

Caractérisation de la dynamique de diffusion pour des batteries dont la tension à vide est non-linéaire

Maxime JUSTON, Nicolas DAMAY, Christophe FORGEZ, Guy FRIEDRICH

Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne, CNRS, FRE 2012 Roberval

Centre de recherches Royallieu, CS 60319, 60203 Compiègne

RESUME – La modélisation d’une batterie par un modèle électrique équivalent nécessite de déterminer ses paramètres. Cette détermination peut exploiter la réponse transitoire d’une batterie à un échelon de courant. Une approche classique consiste d’abord à séparer la tension à vide (OCV en anglais) et la surtension, puis d’extraire de cette dernière les paramètres du modèle. Cependant l’estimation de l’OCV est délicate, ce qui peut entraîner des erreurs sur la surtension, notamment sur les dynamiques lentes telle que la diffusion. Nous proposons ici une méthode d’estimation de l’OCV et une méthode d’estimation de la surtension qui permettent d’extraire des paramètres dont la dynamique est lente, et nous comparons les résultats obtenus par rapport à deux méthodes classiques.

Mots-clés – batterie, caractérisation électrique, surtension, tension à vide.

1. INTRODUCTION

L’utilisation d’un modèle électrique pour modéliser une batterie nécessite de déterminer des paramètres qui viennent représenter des phénomènes physiques ayant lieu au sein de celle-ci. La méthode la plus classique de détermination des paramètres est l’utilisation de créneaux de courant, aussi appelé GITT. Cependant cette méthode se heurte à deux difficultés qui sont l’estimation d’un OCV pendant l’essai, et l’estimation d’une surtension qui correspond à la théorie. Dans le cadre d’une batterie avec un OCV non linéaire, l’utilisation de méthodes simples comme une interpolation linéaire ne permet plus des estimations satisfaisantes de surtension. La figure 1 illustre ceci en présentant une simulation de tension et la surtension estimée par l’utilisation d’une méthode simple. Dans cet article nous présentons une nouvelle méthode d’estimation de l’OCV d’une batterie en utilisant des créneaux de courant. Nous présentons également une nouvelle méthode d’estimation de la surtension qui permet d’obtenir des formes adaptées à la théorie et au modèle électrique admis par la communauté. L’intérêt principal est la modélisation des phénomènes de diffusion, dont la constante de temps est la plus grande parmi l’ensemble des phénomènes ayant lieu dans une batterie, et qui sont particulièrement sensibles aux formes de surtensions estimées.

Dans la section 2 nous présenterons le modèle électrique retenu pour cette étude, ainsi que la méthode classique de détermination des paramètres de celui-ci. Dans la section 3 nous reviendrons en détail sur l’estimation d’un OCV. La section 4 présente les différentes méthodes d’estimation de la surtension. En section 5, nous présenterons les batteries et protocoles expérimentaux que nous avons utilisés pour valider nos hypothèses. Enfin nous présentons nos résultats en section 6, avant de les interpréter en section 7. La conclusion résumera les principales idées de cet article.

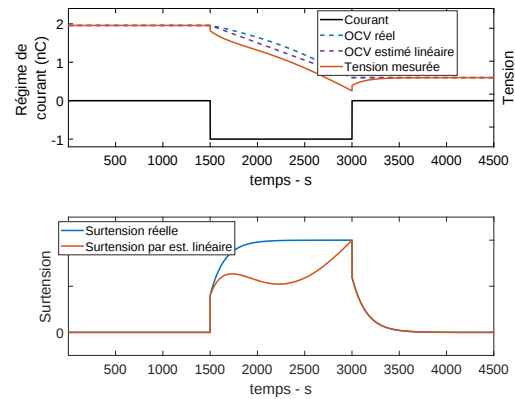


Fig. 1. Simulation de la réponse en tension d’une batterie et surtensions estimées dans le cas d’un OCV non linéaire.

2. MODÈLE ÉLECTRIQUE D’UNE BATTERIE

2.1. Construction d’un modèle se basant sur des phénomènes physiques

Une batterie est une source de tension imparfaite qui voit celle-ci varier en fonction du courant délivré. La modélisation première d’une batterie s’effectue donc par une source de tension couplée à une impédance qui vient modéliser les effets du courant sur la tension. Cette impédance doit modéliser la surtension qui sera vue aux bornes de la batterie par le système extérieur. Des considérations physiques ont conduit à des circuits électriques équivalents de type U-R-RC-nRC [2, 1] tel que présenté sur la figure 2. Une première résistance R_s représente une surtension instantanée qui vient modéliser les contributions des collecteurs de courant, des languettes, de la circulation électronique dans la matière active ainsi que des diverses connexions de la batterie vers le système dans lequel elle opère. Puis une résistance de surface R_{surf} associée à une capacité de double couche C_{dl} sont liées à une dynamique rapide. La résistance de surface vient modéliser les réactions aux interfaces électrode/électrolyte, ainsi que les éventuelles contribution d’une couche de type SEI sur la surface des électrodes. Enfin sur une dynamique plus lente, de l’ordre de la centaine de seconde, les phénomènes de diffusion, solide et liquide sont modélisés par un nombre n de circuit $R_d C_d$, en théorie infini. Ces circuit RC sont une approximation d’une impédance spécifique liée à ces phénomènes, qui est en général une impédance de Warburg [1]. En pratique, pour éviter des temps de calculs trop long, ce nombre est limité. Dans cet article, qui se concentre sur une nouvelle méthode d’extraction de paramètres plus que sur la précision de la modélisation, nous avons choisi de n’utiliser qu’un seul circuit RC pour modéliser les effets de la diffusion.

Un tel modèle possède une réponse à un échelon de courant qui est celle présentée en figure 3. Bien que sur cette figure seule

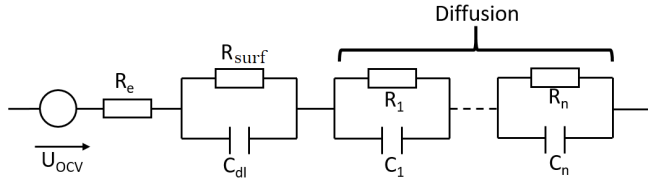


Fig. 2. Circuit électrique équivalent d'une batterie permettant de modéliser les principaux phénomènes.

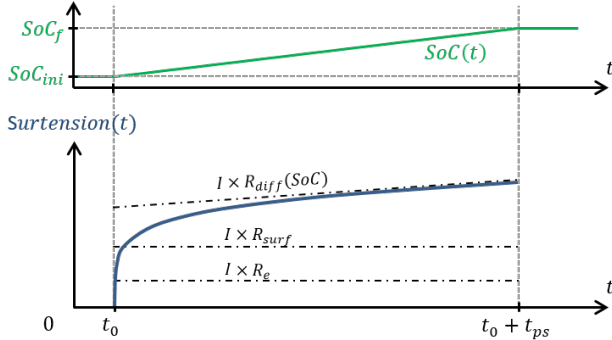


Fig. 3. Surtension théorique d'une batterie à un échelon de courant et représentation des différentes contributions du circuit électrique retenu.

la résistance de diffusion soit variable avec l'état de charge afin de simplifier la figure, c'est en réalité le cas de tous les phénomènes résistifs d'une cellule [6].

2.2. Estimation de la surtension

Afin de caractériser ces modèles électriques, il est courant d'utiliser une méthode dite de GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique). Cette méthode consiste à appliquer successivement des créneaux de courant pour mesurer la réponse en tension d'une batterie, notée U_{GITT} . Les créneaux sont espacés d'un temps suffisant pour que la batterie se relaxe et retrouve une tension à vide que l'on mesurera. En mesurant la tension de la batterie lors de l'application du courant et en estimant sa tension à vide au cours du créneau, la surtension peut être déterminée. Il est souhaitable que la surtension ainsi estimée ait la même allure que celle de la figure 3 afin de pouvoir déterminer les paramètres du modèle par optimisation. Une bonne estimation de la surtension est celle qui sera modélisable par un circuit comme celui représenté en figure 2, car celui-ci est basé sur les phénomènes physiques ayant lieu dans une batterie [2], lesquels sont bien documentés dans la littérature scientifique. Cependant dans le cadre d'OCV non linéaire, il est courant d'obtenir des surtensions telles que présentées sur la figure 1 si des méthodes d'estimation linéaires sont utilisées. Ces surtensions ne permettent pas d'estimer correctement des paramètres.

La difficulté de cette opération réside dans un premier temps dans l'estimation de la tension à vide de la batterie. Plusieurs phénomènes viennent rendre celle-ci extrêmement complexe. En effet, il a été prouvé par des expériences que les paramètres suivants font varier la tension à vide d'une batterie [5] :

- la température ;
- les opérations immédiatement précédentes de la batterie, par effet d'hystérésis ;
- l'âge de la batterie ;
- l'historique de la batterie (ensemble des opérations de celle-ci au cours de sa vie).

Une fois l'OCV estimé, la surtension peut être estimée par différentes méthodes que nous présenterons. La plus classique est d'utiliser la différence entre la tension mesurée et l'OCV estimé.

Enfin, grâce à la surtension, les paramètres du circuit électrique choisi pour modéliser la batterie peuvent être déterminés,

par relevé de valeurs, ou par optimisation.

3. ESTIMATION DE L'OCV PENDANT LES ESSAIS

La première étape de détermination des paramètres est donc d'estimer l'OCV, qui est nécessaire à l'estimation d'une surtension. Nous présentons dans cette section deux méthodes généralement utilisées et une nouvelle méthode.

3.1. Estimation linéaire de la tension à vide

3.1.1. Cas d'un créneau

Une des méthodes qui est facilement applicable est une estimation linéaire tout au long du créneau de courant. Celle-ci se fait entre deux points de mesures qui se font avant le début du créneau et après la relaxation de la batterie. Dans notre cas, la relaxation est considérée terminée après 3h.

3.1.2. Cas de créneaux successifs

Sur un ensemble de créneaux, l'OCV est estimé de manière linéaire sur chacun d'entre eux. L'OCV total estimé est donc une courbe continue et constituée de segments.

Cette méthode à l'avantage d'être très facilement mise en œuvre, mais peut conduire à des estimations erronées, comme présentées dans la simulation de la figure 1. Dans cette figure l'OCV présente une concavité, et l'estimation linéaire de l'OCV amène des erreurs dans la forme de la surtension. Ces erreurs de forme sont particulièrement pénalisantes pour la détermination d'une constante de temps.

3.2. Estimation par la mesure préalable d'un OCV

3.2.1. Cas d'un créneau

Il est également possible d'utiliser une courbe de tension à vide préalablement mesurée pour l'utiliser comme courbe de référence. Afin d'utiliser une telle courbe, les tensions relevées avant le créneau et après la relaxation sont associées à un état de charge. L'OCV entre ces deux états de charge est utilisé pour l'estimation. Cette méthode permet de conserver la forme de l'OCV lorsque celui-ci possède des variations non-linéaires et ainsi de proposer une estimation plus proche de la réalité qu'une interpolation linéaire.

3.2.2. Cas de créneaux successifs

Pour plusieurs créneaux à la suite, il est possible de traiter chaque créneau indépendamment et de reconstituer un OCV par morceau (premier cas), soit de considérer uniquement la tension initiale et la tension de relaxation du dernier créneau pour estimer l'OCV entre ces deux points, ce qui englobe tous les créneaux (second cas). Cependant il est fréquent que les points de relaxe entre chaque créneau ne correspondent pas exactement à l'OCV estimé de cette manière. Cela peut être dû à un effet d'hystérésis entre les créneaux. Notamment pour des créneaux en décharge, qui sont souvent précédés d'une charge, la tension à vide avant les créneaux est susceptible d'être située sur l'OCV de charge et de revenir progressivement sur un OCV de décharge au cours des décharges.

L'avantage d'une telle méthode est qu'elle propose une estimation de l'OCV continue et dérivable en tout point. De plus, en mesurant la quantité d'énergie chargée ou déchargée au cours des créneaux et en estimant la variation d'état de charge en pourcentage associée, il devient possible d'estimer la capacité de la batterie pendant l'essai.

Cette méthode, bien que plus précise que l'interpolation linéaire, nécessite un OCV estimé, ce qui est long. Hors la tension à vide d'une batterie change avec son état de santé [4], ce qui nécessite de refaire des mesures tout au long de la vie de la batterie.

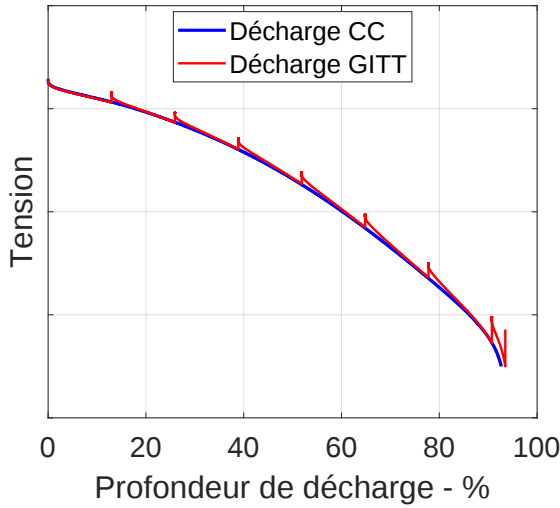


Fig. 4. Tensions mesurées lors de la décharge d'une cellule "A", à courant constant et avec une succession de créneaux de courants.

3.3. Nouvelle méthode proposée

L'exploitation de créneaux de courant pour déterminer des paramètres vise à mieux comprendre et à caractériser le fonctionnement du régime transitoire d'une cellule d'un état reposé vers un état en fonctionnement. Nos mesures ont montré que sous réserve d'un temps suffisant, les courbes des tensions issues d'un créneau rejoignent la trace d'une décharge à courant constant de même régime, comme présenté en figure 4.

Si la trace de la tension pour les créneaux de courants rejoint la trace de la tension pour une décharge à courant constant, alors il existe une surtension en régime permanent qui ne dépend pas de la durée d'application du courant, mais uniquement de sa valeur. Notons η_{RP} la valeur de cette surtension. Une surtension étant le résultat d'un courant sur une résistance, cette valeur dépend donc de la valeur du courant, et de la valeur de la résistance de la cellule. Cette valeur de résistance dépend de la température, de l'état de santé et de l'état de charge. Sous hypothèse d'un échauffement faible et d'une bonne dissipation thermique, ce que nous faisons car la cellule est dans une enceinte climatique qui régule sa température pendant les tests, la température peut être considérée constante. L'état de santé sera considéré identique car les tests se font de manière consécutives. Alors les valeurs de surtensions ne dépendent que de l'état de charge.

Nous proposons dans cette section d'estimer l'OCV grâce à une décharge à courant constant au même régime que celui utilisé pour les créneaux. Cette décharge est donc une mesure de l'OCV et de la surtension en régime permanent générée par l'application d'un courant, noté I , comme présenté dans l'équation 1

$$U_{CC,I} = OCV + \eta_{RP,I} \quad (1)$$

Sous réserve que l'OCV soit identique pour une décharge à courant constant et une décharge issue d'un créneau de courant, nous pouvons également écrire pour chaque créneau l'équation 2. Les créneaux de courant permettent d'observer un régime transitoire vers la surtension en régime permanent, nous notons la surtension au cours du créneau $\eta_{transitoire,I}$. Cette surtension est différente de celle recherchée, qui est la surtension transitoire. La surtension transitoire, que nous avons appelé surtension jusqu'à présent permet de caractériser le comportement de la cellule d'un état de repos vers un état polarisé. La surtension en régime permanent permet au contraire d'apprécier uniquement la valeur de la surtension dans l'état polarisé.

$$U_{GITT,I} = OCV + \eta_{transitoire,I} \quad (2)$$

Il devient alors possible de définir la surtension transitoire comme une grandeur qui ne nécessite plus de déterminer un OCV, mais par une différence entre la tension U_{CC} et la tension U_{GITT} grâce à l'équation 3.

$$U_{GITT} - U_{CC} = \eta_{transitoire,I} - \eta_{RP,I} \quad (3)$$

Ce que nous pouvons réécrire pour obtenir l'équation 4.

$$\eta_{transitoire,I} = U_{GITT} - (U_{CC} - \eta_{RP,I}) \quad (4)$$

La valeur de surtension en régime permanent, η_{RP} , est mesurée indirectement lors des créneaux pendant la phase de relaxation. En effet celle-ci représente la transition de l'état polarisé vers un état relaxé. Indépendamment de la dynamique de cette relaxation, la différence de tension entre ces deux phases nous donne une valeur de la surtension en régime permanent pour chacun des créneaux réalisés. Il devient donc possible de définir la surtension en régime transitoire grâce à ces trois grandeurs qui sont U_{CC} , U_{GITT} et les surtensions en régime permanent mesurées lors des phases de relaxation.

Afin de revenir vers une définition plus classique de la surtension, nous proposons de définir un OCV équivalent comme $OCV_{app,I} = U_{CC} - \eta_{RP,I}$, ce qui permet de réécrire l'équation 4 en l'équation 5. Ce terme d'OCV équivalent permet de préciser que ce que nous estimons n'est pas ce que nous pourrions définir comme un OCV, c'est à dire une mesure de la tension dans un état le plus relaxé et homogène possible. Cet OCV est mesurée pour un régime de courant, de valeur I , et correspond à la tension à vide qui permet de retrouver la mesure U_{CC} lorsque nous lui ajoutons la surtension estimée $\eta_{RP,mes}$. Cet OCV équivalent à une forme qui dépend du courant, et le régime de courant est également indiqué en indice pour indiquer les conditions de détermination de cet OCV.

$$\eta_{transitoire,I} = U_{GITT} - OCV_{app,I} \quad (5)$$

En mesurant la relaxation de la cellule en fin d'un créneau, nous obtenons donc un ensemble de mesures de la surtension en régime permanent : $\eta_{RP,mes}$. En interpolant ces mesures de surtension vis-à-vis de la quantité d'énergie échangée par la cellule pendant le ou les créneaux, nous pouvons obtenir une estimation de la surtension pour un état de charge intermédiaire $\eta_{RP,est}$, comme présenté dans la figure 5. Cette interpolation faite par partie et avec un polynôme d'ordre 3. Nous précisons alors la définition alors l'OCV équivalent comme la différence entre la tension U_{GITT} et la surtension en régime permanent estimée $\eta_{RP,mes}$ (équation 6).

$$OCV_{app,I} = U_{CC,I} - \eta_{RP,mes,I} \quad (6)$$

Contrairement à une estimation linéaire de l'OCV, l'utilisation de la tension U_{CC} permet de conserver une forme d'OCV acceptable. Et cette méthode présente l'avantage de permettre la détermination d'un OCV équivalent de manière plus rapide qu'une estimation d'un OCV puisque la mesure ne nécessite pas de tendre vers un état relaxé à chaque instant. Ainsi cette méthode semble un bon compromis entre l'utilisation d'une interpolation linéaire, rapide mais peu précise et l'utilisation d'un OCV externe qui est longue et qui est vouée à être dépassée lorsque l'OCV se modifiera.

4. EXPÉRIENCES RÉALISÉES ET PROTOCOLE EXPÉRIIMENTAL

Afin de tester et de comparer les résultats d'extraction de paramètres selon la méthode d'estimation de l'OCV, nous avons réalisés des décharges à courant continu, puis en GITT sur 2

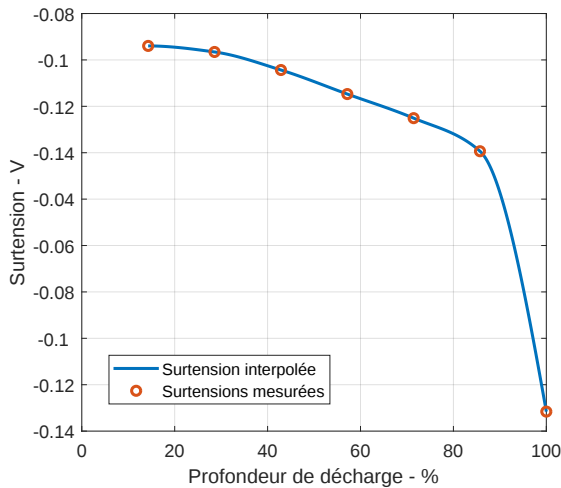


Fig. 5. Surtensions mesurées et interpolation estimée

types de batteries. Les tests sont effectués à 1C et 20°C pour les résultats présentés ici.

Les batteries testées l'ont été dans le cadre de travaux confidentiels et nous ne mettons donc pas d'échelles et de valeurs sur les figures. Cependant cela ne nuit pas à l'interprétation des figures concernant leur apport au sujet de cet article.

Le protocole expérimental se compose d'une charge à courant constant puis à tension constante (CC-CV) jusqu'à la tension maximale donnée par le constructeur, suivie d'une période de relaxe de 2h. Une décharge à courant constant jusqu'à la tension minimale donnée par le constructeur est ensuite réalisée. Après 2h de relaxe, la batterie est rechargée selon le même protocole que précédemment. 2h de relaxe sont là encore observée avant d'effectuer des décharges partielles à courant constant pendant un temps de 8 minutes, soit 480 secondes. Ce temps a été choisi pour pouvoir observer de manière satisfaisante des surtensions dont la constante de temps est de la centaine de secondes. De même, cela permet de mettre en évidence des phénomènes de variations de la valeur finale de la surtension au cours du temps. Lorsque la batterie atteint sa tension minimale au cours d'un créneau, une période de relaxe de 2h est observée et l'essai est arrêté.

La batterie A est une batterie industrielle typée puissance. La batterie B est une batterie industrielle typée énergie. Ces batteries ont des chimies, et donc des formes d'OCV différentes. La batterie A présente un OCV lisse de pente peu variable, tandis que la batterie B présente un OCV avec des zones fortement non linéaires.

5. ESTIMATION DES SURTENSIONS

Nous proposons dans cette partie de déterminer des surtensions dans le but de caractériser notre modèle électrique. Afin de comparer nos résultats en utilisant un OCV équivalent, nous présenterons également des surtensions issues d'une estimation de l'OCV par interpolation linéaire et d'un OCV externe préalablement mesuré.

Ces méthodes d'estimation de la tension à vide ont été utilisées pour déterminer les surtensions transitoires lors de plusieurs essais à diverses températures et courants. Nous présentons sur les figures 4 et 6 les mesures de tension associées à un essai de décharge d'une cellule par plusieurs créneaux de courant de même durée ainsi qu'une décharge au même régime avec un courant constant jusqu'à atteindre la tension minimale. Sur ces figures, nous observons qu'après un certain temps, et pour

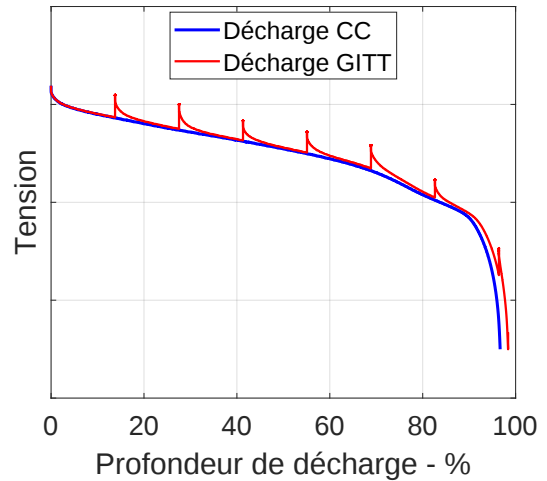


Fig. 6. Tensions mesurées lors de la décharge d'une cellule "B", à courant constant et avec une succession de créneaux de courants.

chaque créneau, les deux courbes de tension convergent vers la même trace. Cela étaye l'hypothèse d'un régime permanent lié à l'application d'un courant, et la représentation des phénomènes par un circuit électrique équivalent. En conséquence de quoi, nous nous attendons à observer des surtensions qui atteignent un régime permanent.

Nos estimations des surtensions sont présentées sur les figures 7 et 8 pour des cellules de type A et B respectivement. Les résultats ne sont cependant pas satisfaisants, notamment au niveau de la forme des surtensions, qui sont différentes de ce qui est attendu (figure 3) malgré nos observations sur les tensions relevées. Les surtensions ne semblent pas converger vers une valeur limite mais augmentent sans signe significatif d'une valeur limite. Le modèle électrique retenu dans le cadre de ces travaux ayant été utilisés dans plusieurs publications [2, 3], il est considéré plus robuste que l'estimation de la surtension. Ces résultats ne remettent donc pas en cause le modèle en lui-même mais notre façon d'estimer les surtensions.

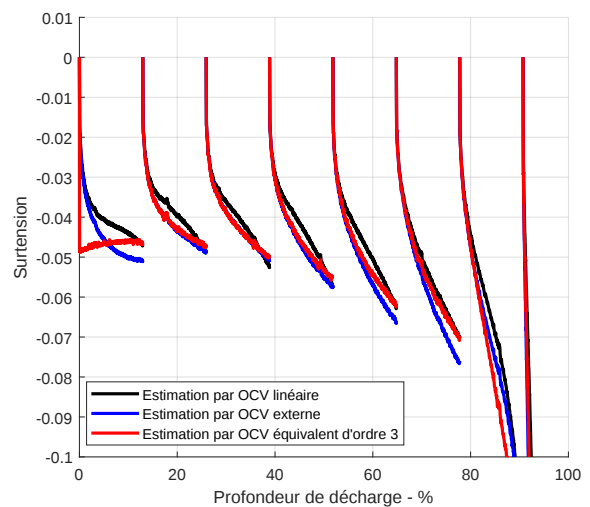


Fig. 7. Surtensions estimées avec un OCV estimé issu des différentes méthodes présentées pour une cellule de type A

Sur les figures 7 et 8, les surtensions étaient simplement

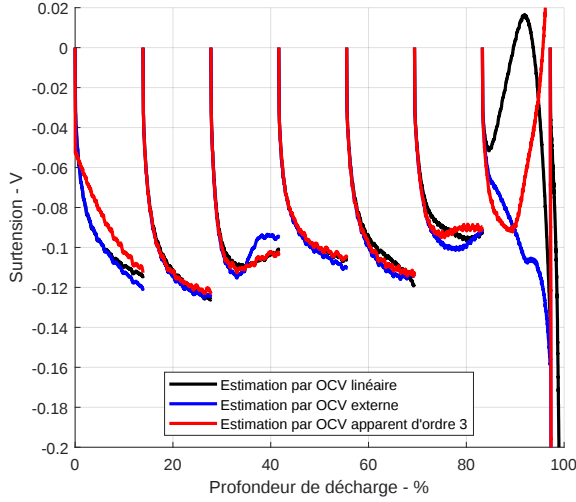


Fig. 8. Surtensions estimées avec un OCV estimé issu des différentes méthodes présentées pour une cellule de type B

définies comme dans l'équation 5. Cependant, nous l'avons vu lorsque nous avons construit les OCV équivalent, la surtension en régime permanent est une grandeur qui possède des variations avec l'état de charge. En conséquence de quoi lorsque la surtension transitoire atteint la valeur de la surtension en régime permanent, alors des variations dues à la modification de la valeur de la surtension en régime permanent sont à prévoir.

Pour obtenir une image exploitable de la polarisation de la batterie vers ce régime permanent, nous proposons donc de diviser la surtension transitoire obtenue par la valeur estimée de la surtension en régime permanent. Cela donne un signal adimensionnel, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, et qui est défini par l'équation 7. Dans cette équation le terme OCV représente l'estimation choisie de l'OCV (linéaire, externe, OCV équivalent).

Cette méthode nous permet d'obtenir les signaux présentés dans la figure 9 pour une cellule de type A et dans la figure 10 pour une cellule de type B. Nous observons une modification de la forme dans le cas de la cellule de type B qui se rapproche plus de la forme de surtensions attendue (figure 3). La comparaison des surtensions montre que la méthode proposée permet d'avoir des surtensions que l'on peut modéliser avec le circuit électrique retenu. Dans le cas d'une estimation linéaire de la tension à vide, le circuit électrique retenu ne peut pas modéliser celle-ci ce qui amène à des erreurs importantes. En effet, bien que les valeurs finales des surtensions soient comparables pour les premiers créniaux, la forme de celles-ci rend difficile l'optimisation automatique des paramètres du circuit. La conséquence directe est soit une erreur sur la valeur de la surtension, soit une erreur sur les dynamiques de la réponse de la batterie. En ce qui concerne la cellule de type A, l'apport de cette méthode est plus léger mais amène tout de même à des paramètres sans valeurs aberrantes, ce qui est le cas pour l'estimation basée sur une OCV estimé linéairement.

$$\eta_{adim} = \frac{U_{GITT} - OCV}{\eta_{RP,est}} \quad (7)$$

6. EXTRACTION DES PARAMÈTRES

À partir des courbes de surtensions, l'extraction des paramètres peut être réalisée de beaucoup de manière différentes.

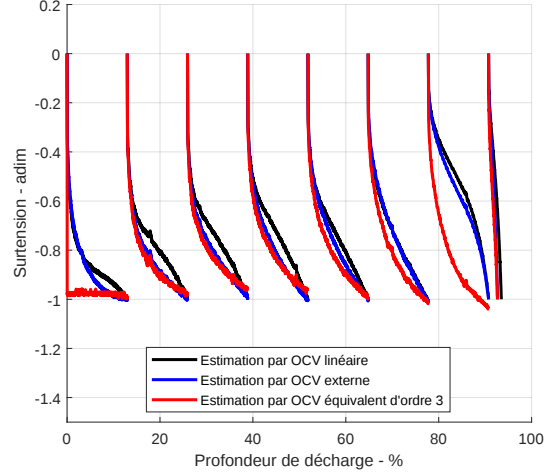


Fig. 9. Surtensions adimensionnelles estimées avec un OCV estimé issu des différentes méthodes présentées pour une cellule de type A

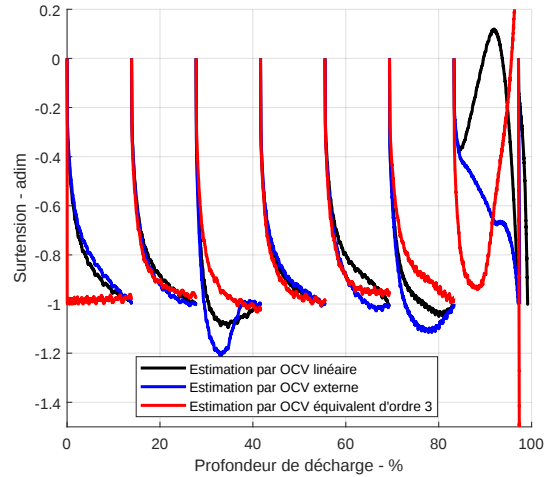


Fig. 10. Surtensions adimensionnelles estimées avec un OCV estimé issu des différentes méthodes présentées pour une cellule de type B

Dans le cas d'une variation des paramètres avec l'état de charge, la question de l'état de charge à associer aux paramètres déterminé peut amener des variations. Dans cette étude, nous ne souhaitons pas comparer des méthodes d'extraction, mais surtout les méthodes d'estimations de l'OCV et de détermination de surtensions. Par la suite un algorithme d'optimisation a été utilisé et tous les paramètres déterminés sont présentés comme appartenant au créneau qui a été exploité pour les déterminer. Ils ne sont donc pas reliés à un état de charge précis.

Cet algorithme reprend le modèle électrique retenu, et cherche pour chaque créneau à déterminer le meilleur jeu de paramètre pour minimiser une fonction erreur entre la surtension estimée et celle simulée. Après des essais nous avons décidés de fixer la valeur de la résistance série grâce à des mesures d'EIS. Dans les premières optimisations, ce paramètre semblait servir de recalage à notre algorithme qui donnait parfois des valeurs négatives, ou nulles. À l'exception de ce paramètre, tous les autres sont déterminés sans contraintes par l'algorithme.

6.1. Batterie A

L'utilisation de notre circuit électrique équivalent permet d'obtenir les paramètres présentés dans les tableaux 1 à 4. Les erreurs RMS entre surtensions estimées et simulées sont présentées dans le tableau 5.

Tableau 1. Valeur des résistances de surface extraites pour la cellule type A, en $m\Omega$

Créneau n°	2	3	4	5	6	7
OCV lin	0,67	0,53	0,53	0,65	0,60	0,15
OCV ext	0,64	0,57	0,52	0,55	0,51	0,31
OCV éq	0,63	0,62	0,60	0,63	0,59	0,61

Tableau 2. Valeur des résistances de diffusion extraites pour la cellule type A, en $m\Omega$

Créneau n°	2	3	4	5	6	7
OCV lin	884	2127	3906	7,9	2,4	891
OCV ext	0,88	1,1	1,4	1,8	2,3	9963
OCV éq	0,76	0,84	1,0	1,3	1,6	1,9

Tableau 3. Valeur des constantes de temps de surface extraites pour la cellule type A, en secondes

Créneau n°	2	3	4	5	6	7
OCV lin	17,4	15,3	15,7	15,4	13,9	0,001
OCV ext	15,4	15,0	15,7	14,1	15,5	18,6
OCV éq	12,3	11,8	11,3	9,8	8,3	6,1

Tableau 4. Valeur des constantes de temps de diffusion extraites pour la cellule type A, en secondes

Créneau n°	2	3	4	5	6	7
OCV lin	6.10^5	1.10^6	1.10^6	3.10^3	530	2.10^5
OCV ext	287	419	372	398	428	2.10^6
OCV éq	170	224	223	223	212	175

Tableau 5. Erreur entre surtensions estimées et simulées, batterie A

Créneau n°	2	3	4	5	6	7
Erreur (lin, %)	1,24	1,05	0,98	0,91	0,91	3,63
Erreur (ext, %)	1,13	0,98	0,84	0,79	0,77	2,46
Erreur (eq, %)	1,29	1,04	1,01	0,99	0,95	0,92

6.2. Batterie B

6.2.1. Extractions des surtensions

Là encore, le circuit électrique équivalent permet de modéliser ces surtensions avec les paramètres présentés dans les figures 6 à 9. Les erreurs sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 6. Valeur des résistances de surface extraites pour la cellule type B, en $m\Omega$

Créneau n°	1	2	3	4	5	6
OCV lin	0,74	0,93	0,27	0,72	1,1	0,50
OCV ext	0,84	0,73	0,14	0,76	0,54	0,22
OCV éq	0,60	0,65	0,94	0,63	0,46	1,1

Tableau 7. Valeur des résistances de diffusion extraites pour la cellule type B, en $m\Omega$

Créneau n°	1	2	3	4	5	6
OCV lin	1,1	1,2	1,4	0,93	1,2	0,93
OCV ext	1,3	1,3	1,5	0,99	1,3	1,3
OCV éq	-0,03	1,1	1,2	0,9	1,1	0,9

Tableau 8. Valeur des constantes de temps de surface extraites pour la cellule type B, en secondes

Créneau n°	1	2	3	4	5	6
OCV lin	15	15	1	11	25	10
OCV ext	18	10	0,5	11,6	9,2	0,9
OCV éq	0,1	8	13	9	7	27

Tableau 9. Valeur des constantes de temps de diffusion extraites pour la cellule type B, en secondes

Créneau n°	1	2	3	4	5	6
OCV lin	163	164	35	128	444	83
OCV ext	256	112	25	149	108	52
OCV éq	0,1	84	100	94	73	259

Tableau 10. Erreur entre surtensions estimées et simulées, batterie B

Créneau n°	1	2	3	4	5	6
Erreur (lin, %)	2,74	3,14	4,48	2,63	3,48	2,67
Erreur (ext, %)	2,89	2,71	14,54	2,81	2,48	4,74
Erreur (eq, %)	1,85	2,96	2,95	2,59	2,31	3,25

est modélisable par le circuit électrique retenu. En comparaison avec une simple estimation linéaire par morceaux de l'OCV, nous observons une amélioration, notamment dans le cadre d'OCV non linéaires, tel que celui de la batterie A, ou celui de la batterie B lors de transition de plateau. Ce phénomène est particulièrement marqué sur la figure 10 pour les créneaux 3 puis 5 & 6. Avant une transition de plateau, nous observons une augmentation de la résistance OCV équivalente de la batterie, puis une diminution après la transition de plateau. Là où une surtension sera mal définie de par ces variations rapides d'OCV estimé, le signal que nous proposons d'étudier possède une forme exploitable pour une détermination de paramètre.

La correction de forme appliquée nécessite d'estimer la surtension en régime permanent pour la plage de SoC parcourue lors des créneaux. Cependant les variations obtenues permettent des améliorations notables, comme par exemple le créneau n°7 de la batterie A (figure 7) qui devient exploitable sur la figure 9.

7.2. Valeur des paramètres du modèles

Nous observons également qu'un modèle électrique appliqué à des surtensions classiques converge vers des solutions incohérentes, notamment sur les paramètres de diffusion avec des valeurs de paramètres plusieurs ordres de grandeurs au-dessus des valeurs trouvées avec la méthode proposée. La richesse du circuit électrique choisi permet de proposer une modélisation malgré qu'elle soit incorrecte physiquement. Bien que les erreurs RMS soient comparables pour les trois méthodes, et de l'ordre du pourcent, la valeur des paramètres nous permet d'écarter la méthode d'estimation linéaire de l'OCV.

En effet au contraire des valeurs de constante de temps extrêmement grande comme celles trouvées dans la table 4 pour une estimation linéaire de l'OCV implique que les courbes des tensions U_{CC} et U_{GITT} ne devraient pas avoir la même trace après quelques centaines de secondes, ce que nous observons. La méthode proposée permet d'obtenir des valeurs, de l'ordre

7. ANALYSE

7.1. Forme des signaux

Parmi les deux batteries étudiées, et pour tous les créneaux, la méthode proposée permet d'obtenir une forme de signal qui

de la centaine de secondes pour la constante de temps de diffusion, qui permettent de valider le concept de surtension en régime permanent.

Les valeurs des paramètres obtenus pour une estimation de l'OCV par une mesure antérieure de celui-ci (méthode dite de l'OCV externe), et la méthode proposée donnent des résultats qui sont globalement similaires. Cependant l'exploitation d'un OCV externe requiert l'estimation précise de celui-ci et se heurte à des problèmes de pérennité dans le temps. La tension à vide d'une cellule est une grandeur qui évolue avec les le vieillissement de la cellule, et des modifications de forme peuvent apparaître [4]. De fait cette opération de détermination de l'OCV qui peut être longue devient à répéter de manière régulière. La méthode proposée permet de se passer de ces opérations en proposant une estimation à un état de santé identique de l'OCV grâce à une décharge à courant constant, tout en donnant des résultats similaires.

8. CONCLUSIONS

Nous proposons dans cet article une nouvelle méthode d'estimation de l'OCV, ainsi qu'une nouvelle méthode de l'estimation de surtensions, dans le cadre d'une décharge par des créneaux de courants. Ces nouvelles méthodes permettent d'obtenir des formes de surtensions qui sont en accord avec la théorie de modélisation d'une cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent.

Cette méthode a été testée sur deux chimies différentes et donne des résultats fiables, aussi bien sur des zones où l'OCV est relativement linéaire que sur des zones où il est fortement non linéaire. Cette méthode permet d'obtenir des paramètres de modélisation qui sont plus fiables, surtout au niveau des constantes de temps, via une forme de signal étudié pertinente.

Les paramètres obtenus grâce à un fit des signaux obtenus sont cohérents entre eux et ne possèdent pas de valeurs aberrantes comme celles que l'on peut obtenir avec une estimation linéaire de l'OCV. Cette nouvelle méthode permet d'obtenir des paramètres fiables dans le cas de modélisation de batteries pour lesquelles l'utilisation est vouée à durer un certain temps, et pour lesquelles les constantes de temps de l'ordre de la centaine de seconde ont une grande importance.

9. RÉFÉRENCES

- [1] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. U. Sauer. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II : Modelling. *Journal of Power Sources*, 196(12) :5349–5356, 2011.
- [2] Alberto Berrueta, Andoni Urtasun, Alfredo Ursúa, and Pablo Sanchis. A comprehensive model for lithium-ion batteries : From the physical principles to an electrical model. *Energy*, 144 :286–300, 2018.
- [3] Nicolas Damay, Christophe Forgez, Guy Friedrich, and Marie-Pierre Bichat. Heterogeneous behavior modeling of a LiFePO₄-graphite cell using an equivalent electrical circuit. *Journal of Energy Storage*, 12 :167–177, 2017.
- [4] Matthieu Dubarry, M. Berecibar, A. Devie, D. Anseán, N. Omar, and I. Villarreal. State of health battery estimator enabling degradation diagnosis : Model and algorithm description. *Journal of Power Sources*, 360 :59–69, 2017.
- [5] Alexander Farmann and Dirk Uwe Sauer. A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 347 :1–13, 2017.
- [6] V. J. Ovejas and A. Cuadras. State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 418(July 2018) :176–185, 2019.