

Modèle pour accumulateurs Ni-mH en vue d'une application pour véhicule hybride électrique

Emmanuel KUHN, Christophe FORGEZ, Guy FRIEDRICH
Université de Technologie de Compiègne (UTC)
LEC (EA 1006) BP 20 529
60 205 COMPIEGNE CEDEX France
email: guy.friedrich@utc.fr

Résumé :

Le laboratoire d'électromécanique de Compiègne (LEC) s'est engagé dans le cadre d'un pôle de recherche régional à proposer une modélisation d'accumulateurs Ni-mH utilisés dans des véhicules hybrides. L'obtention de ce modèle nous permettra par la suite d'optimiser les lois de commande du véhicule, et d'aboutir à une conception optimale de l'ensemble accumulateur/convertisseur.

Nous proposons et justifions dans cet article un modèle à "constantes localisées", dont les paramètres sont déduits d'essais en impédancemétrie.

1. INTRODUCTION

En attendant une rupture technologique du type "piles à combustible", à la fois fiables, pratiques et de coût raisonnable, les solutions de type hybride permettent d'obtenir un compromis acceptable.

La gestion de l'énergie embarquée y est fondamentale et fait l'objet de nombreuses études [1] [2] [3].

Ces dernières sont limitées par l'utilisation d'un modèle reflétant mal le comportement réel de l'accumulateur.

La difficulté pour la modélisation d'une batterie réside dans la diversité des compétences requises : électrochimistes et électriciens doivent en effet adopter un vocabulaire commun pour aboutir à un modèle suffisamment fiable d'un point de vue électrochimique et suffisamment simple pour pouvoir être implanté dans des lois de contrôle temps réel.

2. ETAT DE L'ART DE LA MODELISATION DES BATTERIES EN GENIE ELECTRIQUE

Différentes approches sont utilisées pour la modélisation des batteries:

- Une méthode classique consiste à enregistrer puis tabuler les performances des batteries. Cette approche est souvent limitée car elle ne tient pas compte de tous les paramètres de fonctionnement (température, réponse dynamique...) [4], [5].
- Une autre approche consiste à résoudre les équations relatives aux processus électrochimiques mis en jeu. La résolution de ces équations nécessite des conditions initiales et aux limites que seul un électrochimiste aguerri peut poser sans risques d'erreur.
- Une dernière méthode consiste à proposer un schéma équivalent à "constantes localisées". Cette approche s'inspire de celle développée par l'équipe de NOTTEN [6], appliquées aux batteries de faible puissance de type Ni-Cd mais généralisable, dans le principe, aux batteries de type Ni-mH.

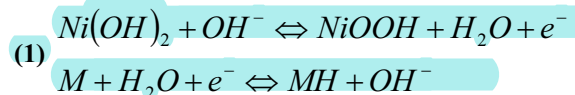
Ce modèle permet de prendre en compte les réactions principales intervenant, tant dans les régimes statiques (tension à vide), que dynamiques (réaction à des profils de courant).

3. ETUDE PROPOSEE : LE SCHEMA A CONSTANTES LOCALISEES

3.1. Phénomènes de base (réactions principales)

Au cours des charges et des décharges d'une cellule d'accumulateur, différentes réactions d'oxydoréduction sont mises en jeu.

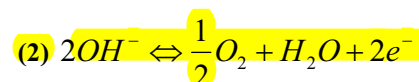
Dans le cas d'une cellule Ni-mH les réactions à considérer sont :



Ces réactions dites réactions primaires interviennent dans le cadre de charges ou de décharges normales.

Lorsqu'au moins une des espèces présentes dans (1) est épuisée, d'autres réactions dites secondaires apparaissent.

On assiste alors à un dégazage :



Dans la suite de notre étude nous ne tiendrons compte que des réactions primaires, ce qui suppose une utilisation de la batterie en dehors des zones de surcharge ou de surdécharge [7].

Toutes ces réactions appartiennent à deux grandes familles de phénomènes électrochimiques :

Les phénomènes statiques et les phénomènes dynamiques [8].

- Les phénomènes statiques sont directement liés aux potentiels chimiques stabilisés.
- Les phénomènes dynamiques sont dus à un gradient de concentration d'espèces.

3.2. Phénomènes statiques

3.2.1. Potentiels chimiques et électrochimiques

Le potentiel chimique d'une espèce i est défini en fonction de son activité thermodynamique.

$$(3) \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_{refi}} \right)$$

avec a_i et a_{refi} les activités respectives de l'espèce i , dans son état normal et de référence.

μ_i^0 est le potentiel chimique standard défini à l'équilibre lorsque l'activité est unitaire, T la température (en K) et R la constante des gaz ($R=8.314J/mol.K$). Afin de tenir compte de l'effet du gradient de champ électrique sur les espèces chargées présentes en solution, Butler et Guggenheim ont introduit la notion de potentiel électrochimique [8].

$$(4) \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{a_{refi}} \right) + Z_i F \Phi$$

$Z_i F \Phi$ est le travail à fournir pour transférer une mole d'une espèce neutre vers une espèce chargée.

Z est le nombre de charges, F la constante de Faraday ($F=96500C$), et Φ le potentiel électrostatique.

La variation d'enthalpie libre de chaque électrode s'obtient alors en effectuant la somme des potentiels chimiques des réducteurs moins ceux des oxydants. En utilisant le rapport de transformation $\frac{1}{ZF}$, nous nous ramenons au domaine

électrique et faisons apparaître le surpotentiel η issu des phénomènes dynamiques (transfert de charge et diffusion) défini par :

$$(5) E = E^{eq} + \eta$$

E est le potentiel électrique aux bornes d'une électrode, E^{eq} est le potentiel d'équilibre de la réaction considérée, défini tel que :

$$(6) E^{eq} = E_0^{eq} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \left(\frac{\prod_i \frac{a_{ox}}{a_{ox}^{ref}}}{\prod_i \frac{a_{red}}{a_{red}^{ref}}} \right)$$

avec E_0^{eq} le potentiel électrique standard de la réaction.

3.2.2. Résistance équivalente d'électrolyte et de connectiques

La circulation du courant au cœur de la solution est essentiellement due à la migration des ions.

Le déplacement de ces espèces est lié à la conductivité de l'électrolyte. A partir de cette conductivité nous définissons la résistance équivalente de l'électrolyte R_e . Notre modèle doit également tenir compte, même si elles sont faibles des valeurs des résistances de connectiques. Ceci permettra d'évaluer par la suite les pertes par effet Joule et d'associer au modèle électrique équivalent un modèle thermique.

3.3. Phénomènes dynamiques

3.3.1. Capacité double couche

Lorsqu'on introduit un métal en solution, on modifie les propriétés des phases. Il se crée ainsi à l'interface métal/électrode un condensateur dont le diélectrique a une épaisseur voisine de quelques dixièmes de nanomètres. On matérialise cette capacité dite capacité de double couche par un condensateur placé en parallèle sur chacune des électrodes cf « Fig. 1 ».

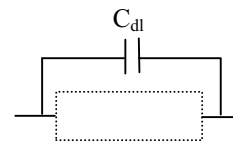


Figure 1 : Position de la capacité double couche

3.3.2. Phénomène de transfert de charges

Le phénomène de transfert de charges correspond au transfert des électrons à la surface des électrodes. La circulation de ce flux est plus ou moins facilitée selon l'état de charge de l'accumulateur.

Ce courant électrocinétique est régi par l'équation de Butler Volmer :

$$(7) I = I^0 \left(\exp^{-\alpha F \eta c} - \exp^{-(1-\alpha) F \eta c} \right)$$

avec F la constante de Faraday, α le coefficient de transfert de charge, et ηc le surpotentiel de l'électrode, I^0 le courant d'échange de la réaction à l'électrode considérée.

La présence des exponentielles dans l'équation de Butler Volmer conduit à représenter le transfert de charge par des diodes placées en anti-parallèle au sein de chacune des électrodes cf « Fig. 2 ». Il est à noter que le seuil des diodes n'a rien de commun avec celui des diodes qu'on rencontre en électronique.

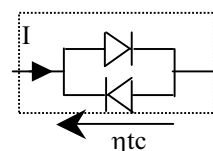


Figure 2 : Modèle électrique du transfert de charge

3.3.3. Phénomène de diffusion

Le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique,

c'est à dire des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés.

Ce phénomène devient prépondérant par rapport au transfert de charge lorsque l'électrode s'écarte de son potentiel d'équilibre (lorsque les charges ou décharges s'effectuent à courants élevés).

L'expression du flux de l'espèce i , à l'électrode j est donné par les équations de Fick :

$$J_d^i(x,t) = -D_j^i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$$

$$(8) \quad \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_j^i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

D_j^i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , C_i la concentration de l'espèce i , et x la direction de diffusion. Ces équations traduisent les variations temporelles et spatiales des concentrations d'une espèce i .

La résolution de ces équations peut se faire littéralement [8] ou s'appuyer sur un circuit électrique équivalent constitué d'un nombre fini de cellules RC mises en parallèle [6].

Cette modélisation reste délicate car le recours à un nombre fini de circuits RC ne permet pas de rendre compte de la complexité du phénomène.

Etant donné que nous cherchons un modèle à constantes localisées, nous orienterons dans un premier temps notre modèle de la diffusion sur un circuit RC parallèle à coefficients variables « Fig. 3 ».

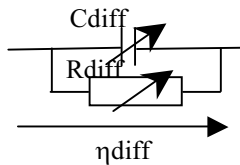


Figure 3 : Modèle électrique de la diffusion

4.EVOLUTION DU SCHEMA EQUIVALENT EN VUE DE L'IDENTIFICATION DES PARAMETRES

Le schéma équivalent que nous proposons « Fig. 4 », représente les phénomènes statiques et dynamiques présents aux électrodes [11].

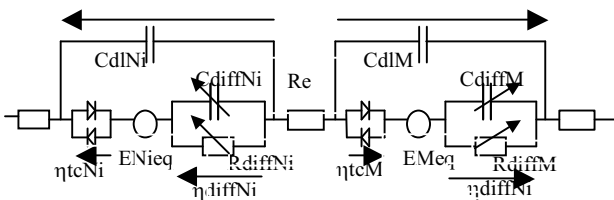


Figure 4 : Schéma électrique équivalent à deux cellules

4.1. Identification par impédancemétrie

Cette technique consiste à mesurer la réponse d'une cellule électrochimique à une modulation sinusoïdale de faible amplitude en fonction de la fréquence [12]. Dans notre étude nous avons superposé au potentiel d'équilibre de la batterie une tension de la forme $\delta E(t) = \delta E_{max} \cdot \sin(\omega t)$, puis mesuré la réponse en courant $\delta I(t)$.

Le rapport de ces grandeurs permet de représenter la batterie par une impédance équivalente Z_T .

Il semble cependant que les phénomènes électrochimiques soient difficilement modélisables par des schémas à constantes localisées. Ceci est particulièrement vrai pour le phénomène de diffusion. Les modèles les plus fréquemment utilisés sont soit de type boîte noire, soit un ou une série de réseaux RC en parallèle issu de la théorie des lignes [13]. De plus, il apparaît dans la littérature que la modélisation séparée de chacune des cellules est ambitieuse et difficile. Celle-ci fait en effet appel à des mesures à trois sondes dont l'une d'entre elle est placée au sein de la batterie [10]. En conséquence, nous ramenons le schéma à deux cellules à un schéma à une seule cellule. Les phénomènes de diffusion et de transfert de charge sont alors considérés globalement et non plus séparément sur chacune des électrodes. Les deux capacités double couches sont alors rassemblées en une seule « Fig.5 ».

4.2. Circuit équivalent en Impédancemétrie

Dans le cadre des régimes petits signaux sinusoïdaux, le schéma à constantes localisées cf « Fig.4 » évolue.

- Les f.e.m disparaissent (théorème de superposition)
- Les résistances de connectique et celle de l'électrolyte sont regroupées en une seule résistance $R\Omega$.

Nous associons aux mesures d'impédancemétrie obtenues le modèle de Randles[10] voir figure « Fig.5 ».

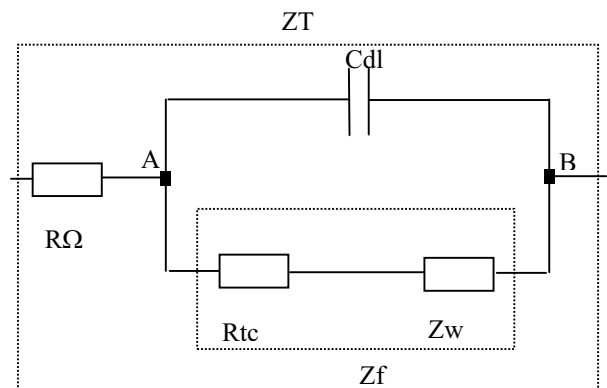


Figure 5 : Circuit équivalent de Randles

- Les phénomènes de transfert de charge sont représentés par une résistance unique R_{tc} .
- La diffusion au sein de la batterie NimH est représentée par une impédance communément appelée impédance de Warburg Z_w [8].
- La capacité double couche de la batterie est matérialisée par une capacité unique C_{dl} .

La représentation idéale dans le plan de Nyquist de ce circuit est à un état de charge donné celle de la figure « Fig.6 » :

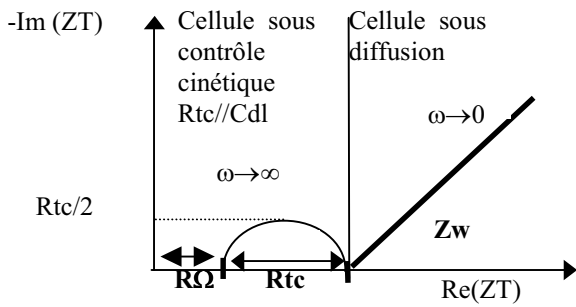


Figure 6 : Tracé de Nyquist d'une cellule idéale à un état de charge donné.

4.3. Identification des éléments du circuit de Randles

Les différents éléments du circuit de la figure « Fig.5 » s'identifient à partir des mesures d'impédancemétrie sur deux zones de fréquence distinctes [8] :

- Les hautes fréquences ($0.1 \text{ rad/s} < \omega < 500 \text{ rad/s}$) ou les phénomènes de transfert de charge sont prépondérants. **0.016 Hz !!**
- Les basses fréquences ($6.2 \cdot 10^{-4} \text{ rad/s} < \omega < 0.1 \text{ rad/s}$) ou les phénomènes de diffusion sont prépondérants.

Les tracés de Nyquist des mesures expérimentales sur ces zones sont présentés figures « Fig.7 », « Fig.8 », « Fig.9 », « Fig.10 » en fonction de l'état de charge (SOC).

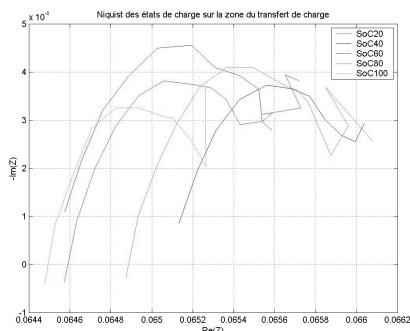


Figure 7 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en zone de transfert de charge (Batterie en charge)

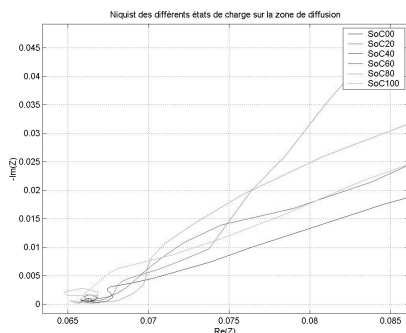


Figure 8 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en zone de diffusion (Batterie en charge)

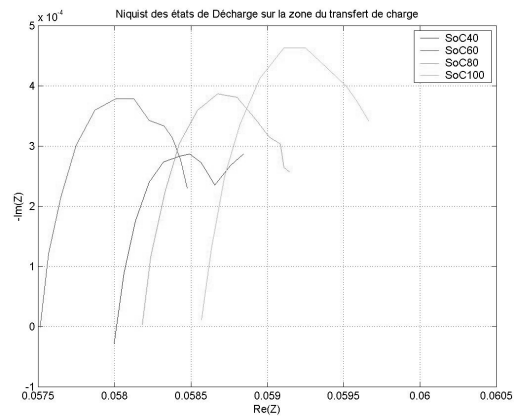


Figure 9 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en zone de transfert de charge (Batterie en Décharge)

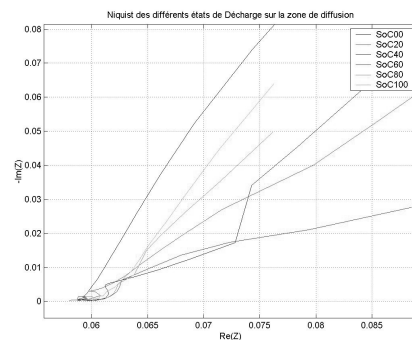


Figure 10 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en zone de diffusion (Batterie en Décharge)

Les constantes de temps propres aux phénomènes de transfert de charge étant largement inférieures à celles des phénomènes de diffusion nous pouvons simplifier le modèle de Randles en ramenant la capacité de double couche aux bornes de la résistance de transfert de charge. Ainsi nous dissocions le modèle de Randles en trois éléments distincts figure « Fig. 11 ».

Nous utiliserons dans la suite de l'étude ce modèle pour l'identification des paramètres.

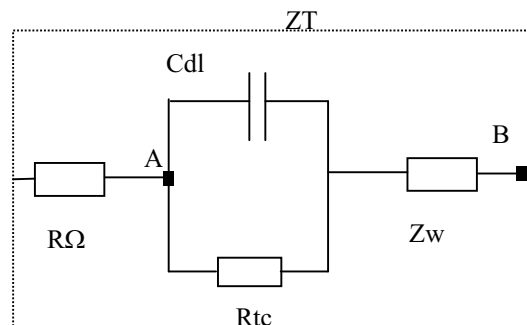


Figure 11 : Circuit de Randles simplifié

- L'identification de $R\Omega$ s'obtient par lecture directe des tracés de Nyquist puisque $R\Omega$ est telle que $\text{Im}(ZT) = 0$.

- Pour identifier R_{tc} et C_{dl} , nous utilisons la méthode des moindres carrés dans la zone des hautes fréquences ($0.1 \text{ rad/s} < \omega_i < 500 \text{ rad/s}$).

Cette méthode consiste à minimiser le critère S , qui établit les écarts au sens des moindres carrés entre les parties réelles et imaginaires du modèle et des mesures :

$$S = \sum [Re(Mesures) - Re(Z_{tc}(\omega_i, P))]^2 + [Im(Mesures) - Im(Z_{tc}(\omega_i, P))]^2$$

P représente l'ensemble des paramètres caractéristiques du modèle choisi pour représenter Z_{tc} .

Z_{tc} étant constituée de R_{tc} , en parallèle avec C_{dl} , P correspond alors au couple $\{R_{tc}, C_{dl}\}$.

Sur le domaine du transfert de charge, le circuit de Randles se ramène à $R\Omega$ en série avec un passe bas, dont R_{tc} et C_{dl} sont les éléments caractéristiques cf figure « Fig.12 ».

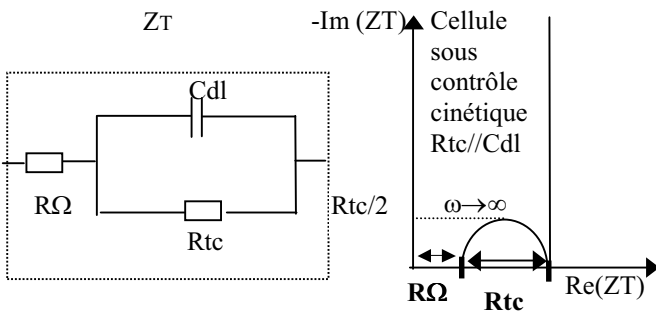


Figure 12 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en haute fréquence.

- Pour identifier l'impédance de Warburg Z_w nous utilisons la méthode précédente en minimisant le même critère :

$$S = \sum [Re(Mesures) - Re(Z_w(\omega_i, P'))]^2 + [Im(Mesures) - Im(Z_w(\omega_i, P'))]^2$$

dans la zone des basses fréquences ($6.2 \cdot 10^{-4} \text{ rad/s} < \omega_i < 0.1 \text{ rad/s}$), avec P' l'ensemble des paramètres du modèle choisis pour représenter l'impédance de Warburg Z_w .

Sur le domaine de diffusion, le circuit de Randles se ramène uniquement à $R\Omega$ en série avec R_{tc} et Z_w cf « Fig.13 ».

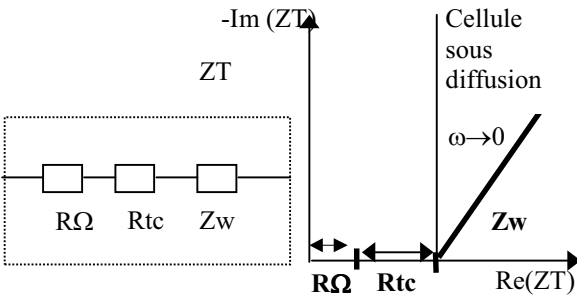


Figure 13 : Tracé de Nyquist de la cellule NimH en basses fréquences.

5. VALIDATION DU MODELE PROPOSE

Les paramètres P et P' du modèle ont été identifiés à chaque état de charge et de décharge.

Les figures « Fig.14 » et « Fig.15 » présentent dans le plan de Nyquist les mesures d'impédancemétrie et le modèle, pour un état de charge (State Of Charge : SOC) de 40% lorsque la batterie est en charge. Les figures « Fig.16 » et « Fig.17 » présentent dans le plan de Nyquist les mesures d'impédancemétrie et le modèle, pour un état de charge à SOC 40 lorsque la batterie est en décharge.

Contrairement à nos attentes, les paramètres obtenus en charge et en décharge diffèrent. Ceci peut s'expliquer par le fait que la batterie n'ait pas été préalablement activée. D'autres mesures seront effectuées sur une batterie déjà cyclée pour confirmer ou infirmer cette asymétrie.

Le modèle électrique équivalent offre globalement une bonne représentation des principaux phénomènes électrochimiques.

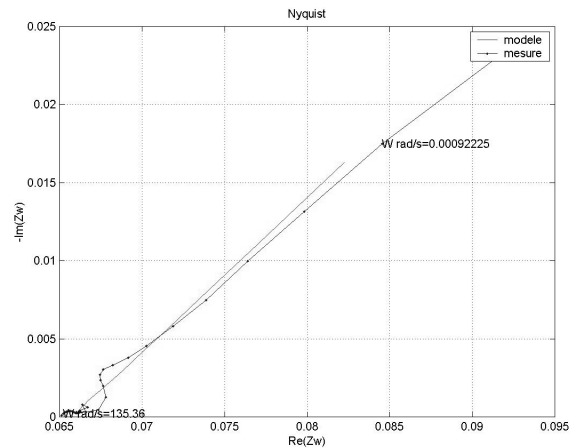


Figure 14 : Tracé de Nyquist du modèle et des mesures sur l'ensemble des fréquences (Batterie en charge à SOC 40)

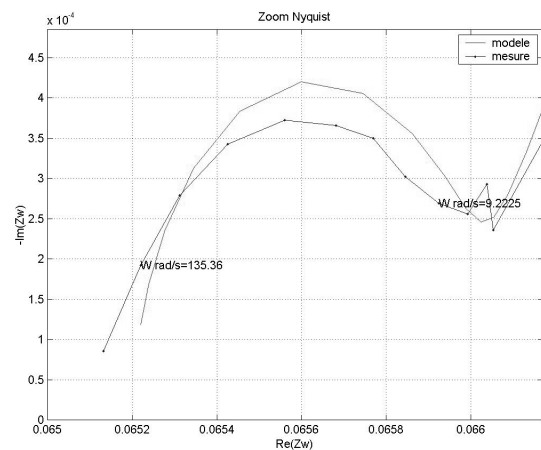


Figure 15 : Tracé de Nyquist du modèle et des mesures en zone de transfert de charge (Batterie en charge à SOC 40)

7. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la "Région de Picardie" pour leur confiance et leur soutien financier au travers du pôle régional de recherche "DIVA" (Diagnostic et Véhicules Avancés).

8. REFERENCES

- [1] G. PAGANELLI, J.-J. SATIN, T. M. GUERRA, A. NOEL, M. DELHOM, E. COMBES, J. E. GUY, Conception and control of parallel hybrid car powertrain. *International Electric Vehicle Symposium and Exhibition*, Brussels, septembre. 1998
- [2] C. FORGEZ, G. FRIEDRICH, J.M. BIEDINGER, Method to find the hybridization rate for a parallel hybrid vehicle. *EVS 17*, Montréal, Octobre. 2000
- [3] C. FORGEZ, G. FRIEDRICH, J.M. BIEDINGER, Système flou de supervision des modes de fonctionnement d'un véhicule hybride électrique parallèle. *GEVIQ 2000*, Marseille, Mars. 2000
- [4] O. CAUMONT, P. LE MOIGNE, X. MUNERET, P. LENAIN, C. ROMBAUT, Etat de charge d'une batterie plomb Acide en utilisation véhicule électrique. *RIGE. Vol 2*, (1999), pp 278-304
- [5] ADVISOR: Advanced vehicle simulator
- [6] BERGVELD, KRUIJT, NOTTEN, Electronic network modelling of rechargeable NiCd cells and its application to the design of a battery management system. *Journal of power sources*. 77, (1999), pp143-158
- [7] F. NELSON, Power requirements for batteries in hybrid vehicles. *Journal of power sources*. 91:2, 26, (2000)
- [8] A. BARD, *Electrochemical methods, Fundamental and applications*. J Wiley and Sons, 2nd edition, 2000
- [9] ILLANGOVAN, Determination of impedance parameters of individual electrodes and internal resistance of batteries by a non destructive technique. *Journal of power sources*. 50,(1994), pp 33-45
- [10] J.R.MACDONALD, *Impedance spectroscopy*. Wiley, 1987
- [11] E. KUHN, C. FORGEZ, G. FRIEDRICH, Modélisation d'accumulateurs Ni-mH en vue d'une application pour véhicule hybride électrique. *GEVIQ 2002*, Marseille, Juin. 2002
- [12] HUET, A review of impedance measurements for determination of the state of charge or state of health of secondary batteries. *Journal of power sources*. 70(1998), pp59-69
- [13] T. BRUMLEVE, Transmission line equivalent circuit models for electrochemical impedances, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 126 (1981) 73-104

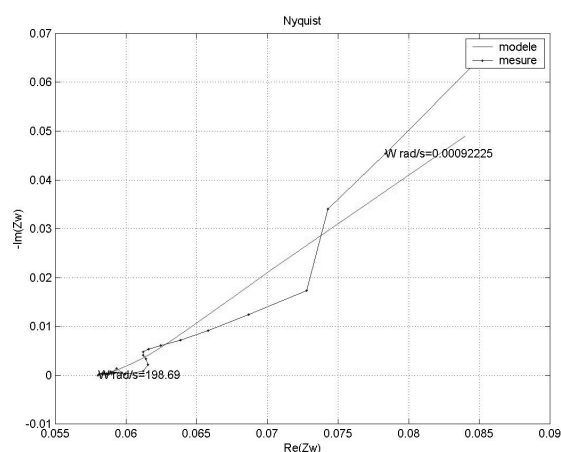


Figure 16 : Tracé de Nyquist du modèle et des mesures sur l'ensemble des fréquences (Batterie en décharge à SOC 40)

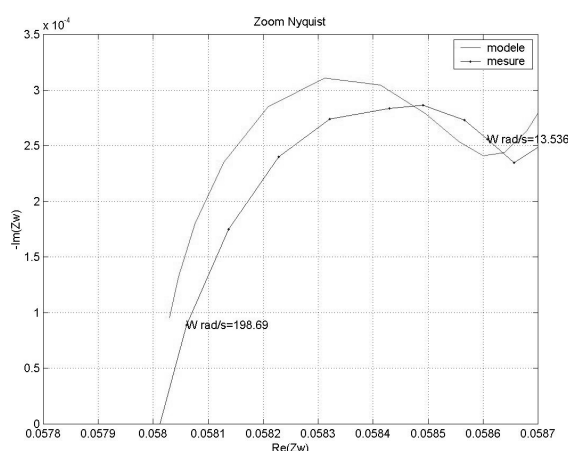


Figure 17 : Tracé de Nyquist du modèle et des mesures en zone de transfert de charge: Batterie en décharge à SOC 40

6. CONCLUSION

Le modèle reconstruit (résistance de connectique en série avec l'impédance de transfert de charge et l'impédance de Warburg) semble corroborer les mesures expérimentales. La représentation des phénomènes électrochimiques n'a pas été altérée par l'utilisation du modèle de Randles simplifié.

Le modèle utilisé pour représenter l'impédance de Warburg n'a pas été détaillé dans le présent article, il fera l'objet d'une prochaine publication.