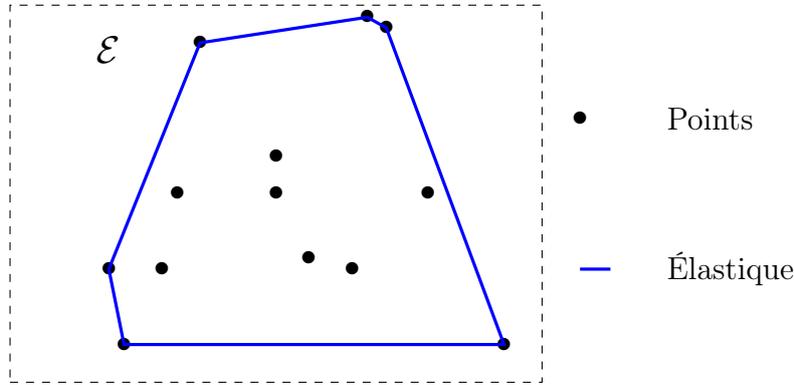


FIGURE D.1 – Enveloppe convexe formée par un élastique qui entoure un ensemble donné de points de \mathcal{E}

La définition suivante est tirée de [22].

Définition D.2.3. Dans un espace euclidien \mathcal{E} , un polytope est défini par l'enveloppe convexe formée par un nombre fini de points de \mathcal{E} . ■

La Figure D.1 représente un polytope puisqu'il s'agit de l'enveloppe convexe d'un nombre fini de points disposés dans un espace euclidien de dimension deux.

Les polytopes ont des propriétés intéressantes que nous exploitons pour prouver la stabilité de notre observateur non-linéaire, notamment la suivante.

Propriété 1. Soient \mathcal{P} un polytope dans \mathbb{R}^N de M sommets avec S_1, \dots, S_M les sommets et $p \in \mathcal{P}$. Il existe $(\lambda_1, \dots, \lambda_M) \in [0, 1]^M$ tels que $p = \sum_{i=1}^M \lambda_i S_i$ et $\sum_{i=1}^M \lambda_i = 1$. ■

D'après la propriété 1, le polytope \mathcal{P} se définit comme suit

$$\mathcal{P} = \left\{ s \in \mathbb{R}^N \left| s = \sum_{i=1}^M \lambda_i S_i, \sum_{i=1}^M \lambda_i = 1, \lambda_i \in [0, 1] \quad \forall i \in \{1, \dots, M\} \right. \right\}.$$

Bibliographie

- [1] Paris agreement. UNTC XXVII 7.d.
- [2] Murat Arcak and Petar Kokotović. Nonlinear observers : a circle criterion design and robustness analysis. *Automatica*, 37(12) :1923–1930, 2001.
- [3] Murat Arcak and Dragan Nešić. A framework for nonlinear sampled-data observer design via approximate discrete-time models and emulation. *Automatica*, 40(11) :1931–1938, 2004.
- [4] Anthony D Barnosky, Nicholas Matzke, Susumu Tomiya, Guinevere OU Wogan, Brian Swartz, Tiago B Quental, Charles Marshall, Jenny L McGuire, Emily L Lindsey, Kaitlin C Maguire, et al. Has the earth’s sixth mass extinction already arrived? *Nature*, 471(7336) :51, 2011.
- [5] Jeffrey R Belt. Battery test manual for plug-in hybrid electric vehicles. Technical report, Idaho National Laboratory (INL), 2010.
- [6] Philippe Bihoux and Benoit De Guillebon. Quel futur pour les métaux. *EDP Sciences, Paris*, 299, 2010.
- [7] Pierre Blondel, Romain Postoyan, Stéphane Raël, Sébastien Benjamin, and Philippe Desprez. Nonlinear circle-criterion observer design for an electrochemical battery model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2018. Disponible en ligne.
- [8] Pierre G. Blondel, Romain Postoyan, Stéphane Raël, Sébastien Benjamin, and Philippe Desprez. Observer design for an electrochemical model of lithium ion batteries based on a polytopic approach. *IFAC-PapersOnLine*, 50(1) :8127–8132, 2017. Toulouse, France.
- [9] Dominique Bourg and Christian Arnsperger. *Ecologie intégrale : Pour une société permacirculaire*. Presses Universitaires de France, 2017.
- [10] Long Cai and Ralph E White. Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in comsol inc. multiphysics (mp) software. *Journal of Power Sources*, 196(14) :5985–5989, 2011.
- [11] Agence Internationale de l’énergie. Key world energy statistic : Supply. <https://www.iea.org/statistics/kwes/supply/>. Accessed : 2018-10-21.

- [12] Satadru Dey, Beshah Ayalew, and Pierluigi Pisu. Nonlinear robust observers for State-of-Charge estimation of Lithium-Ion cells based on a reduced electrochemical Model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 23(5) :1935–1942, Sept 2015.
- [13] Domenico Di Domenico, Anna Stephanopoulou, and Giovanni Fiengo. Lithium-ion battery state of charge and critical surface charge estimation using an electrochemical model-based extended Kalman filter. *ASME J. Dyn. Syst. Meas. Control*, 1, 2010.
- [14] Boucar Diouf and Ramchandra Pode. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 76 :375–380, 2015.
- [15] Montagne d’Or Compagnie minière. Site internet de la montagne d’or. <https://montagnedor.fr/montagne-dor-industrielle/le-gisement-primaire-de-montagne-dor/>. Acces : 28/02/2019.
- [16] Marc Doyle, Thomas F Fuller, and John Newman. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(6) :1526–1533, 1993.
- [17] David M Etheridge, LP Steele, RL Langenfelds, RJ Francey, J-M Barnola, and VI Morgan. Natural and anthropogenic changes in atmospheric co2 over the last 1000 years from air in antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 101(D2) :4115–4128, 1996.
- [18] Xingzhe Fan and Murat Arcak. Observer design for systems with multivariable monotone nonlinearities. *Systems & Control Letters*, 50(4) :319–330, 2003.
- [19] Louis Figuier. *Les Merveilles de la science ou description populaire des inventions modernes*, volume 1. Furne, Jouvet et Cie, 1867.
- [20] Joel C Forman, Saeid Bashash, Jeffrey L Stein, and Hosam K Fathy. Reduction of an electrochemistry-based li-ion battery model via quasi-linearization and pade approximation. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(2) :A93–A101, 2011.
- [21] Jean-Paul Gauthier and Ivan A.K. Kupka. Observability and observers for nonlinear systems. *SIAM journal on control and optimization*, 32(4) :975–994, 1994.
- [22] Branko Grünbaum, Victor Klee, Micha A. Perles, and Geoffrey Colin Shephard. Convex polytopes. 1967.
- [23] Marie-Laure Guillerminet, David Marchal, Raphael Gerson, Yolene Berrou, and Patrice Grouzard. Costs of renewable energies in france. release 2016. 2016.
- [24] Charles AS Hall, Jessica G Lambert, and Stephen B Balogh. Eroi of different fuels and the implications for society. *Energy Policy*, 64 :141–152, 2014.
- [25] Laurentiu Hetel. Robust stability and control of switched linear systems. *PhD, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, Nancy France*, 2007.

- [26] Laurentiu Hetel, Jamal Daafouz, and Claude Iung. Analysis and control of lti and switched systems in digital loops via an event-based modelling. *International Journal of Control*, 81(7) :1125–1138, 2008.
- [27] Nicolas Hulot. Plan climat. <https://www.gouvernement.fr/action/plan-climat>. Acces : 05/10/2018.
- [28] Andreas Johansson and Alexander Medvedev. An observer for systems with nonlinear output map. *Automatica*, 39(5) :909–918, 2003.
- [29] Hassan K Khalil. *Nonlinear systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A., 3rd edition, 2002.
- [30] Hassan K Khalil and Laurent Praly. High-gain observers in nonlinear feedback control. *International Journal of Robust and Nonlinear Control*, 24(6) :993–1015, 2014.
- [31] Reinhardt Klein, Nalin A Chaturvedi, Jake Christensen, Jasim Ahmed, Rolf Findeisen, and Aleksandar Kojic. Electrochemical model based observer design for a lithium-ion battery. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 21(2) :289–301, 2013.
- [32] Amit Kumar, Maria Holuszko, and Denise Croce Romano Espinosa. E-waste : an overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122 :32–42, 2017.
- [33] Nadine Labaki. *Et maintenant, on va où ?* 2011.
- [34] Dominique Larcher and Jean-Marie Tarascon. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature chemistry*, 7(1) :19, 2015.
- [35] Nathalie Legrand, Stéphane Raël, Bernard Knosp, Melika Hinaje, Philippe Desprez, and François Lapique. Including double-layer capacitance in lithium-ion battery mathematical models. *Journal of Power Sources*, 251 :370–378, 2014.
- [36] Jing Lei and Hassan K Khalil. High-gain observers in the presence of sensor nonlinearities. In *American Control Conference (ACC), 2017*, pages 3282–3287. IEEE, 2017.
- [37] Xinfan Lin, Hector E Perez, Shankar Mohan, Jason B Siegel, Anna G Stefanopoulou, Yi Ding, and Matthew P Castanier. A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries. *Journal of Power Sources*, 257 :1–11, 2014.
- [38] Johan Lofberg. Yalmip : A toolbox for modeling and optimization in matlab. In *Computer Aided Control Systems Design, 2004 IEEE International Symposium on*, pages 284–289. IEEE, 2004.

- [39] Juris Meija, Tyler B Coplen, Michael Berglund, Willi A Brand, Paul De Bièvre, Manfred Gröning, Norman E Holden, Johanna Irrgeher, Robert D Loss, Thomas Walczyk, et al. Atomic weights of the elements 2013 (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3) :265–291, 2016.
- [40] Ministère de la transition écologique et solidaire Ministère de l’enseignement supérieur de la recherche et de l’innovation. Mineral info. <http://www.mineralinfo.fr/>. Acces : 21/10/2018.
- [41] Scott J Moura, Federico Bribiesca Argomedo, Reinhardt Klein, Anahita Mirtabatabaei, and Miroslav Krstic. Battery state estimation for a single particle model with electrolyte dynamics. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 25(2) :453–468, 2016.
- [42] Scott J Moura, Nalin A Chaturvedi, and M Krstić. PDE estimation techniques for advanced battery management systems-Part II : SOH identification. *American Control Conference (ACC)*, pages 566–571, 2012.
- [43] Shahid Nazrulla and Hassan K Khalil. A novel nonlinear output feedback control applied to the tora benchmark system. In *Decision and Control, 2008. CDC 2008. 47th IEEE Conference on*, pages 3565–3570. IEEE, 2008.
- [44] Intergovernmental Panel on Climate Change. Summury for policy makers 2018. <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/summary-for-policy-makers/>. Acces : 28/02/2019.
- [45] Christophe Pillot. Lithium ion battery raw material supply & demand 2016–2025. *Proceedings of the AABC Europe*, 2017.
- [46] Gregory L Plett. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs : Part 3. State and parameter estimation. *Journal of Power Sources*, 134(2) :277–292, 2004.
- [47] Gregory L Plett. Sigma-point kalman filtering for battery management systems of lipb-based hev battery packs : Part 1 : Introduction and state estimation. *Journal of Power Sources*, 161(2) :1356–1368, 2006.
- [48] Renault Presse. Caractéristique de la renault zoe. <http://www.planeterenault.com/UserFiles/files/doc/2%20Caract%C3%A9ristiques%20techniques%20Nouveau%20Renault%20ZOE.pdf>. Acces : 22/10/2018.
- [49] Stéphane Raël and Melika Hinaje. Using electrical analogy to describe mass and charge transport in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 222 :112–122, 2013.
- [50] Jeremy Rifkin. The third industrial revolution : How the internet, green electricity, and 3-d printing are ushering in a sustainable era of distributed capitalism. *World Financial Review*, 1(March-April), 2012.

- [51] Paul Robert. Le petit robert. *Paris, Ed. Le Petit Robert*, 1994.
- [52] Paul Robert, Alain Rey, and Josette Rey-Debove. *Le nouveau petit Robert*. Le Robert, 1993.
- [53] Albert Rodriguez and Gregory L Plett. Controls-oriented models of lithium-ion cells having blend electrodes. part 1 : Equivalent circuits. *Journal of Energy Storage*, 11 :162–177, 2017.
- [54] Philip E Ross. Boeing’s battery blues. *IEEE Spectrum*, 50(3) :11–12, 2013.
- [55] Bhaskar Saha, Kai Goebel, Scott Poll, and Jon Christophersen. Prognostics methods for battery health monitoring using a bayesian framework. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 58(2) :291–296, 2009.
- [56] Thierry Salomon, Marc Jedliczka, and membres experts de l’association négawatt. *Manifeste négawatt : en route pour la transition énergétique!* Éditions Actes Sud, 2015.
- [57] Shriram Santhanagopalan and Ralph E White. State of charge estimation using an unscented filter for high power lithium ion cells. *International Journal of Energy Research*, 34(2) :152–163, 2010.
- [58] François Schneider. L’effet rebond. *L’écologiste*, 4(3) :45–8, 2003.
- [59] Simon F Schuster, Martin J Brand, Philipp Berg, Markus Gleissenberger, and Andreas Jossen. Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation. *Journal of Power Sources*, 297 :242–251, 2015.
- [60] Pablo Servigne and Raphaël Stevens. Comment tout peut s’effondrer. *Petit manuel de collapsologie à l’usage des générations présentes*. Paris : Seuil, 2015.
- [61] Kandler Smith and Chao-Yang Wang. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 160(1) :662 – 673, 2006.
- [62] Jean-Marie Tarascon. Développement durable : environnement, énergie et société. *L’annuaire du Collège de France. Cours et travaux*, (111) :769–792, 2012.
- [63] Tesla. Site officiel de tesla france. https://www.tesla.com/fr_FR. Acces : 02/11/2018.
- [64] MM Thackeray, WIF David, PG Bruce, and JB Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4) :461–472, 1983.
- [65] Tiamat. Official tiamat company website. <http://www.tiamat-energy.com/>. Acces : 21/10/2018.

- [66] Matthieu Urbain, Stephane Raël, Bernard Davat, and Philippe Desprez. State estimation of a lithium ion battery through kalman filter. In IEEE, editor, *Power Electronics Specialists Conference*, pages 2804–2810, June 2007.
- [67] Xibao Xu, Yan Tan, and Guishan Yang. Environmental impact assessments of the three gorges project in china : Issues and interventions. *Earth-Science Reviews*, 124 :115–125, 2013.
- [68] Ali Zemouche, Mohamed Boutayeb, and G Iulia Bara. Observers for a class of lip-schitz systems with extension to h_∞ performance analysis. *Systems & Control Letters*, 57(1) :18–27, 2008.



Crédits photo : Cartoon Movements

Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique

Résumé

Mises au point dans les années 90, les batteries lithium-ion ont littéralement colonisé notre environnement en moins de trente ans et leur déploiement s'accélère. Puissante, efficace, légère et compacte, cette technologie présente malgré tout des problèmes de sécurité. Pour limiter les risques et ralentir leur vieillissement, la plupart de ces batteries sont équipées de systèmes de gestion. Cette gestion nécessite l'accès à certains états internes qui ne sont pas tous mesurables. La présente thèse se propose d'estimer les variables en question à l'aide d'observateurs non-linéaires. Un observateur est un algorithme permettant d'estimer des états inaccessibles à la mesure, à partir des mesures disponibles et d'un modèle mathématique des dynamiques mises en jeu.

Les transports d'espèces électrochimiques à l'œuvre dans les batteries lithium sont les principaux responsables de leur comportement. Nous avons donc proposé un modèle électrochimique de ces transports adapté à l'observation. Celui-ci repose sur la discrétisation spatiale des équations aux dérivées partielles décrivant ces phénomènes. Il formule également une série d'hypothèses simplificatrices comme le fait que les électrodes se comportent globalement comme une seule des particules qui les composent. Présenté comme un système sous forme de représentation d'état, les dynamiques sont affines et l'équation de sortie est non-linéaire.

Parmi les observateurs de systèmes à sortie non-linéaire dont nous avons connaissance, aucun ne peut s'appliquer directement au modèle proposé. Nous en avons par conséquent développé de nouveaux, dont la stabilité est garantie lorsqu'une inégalité matricielle est satisfaite. Nous avons ensuite confronté ces observateurs à des données expérimentales d'éléments actuellement commercialisés. Le comportement de l'observateur est globalement encourageant et semble être un bon compromis entre sens physique et complexité numérique.

Mots clés : *Batteries lithium-ion, modèle électrochimique, observateur non-linéaire, test sur données expérimentales, transition énergétique.*

State estimation of a lithium-ion battery based on an electrochemical model

Abstract

Developed in the nineties, lithium batteries have colonized our environment in less than thirty years and they keep spreading faster and faster. Powerful, efficient, light and compact, this technology remains hazardous. In order to limit the danger and slow the aging of lithium cells, most of such batteries embed a management system. The latter needs to access some internal states, which are not directly measurable. This thesis intends to estimate these variables using a nonlinear observer, which is based on an electrochemical model.

The behavior of the battery is driven by the transportation phenomenon of its main electrochemical species. We therefore built a finite dimensional electrochemical model of these adapted to estimation. It relies on the spatial discretization of the partial differential equations, which describe these transportation phenomena. It also formulates some assumptions, such as the fact that an electrode globally behaves like a single particle of its active material. The obtained state space model has affine dynamics and a nonlinear output.

Among the existing observers for such systems that we are aware of, none can be applied directly to the developed model. Hence, we developed new ones whose stability is guaranteed provided a linear matrix inequality holds, which is used to construct the observation gain. We then confront these observers to experimental data acquired on commercialized batteries. The obtained results are encouraging and the observer seems to be a fair compromise between physical meaning and numerical complexity.

Keywords : *Lithium-ion batteries, electrochemical models, nonlinear observer, test on experimental data, energetic transition*