THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers)
Laboratoire d'informatique et d'automatique pour les systèmes - LIAS (Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques, Informatique (Limoges)
Secteur de recherche : Automatique

Présentée par :
Achraf Nasser Eddine

Modélisation fractionnaire et identification d'impédance d'accumulateurs électrochimiques

Directeur(s) de Thèse :
Thierry Poinot, Jean-Denis Gabano, Benoît Huard

Soutenue le 06 décembre 2019 devant le jury

Jury :

Président	**Serge Pélissier**	Directeur de recherche, IFSTTAR, Bron
Rapporteur	**Christophe Forgez**	Professeur, Université de Technologie, Compiègne
Rapporteur	**Jocelyn Sabatier**	Professeur, IMS, Université de Bordeaux
Membre	**Thierry Poinot**	Professeur, LIAS, ENSIP, Université de Poitiers
Membre	**Jean-Denis Gabano**	Maître de conférences, LIAS, Université de Poitiers
Membre	**Benoît Huard**	Maître de conférences, LIAS, Université de Poitiers

Pour citer cette thèse :
Achraf Nasser Eddine. *Modélisation fractionnaire et identification d'impédance d'accumulateurs électrochimiques* [En ligne]. Thèse Automatique. Poitiers : Université de Poitiers, 2019. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

Thèse

Pour obtenir la grade de

Docteur de l'université de Poitiers

École nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers

Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016

École Doctorale :

Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques, Informatique de la ComUE de l'Université Confédérale Léonard de Vinci

Spécialité :

Automatique

Présentée par

Achraf NASSER-EDDINE

Modélisation fractionnaire et identification d'impédance d'accumulateurs électrochimiques

---

Directeur de thèse	:	Thierry POINOT	Université de Poitiers
Co-directeur	:	Jean-Denis GABANO	Université de Poitiers
Co-encadrant	:	Benoît HUARD	Université de Poitiers

Soutenue publiquement le 06 décembre 2019

Thèse préparée au sein du
Laboratoire d'Informatique et d'Automatique pour les Systèmes

Composition du Jury

Président	:	**Serge PÉLISSIER**	Directeur de Recherche IFSTTAR
Rapporteurs	:	**Christophe FORGEZ**	Professeur des Universités Université de Technologie de Compiègne
		Jocelyn SABATIER	Professeur des Universités Université de Bordeaux
Examinateurs	:	**Thierry POINOT**	Professeur des Universités Université de Poitiers
		Jean-Denis GABANO	Maître de Conférences Université de Poitiers
		Benoît HUARD	Maître de Conférences Université de Poitiers

A mes parents qui me sont les plus chers au monde
et à qui je dois ce que je suis et ce que je serais.
J'espère avoir été digne de leur confiance
et à la hauteur de leurs espérances.

A ma fiancée, pour avoir accepté mes longues
journées de travail et surtout pour m'avoir
encouragé lors des moments de doute.

A mes frères, leurs épouses, mes nièces, mes neveux,
mes oncles, mes tantes, mes cousins,
mes cousines et mes ami(e)s.

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à la région Nouvelle-Aquitaine qui a financé cette thèse de doctorat avec le soutien de l'Université de Poitiers et du Laboratoire d'Informatique et d'Automatique pour les Systèmes (LIAS).

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Thierry POINOT, Professeur de l'Université de Poitiers, pour toute son aide. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car, outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Il a su m'orienter vers des pistes de recherche novatrices et ainsi m'ouvrir à d'autres perspectives.

Je veux particulièrement exprimer ma gratitude à Mr.Jean-Denis GABANO, Maître de conférences de l'Université de Poitiers pour avoir encadré cette thèse. Il a toujours été présent lorsque j'avais besoin de lui. Il m'a guidé tout au long de ces trois années et m'a fait gravir avec succès toutes les étapes qui jalonnent les trois années de thèse. Je le remercie pour toutes les discussions qui m'ont permis d'évoluer au niveaux personnel et professionnel.

Je remercie sincèrement Benoit HUARD, Maître de Conférences de l'Université de Poitiers pour son encadrement, ses conseils et sa disponibilité. Je lui souhaite plein de succès dans sa future carrière, en particulier dans ses travaux de recherche et d'encadrement.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr. Serge PELISSIER, Directeur de Recherche à IFSTAR, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de m'avoir fait l'honneur de le présider.

J'adresse toute ma reconnaissance à M. Christophe FORGEZ, Professeur de l'Université de Technologie de Compiègne pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et avoir étudié avec minutie ce travail. Mes débuts dans le domaine de la recherche ont été faits avec lui et je le remercie pour le soutien qu'il m'a apporté.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Jocelyn SABATIER, Professeur de l'Université de Bordeaux, d'avoir bien voulu évaluer mon manuscrit de thèse. Je le remercie pour sa lecture approfondie et ses remarques avisées sur l'ensemble de ce travail.

Je tiens à remercier tous les permanents du LIAS qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Je remercie en particulier Afzal et Patrice pour leur aide durant mon contrat d'enseignement. Merci à Sylvain, Marlène, Pascal et Frédéric pour leur aide et soutien tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie Serguei MARTEMIANOV, Professeur de l'Université de Poitiers et Anthony THOMAS Maître de Conférences de l'Université de Poitiers pour la collaboration et la mise à disposition des équipements expérimentaux de l'institut Pprime, permettant ainsi d'effectuer mes travaux de recherche. Je remercie également Mr. Stéphane BLANCHIN, Chef de service R&D électrochimie et Mr. Ludovic POTET, ingénieur de recherche à ARTS technologie pour la collaboration durant mes travaux.

Je remercie chaleureusement le Dr. Bassam FRENN, Directeur Général de l'Institut de Recherche Industrielle au Liban, ainsi que tous les permanents de L'IRI pour leur soutien et la mise à disposition des ressources de l'institut.

Au terme de ces trois années, je pense bien évidemment à ma famille et plus particulièrement à mes parents sans qui rien de tout cela n'aurait pu arriver. Merci pour vos sacrifices et votre soutien. Merci pour mes frères Ziad, Adham et Hassan, et leurs conjointes Samiha, Hala et Rola ainsi que mes amours de nièces et neveux Ali, Karim, Zahraa, Adam, Céline et Zeinab.

Mes plus belles pensées seront destinées à Rana qui a accepté d'être ma fiancée, il y un an. Tu as permis, par ta joie de vivre et ton réconfort, de rendre ces années de thèse et de vie commune les plus délicieuses possibles. J'espère que nous resterons toute la vie ensemble. Je remercie également tous les membres de la famille de Rana qui sont devenus ma deuxième petite famille.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Je remercie le groupe de thésards du LIAS et tous mes collègues de Poitiers. Finalement, un grand merci également à la grande famille des libanais de Poitiers qui ont rendu mon séjour agréable.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Introduction et état de l'art sur la modélisation des batteries **5**
1.1 Introduction 6
1.2 Présentation des accumulateurs 6
1.2.1 Fonctionnement 6
1.2.2 Phénomènes électrochimiques 7
1.3 Grandeurs caractéristiques des batteries 9
1.3.1 La résistance interne 9
1.3.2 La tension à vide 10
1.3.3 La capacité 10
1.3.4 L'état de charge 10
1.3.5 L'état de santé 11
1.3.6 La tenue au cyclage 11
1.3.7 L'autodécharge 11
1.4 Caractérisation expérimentale d'un accumulateur 11
1.4.1 La spectroscopie d'impédance 12
1.4.2 La chronopotentiométrie 13
1.5 Modélisation des accumulateurs 14
1.5.1 Modèles électrochimiques 14
1.5.2 Modèles boîte noire 15
1.5.3 Modèles électriques ou modèles boîte grise 15
1.6 Modèles d'ordre entier 21
1.6.1 Modèles avec un seul étage de diffusion 21
1.6.2 Modèle de Foster et modèle de Cauer 22
1.7 Modèles d'ordre non-entier 28
1.7.1 Modèle avec un seul CPE 28
1.7.2 Modèle de Randles modifié avec CPE 29

1.8 Conclusion 31

2 Modélisation fractionnaire des impédances électrochimiques 33
2.1 Introduction 35
2.2 Modèle d'impédance d'ordre non entier 37
2.2.1 Modèle de Randles 37
2.2.2 Impédance de transfert de charge 38
2.2.3 Impédance de diffusion 39
2.2.4 Impédance globale 40
2.3 Représentation des systèmes fractionnaires 42
2.4 Intégrateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ d'ordre n 43
2.4.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 43
2.4.2 Représentation d'état de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 45
2.4.3 Simulation d'un système avec un gain statique et un intégrateur fractionnaire avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 47
2.5 Intégrateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ d'ordre n 50
2.5.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ 50
2.5.2 Représentation d'état de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ 52
2.5.3 Simulation d'un système fractionnaire avec un comportement intégral d'ordre 1 à basse fréquence 53
2.6 Application des opérateurs fractionnaires pour modéliser les impédances des batteries 55
2.6.1 Impédance de transfert de charge 55
2.6.2 Impédance de diffusion de Nernst 56
2.6.3 Impédance de diffusion restreinte 58
2.6.4 Impédance de diffusion CPE 59
2.6.5 Impédance complète 60
2.7 Méthode d'identification 64
2.7.1 Identification dans le domaine fréquentiel 64
2.7.2 Identification dans le domaine temporel 67
2.7.3 Stratégie d'identification dans le domaine temporel . . . 69
2.8 Initialisation de l'algorithme à erreur de sortie 74
2.8.1 Initialisation dans le domaine fréquentiel 74
2.8.2 Initialisation dans le domaine temporel 81
2.9 Résultats d'identification dans le domaine temporel 85
2.9.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt 88
2.9.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte 93
2.9.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE . . 99
2.10 Résultats d'identification dans le domaine fréquentiel 106
2.10.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt 106
2.10.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte 108

2.10.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE . . 109
2.11 Conclusion 111

3 Caractérisation d'une cellule électrochimique Ferricyanure/-Ferrocyanure à l'aide des modèles fractionnaires 115
3.1 Introduction 116
3.2 Dispositif expérimental 117
3.2.1 Cellule électrochimique 117
3.2.2 Appareillage de mesure 118
3.2.3 Courbe de polarisation 119
3.3 Modèle d'impédance 120
3.4 Identification dans le domaine fréquentiel 121
3.4.1 Identification du modèle fractionnaire 122
3.4.2 Minimisation du nombre de fréquences mesurées 123
3.4.3 Maximisation de la fréquence de mesure minimale . . . 124
3.5 Identification dans le domaine temporel 126
3.5.1 Résultats d'identification 129
3.5.2 Influence de point de polarisation 131
3.5.3 Influence de la vitesse de rotation 134
3.6 Identification en deux étapes du modèle fractionnaire complet . 137
3.6.1 Description de la méthode 137
3.6.2 Résultats d'identification 138
3.7 Conclusion 140

4 Caractérisation des cellules de batteries Li-ion et Ni-MH à l'aide de modèles fractionnaires 143
4.1 Introduction 144
4.2 Dispositifs expérimentaux 144
4.3 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Li-ion . . . 146
4.3.1 Protocole de mesure 146
4.3.2 Modèle d'impédance de la batterie Li-ion 148
4.3.3 Identification dans le domaine fréquentiel 150
4.3.4 Identification dans le domaine temporel 153
4.3.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles 159
4.3.6 Étude de la répétabilité de l'estimation 162
4.4 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Ni-MH . . 165
4.4.1 Protocole de mesure 165
4.4.2 Modèle d'impédance de la batterie Ni-MH 167
4.4.3 Identification dans le domaine fréquentiel 169
4.4.4 Identification dans le domaine temporel 173

4.4.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles . . . 179
4.5 Conclusion . . . 182

Conclusion générale **183**

A Fonctions de sensibilités **188**
A.1 Domaine fréquentiel . . . 189
A.1.1 Paramètres de l'impédance de transfert de charge . . . 189
A.1.2 Paramètres de l'impédance de diffusion de Nernst . . . 190
A.1.3 Paramètres de l'impédance de diffusion restreinte . . . 191
A.1.4 Paramètres de l'impédance de diffusion CPE . . . 192
A.2 Domaine temporel . . . 192
A.2.1 Méthode en deux étapes . . . 192
A.2.2 Méthode directe . . . 198

Nomenclature **201**

Liste des figures **203**

Liste des tableaux **211**

Bibliographie **213**

Bibliographie de l'auteur **225**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, l'augmentation de la consommation mondiale d'énergie est confrontée à la diminution des ressources d'énergies fossiles : pétrole, charbon et gaz naturel. Il devient primordial de réduire la consommation de ces ressources dont la surexploitation est une des principales causes d'émission de gaz à effet de serre et par conséquent du réchauffement climatique. C'est pourquoi il est indispensable de mettre en œuvre des moyens alternatifs de production d'énergie plus durables et respectueux de l'environnement. Des sources d'énergie moins entropiques, comme le photovoltaïque, l'éolien ou l'hydraulique, permettent de diminuer la consommation de ressources fossiles. Toutefois, ces sources présentent le défaut d'être intermittentes et nécessitent donc de développer des technologies de stockage.

Les générateurs électrochimiques sont des dispositifs qui permettent de stocker l'énergie sous forme chimique. Celle-ci est ensuite restituée sous forme électrique. On distingue la pile (générateur primaire), pour laquelle les réactions mises en jeu sont irréversibles, de l'accumulateur (générateur secondaire) qui est rechargeable et permet une utilisation prolongée avec un nombre de cycles de charge et de décharge important.

Une batterie désigne un ensemble d'accumulateurs (parfois également nommés éléments ou cellules) souvent câblés en série afin d'obtenir une tension de sortie souhaitée. Pour augmenter le courant disponible, il est également possible de recourir à un montage en parallèle des cellules. Par abus de langage, dans la suite de ce mémoire, le terme batterie sera utilisé y compris lorsque celle-ci n'est constituée que d'une seule cellule.

Les applications des batteries sont nombreuses et se sont d'abord développées pour répondre aux besoins en énergie des équipements d'électronique embarquée (téléphonie mobile, ordinateurs portables, caméras, $\cdots$). Des efforts se sont aussi portés sur les transports, notamment *via* le développement des véhicules électriques hybrides nécessitant de concevoir des batteries permettant de répondre à des besoins de puissance.

L'amélioration des performances des batteries représente donc un enjeu majeur aujourd'hui et nécessite de recourir à des outils de modélisation permettant d'évaluer précisément leurs caractéristiques. La modélisation d'un générateur électrochimique doit permettre de représenter l'ensemble de ses principaux phénomènes internes que sont la conduction électronique, le transfert de charge et la diffusion ionique, phénomènes qui agissent selon des dynamiques très différentes.

Selon les domaines de recherche et les objectifs envisagés, les modèles de batterie peuvent s'écrire différemment. Les modèles utilisés en électrochimie s'appuient sur les lois de la physique décrivant les propriétés statiques et dynamiques des batteries. Il existe des modèles mathématiques déterminés à partir des données mesurées disponibles qui s'affranchissent des comportements physiques internes de la batterie. Des modèles basés sur des circuits électriques équivalents se situent entre les modèles électrochimiques et les modèles mathématiques, et représentent ainsi un compromis entre leurs complexités tout en conservant une signification physique.

Les modèles basés sur les circuits électriques équivalents peuvent tout de même avoir des degrés de complexité variés, allant de la simple résistance à un réseau pouvant contenir un grand nombre de résistances et de condensateurs. Cependant, il est possible de les séparer en deux grandes familles, les circuits d'ordre entier et ceux d'ordre non entier.

Si l'utilisateur souhaite tenir compte de la porosité des électrodes, l'impédance de transfert de charge se modélise par une fonction de transfert faisant intervenir des ordres non entiers. De même, la modélisation de la diffusion ionique conduit à des fonctions de transfert non rationnelles selon les conditions aux limites considérées. Dans une zone fréquentielle connue sous le nom de zone de Warburg, située à moyenne et haute fréquence, l'impédance de diffusion se comporte comme un intégrateur d'ordre environ 0.5.

La conduction électronique, le transfert de charge et la diffusion ionique possèdent le plus souvent des dynamiques bien distinctes. La conduction électronique est quasi-instantanée et agit donc en très haute fréquence ; le transfert de charge est un phénomène rapide qui agit en haute fréquence ; la diffusion est un phénomène qui apparait aux moyennes et basses fréquences, voire les très basses fréquences.

En tirant profit de ces caractéristiques fréquentielles assez distinctes, des mesures de spectroscopie permettent de caractériser avantageusement les bat-

teries et constituent un outil précis et fonctionnel pour identifier leurs impédances internes. Cependant, selon le type de batteries étudié, le phénomène de diffusion peut agir à des fréquences de l'ordre du mHz voire même inférieures. La mesure de spectroscopie devient alors extrêmement complexe pour ces très basses fréquences du fait du temps très long d'acquisition ne permettant pas de garantir un état de charge constant.

Une alternative possible est d'effectuer ces mêmes mesures dans le domaine temporel, en réalisant des mesures dites de chronopotentiométrie. Si cela représente un gain de temps non négligeable dans la mesure, il est important de modifier les modèles utilisés en conséquence. En effet, afin d'identifier de manière la plus précise possible les caractéristiques internes des batteries, il est nécessaire d'adapter les fonctions de transfert non rationnelles ou fractionnaires pour qu'elles soient également utilisables et simulables dans le domaine temporel.

Depuis plusieurs années, l'équipe Automatique et Systèmes du Laboratoire d'Informatique et d'Automatique pour les Systèmes (LIAS) a développé de nombreux travaux de recherche sur la modélisation fractionnaire [Kanoun, 2013, Le-Mehauté et al., 2005, Gabano et al., 2017], travaux se basant sur ceux initiés par Alain Oustaloup [Oustaloup and Coiffet, 1983, Oustaloup, 1995]. Ce type de modélisation permet d'identifier des systèmes régis par des équations aux dérivées partielles et ceci de manière synthétique et parcimonieuse. L'approche consiste à définir un opérateur d'intégration fractionnaire qui généralise l'opérateur d'intégration conventionnel au cas des systèmes d'ordre entier en permettant de simuler dans le domaine temporel un système d'ordre non entier par l'intermédiaire d'une représentation d'état. L'estimation des paramètres de ces modèles fait alors appel à des algorithmes à erreur de sortie.

Dans la continuité des travaux de l'équipe Automatique et Systèmes, ce travail de thèse porte sur la modélisation fractionnaire des batteries et l'identification des paramètres de ces modèles à partir de données expérimentales obtenues dans le domaine temporel. L'approche proposée est ainsi capable de caractériser le comportement réel des batteries à partir d'essais en temporel se substituant aux essais longs d'une spectroscopie, tout en conservant le sens physique des paramètres des modèles obtenus. La rapidité d'acquisition des signaux temporels et la qualité de l'estimation des paramètres de ces modèles peuvent permettre d'envisager des études plus exhaustives sur le comportement des batteries en fonction de l'état de charge ainsi que des conditions d'utilisation. Une des motivations de ce travail est au final de pouvoir implanter des modèles de batteries et les algorithmes d'identification associés dans des cal-

culateurs embarqués afin de pouvoir estimer en temps réel l'état de charge des batteries ou de surveiller leur état de fonctionnement en vue d'un diagnostic précoce.

Pour développer ces idées, ce mémoire a été séquencé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du principe de fonctionnement des accumulateurs électrochimiques ainsi que leurs grandeurs caractéristiques. Les principes de caractérisation expérimentale par mesures effectuées dans les domaines fréquentiel et temporel sont donnés et un état de l'art des différents modèles existant est dressé.

Le deuxième chapitre est dédié au développement de modèles fractionnaires à même de pouvoir caractériser le comportement des batteries. Deux premiers modèles sont proposés selon le type de diffusion rencontré, diffusion de Nernst ou diffusion restreinte. Ils permettent de caractériser les comportements aux très basses fréquences des batteries. Une version simplifiée de ces deux modèles est également proposée. Elle se limite à caractériser la partie haute fréquence et la zone de Warburg. L'objectif de ce travail étant l'identification en temporel de ces modèles, les algorithmes développés dans ce cadre sont présentés puis validés par des simulations stochastiques. Les algorithmes pour identifier ces modèles à partir de données en fréquentiel sont également présentés. Cette identification en fréquentiel sera utilisée sur les applications réelles pour qualifier les résultats d'identification en temporel.

Le chapitre trois propose une validation expérimentale du modèle fractionnaire de l'impédance d'une cellule électrochimique de type Ferricyanure/Ferrocyanure faisant intervenir le phénomène de diffusion de Nernst. Ce travail a été mené en collaboration avec l'équipe Electro-Fluido-Dynamique de l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers. L'intérêt de cette application bien maîtrisée par les électrochimistes est qu'elle permet d'avoir accès au spectre complet de la cellule. Il est ainsi possible d'identifier le modèle fractionnaire de la cellule dans les domaines fréquentiel et temporel et ainsi de pouvoir comparer les résultats obtenus.

Finalement, le dernier chapitre porte sur la confrontation de l'approche proposée à des données expérimentales pour caractériser des cellules de batterie de type Lithium-ion et Nickel-Hydrure Métallique. Les résultats d'identification en temporel sont comparés à ceux obtenus à partir de données fréquentielles. L'étude est menée pour des variations croissantes et décroissantes de l'état de charge des batteries.

Chapitre 1

Introduction et état de l'art sur la modélisation des batteries

Sommaire

1.1 Introduction 6
1.2 Présentation des accumulateurs 6
1.2.1 Fonctionnement 6
1.2.2 Phénomènes électrochimiques 7
1.3 Grandeurs caractéristiques des batteries 9
1.3.1 La résistance interne 9
1.3.2 La tension à vide 10
1.3.3 La capacité 10
1.3.4 L'état de charge 10
1.3.5 L'état de santé 11
1.3.6 La tenue au cyclage 11
1.3.7 L'autodécharge 11
1.4 Caractérisation expérimentale d'un accumulateur . 11
1.4.1 La spectroscopie d'impédance 12
1.4.2 La chronopotentiométrie 13
1.5 Modélisation des accumulateurs 14
1.5.1 Modèles électrochimiques 14
1.5.2 Modèles boîte noire 15
1.5.3 Modèles électriques ou modèles boîte grise 15
1.6 Modèles d'ordre entier 21
1.6.1 Modèles avec un seul étage de diffusion 21
1.6.2 Modèle de Foster et modèle de Cauer 22
1.7 Modèles d'ordre non-entier 28
1.7.1 Modèle avec un seul CPE 28
1.7.2 Modèle de Randles modifié avec CPE 29
1.8 Conclusion 31

1.1 Introduction

La gestion de l'alimentation électrique dans les applications embarquées est essentielle pour optimiser la consommation et la durée de vie des batteries. En effet, de telles applications nécessitent une utilisation intelligente des batteries dans un objectif de consommation d'énergie optimisée. La plupart des batteries utilisées jusqu'alors étaient basées sur des accumulateurs Nickel Hydrure Métallique (Ni-MH) en raison des contraintes de coût, de poids et d'espace. Cependant, l'industrie évolue aujourd'hui vers une technologie Lithium-ion (Li-ion), possédant un rendement plus favorable en termes de puissance et d'énergie.

Au travers de ce premier chapitre, un état de l'art sur la modélisation des accumulateurs est dressé. Tout d'abord, une présentation du fonctionnement des accumulateurs et de leurs grandeurs caractéristiques est décrite. Ensuite, un descriptif des méthodes expérimentales utilisées pour étudier leurs performances est donné. Enfin, les travaux de recherche réalisés sur la modélisation des accumulateurs sont classifiés et présentés.

1.2 Présentation des accumulateurs

1.2.1 Fonctionnement

Les accumulateurs électrochimiques sont des dispositifs capables de transformer l'énergie libérée par des réactions électrochimiques en énergie électrique. Ce processus repose sur le principe d'échange d'électron entre deux électrodes positive et négative et conduit ainsi à la charge et à la décharge de l'accumulateur.

Les cellules sont les plus petites unités électrochimiques individuelles fournissant une tension. Elles dépendent de la combinaison des produits chimiques choisis. Ce sont les unités de base caractérisées par une anode (électrode négative) et une cathode (électrode positive) utilisées pour recevoir, stocker et fournir l'énergie électrique. Les deux électrodes sont isolées électriquement l'une par rapport à l'autre par un séparateur immergé dans des solutions d'électrolytes qui doivent être d'excellents conducteurs ioniques [Verma et al., 2010].

Les cellules sont divisées en deux catégories :

1. Les cellules à usage unique ou primaires : la réaction chimique est irréversible. Elles sont déchargées une seule fois définitivement.
2. Les cellules rechargeables ou secondaires : la réaction chimique est réversible. Elles sont rechargées après une décharge par une source d'énergie

extérieure permettant de ramener les électrodes à leurs états initiaux, que cette décharge soit partielle ou complète.

Les batteries sont constituées de groupes de cellules et se présentent comme étant le plus important moyen utilisé pour stocker l'énergie électrique dans différentes applications.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique repose sur le transfert d'électron d'une électrode à l'autre par le biais de réactions d'oxydo-réduction. L'oxydo-réduction caractérise le transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. L'oxydant capte les électrons, le réducteur les cède.

Soit A et B deux réducteurs avec leurs oxydants respectifs A^{n+} et B^{n+}.

La réaction d'oxydation sur l'anode correspond à la cession du réducteur de A de ne^- électrons :

$$A \longrightarrow A^{n+} + ne^- \tag{1.1}$$

La réaction de réduction sur la cathode correspond à la collection, par l'oxydant B^{n+} de ne^- électrons :

$$B^{n+} + ne^- \longrightarrow B \tag{1.2}$$

Durant la phase de décharge, le passage des électrons entre les deux électrodes se fait par un circuit extérieur. Une réaction d'oxydation apparaît sur l'électrode négative et une réaction de réduction sur l'électrode positive. Durant la phase de charge, les phénomènes s'inversent et le circuit extérieur force le passage des électrons de l'électrode positive vers la négative [Park et al., 2010].

1.2.2 Phénomènes électrochimiques

Plusieurs phénomènes physico-chimiques apparaissent à l'intérieur des accumulateurs. Les phénomènes dynamiques sont les plus compliqués à modéliser et à observer.

1.2.2.1 Les phénomènes de transfert de charge

Lorsqu'une électrode (surface métallique) est immergée dans un électrolyte, la charge électronique sur le métal attire les ions de charge opposée. Il existe une couche de charge à la surface du métal et une couche de charge dans l'électrolyte. Cette séparation des charges établit la «double couche électrique». Le phénomène a été étudié pendant de nombreuses années.

Le modèle le plus simple de la capacité de double couche est le modèle de Helmholtz ; il consiste à considérer un condensateur plan [Bard et al., 1980].

D'autre modèles existent pour la présentation de la capacité de double couche comme ceux de Gouy-Champman, Gouy-Champman-Stern et Grahame [Diard et al., 1996a, Vinh, 2010]. Cependant, quel que soit le modèle utilisé, la double couche est modélisée par un condensateur.

1.2.2.2 Les phénomènes de transport de matière

Le transport de matière désigne le déplacement des espèces ioniques dans l'électrolyte vers les électrodes. Il existe trois modes de transport en solution :

- la diffusion (déplacement ionique sous l'effet d'un gradient de concentration),
- la migration (déplacement ionique sous l'effet d'un champ électrique),
- la convection (déplacement des espèces provoqué par une solution en mouvement).

Dans le cadre de la modélisation des accumulateurs, le transport de matière par diffusion est largement prédominant de sorte que l'on néglige les deux autres modes de transport [Reddy, 2011].

La résolution des équations différentielles décrivant le transport par diffusion des espèces ioniques permet de déterminer des modèles d'impédance de diffusion qui dépendent des hypothèses retenues sur les conditions aux limites.

En considérant un modèle simplifié avec une géométrie unidimensionnelle dans laquelle l'abscisse $x = 0$ correspond à l'interface électrode / électrolyte, les équations différentielles régissant le transport d'une espèce sont décrites par les première et seconde lois de Fick :

$$\begin{aligned} J_{x,t}(x,t) &= -D_0 \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \\ \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} &= +D_0 \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \tag{1.3}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion en $\mathrm{m^2 s^{-1}}$.

La résolution des équations liées au transport de matière permet de calculer une impédance de diffusion $Z_d(s)$ dont l'expression dépend des hypothèses formulées pour les conditions aux limites qui elles même dépendent de la géométrie de l'accumulateur [Diard et al., 1996a]. Deux mécanismes avec trois types d'hypothèse de diffusion sont considérés :

1. Mécanisme de diffusion finie : la concentration de l'électrolyte n'est plus perturbée à distance suffisamment grande des électrodes. Ainsi, la diffusion est finie et l'impédance de diffusion est exprimée selon deux hypothèses :

(a) Hypothèse de Nernst : l'impédance présente un comportement résistif à très basse fréquence.

$$Z_d(s) = Z_{dN}(s) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{1.4}$$

où R_d désigne la résistance de diffusion et τ_d la constante de temps de diffusion.

(b) Hypothèse de diffusion restreinte : l'impédance présente un comportement capacitif à très basse fréquence.

$$Z_d(s) = Z_{dR}(s) = R_d \frac{\coth(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{1.5}$$

2. Mécanisme de diffusion semi-infinie : la concentration de l'électrolyte est transmise jusqu'à une distance infinie, ce qui donne l'impédance de Warburg avec l'expression suivante :

$$Z_d(s) = Z_{dW}(s) = \frac{1}{Q_d \sqrt{s}} \tag{1.6}$$

Cette expression de Warburg peut être généralisée en utilisant, pour caractériser la diffusion, un élément à phase constante (Constant Phase Element : CPE) d'ordre n :

$$Z_d(s) = Z_{dCPE}(s) = \frac{1}{Q_d s^n} \tag{1.7}$$

Q_d est alors une constante exprimée en F.s^{n-1} où n est une valeur comprise entre 0 et 1.

1.3 Grandeurs caractéristiques des batteries

Les batteries sont généralement caractérisées par de nombreuses grandeurs dont les principales sont définies dans cette section [Montaru, 2009, Al-Nazer, 2014].

1.3.1 La résistance interne

La résistance interne d'un accumulateur correspond à la somme de la résistance électrique des électrodes, des contacts et de la résistance électrolytique. Celle-ci dépend de la température, de l'état de charge et l'état de santé de l'accumulateur.

1.3.2 La tension à vide

La tension à vide (Open Circuit Voltage : OCV) d'un accumulateur désigne la différence entre les potentiels d'équilibre des deux électrodes. Celle-ci dépend de l'état de charge et de la température. La tension à vide peut aussi dépendre de l'historique d'utilisation de l'accumulateur.

1.3.3 La capacité

La capacité de stockage Q désigne la quantité de charge qu'il est possible de restituer lors d'une décharge complète de l'accumulateur initialement chargé avec un courant constant. Celle-ci est exprimée en Ampères-heures (Ah) ou miliAmpères-heures (mAh). Deux types de capacités sont distingués :

1. La capacité nominale Q_n : elle correspond à la capacité évaluée à l'issue de la fabrication à partir d'une décharge nominale respectant les critères initiaux et finaux du constructeur (température, intensité du courant),
2. La capacité stockée Q_s : sa définition est analogue à celle de la capacité nominale mais en considérant un état initial ne correspondant pas à l'accumulateur complètement chargé.

1.3.4 L'état de charge

L'état de charge (State Of Charge : SOC) est un facteur essentiel qui permet de caractériser l'état des éléments de stockage. C'est le rapport entre la capacité stockée Q_s et la capacité nominale Q_n :

$$\mathrm{SOC} = \frac{Q_s}{Q_n} \tag{1.8}$$

La variation d'état de charge entre deux instants t_1 et t_2 est calculée par intégration temporelle du courant $I(t)$:

$$\mathrm{SOC}(t_2) - \mathrm{SOC}(t_1) = \frac{1}{3600 Q_n} \int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \tag{1.9}$$

où Q_n est exprimée en Ah.

L'état de charge est une quantité sans unité qui indique l'état réel de la batterie. Il est toujours compris entre 0 % qui est l'état complètement déchargé et 100 % qui est l'état complètement chargé.

La profondeur de décharge (Depth Of Discharge : DOD) est une définition équivalente complémentaire :

$$\mathrm{DOD} = 1 - \mathrm{SOC} \tag{1.10}$$

1.3.5 L'état de santé

L'état de santé ou vieillissement (State Of Health : SOH) est défini comme le rapport entre la capacité nominale à l'instant t et sa capacité totale mesurée à l'état neuf à l'instant t_0 :

$$\text{SOH} = \frac{Q_n(t)}{Q_n(t_0)} \tag{1.11}$$

Cette grandeur donne une idée sur les pertes en termes de capacité de la batterie au cours de son utilisation ou du temps [Quinard et al., 2019,Eddahech et al., 2011].

1.3.6 La tenue au cyclage

C'est le nombre de cycles de charge/décharge qu'une batterie peut effectuer. Ce phénomène peut être relié à plusieurs processus comme la modification des matériaux, la dégradation d'interface, le changement de la résistance interne, etc. Le nombre de cycles indique la fréquence à laquelle une batterie peut être chargée et déchargée de manière répétée avant que la limite inférieure de la capacité soit atteinte. Cette valeur est souvent définie à 80 % de la capacité nominale [Besenhard, 2008].

1.3.7 L'autodécharge

La perte d'énergie stockée dans une batterie se traduit par un phénomène appelé autodécharge. Ce phénomène dépend principalement de la température et provient de réactions secondaires intervenant aux deux électrodes. Le tableau 1.1 présente le pourcentage d'autodécharge en fonction de différentes technologies de batterie [Larminie and Lowry, 2012,Xiong and Shen, 2019] :

Tableau 1.1 – Pourcentage d'autodécharge de différentes technologies de batteries

Technologies de batterie	Pourcentage d'autodécharge
Plomb	2 % par jour
Ni-Cd	2 % par jour
Ni-MH	1.5 % à 2.5% par jour
Li-ion	10 % par mois

1.4 Caractérisation expérimentale d'un accumulateur

L'identification de modèles d'impédance peut s'effectuer à l'aide de mesures effectuées dans le domaine fréquentiel (spectroscopie d'impédance) ou dans le

domaine temporel (chronopotentiométrie). Dans cette section, une description des deux méthodes de mesure est présentée.

1.4.1 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (Electrochemical Impedance Spectroscopy : EIS) est une technique de mesure de l'impédance complexe $Z(jf)$ d'une batterie pour différentes fréquences [Barsoukov and Macdonald, 2018].

Le principe de la spectroscopie consiste à appliquer, à diverses fréquences f_k, un courant alternatif sinusoïdal $I(t)$ de faible amplitude I_m et de mesurer les variations de tension alternative sinusoïdale $\delta V(t)$ se superposant à la tension à vide (mode galvanostatique) [Buller, 2003] :

$$I(t) = I_m \sin(2\pi f_k t) \tag{1.12}$$

$$\delta V(t) = V_{mk} \sin(2\pi f_k t + \varphi_k) \tag{1.13}$$

Pour chaque fréquence f_k, l'analyseur de spectre permet de mesurer l'impédance complexe :

$$Z_{mes}(jf_k) = \frac{V_{mk}}{I_m} \exp(j\varphi_k) \tag{1.14}$$

Cette technique est couramment utilisée par les électrochimistes qui établissent alors un diagramme de Nyquist appelé spectre d'impédance, avec la convention suivante : l'axe des ordonnées est changé de signe et correspond à $-\Im[Z_{mes}(jf)]$ (l'axe des abscisses correspond lui toujours à $\Re[Z_{mes}(jf)]$) comme présenté sur la figure 1.1.

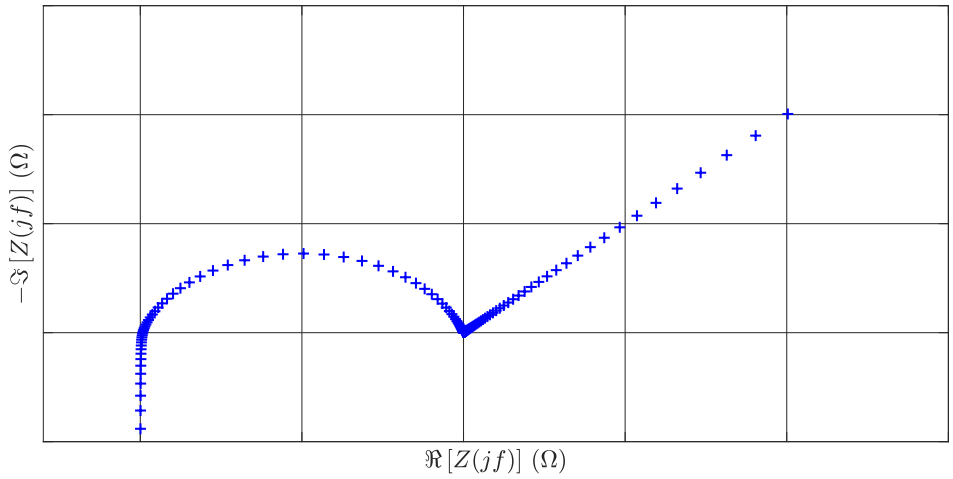


FIGURE 1.1 – Exemple de spectre d'impédance d'une batterie

Ce spectre d'impédance permet, à l'examen du graphe obtenu, d'identifier géométriquement les impédances issues des différents phénomènes électrochimiques (transfert de charge, diffusion) dont les dynamiques correspondent à des constantes de temps en général bien distinctes [Fernández-Pulido et al., 2017, Mauracher and Karden, 1997].

L'identification dans le domaine fréquentiel consiste alors à utiliser les mesures d'impédance pour estimer les modèles retenus par une technique d'optimisation non linéaire (Complex Non Linear Least Squares : CNLLS) [Ciucci et al., 2011, Nasser-Eddine et al., 2018b].

L'inconvénient majeur de la spectroscopie est qu'elle nécessite des équipements complexes pour les mesures réalisées à basse fréquence, celles-ci nécessitant des durées d'acquisition longues. De plus, elle est limitée en terme d'applications temps réel par exemple elle est difficile à implémenter dans une application type véhicule électrique où les profils de courant ne sont plus sinusoïdaux et d'amplitude plus importante.

1.4.2 La chronopotentiométrie

C'est une technique de mesure dans le domaine temporel qui représente une alternative à la spectroscopie d'impédance, en particulier pour l'identification des caractéristiques basses fréquences relatives aux processus de diffusion [Lu et al., 2018].

Elle consiste à appliquer un signal de courant $I(t)$ et mesurer le signal de tension $\delta V(t)$ se superposant à la tension à vide (voir figure 1.2).

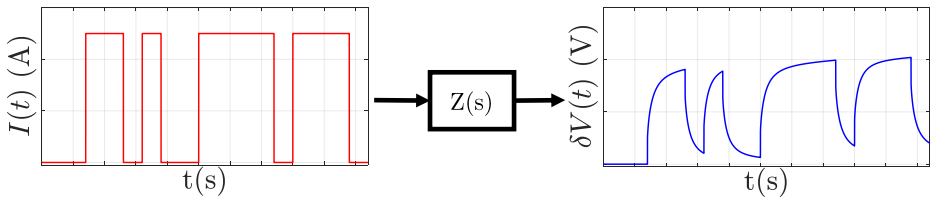


FIGURE 1.2 – Système entrée sortie utilisé pour établir une chronopotentiométrie

Le profil du signal de courant peut être de type impulsionnel ou une Séquence Binaire Pseudo Aléatoire (SBPA), sans restriction particulière sur l'amplitude [Banaei and Fahimi, 2010, Noppakunkajorn et al., 2012]. Il peut aussi correspondre à des profils rencontrés dans des applications réelles [Kim et al., 2011, Szumanowski and Chang, 2008].

L'identification dans le domaine temporel consiste à identifier les paramètres du modèle d'impédance $Z(s)$ en utilisant la réponse en tension $\delta V(t)$ à une excitation en courant $I(t)$.

L'avantage de la chronopotentiométrie est de ne pas requérir d'équipement spécifique et elle nécessite des temps d'acquisition beaucoup plus faibles qu'en spectroscopie, y compris pour l'identification des dynamiques basse fréquence.

1.5 Modélisation des accumulateurs

De nos jours, les systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries sont largement utilisés dans plusieurs types de systèmes (photovoltaïque, éolien et véhicules électriques [Wade et al., 2010, Wang et al., 2019]). Toutes ces applications nécessitent des modèles de batterie pertinents. Il existe différents modèles de batteries classés en trois catégories : les modèles électrochimiques, les modèles boîte noire et les modèles électriques.

1.5.1 Modèles électrochimiques

Il s'agit des modèles physio-chimiques qui utilisent les lois électrochimiques pour décrire les propriétés statiques et dynamiques des batteries [Rao et al., 2003]. Ces modèles sont très détaillés et sont généralement utilisés par les chimistes et les concepteurs des batteries afin d'optimiser leurs performances [Chaturvedi et al., 2010, Dao et al., 2012]. Ils aboutissent à la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles avec un grand nombre de paramètres [Awarke et al., 2013, Bizeray et al., 2019, Lin et al., 2017]. Ces modèles permettent de prédire la tension en fonction du temps ainsi que les profils de

concentration au sein des électrodes et de l'électrolyte [Newman and Thomas-Alyea, 2012]. De plus, ils sont utilisés pour définir les capacités disponibles ou établir les régimes optimaux de courant admissible [Al-Nazer, 2014, Li, 2013].

Malgré la précision des modèles électrochimiques à estimer le comportement de la batterie [Chen and Rincon-Mora, 2006, Hu et al., 2009], leurs application à la simulation est très difficile du fait de leur complexité. Ils nécessitent des temps de calcul longs, ce qui les rend inadapté pour élaborer les lois de contrôle et pour les applications en temps réel, telles que les systèmes de gestion de batterie [Newman et al., 2003, Tian et al., 2009, Urbain, 2009].

1.5.2 Modèles boîte noire

Les modèles de type "boîte noire" cherchent à reproduire le comportement interne de la batterie en se basant uniquement sur les mesures des données notamment : courant, tension et température. Ils sont basés sur des modèles mathématiques qui consistent à trouver une relation entre les conditions d'usage et les performances de la batterie. Ces modèles sont divisés en deux catégories : analytiques et stochastiques. Les modèles analytiques décrivent les propriétés internes des batteries en utilisant un nombre limité de paramètres ce qui les rend faciles à utiliser.

Plusieurs modèles analytiques ont été reportés dans la littérature afin de représenter les différents aspects électrochimiques : la loi de Peukert [Manenti et al., 2011, Baert and Vervaet, 1999] et le modèle cinétique de batterie (Kinetic Battery Model : KiBaM) développés par Manwell et McGowan utilisent des équations mathématiques en corrélation avec les aspects chimiques [Manwell and McGowan, 1993, Kaj and Konané, 2016].

Les modèles stochastiques utilisent diverses approches théoriques pour simuler le comportement de l'impédance électrochimique. Une des méthodes couramment utilisée est la chaîne de Markov à temps discret [Rao et al., 2005, Chiasserini and Rao, 2001]. Des méthodes basées sur les réseaux de neurones [Dang et al., 2016, Chan et al., 2000] et la logique floue [Jiani et al., 2014, Singh and Reisner, 2002] sont aussi développées afin de déterminer certains paramètres tels que l'état de charge ou la tension à vide.

Bien que ces modèles soient fréquemment utilisés pour l'estimation de l'état de charge (SOC) et de l'état de santé (SOH) de la batterie, leur principal inconvénient est le manque de signification physique.

1.5.3 Modèles électriques ou modèles boîte grise

La modélisation électrique vise à présenter le comportement interne des batteries en utilisant des composants électriques tels que des résistances, des condensateurs et des sources de tension [Meng et al., 2019, Zhang et al., 2017,

Nejad et al., 2016]. Des Circuits Électriques Équivalents (CEE) sont mis en œuvre pour simuler le comportement d'une batterie [Karden et al., 2002, Pascoe and Anbuky, 2004]. Ces modèles sont capables de traduire le comportement électrique fréquentiel et temporel des batteries. Un modèle CEE assure un compromis entre précision et complexité ce qui le rend pratique pour la mise en œuvre dans les processeurs temps réel. De plus, ces modèles conservent un sens physique au regard des aspects électrochimiques internes [Pavlov and Petkova, 2002, Baert and Vervaet, 2004, Blanke et al., 2005].

La figure 1.3 représente un schéma bloc des différents modèles de circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des batteries. Ces modèles sont présentés en détail dans cette section.

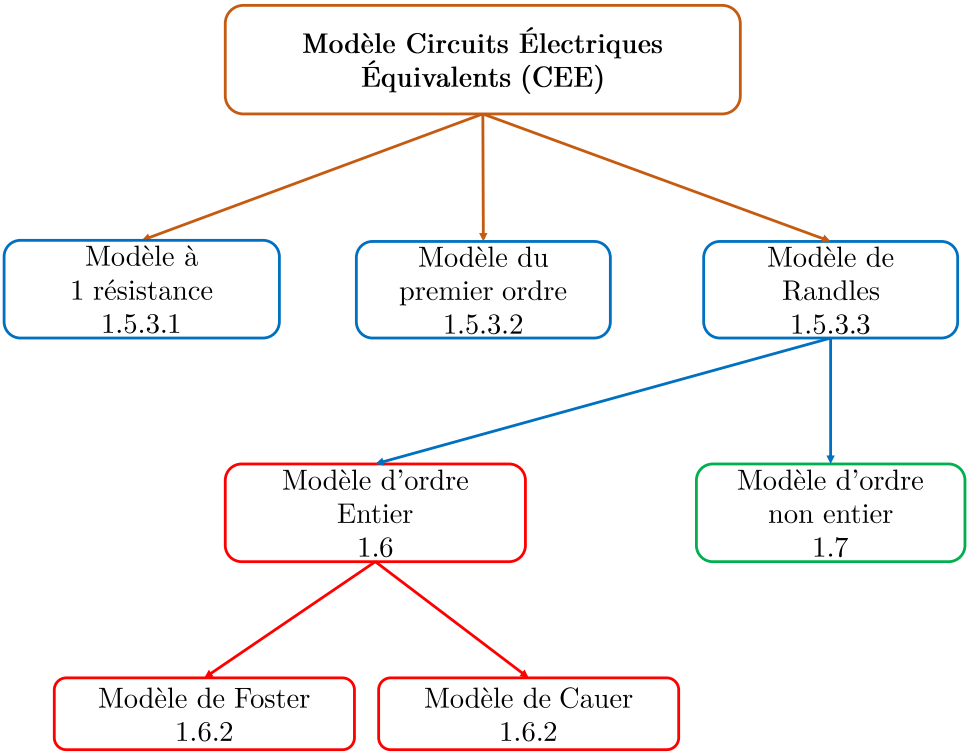


FIGURE 1.3 – Schéma représentant les différents modèles de Circuits Électriques Équivalents

1.5.3.1 Modèle à une seule résistance

C'est un modèle très simple pour modéliser grossièrement une batterie (figure 1.4). Il s'agit du modèle le plus communément utilisé pour simuler les phénomènes internes de la batterie. Ce modèle est constitué d'une source de

tension idéale V_0 qui représente la tension en circuit ouvert, d'une résistance interne R_0 supposé être constante et la tension $V(t)$ équivalente à la tension aux bornes de la batterie. La tension de sortie peut être calculée par la loi classique de tension (loi d'Ohm) :

$$V(t) = V_0 - R_0 I(t) \tag{1.15}$$

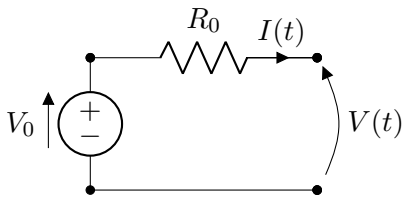


FIGURE 1.4 – Circuit électrique équivalent à une seule résistance

Ce modèle basique peut être simulé facilement en tenant compte des phénomènes statiques de la batterie. Par contre, il ne prend pas en considération les phénomènes dynamiques comme le transfert de charge et la diffusion. Par conséquent ce modèle manque beaucoup de précision mais il peut être utilisé lors d'un simple dimensionnement de dispositifs d'électronique de puissance [Yoon-Ho and Hoi-Doo, 1997, Johnson, 2002].

1.5.3.2 Modèle du premier ordre

Le circuit à une seule résistance à été étendu en ajoutant un circuit $R//C$ du premier ordre afin de caractériser l'aspect dynamique de la batterie. Ce modèle illustré dans la figure 1.5 est largement appliqué à la gestion de la batterie en raison de la simplicité de son paramétrage et de sa mise en œuvre. Les modèles résultants peuvent capturer le comportement d'une batterie avec un degré de précision modéré dans une plage limitée de conditions de fonctionnement [53]. Ce circuit permet de caractériser la résistance d'électrolyte et de connectique et l'impédance de transfert de charge en cas de mesure à haute fréquence ou de la diffusion en cas de mesure à basse fréquence. Par contre, ce modèle n'est pas capable de prédire l'ensemble du fonctionnement de la dynamique de la batterie [Chan, 2000, Gao et al., 2002, Yang et al., 2017].

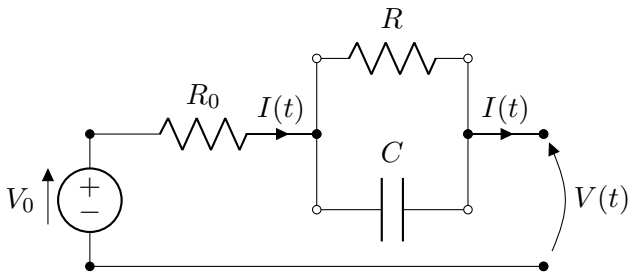


FIGURE 1.5 – Circuit électrique équivalent du premier ordre

1.5.3.3 Modèle de Randles

Le modèle de Randles est le plus ancien modèle développé pour caractériser simultanément les différents aspects statiques et dynamiques d'une cellule électrochimique. Ce modèle, illustré dans la figure (1.6), est composé des composants suivants [Merveillaut, 2011, Allart, 2017] :

- Une source de tension V_0 qui représente la tension OCV aux bornes de la batterie.
- Une résistance R_0 qui correspond à la résistance des électrolytes et de connectiques.
- Une résistance R_{ct} qui correspond à la résistance du transfert de charge.
- Un condensateur C_{dl} qui modélise le phénomène de double couche électrique.
- Une impédance $Z_d(s)$ qui caractérise la diffusion utilisant les conditions limites de Warburg.

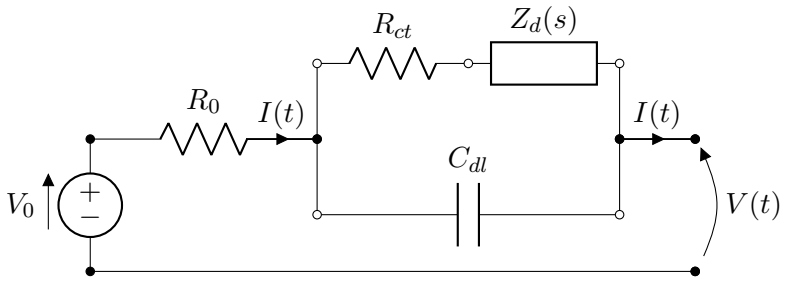


FIGURE 1.6 – Circuit électrique équivalent du modèle de Randles

Ce modèle peut être simplifié en se basant sur la séparation de la dynamique de transfert de charge et de la dynamique de diffusion. La modification

du modèle de Randles permet de simplifier l'équation mathématique du modèle. Le modèle simplifié est alors composé de trois impédances bien séparées, connectées en série comme illustré dans la figure (1.7). Ces impédances sont la résistance d'électrolyte et connectique R_0, l'impédance de transfert de charge composée de R_{ct} en parallèle à C_{dl} et l'impédance de diffusion $Z_d(s)$ [Nasser-Eddine et al., 2018a, Gagneur et al., 2013].

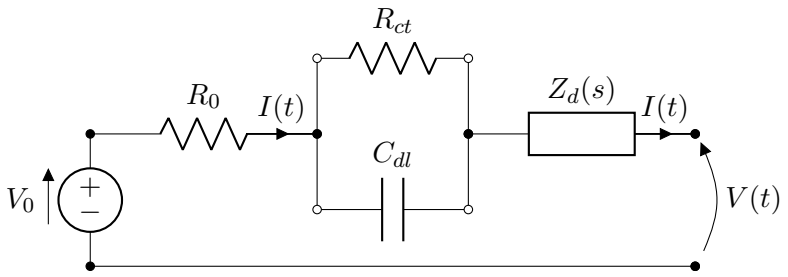


FIGURE 1.7 – Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles

Cette dissociation est justifiée par la comparaison des spectres d'impédances entre les deux modèles. La figure 1.8 illustre une simulation représentant une comparaison entre les modèles de Randles exact et modifié. Cette simulation traite le cas de diffusion de Nernst.

On peut observer qu'au regard des valeurs de paramètres utilisés, les deux circuits fournissent la même réponse fréquentielle.

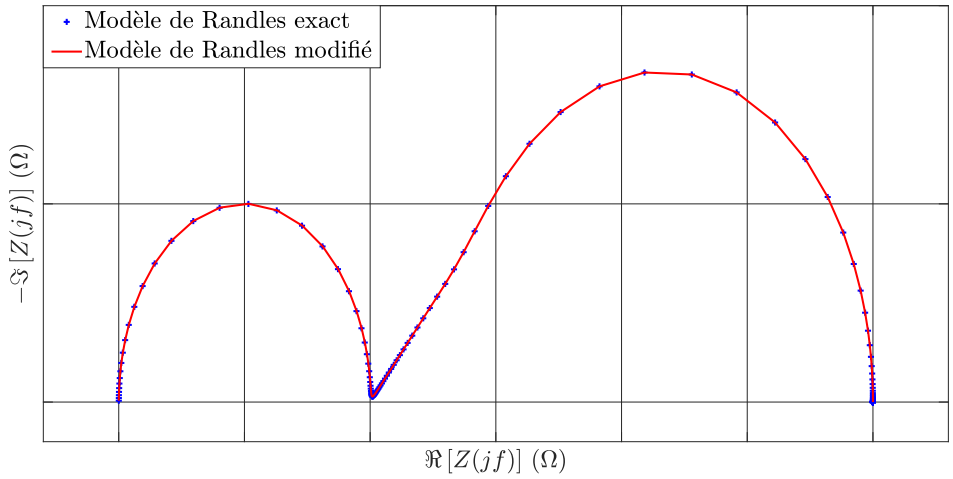


FIGURE 1.8 – Comparaison des spectres d'impédance entre les modèles de Randles exact et simplifié en utilisant l'hypothèse de diffusion de Nernst

Le modèle de la figure 1.7 est parfois complexifié (figure 1.9) pour caractériser la présence d'une deuxième boucle de transfert de charge qui apparaît parfois aux hautes fréquences [Li, 2013, Allart, 2017].

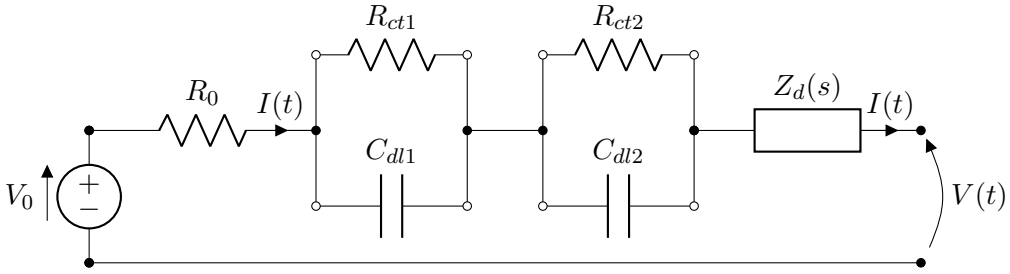


FIGURE 1.9 – Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec deux boucles de transfert de charge

L'effet inductif qui apparaît aux très hautes fréquences peut être caractérisé en ajoutant une inductance ou un circuit $R//L$ en série au circuit de Randles modifié. Le circuit présenté dans la figure 1.10 est souvent utilisé dans le domaine fréquentiel où le phénomène inductif apparaît clairement dans la courbe de Nyquist. Dans le domaine temporel, ce phénomène n'est généralement pas perçu par le système de mesure utilisé [Buller et al., 2005, Nelatury and Singh, 2004].

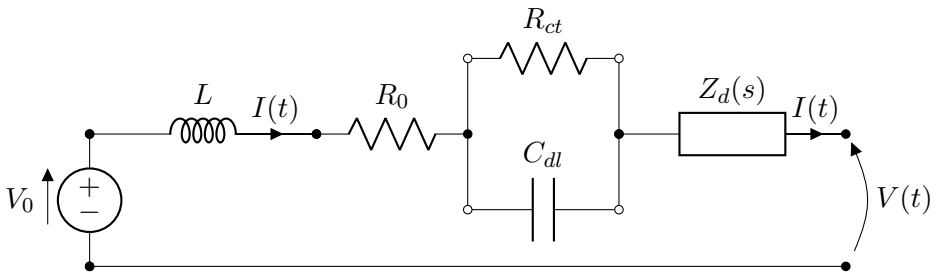


FIGURE 1.10 – Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec l'effet inductif

Le modèle de Randles modifié est la base pour la caractérisation de la plupart des modèles de circuit électriques équivalents.

1.6 Modèles d'ordre entier

Les modèles d'ordre entier consistent à approximer les éléments de l'impédance par des composants idéaux : résistances, condensateurs et bobine. Ces modèles sont basés sur les circuits des figures 1.7 et 1.9. Le circuit de diffusion est caractérisé par différentes cellules connectées en série selon l'application et la précision envisagées.

1.6.1 Modèles avec un seul étage de diffusion

Le modèle du deuxième ordre présenté sur la figure 1.11 représente le plus simple modèle capable de caractériser simultanément les phénomènes de basse et haute fréquence. Ce modèle consiste à utiliser un seul circuit RC pour modéliser la dynamique de diffusion. Ce circuit est connecté en série avec l'impédance de transfert de charge $R_{ct}//C_{dl}$ et la résistance R_0 [Dubarry and Liaw, 2007, Saxena et al., 2016, Madani et al., 2019].

Ce modèle est facile à implémenter dans des applications temps réel. Cependant, son problème principal réside dans sa précision à caractériser la dynamique de diffusion [Schweighofer et al., 2003, Serrao et al., 2005].

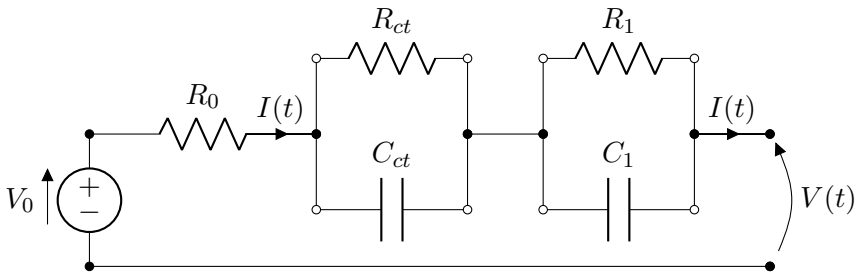


FIGURE 1.11 – Circuit électrique équivalent du deuxième ordre

1.6.2 Modèle de Foster et modèle de Cauer

Un grand nombre de circuits $R//C$ est utilisé afin de modéliser plus précisément la dynamique aux très basses fréquences. Ainsi, le réseau de Foster résultant du calcul des développements limités de la tangente hyperbolique et de la cotangente hyperbolique est utilisé pour modéliser respectivement la diffusion de Nernst ou la diffusion restreinte. Ce type de réseau est utilisé dans les plupart des modèles utilisant l'ordre entier [Tian et al., 2009, Barsali and Ceraolo, 2002, Do et al., 2009].

Le développement de la fonction tangente hyperbolique selon le théorème de Mittag-Leffler [Kuhn et al., 2006] est donné par :

$$\tanh(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2x}{x^2 + ((2i-1)\frac{\pi}{2})^2} \tag{1.16}$$

L'application de ce développement sur la fonction de diffusion de Nernst permet d'obtenir la relation suivante :

$$\begin{aligned} Z_{dN}(s) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{\tau_d s}\right)}{\sqrt{\tau_d s}} &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2R_d}{\tau_d s + \left((2i-1)\frac{\pi}{2}\right)^2} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{C_d}{2}s + \frac{\pi^2(2i+1)}{8R_d}} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{C_d}{2}s + \frac{1}{R_i}} \end{aligned} \tag{1.17}$$

avec

$$\begin{cases} R_i = \dfrac{8R_d}{\pi^2(2i+1)} \\ \\ C_d = \dfrac{\tau_d}{R_d} \end{cases} \tag{1.18}$$

Une cellule i de cette décomposition correspond donc à la mise en parallèle d'une résistance R_i avec une capacité égale à $\dfrac{C_d}{2}$.

Le circuit illustré dans la figure 1.12 représente la structure de Foster de la diffusion de Nernst avec un nombre N de circuit $R//C$. Ce nombre N est choisi selon l'application et la précision demandée, et il varie généralement entre 2 et 5 dans les applications temps réel [Lin et al., 2014, Hentunen et al., 2014, Sayegh et al., 2015, Li et al., 2016, Schmidt and Ivers-Tiffée, 2016].

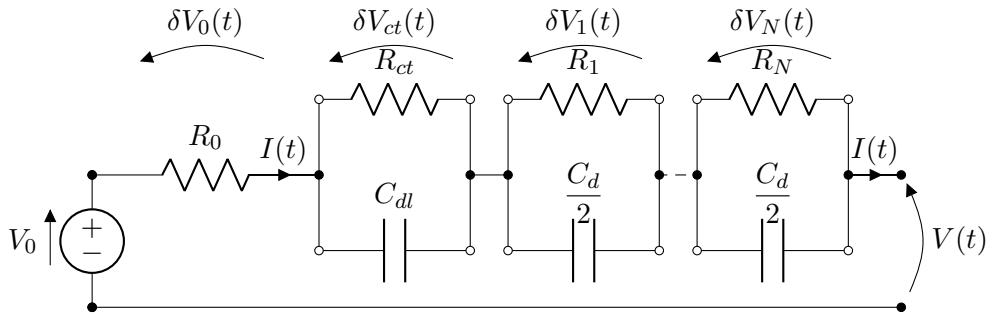


FIGURE 1.12 – Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Foster pour la diffusion de Nernst

Le modèle d'impédance global de ce circuit est :

$$Z(s) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1+\tau_{ct}s} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\dfrac{C_d}{2}s + \dfrac{1}{R_i}} \tag{1.19}$$

La variation totale $\delta V_{FN}(t)$ s'écrit :

$$\delta V_{FN}(t) = \delta V_0(t) + \delta V_{ct}(t) + \sum_{i=1}^{N} \delta V_i(t) \tag{1.20}$$

La transmission directe est obtenue par la relation suivante :

$$\delta V_0(t) = R_0 I(t) \tag{1.21}$$

La dynamique de l'impédance est déterminé par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{\delta V_{ct}(t)}{R_{ct}} + C_{dl}\dfrac{d\delta V_{ct}(t)}{dt} & = I(t) \\ \dfrac{\delta V_1(t)}{R_1} + \dfrac{C_d}{2}\dfrac{d\delta V_1(t)}{dt} & = I(t) \\ \vdots & \\ \dfrac{\delta V_N(t)}{R_N} + \dfrac{C_d}{2}\dfrac{d\delta V_N(t)}{dt} & = I(t) \end{cases} \tag{1.22}$$

Ces équations peuvent être présentées de la manière suivante :

$$\begin{cases} \dfrac{d\delta V_{ct}(t)}{dt} = -\dfrac{1}{R_{ct}C_{dl}}\delta V_{ct}(t) & +\dfrac{1}{C_{dl}}I(t) \\ \dfrac{d\delta V_1(t)}{dt} = -\dfrac{2}{R_1C_d}\delta V_1(t) & +\dfrac{2}{C_d}I(t) \\ \vdots & \\ \dfrac{d\delta V_N(t)}{dt} = -\dfrac{2}{R_NC_d}\delta V_N(t) & +\dfrac{2}{C_d}I(t) \end{cases} \tag{1.23}$$

Le simulateur de Foster pour la diffusion de Nernst est alors donné par l'équation d'état suivante :

$$\begin{cases} \underline{\dot{X}}_{FN} & = \begin{bmatrix} -\dfrac{1}{R_{ct}C_{dl}} & O_{1\times N} \\ O_{N\times 1} & A_{FN} \end{bmatrix} \underline{X}_{FN}(t) + \begin{bmatrix} \dfrac{1}{C_{dl}} \\ \underline{B}_{FN} \end{bmatrix} I(t) \\ \delta V_{FN}(t) & = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \underline{X}_{FN}(t) + R_0 I(t) \end{cases} \tag{1.24}$$

avec :

$$A_{FN} = -\frac{\pi^2}{4R_dC_d}\begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 3^2 & \dots & \vdots \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & (2N+1)^2 \end{bmatrix} \qquad \underline{B}_{FN} = \begin{bmatrix} \dfrac{2}{C_d} \\ \\ \vdots \\ \\ \dfrac{2}{Cd} \end{bmatrix}$$

et

$$\underline{X}_{FN}^T(t) = [\delta V_{ct}(t), \delta V_1(t), \dots, \delta V_N(t)]$$

De la même façon, le développement de la fonction cotangente hyperbolique selon le théorème de Mittag-Leffler est donné par [Soulier and Lagonotte, 2002, Kuhn et al., 2006] :

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2x}{x^2 + \pi^2 i^2} \tag{1.25}$$

L'application de ce développement sur la fonction de diffusion restreinte permet de retenir la relation suivante :

$$\begin{aligned} Z_{dR}(s) = R_d \frac{\coth\left(\sqrt{\tau_d s}\right)}{\sqrt{\tau_d s}} &= \frac{R_d}{\tau_d s} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2R_d}{\tau_d s + \left(1 + \pi^2 i^2\right)^2} \\ &= \frac{1}{C_d s} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{C_d}{2} s + \frac{\pi^2 i^2}{2R_d}} \\ &= \frac{1}{C_d s} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\frac{C_d}{2} s + \frac{1}{R_i}} \end{aligned} \tag{1.26}$$

avec

$$\begin{cases} R_i = \dfrac{2R_d}{\pi^2 i^2} \\ \\ C_d = \dfrac{\tau_d}{R_d} \end{cases} \tag{1.27}$$

Le circuit illustré dans la figure 1.13 montre la structure de Foster de la diffusion restreinte avec un nombre N de circuit $R_i // \dfrac{C_d}{2}$.

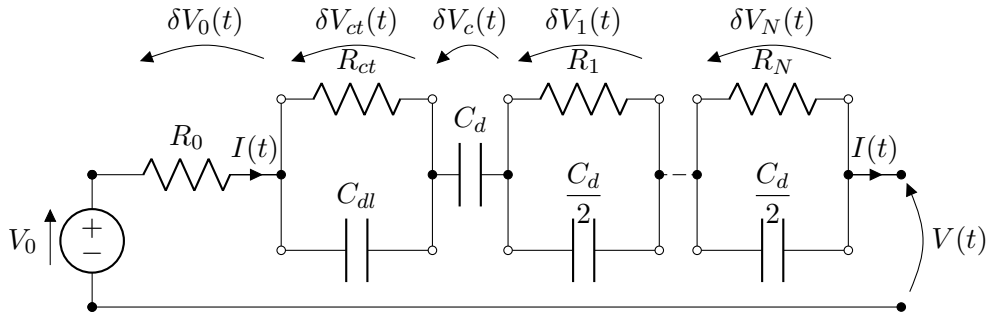


FIGURE 1.13 – Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Foster pour la diffusion restreinte

Le modèle d'impédance global de ce circuit est :

$$Z(s) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1+\tau_{ct}s} + \frac{1}{C_d s} + \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{\frac{C_d}{2}s + \frac{1}{R_i}} \tag{1.28}$$

La variation totale $\delta V_{FR}(t)$ s'écrit :

$$\delta V_{FR}(t) = \delta V_0(t) + \delta V_{ct}(t) + \sum_{i=1}^{N} \delta V_i(t) \tag{1.29}$$

La transmission directe est obtenue par la relation suivante :

$$\delta V_0(t) = R_0 I(t) \tag{1.30}$$

La dynamique de l'impédance est déterminée par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{d\delta V_{ct}(t)}{dt} = -\dfrac{1}{R_{ct}C_{dl}}\delta V_{ct}(t) \quad + \dfrac{1}{C_{dl}} I(t) \\ \dfrac{d\delta V_c(t)}{dt} = \dfrac{1}{C_d} I(t) \\ \dfrac{d\delta V_1(t)}{dt} = -\dfrac{2}{R_1 C_d}\delta V_1(t) \qquad + \dfrac{2}{C_d} I(t) \\ \qquad\qquad \vdots \\ \dfrac{d\delta V_N(t)}{dt} = -\dfrac{2}{R_N C_d}\delta V_N(t) \quad + \dfrac{2}{C_d} I(t) \end{cases} \tag{1.31}$$

Le simulateur de Foster pour la diffusion restreinte est alors représenté par l'équation d'état :

$$\begin{cases} \underline{\dot{X}}_{FR} &= \begin{bmatrix} -\dfrac{1}{R_{ct}C_{dl}} & O_{1\times N} \\ O_{N\times 1} & A_{FR} \end{bmatrix} \underline{X}_{FR}(t) + \begin{bmatrix} \dfrac{1}{C_{dl}} \\ \dfrac{1}{C_d} \\ \underline{B}_{FR} \end{bmatrix} I(t) \\ \delta V_{FR}(t) &= \begin{bmatrix} 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \underline{X}_{FR}(t) + R_0 I(t) \end{cases} \tag{1.32}$$

avec :

$$A_{FR} = -\frac{\pi^2}{4R_dC_d}\begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 2^2 & \dots & \vdots \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & N^2 \end{bmatrix} \qquad \underline{B}_{FR} = \begin{bmatrix} \frac{2}{C_d} \\ \\ \vdots \\ \\ \frac{2}{Cd} \end{bmatrix}$$

et

$$\underline{X}_{FR}^T(t) = [\delta V_{ct}(t), \delta V_c(t), \delta V_1(t), \dots, \delta V_N(t)]$$

Une autre approche utilisée pour le développement des fonctions tangente et cotangente hyperbolique est le développement en série de Laurent. Ce développement conduit à la structure de Cauer pour la diffusion de Nernst présentée dans la figure 1.14 et pour la diffusion restreinte présentée dans la figure 1.15. Ce modèle fournit des résultats similaires à ceux obtenus avec la structure de Foster [Kuhn et al., 2006, Davidson et al., 2014].

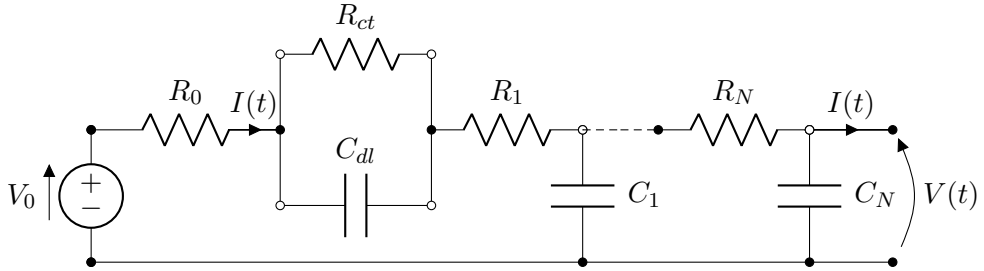


FIGURE 1.14 – Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Cauer pour la diffusion de Nernst

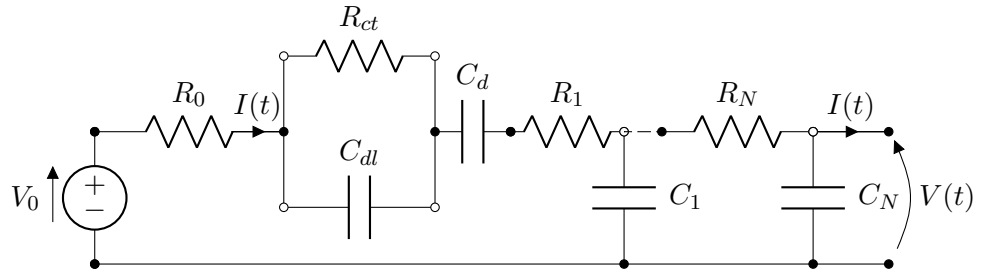


FIGURE 1.15 – Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Cauer pour la diffusion restreinte

Le principal inconvénient de ces modèles est le nombre N élevé de cellules RC requis pour modéliser avec une précision suffisante l'impédance de diffusion, ce qui complique leur implémentation dans différentes applications [Zou et al., 2018b, Westerhoff et al., 2016].

1.7 Modèles d'ordre non-entier

Les modèles d'ordre non entier sont utilisés dans le domaine de l'électrochimie afin de rendre de compte des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface entre une électrode poreuse et un électrolyte [Diard et al., 1996a, Sabatier et al., 2014, Wang et al., 2015b]. L'impédance se comportant comme un intégrateur d'ordre n ($0 < n < 1$) appelée élément à phase constante ou CPE (Constant Phase Element) dans la communauté des électrochimistes joue un rôle fondamental. En effet, celle-ci permet de décrire les phénomènes de transfert de charge et les phénomènes de diffusion se produisant au sein des batteries et permettent une caractérisation dans le domaine fréquentiel [Kuhn et al., 2004, Yuan et al., 2013, Buller et al., 2003].

1.7.1 Modèle avec un seul CPE

Ce modèle est construit à partir du modèle du premier ordre présenté dans la figure 1.5 avec l'utilisation d'un élément CPE du condensateur idéal. Le circuit du modèle est illustré dans la figure 1.16. Il permet de mieux décrire le comportement de l'impédance de transfert de charge observé expérimentalement sur les spectres d'impédance que le modèle d'ordre entier [Alavi et al., 2015, Waag et al., 2013].

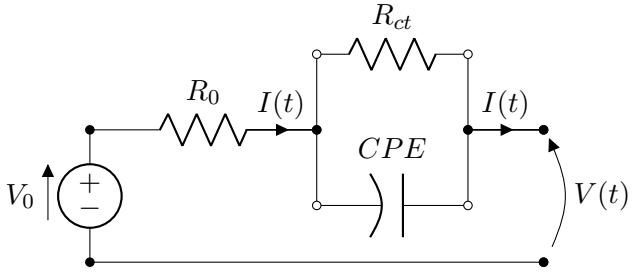


FIGURE 1.16 – Circuit électrique équivalent avec un CPE

1.7.2 Modèle de Randles modifié avec CPE

Ce modèle fractionnaire présenté dans la figure 1.17, est le plus utilisé dans la littérature. Il est basé sur le circuit de Randles modifié de la figure 1.7 en remplaçant la capacité de double couche par un élément CPE_{ct} .

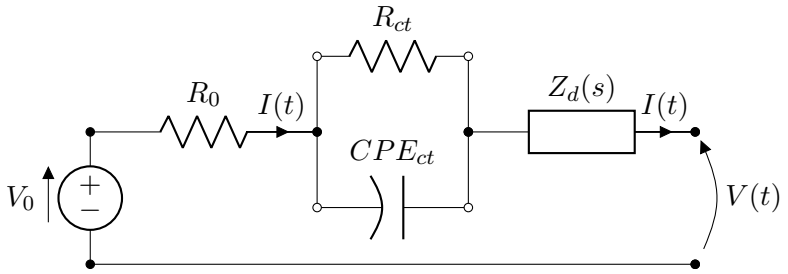


FIGURE 1.17 – Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec un CPE

De plus, la partie diffusive peut aussi être modélisée par un élément CPE_d permettant de réduire le nombre de circuit $R//C$ du modèle entier tout en conservant une précision très élevée du modèle d'impédance. Deux types de modélisation de l'impédance à basse fréquence sont utilisés dans la littérature :

- Modèle avec un circuit de diffusion constitué d'un circuit $R_d//CPE_d$ (figure 1.18(a)) [Stroe et al., 2014, Xu et al., 2019].
- Modèle avec un circuit de diffusion constitué d'un élément de CPE_d (figure 1.18(b)) [Eddahech et al., 2012,Mu et al., 2017,Zou et al., 2018a].

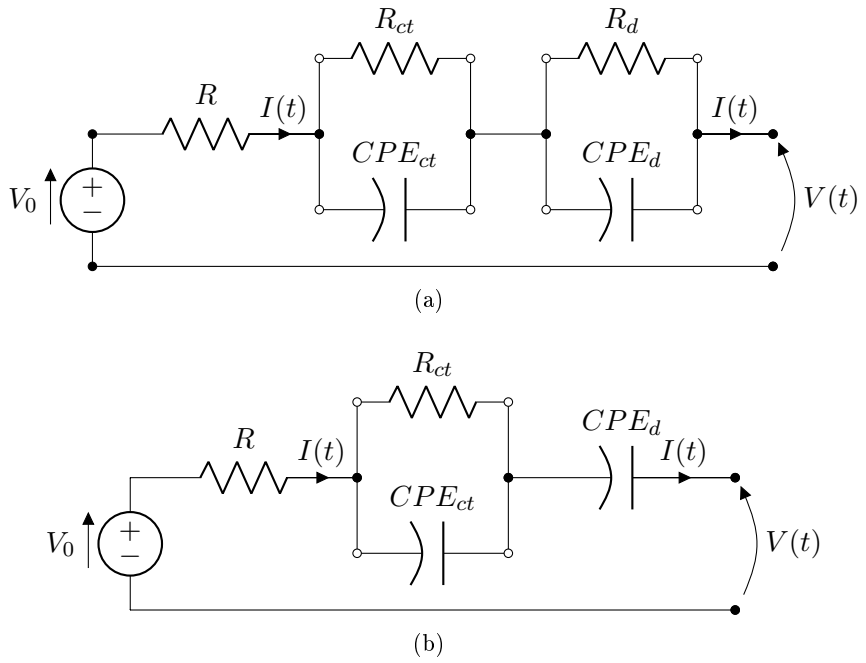


FIGURE 1.18 – Circuits électriques équivalents avec un circuit de diffusion CPE

L'effet inductif peut aussi être ajouté avec une bobine au circuit de la figure 1.17. La figure 1.19 illustre le circuit de Randles modifié avec modèle fractionnaire et l'effet inductif. L'inductance est généralement utilisée dans le domaine fréquentiel pour la caractérisation des très hautes fréquences [Dong et al., 2011].

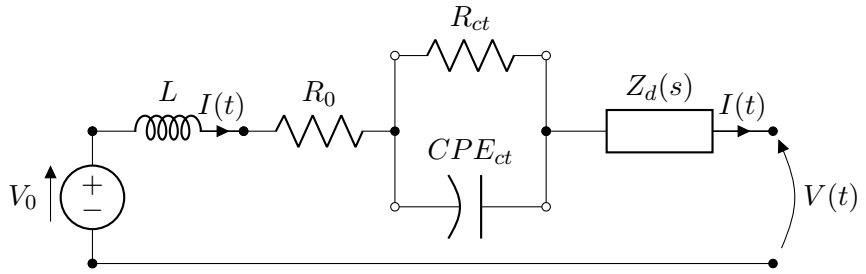


FIGURE 1.19 – Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec un élément CPE et l'effet inductif

Des modification peuvent également être ajoutées au circuit en ajoutant

une deuxième cellule de transfert de charge lors de l'apparition de deux boucles au niveau de la courbe de Nyquist [Buller et al., 2003, Agudelo et al., 2019]. Le circuit devient ainsi :

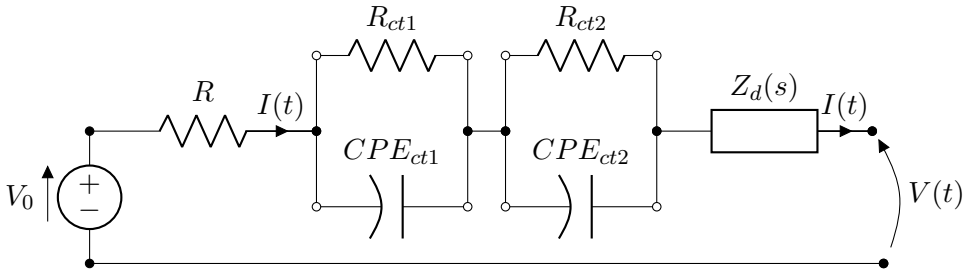


FIGURE 1.20 – Circuit électrique équivalent simplifié de Randles avec deux boucles de transfert de charge constitué par des systèmes fractionnaire

1.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de rappeler le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques et méthodes expérimentales utilisées pour la modélisation des phénomènes internes ont été présentées. Une étude bibliographique détaillée des modèles de circuits électriques équivalents a été fournie. Cette étude montre la classification de ces modèles en deux types, les modèles d'ordre entier et d'ordre non-entier.

La modélisation fractionnaire va être utilisée dans le cadre de cette thèse pour caractériser les aspects internes de l'impédance des accumulateurs. Les phénomènes de transfert de charge et de diffusion nécessitent une identification de ces systèmes fractionnaires. Ce lien entre les modèles fractionnaires et les modèles physiques est illustré dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Modélisation fractionnaire des impédances électrochimiques

Sommaire

2.1 Introduction 35
2.2 Modèle d'impédance d'ordre non entier 37
2.2.1 Modèle de Randles 37
2.2.2 Impédance de transfert de charge 38
2.2.3 Impédance de diffusion 39
2.2.4 Impédance globale 40
2.3 Représentation des systèmes fractionnaires 42
2.4 Intégrateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ d'ordre n 43
2.4.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ . . 43
2.4.2 Représentation d'état de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 45
2.4.3 Simulation d'un système avec un gain statique et un intégrateur fractionnaire avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ . . . 47
2.5 Intégrateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ d'ordre n 50
2.5.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ . . 50
2.5.2 Représentation d'état de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ 52
2.5.3 Simulation d'un système fractionnaire avec un comportement intégral d'ordre 1 à basse fréquence . . . 53
2.6 Application des opérateurs fractionnaires pour modéliser les impédances des batteries 55
2.6.1 Impédance de transfert de charge 55
2.6.2 Impédance de diffusion de Nernst 56
2.6.3 Impédance de diffusion restreinte 58
2.6.4 Impédance de diffusion CPE 59
2.6.5 Impédance complète 60
2.7 Méthode d'identification 64
2.7.1 Identification dans le domaine fréquentiel 64

2.7.2 Identification dans le domaine temporel 67
2.7.3 Stratégie d'identification dans le domaine temporel . 69
2.8 Initialisation de l'algorithme à erreur de sortie . . . 74
2.8.1 Initialisation dans le domaine fréquentiel 74
2.8.2 Initialisation dans le domaine temporel 81
2.9 Résultats d'identification dans le domaine temporel 85
2.9.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt 88
2.9.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte 93
2.9.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE 99
2.10 Résultats d'identification dans le domaine fréquentiel 106
2.10.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt 106
2.10.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte 108
2.10.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE 109
2.11 Conclusion 111

2.1 Introduction

La modélisation fractionnaire, faisant intervenir le concept de dérivation ou d'intégration d'ordre non entier, s'est beaucoup développée depuis une vingtaine d'années. L'intérêt de ce type de modélisation est de pouvoir identifier de manière synthétique et parcimonieuse, en terme de nombre de paramètres, les systèmes régis par des équations aux dérivées partielles. Le principe est de définir un opérateur d'intégration fractionnaire qui va généraliser l'opérateur d'intégration conventionnel au cas des systèmes d'ordre non entier en permettant de simuler un système fractionnaire dans le domaine temporel à l'aide d'une représentation d'état. Les modèles développés permettent une très bonne approximation temporelle et fréquentielle des interfaces de diffusion rencontrées dans de nombreux domaines de la physique impliqués dans les systèmes thermiques [Gabano and Poinot, 2009, Gabano and Poinot, 2011b, Chen et al., 2016, Jesus and Machado, 2008], les applications biomédicales [Magin, 2015, Magin and Royston, 2010], la modélisation des piles à combustible [Taleb et al., 2017], des super condensateurs [Kanoun et al., 2013, Quintana et al., 2006] et des batteries [Gabano et al., 2017, Sabatier et al., 2014, Wang et al., 2015b, Francisco et al., 2014, Ma et al., 2016, Nasser-Eddine et al., 2019].

Deux types de méthodes peuvent être envisagés pour simuler dans le domaine temporel les systèmes d'ordre non entier :

- les méthodes directes conduisant à l'écriture d'équations temporelles discrètes,
- l'approche consistant à approximer l'intégrateur d'ordre non entier par un opérateur permettant d'obtenir un système d'ordre entier équivalent du point de vue fréquentiel.

Les méthodes directes consistent à remplacer l'opérateur de dérivation non entière par une approximation numérique discrète afin d'obtenir une équation de récurrence directement simulable. L'une des approximations les plus répandues est celle de Grunwald [Chen and Moore, 2002, Miller and Ross, 2013, Machado, 2001] car elle est simple à mettre en œuvre. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle fait intervenir des sommes de dimension croissante avec le temps posant rapidement des problèmes de calcul.

L'autre approche qui a été adoptée dans ce mémoire consiste à approximer le système d'ordre non entier considéré par un système d'ordre entier présentant des propriétés fréquentielles équivalentes. La méthode utilisée et initiée par A. Oustaloup [Oustaloup and Coiffet, 1983, Oustaloup, 1995] consiste à remplacer l'opérateur symbolique de dérivation non entière par une distribu-

tion récursive de pôles et de zéros.

Dans ce chapitre, la manière de synthétiser l'intégrateur fractionnaire idéal $1/s^n$ par des opérateurs $I_n(s)$ ou $\widetilde{I}_n(s)$ est exposée.

L'opérateur $I_n(s)$ est particulièrement adapté pour la simulation de systèmes d'ordre non entier présentant un gain statique, compte-tenu de son action intégrale d'ordre entier à basse fréquence. L'application à la modélisation de l'impédance de transfert de charge, à l'impédance de diffusion de Nersnt ou de type intégrateur d'ordre n, aussi appelé élément à phase constante (CPE : Constant Phase Element) est présentée.

L'opérateur $\widetilde{I}_n(s)$ permet de concevoir un intégrateur fractionnaire dont l'action intégrale est annulée à basse fréquence. Combiné à un intégrateur classique d'ordre 1, il permet de simuler une impédance de diffusion dans l'hypothèse où celle-ci est restreinte.

Les modèles d'impédance d'accumulateurs sont dérivés du modèle de Randles dans lequel l'impédance totale résulte de la mise en série d'une résistance liée aux contacts, d'une impédance de transfert de charge et d'une impédance de diffusion.

Ces modèles étant non linéaires par rapport aux paramètres, des algorithmes à erreur de sortie sont mis en œuvre pour estimer les paramètres à partir de données fréquentielles ou temporelles. Une stratégie d'initialisation des algorithmes est proposée. Elle est basée sur une estimation par moindres carrés dans le domaine temporel et sur les caractéristiques graphiques du spectre de l'impédance dans le domaine fréquentiel.

La validation de l'identification des modèles fractionnaires est faite par une analyse en simulation stochastique. Pour cela, les données utilisées sont générées *via* des simulateurs indépendants des modèles à identifier. Les trois hypothèses de diffusion sont considérées, à savoir les hypothèses de Nersnt, de diffusion restreinte et CPE.

2.2 Modèle d'impédance d'ordre non entier

2.2.1 Modèle de Randles

La modélisation par circuit électrique équivalent permet une identification paramétrique aussi bien dans le domaine fréquentiel que dans le domaine temporel.

La figure 2.1 illustre le circuit électrique équivalent d'une batterie. Ce circuit contient une source de tension continue permettant de caractériser la tension OCV ainsi qu'une impédance globale $Z(s)$ caractérisant les aspects statiques et dynamiques.

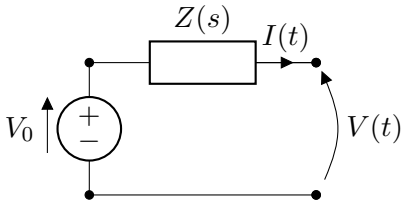


FIGURE 2.1 – Circuit électrique équivalent d'une batterie

Le circuit électrique équivalent de Randles présenté dans la figure 2.2 est utilisé pour caractériser l'impédance $Z(s)$ du système électrochimique avec :

- R_0 : résistance d'électrolyte et de connectique,
- L : inductance des connexions,
- $Z_{ct}(s)$: impédance de transfert de charge constituée de $R_{ct}//CPE$,
- $Z_d(s)$: impédance de diffusion.

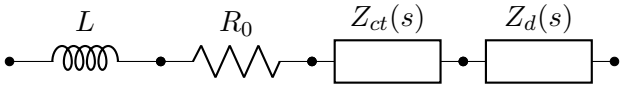


FIGURE 2.2 – Circuit électrique équivalent de l'impédance

Ce circuit est extrait du schéma de Randles traditionnel en supposant que la constante de temps de diffusion est beaucoup plus élevée que la constante de temps liée au phénomène de transfert de charge [Gabano et al., 2017, Gagneur et al., 2013].

L'impédance globale peut être représentée en additionnant les impédances connectées en séries :

$$Z(s) = Z_{HF}(s) + Z_{ct}(s) + Z_d(s) \tag{2.1}$$

avec : $Z_{HF}(s) = R_0 + Ls$

2.2.2 Impédance de transfert de charge

Le circuit de transfert de charge est idéalement caractérisé en utilisant une résistance en parallèle à un condensateur, correspondant à la capacité de double couche. En raison de la répartition spatiale dans les systèmes réels, ce condensateur idéal est remplacé par un élément à phase constante (CPE) dont l'impédance a pour expression [Wang et al., 2015b,Nasser-Eddine et al., 2019] :

$$Z_{CPE_{ct}}(s) = \frac{1}{Qs^{\alpha}} \tag{2.2}$$

où α est un nombre réel compris entre 0 et 1 et Q est une constante exprimée en F$s^{\alpha-1}$.

L'impédance se détermine par la mise en parallèle de la résistance de transfert de charge R_{ct} avec $Z_{CPE_{ct}}(s)$ comme illustré sur la figure 2.3.

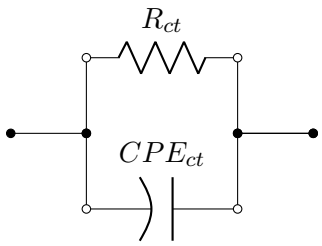


FIGURE 2.3 – Impédance du circuit de transfert de charge

Par conséquent, l'impédance de transfert de charge s'écrit sous la forme :

$$Z_{ct}(s) = R_{ct}//Z_{CPE_{ct}}(s) = \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct}s)^{\alpha}} \tag{2.3}$$

avec $\tau_{ct} = (R_{ct}Q)^{\frac{1}{\alpha}}$.

On constate la nature d'ordre non entier de l'impédance du transfert de charge ainsi envisagée. Celle-ci est justifiée par les spectres d'impédances observés expérimentalement pour de nombreux accumulateurs.

En effet, le spectre d'impédance $Z_{ct}(jf)$ est alors décrit par une demi ellipse de centre $R_{ct}/2$, de petit rayon $Y(f_{ct})$ (voir figure 2.4).

avec :

$$f_{ct} = \frac{1}{2\pi\tau_{ct}} \tag{2.4}$$

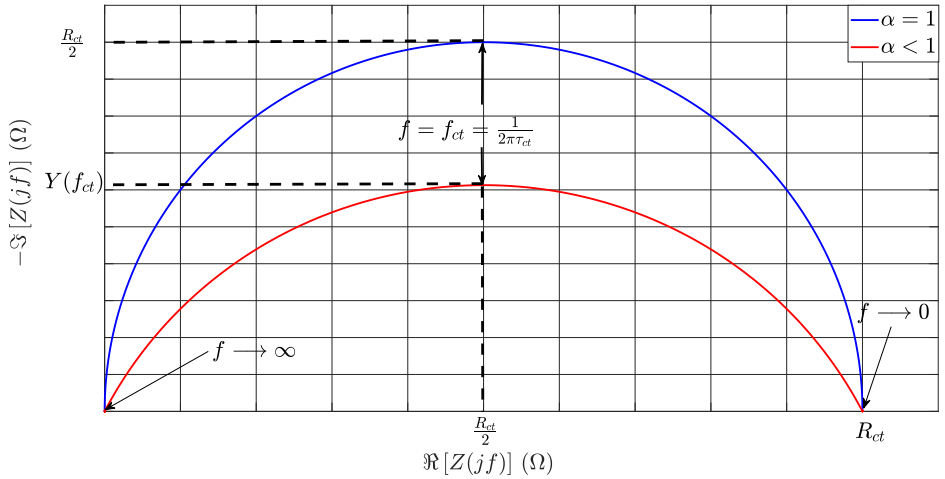


FIGURE 2.4 – Spectres de l'impédance de transfert de charge pour différentes valeurs de α

En considérant $\alpha = 1$, l'élément CPE représente un condensateur à double couche idéal et l'impédance $Z_{ct}(jf)$ est alors décrite par un modèle du premier ordre dont le spectre est décrit par un demi cercle de centre $R_{ct}/2$.

2.2.3 Impédance de diffusion

L'impédance de diffusion est caractérisée selon le type de batterie par les modèles suivants : Nernst (équation (1.4)), restreinte (équation (1.5)), Warburg (équation (1.6)) et élément à phase constante (équation (1.7)).

La figure (2.5) illustre le diagramme de Nyquist des différents types d'impédance de diffusion. Sur la zone des basses fréquences, le modèle de Nernst évolue en arc de cercle et coupe l'axe réel à une valeur correspondant à celle de la résistance R_d. Tandis que pour le modèle de la diffusion restreinte la courbe évolue vers une droite parallèle à l'axe des imaginaires. Ceci est dû à l'effet capacitif à basse fréquence pour ce type de diffusion.

En revanche, à haute fréquence, les courbes de Nyquist des impédances de diffusion de Nernst et restreinte tracent avec l'axe de la partie réelle une droite d'angle 45^0 définissant la zone de Warburg. Ainsi, un comportement de type intégrateur d'ordre 0.5 est constaté :

$$\lim_{s\to\infty} Z_{dN}(s) = \lim_{s\to\infty} Z_{dR}(s) = \frac{R_d}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.5}$$

Enfin pour le modèle de diffusion basé sur une impédance à phase constante, il s'agit d'un intégrateur d'ordre non entier n et la courbe est une droite oblique dont l'angle avec l'axe des réels est contant et vaut $n \times 90°$ quelque soit la fréquence. Dans le cas de la diffusion de Warburg, l'ordre n vaut 0.5 et l'angle est égal à 45^o.

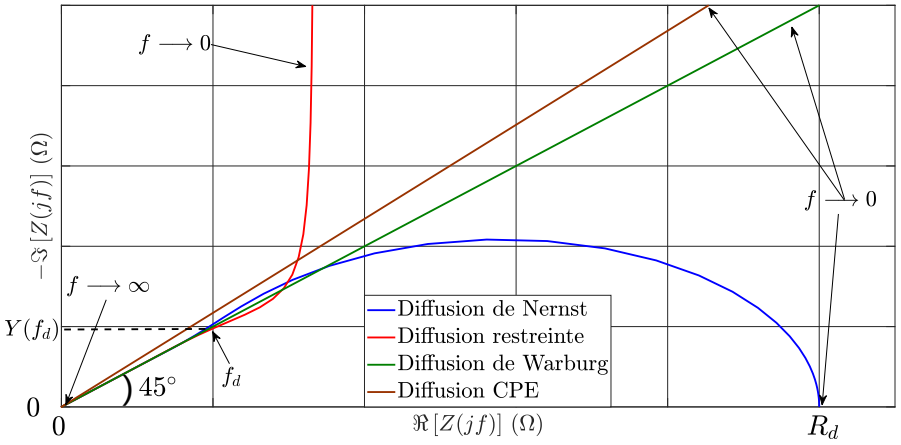


FIGURE 2.5 – Diagramme de Nyquist des différents types d'impédance de diffusion

2.2.4 Impédance globale

La figure 2.6 montre le spectre d'impédance global. Il est composé de trois domaines de fréquence bien séparés en haute, moyenne et basse fréquences.

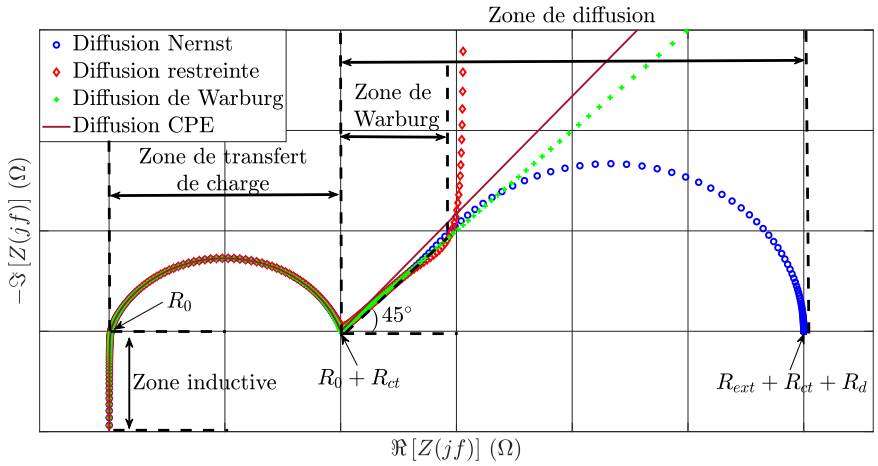


FIGURE 2.6 – Diagramme de Nyquist global de l'impédance d'une batterie avec les différentes hypothèses de diffusion

Dans la partie haute fréquence, le point d'intersection entre la courbe d'impédance et l'axe réel représente la résistance d'électrolyte et de connectique R_0. La partie négative représente l'effet inductif qui apparaît sur le spectre d'impédance sur les très hautes fréquences.

L'impédance à haute fréquence $Z_{HF}(s)$ devient alors une bobine connectée en série avec une résistance :

$$Z_{HF}(s) = R_0 + Ls \tag{2.6}$$

Le modèle complet de l'impédance est la somme des impédances à haute fréquence, de transfert de charge et de diffusion :

$$Z(s) = Z_{HF}(s) + Z_{ct}(s) + Z_d(s) \tag{2.7}$$

avec :

$$Z_d(s) = \begin{cases} Z_{dN}(s) & \text{diffusion de Nersnt} \\ Z_{dR}(s) & \text{diffusion restreinte} \\ Z_{dCPE}(s) & \text{diffusion CPE} \\ Z_{dW}(s) & \text{diffusion de Warburg} \end{cases} \tag{2.8}$$

Les impédances de transfert de charge et de diffusion sont représentées par des fonctions de transfert d'ordre non entier ou non rationnelles. Ces fonctions de transfert peuvent être simulées dans le domaine fréquentiel. En revanche, leurs simulations dans le domaine temporel est impossible. D'où la nécessité d'utiliser des modèles d'ordre non entier capable de simuler ces impédances non seulement dans le domaine fréquentiel mais aussi dans le domaine temporel.

Ces modèles sont basés sur les opérateurs fractionnaires présentés dans les sous sections 2.4 et 2.5.

2.3 Représentation des systèmes fractionnaires

La définition de Riemann-Liouville de l'intégrale fractionnaire d'ordre n d'une fonction $f(t)$ s'établit sous la forme [Miller and Ross, 1993] :

$$I^n\left[f\left(t\right)\right] = \frac{1}{\Gamma\left(n\right)} \int_0^t \left(t-\tau\right)^{n-1} f\left(\tau\right) d\tau \tag{2.9}$$

où n est un réel positif et Γ, la fonction gamma ou fonction eulérienne tel que :

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} \exp(-x) dx \tag{2.10}$$

Il est donc possible d'interpréter l'intégration fractionnaire comme le résultat d'une convolution avec un opérateur de réponse impulsionelle $h_{\mathcal{I}_n}(t)$ [Matignon, 1998] d'expression :

$$h_{\mathcal{I}_n}(t) = \frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)} \tag{2.11}$$

L'équation (2.9) peut en effet s'écrire :

$$I^n\left[f\left(t\right)\right] = h_{\mathcal{I}_n}(t) * f(t) \tag{2.12}$$

Or, par définition la transformée de Laplace de $h_{\mathcal{I}_n}(t)$ est donnée par :

$$\mathscr{L}\left[h_{\mathcal{I}_n}(t)\right] = \frac{1}{s^n} \tag{2.13}$$

L'interprétation de l'équation (2.9) comme un produit de convolution permet de définir la transformée de Laplace de l'intégrale d'ordre non entier d'une fonction causale $f(t)$:

$$\mathscr{L}\left(I^n\left[f\left(t\right)\right]\right) = \frac{\mathscr{L}\left(f(t)\right)}{s^n} = \frac{F(s)}{s^n} \tag{2.14}$$

La dérivée d'ordre n est l'opération duale de l'intégration d'ordre n. En considérant un intégrateur d'entrée $u(t)$ et de sortie $f(t)$, il est possible d'écrire :

$$F(s) = \frac{U(s)}{s^n} \tag{2.15}$$

où $U(s)$ et $F(s)$ sont les transformées de Laplace de l'entrée $u(t)$ et de la sortie $f(t)$.

De manière réciproque $u(t)$ est définie comme la dérivée d'ordre n de la fonction $f(t)$:

$$u(t) = D^n\left[f(t)\right] = \frac{d^n f}{dt^n} \tag{2.16}$$

Soit :

$$U(s) = s^n F(s) \tag{2.17}$$

La dérivée fractionnaire d'ordre n est alors définie implicitement comme l'entrée de l'intégrateur fractionnaire $\frac{1}{s^n}$, sans expression analytique de $D^n\left[f(t)\right]$.

La synthèse d'un dérivateur non entier borné en fréquence a été initiée par A. Oustaloup et est à l'origine de nombreux travaux sur la modélisation fractionnaire [Oustaloup and Coiffet, 1983, Oustaloup, 1991, Oustaloup, 1995]. Celle-ci est fondée sur la mise en cascade de N_c filtres à avance de phase d'ordre entier permettant d'approximer l'opérateur de dérivation idéal s^n dans une bande de pulsation $[\omega_b;\omega_h]$.

La présentation des méthodes d'intégration des systèmes représentées par une équation différentielle met souvent l'accent sur la méthode d'approximation de la dérivée alors qu'elles s'appuient fondamentalement sur un opérateur d'intégration [Trigeassou et al., 1999, Lin, 2001, Benchellal, 2008].

C'est pourquoi il est essentiel de définir un opérateur d'intégration fractionnaire permettant d'approximer l'intégrateur idéal $\frac{1}{s^n}$ dans la bande de fréquence $[\omega_b;\omega_h]$. Il est possible de définir deux opérateurs $\mathcal{I}_n(s)$ et $\tilde{\mathcal{I}}_n(s)$ qui se distinguent par leur mode d'action en dehors de la bande de fréquence $[\omega_b;\omega_h]$. Le détail des calculs permettant d'obtenir l'expression de ces deux opérateurs est fournis dans les travaux de H. Kanoun [Kanoun, 2013].

On rappelle dans les sections suivantes la formulation de ces opérateurs ainsi que leur représentation d'état. L'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ permet de simuler un système d'ordre n présentant un gain statique alors que l'opérateur $\tilde{\mathcal{I}}_n(s)$, associé à un intégrateur d'ordre 1, permet de simuler un système d'ordre n au comportement intégral d'ordre 1 à basse fréquence. Les représentations d'état de tels systèmes seront également présentées.

2.4 Intégrateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ d'ordre n

2.4.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$

La mise en cascade de N_c filtres à avance de phase $F_{ai}(s)$ $(1 \leq i \leq Nc)$ permet l'approximation de l'intégrateur d'ordre n dans la bande de fréquence

$[\omega_b;\omega_h]$ [Wang et al., 2015a] :

$$\mathcal{I}_n(s) = \frac{\omega_b^{1-n}}{s}\prod_{i=1}^{N_c} F_{ai}(s) = \frac{\omega_b^{1-n}}{s}\prod_{i=1}^{N_c}\frac{1+\dfrac{s}{\omega_i'}}{1+\dfrac{s}{\omega_i}} \tag{2.18}$$

avec :

$$F_{ai}\,(s) = \frac{1+\dfrac{s}{\omega_i^{'}}}{1+\dfrac{s}{\omega_i}} \tag{2.19}$$

Cet opérateur se comporte comme un intégrateur classique en dehors de la bande de fréquence $[\omega_b;\omega_h]$ et comme un intégrateur d'ordre n à l'intérieur de cette bande. Il est caractérisé par 5 paramètres :

- les bornes inférieure et supérieure du domaine fréquentiel : ω_b et ω_h ;
- le nombre de filtres élémentaires : N_c ;
- la distribution récursive des pôles et des zéros : ω_i et ω_i'.

Les valeurs de ω_i et $\omega_i^{'}$ représentent les bornes fréquentielles de l'opérateur et sont calculées selon les paramètres récursifs λ, β et η :

$$\omega_i = \lambda\omega_i^{'} \quad \text{avec} \quad \lambda > 1 \tag{2.20a}$$

$$\omega_{i+1}^{'} = \eta\omega_i \quad \text{avec} \quad \eta > 1 \tag{2.20b}$$

$$\frac{\omega_{i+1}}{\omega_i} = \frac{\omega_{i+1}^{'}}{\omega_i^{'}} = \lambda\eta = \beta > 1 \tag{2.20c}$$

Les paramètres récursifs sont calculés en fonction de ω_b, ω_h et n :

$$\lambda = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\dfrac{1-n}{N_c}} \tag{2.21a}$$

$$\eta = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\dfrac{n}{N_c}} \tag{2.21b}$$

$$\beta = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\dfrac{1}{N_c}} \tag{2.21c}$$

Ils sont liés à l'ordre n par la relation :

$$1-n = \frac{\log(\lambda)}{\log(\lambda\eta)} \tag{2.22}$$

Les pulsations $\omega_1^{'}$ et ω_{N_c} peuvent être exprimées selon la relation suivante :

$$\omega_1^{'} = \sqrt{\eta}\omega_b = \sqrt{\frac{\beta}{\lambda}}\omega_b \tag{2.23a}$$

$$\omega_{N_c} = \frac{\omega_h}{\sqrt{\eta}} = \sqrt{\frac{\lambda}{\beta}}\omega_h \tag{2.23b}$$

La qualité de l'approximation du comportement fractionnaire est ajustée dans la bande fréquentielle $[\omega_b\ ;\omega_h]$ par le choix du nombre de cellules à avance de phase N_c. La valeur de N_c est fixé à 15 afin d'obtenir une estimation précise de l'opérateur pour une bande fréquentielle de 8 décades [Kanoun et al., 2013].

La figure 2.7 représente le diagramme de Bode de l'opérateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ dans une bande fréquentielle de 8 décades et avec $N_c = 15$ cellules :

- la courbe de module possède une pente de $-n \times 20$ dB/décade à l'intérieur de la bande fréquentielle $[\omega_b\ ;\omega_h]$ et une pente de -20 dB/décade à l'extérieur de cette bande fréquentielle ;
- la courbe de phase est quasi constante et vaut $-n \times 90°$ dans la bande fréquentielle $[10 \times \omega_b; \omega_h/10]$. En dehors de cette bande fréquentielle, la phase évolue vers -90°.

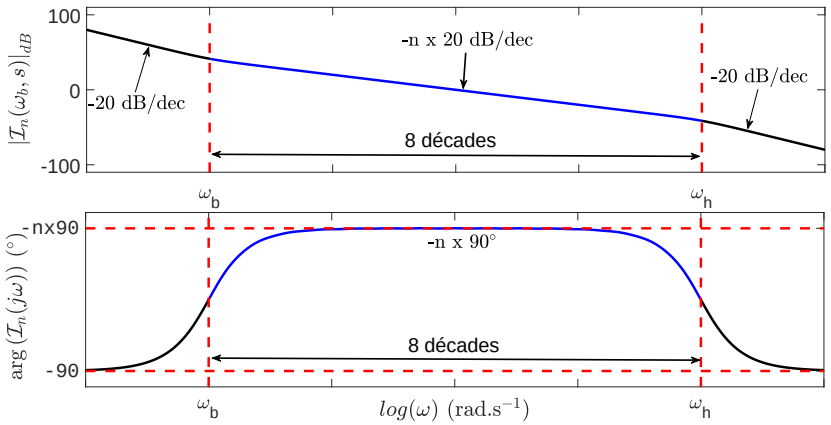


FIGURE 2.7 – Diagramme de Bode de l'intégrateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$

2.4.2 Représentation d'état de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$

La représentation d'état de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ est déterminée en choisissant la sortie de chaque filtre comme variable d'état comme indiqué dans la figure 2.8.

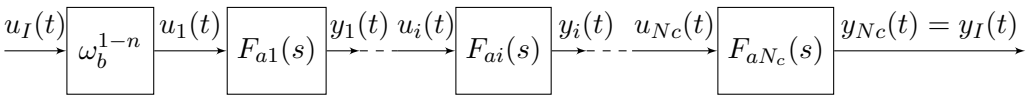


FIGURE 2.8 – Imbrication des représentations d'état pour la simulation de $\widehat{H}(s)$ avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$

Le schéma bloc de la figure 2.8 conduit à la relation matricielle suivante :

$$M_I \underline{\dot{x}}_I = A_I \underline{x}_I(t) + \underline{B}_I u_I(t) \tag{2.24}$$

avec :

$$M_I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ -\lambda & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & -\lambda & 1 \end{bmatrix} \quad A_I = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \omega_1 & -\omega_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & \omega_{Nc} & -\omega_{Nc} \end{bmatrix} \quad B_I = \begin{bmatrix} \omega_b^{1-n} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

Les relations de récurrence permettent de déterminer la matrice A_I en fonction de λ, β et ω_b :

$$\omega_i = \beta^{i-1}\omega_1 = \beta^{i-1}\lambda\omega_1' = \beta^{i-1}\lambda\sqrt{\eta}\omega_b = \beta^{i-1}\sqrt{\lambda\eta}\omega_b \tag{2.25}$$

La matrice A_I devient :

$$A_I = \sqrt{\lambda\beta}\omega_b \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & -1 & \ddots & & \vdots \\ 0 & \beta & -\beta & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \beta^{N_c-1} & -\beta^{N_c-1} \end{bmatrix} \tag{2.26}$$

La représentation d'état de l'opérateur est obtenue en multipliant l'équation (2.24) par M_I^{-1} :

$$\begin{cases} \underline{\dot{x}}_I = A_I^* \underline{x}_I(t) + \underline{B}_I^* u_I(t) & \text{(2.27a)} \\ y_I(t) = \underline{C}_I^T \underline{x}_I(t) & \text{(2.27b)} \end{cases}$$

avec :

$$\begin{cases} A_I^* = M_I^{-1} A_I \\ \underline{B}_I^* = M_I^{-1} \underline{B}_I \\ \underline{C}_I^T = [0, ..., 0, 1] \end{cases} \tag{2.28}$$

La matrice M_I^{-1} a pour expression :

$$M_I^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \lambda & 1 & \ddots & & \vdots \\ \lambda^2 & \lambda & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \lambda^{Nc} & \cdots & \lambda^2 & \lambda & 1 \end{bmatrix} \tag{2.29}$$

La matrice A_I^* est une matrice d'ordre N_c+1 et ses coefficients sont obtenus par les relations ci-dessous :

$$\begin{cases} A_I^*(1,1) = 0 & \\ A_I^*(i,1) = \lambda^{i-1.5}\beta^{0.5}\omega_b & 2 \leq i \leq N_c+1 \\ A_I^*(i,j) = (-\lambda^{i-j+0.5}\beta^{j-1.5} + \lambda^{i-j-0.5}\beta^{j-0.5})\omega_b & \begin{cases} 3 \leq i \leq N_c+1 \\ 2 \leq j \leq i \end{cases} \\ A_I^*(i,i) = -\lambda^{0.5}\beta^{i-1.5}\omega_b & 2 \leq i \leq N_c+1 \\ A_I^*(i,j) = 0 & j > i \end{cases} \tag{2.30}$$

Le vecteur $\underline{B}_I^*$ a pour expression :

$$\underline{B}_I^* = \omega_b^{1-n} \begin{bmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \\ \vdots \\ \lambda^{N_c} \end{bmatrix} \tag{2.31}$$

2.4.3 Simulation d'un système avec un gain statique et un intégrateur fractionnaire avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$

Le système envisagé a pour expression :

$$H(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_0}{a_0 + s^n} \tag{2.32}$$

Le gain statique de cette fonction de transfert est déterminé par :

$$G = \lim_{s \to 0} H(s) = \frac{b_0}{a_0} \tag{2.33}$$

En revanche, à haute fréquence, celui-ci se comporte comme un intégrateur d'ordre non entier n :

$$\lim_{s \to \infty} H(s) = \frac{b_0}{s^n} \tag{2.34}$$

Cette fonction de transfert correspond à l'équation différentielle fractionnaire d'ordre n suivante :

$$\frac{d^n y}{dt^n} + a_0 y(t) = b_0 u(t) \tag{2.35}$$

La représentation d'état d'un tel système est décrite par le macro-modèle :

$$\begin{cases} \dfrac{d^n x_m}{dt^n} = -a_0 x_m(t) + u(t) & \text{(2.36a)} \\ y(t) = b_0 x_m(t) & \text{(2.36b)} \end{cases}$$

On peut écrire la fonction de transfert $H(s)$ sous la forme :

$$H(s) = \frac{\dfrac{b_0}{s^n}}{1 + \dfrac{a_0}{s^n}} \tag{2.37}$$

En considérant l'approximation $\mathcal{I}_n(s)$ de l'intégrateur idéal $1/s^n$, la fonction de transfert $H(s)$ peut être simulée par le système :

$$\widehat{H}(s) = \frac{b_0 \mathcal{I}_n(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_n(s)} \tag{2.38}$$

Le schéma de simulation dans le domaine temporel est illustré sur la figure 2.9.

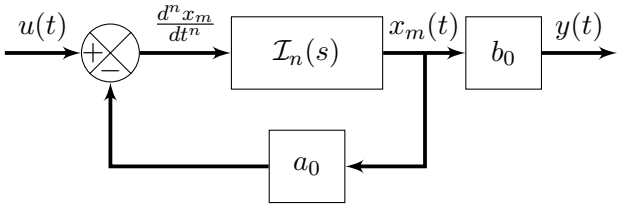


FIGURE 2.9 – Schéma de simulation de $H(s)$

Il y a donc deux représentations d'état imbriquées. Une pour le macro modèle (2.36), utilisant une macro variable d'etat $x_m(t)$, l'autre pour l'opérateur d'intégration fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ utilisant les micro-états $\underline{x}_I^T(t)$ tel qu'illustré sur la figure 2.10.

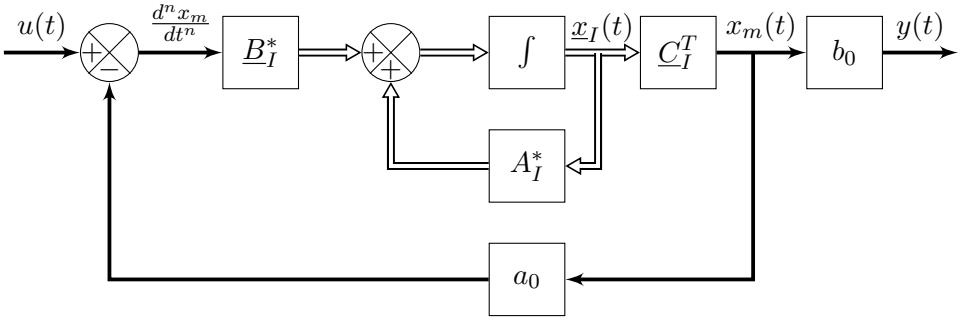


FIGURE 2.10 – Imbrication des représentations d'état pour la simulation de $\widehat{H}(s)$ avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$

Le macro-état $x_m(t)$ désigne la sortie de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ et s'écrit :

$$x_m(t) = y_I(t) = \underline{C}_I^T \underline{x}_I(t) \tag{2.39}$$

L'entrée $u_I(t)$ de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ correspond à la dérivée d'ordre n du macro état $x_m(t)$:

$$u_I(t) = \frac{d^n x_m}{dt^n} = u(t) - a_0 x_m(t) = u(t) - a_0 \underline{C}_I^T x_I(t) \tag{2.40}$$

En remplaçant $u_I(t)$ et $x_m(t)$ par leur expression dans l'équation d'état (2.27a) de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ et l'équation d'observation (2.36b), on obtient la représentation d'état globale :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_I &= A_I^* \underline{x}_I(t) + \underline{B}_I^* \left(u(t) - a_0 \underline{C}_I^T \underline{x}_I(t) \right) \\ y(t) &= b_0 \underline{C}_I^T \underline{x}_I(t) \end{cases} \tag{2.41}$$

soit :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_I &= A_g \underline{x}_I(t) + \underline{B}_I^* u\,(t) \\ y\,(t) &= b_0 \underline{C}_I^T \underline{x}_I(t) \end{cases} \tag{2.42}$$

avec :

$$A_g = A_I^* - a_0 \underline{B}_I^* \underline{C}_I^T \tag{2.43}$$

La simulation de la fonction de transfert $H(s)$, caractérisée par b_0, a_0 et l'ordre de dérivation fractionnaire n s'effectue donc à l'aide d'un système d'ordre entier de dimension $(N_c{+}1)$ afin de garantir une approximation correcte de l'intégration fractionnaire par l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ dans la bande de fréquence $[\omega_b; \omega_h]$.

Il a donc été montré que l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ permet la simulation des systèmes fractionnaires possédant un gain statique. En imposant la borne supérieure ω_h, la valeur de la borne fréquentielle inférieur ω_b permet d'ajuster l'évolution de gain et de la phase aux fréquences intermédiaires du modèle $\widehat{H}(s)$, celui-ci présentant un comportement asymptotique de type intégrateur d'ordre n à haute fréquence (en respectant $\omega \leq \omega_h$). Cette propriété est intéressante pour l'identification des systèmes diffusifs dont le comportement asymptotique est fixé ($n = 0.5$) mais dont le comportement aux fréquences intermédiaires diffusifs dépend fortement de la géométrie [Kanoun, 2013, Gabano and Poinot, 2011a, Gabano et al., 2011].

2.5 Intégrateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ d'ordre n

L'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ représente une autre manière d'approximer l'intégrateur s^{-n} dans la bande fréquentielle $[\omega_b\,;\omega_h]$. La différence de cet opérateur par rapport à l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ est qu'il annule complètement son action intégrale en dehors de la bande fréquentielle $[\omega_b\,;\omega_h]$.

2.5.1 Représentation fréquentielle de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$

Cet opérateur est approximé par la mise en cascade de N_c filtres à retard de phase [Kanoun, 2013] :

$$\widetilde{\mathcal{I}}_n(s) = \omega_b^{-n} \prod_{i=1}^{N_c} F_{ri}(s) = \omega_b^{-n} \prod_{i=1}^{N_c} \frac{1 + \dfrac{s}{\omega_i}}{1 + \dfrac{s}{\omega_i'}} \tag{2.44}$$

avec :

$$F_{ri}(s) = \frac{1 + \dfrac{s}{\omega_i}}{1 + \dfrac{s}{\omega_i'}} \tag{2.45}$$

De manière similaire à l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$, les pulsations ω_i et ω_i' sont distribuées selon les paramètres récursifs $\widetilde{\lambda}$, $\widetilde{\beta}$ et $\widetilde{\eta}$:

$$\omega_i = \widetilde{\lambda}\omega_i' \tag{2.46a}$$

$$\omega_{i+1}' = \widetilde{\eta}\omega_i \tag{2.46b}$$

$$\frac{\omega_{i+1}}{\omega_i} = \frac{\omega_{i+1}'}{\omega_i'} = \widetilde{\lambda}\widetilde{\eta} = \widetilde{\beta} > 1 \tag{2.46c}$$

Les paramètres récursifs sont calculés en fonction des bornes fréquentielles et de l'ordre de l'opérateur :

$$\widetilde{\lambda} = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{n}{N_c}} \tag{2.47a}$$

$$\widetilde{\eta} = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{1-n}{N_c}} \tag{2.47b}$$

$$\widetilde{\beta} = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{1}{N_c}} \tag{2.47c}$$

Les pulsations $\omega_1^{'}$ et ω_{N_c} sont exprimées en fonction des bornes fréquentielles et des paramètres récursifs :

$$\omega_1^{'} = \sqrt{\widetilde{\eta}}\omega_b = \sqrt{\frac{\widetilde{\beta}}{\widetilde{\lambda}}}\omega_b \tag{2.48a}$$

$$\omega_{N_c} = \frac{\omega_h}{\sqrt{\widetilde{\eta}}} = \sqrt{\frac{\widetilde{\lambda}}{\widetilde{\beta}}}\omega_h \tag{2.48b}$$

Comme pour l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$, la qualité de l'approximation à l'intérieur de la bande fréquentielle est reliée au nombre de cellules à avance de phase N_c. Une estimation précise est obtenue en fixant $N_c = 15$ dans une bande fréquentielle de 8 décades.

La figure 2.11 représente le diagramme de Bode de l'opérateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$:

- la courbe de gain montre une pente de $-n\times 20$ dB/décade à l'intérieur de la bande fréquentielle $[\omega_b\,;\omega_h]$ et une pente de 0 dB/décade à l'extérieur de cette bande fréquentielle ;
- la courbe de phase est quasi constante et vaut $-n \times 90°$ dans la bande fréquentielle $[10 \times \omega_b; \omega_h/10]$. En dehors de cette bande fréquentielle, la phase évolue vers 0°.

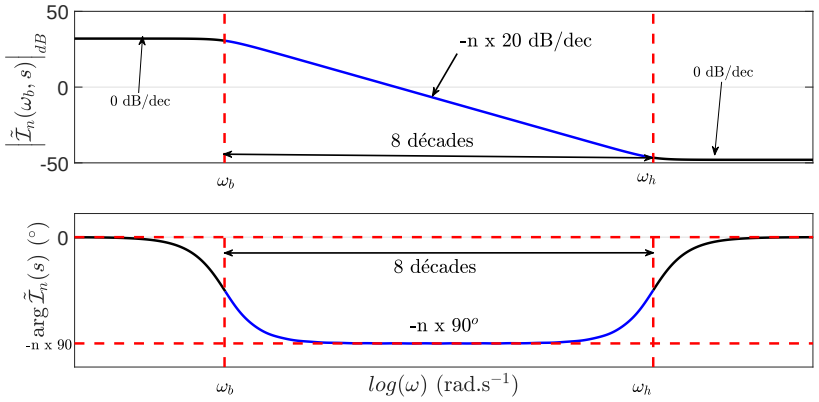


FIGURE 2.11 – Diagramme de Bode de l'intégrateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$

2.5.2 Représentation d'état de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$

Chaque filtre $F_{ri}(s)$ utilisé dans la synthèse de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ peut s'écrire sous la forme :

$$F_{ri}(s) = \frac{\omega_1' \left(1 - \frac{1}{\tilde{\alpha}}\right)}{\omega_1' + s} + \frac{1}{\tilde{\alpha}} \tag{2.49}$$

Sa représentation d'état est alors donnée par :

$$\begin{cases} \dot{x}_i = -\omega_i' x_i + u_i(t) \\ y_i(t) = \omega_i' \left(\frac{\tilde{\alpha}-1}{\tilde{\alpha}}\right) x_i + \frac{1}{\tilde{\alpha}} u_i(t) \end{cases} \tag{2.50}$$

La représentation d'état de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ est élaborée à partir du schéma bloc de la figure 2.8.

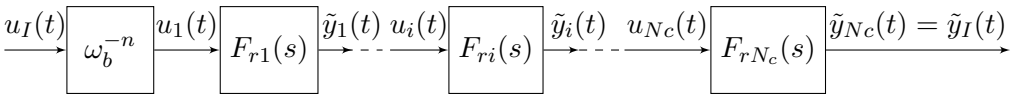


FIGURE 2.12 – Schéma bloc de l'opérateur $\tilde{\mathcal{I}}_n(s)$

Chaque pulsation $\omega_i{}'$ s'exprime en fonction de la pulsation ω_b selon l'équation :

$$\omega_i' = \tilde{\alpha}^{i-1} \tilde{\eta}^{i-0.5} \omega_b \tag{2.51}$$

L'entrée $u_1(t)$ du premier filtre $F_1(s)$ s'exprime en fonction de l'entrée $u(t)$ de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$:

$$u_1(t) = \omega_b^{-n} u_I(t) \tag{2.52}$$

En cascadant les N_c filtres, on écrit :

$$\begin{cases} u_i(t) = y_{i-1}(t) & 2 \leq i \leq N_c - 1 \\ \tilde{y}_I(t) = y_{N_c}(t) \end{cases} \tag{2.53}$$

On obtient finalement, en utilisant la représentation d'état (2.50) de chaque filtre et les relations (2.52), (2.53) la représentation d'état de $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$

$$\begin{cases} \dot{\underline{\widetilde{x}}}_I &= \widetilde{A}_I \underline{\widetilde{x}}_I(t) + \underline{\widetilde{B}}_I u(t) \\ \widetilde{y}_I(t) &= \underline{\widetilde{C}}_I^T \underline{\widetilde{x}}_I(t) + \widetilde{D}_I u(t) \end{cases} \tag{2.54}$$

avec

$$1 \leq i \leq N_c \qquad \begin{cases} \widetilde{A}_I(i,j) = (\widetilde{\lambda} - 1)\widetilde{\beta}^{j-0.5}\widetilde{\lambda}^{j-i-0.5}\omega_b & 1 \leq j \leq i-1 \\ \widetilde{A}_I(i,i) = -\widetilde{\lambda}^{-0.5}\widetilde{\beta}^{i-0.5}\omega_b & \\ \widetilde{A}_I(i,j) = 0 & j > i \end{cases} \tag{2.55}$$

$$\widetilde{B}_I(i) = \frac{\omega_b^{-n\,i-1}}{\widetilde{\lambda}} \tag{2.56}$$

$$\widetilde{C}_I(j) = (\widetilde{\lambda} - 1)\frac{\widetilde{\beta}^{j-0.5}}{\widetilde{\lambda}^{N_c-j+1.5}}\omega_b \qquad 1 \leq j \leq N_c \tag{2.57}$$

$$\widetilde{D}_I = \omega_h^{-n} \tag{2.58}$$

2.5.3 Simulation d'un système fractionnaire avec un comportement intégral d'ordre 1 à basse fréquence

On considère un système décrit par la fonction de transfert :

$$H_I(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_0}{s} + \frac{b_1}{s^n} = \frac{b_0 + b_1 s^{1-n}}{s} \tag{2.59}$$

Un tel système à un comportement intégral d'ordre 1 à basse fréquence :

$$G = \lim_{s \to 0} H_I(s) = \frac{b_0}{s} \tag{2.60}$$

A haute fréquence, celui-ci se comporte comme un intégrateur d'ordre non entier n :

$$\lim_{s \to \infty} H_I(s) = \frac{b_1}{s^n} \tag{2.61}$$

L'intérêt de l'opérateur $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ est de pouvoir annuler complètement l'action intégrale fractionnaire d'ordre n à basse fréquence ($\omega < \omega_b$). Cet opérateur

est intéressant pour des systèmes particuliers présentant un comportement intégrateur d'ordre 1 à basse fréquence dont l'ordre d'intégration évolue vers un ordre non entier n $(0 < n < 1)$ à haute fréquence.

Le schéma de simulation consiste à connecter deux intégrateurs en parallèle, tel qu'indiqué sur la figure (2.13).

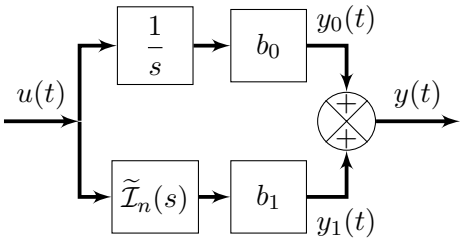


FIGURE 2.13 – Schéma de simulation de la fonction de transfert $H_I(s)$

La fonction de transfert de $H_I(s)$ peut être simulée par le système :

$$\widehat{H}_I(s) = \frac{b_0}{s} + b_1\widetilde{\mathcal{I}}_n(s) \tag{2.62}$$

Dans le domaine temporel, la représentation d'état d'un intégrateur d'ordre 1 et de gain b_0 est déterminée par :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{x}_0 & = & u(t) \\ y_0\,(t) & = & b_0 u(t) \end{array} \right. \tag{2.63}$$

La sortie $y_1(t)$ de l'intégrateur fractionnaire de gain b_1 est obtenue à l'aide de la sortie $\widetilde{y}_I(t)$ de l'opérateur $\widetilde{I}_n(s)$, déterminée à partir de sa représentation d'état :

$$y_1(t) = b_1\widetilde{y}_I(t) \tag{2.64}$$

Ainsi, en construisant un nouveau vecteur d'état $\underline{x}^T = \left[x_0\, \underline{\widetilde{x}}_I^T\right]$, la représentation d'état du modèle $H_I(s)$ devient :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \underline{\dot{x}} & = & A_{H_I}\,\underline{x}(t) + \underline{B}_{H_I} u(t) \\ y(t) & = & \underline{C}_{H_I}^T\,\underline{x}(t) + b_1\widetilde{D}_I u(t) \end{array} \right. \tag{2.65}$$

avec

$$A_{H_I} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \widetilde{A}_I \end{bmatrix}, \quad \underline{B}_{H_I} = \begin{bmatrix} 1 \\ \widetilde{B}_I \end{bmatrix}, \quad \underline{C}_{H_I} = \begin{bmatrix} b_0 & b_1\underline{\widetilde{C}}_I^T \end{bmatrix} \tag{2.66}$$

Enfin, de manière similaire à la synthèse de système fractionnaire présentant un gain statique, pour un ordre non entier n donné et une borne fréquentielle supérieure ω_h fixe, il est possible de décrire, à l'aide du modèle $\widehat{H}_I(s)$, des

modèles de comportement différents en fonction du choix de la borne fréquentielle inférieure ω_b. La valeur de ω_b permet d'ajuster l'évolution du gain et de la phase aux fréquences intermédiaires entre le comportement asymptotique intégrateur entier d'ordre 1 à basse fréquence et le comportement asymptotique d'ordre non entier n à haute fréquence.

2.6 Application des opérateurs fractionnaires pour modéliser les impédances des batteries

Cette section présente l'approximation fractionnaire des impédances physiques de transfert de charge et de diffusion par l'intermédiaire des opérateurs fractionnaires définis dans les sections 2.4 et 2.5. Cette approche fractionnaire permet de fournir des modèles de comportement parcimonieux pouvant être estimés dans le domaine temporel et fréquentiel, offrant une alternative rapide à la spectroscopie de mesure. De plus, les paramètres physiques sont déduits facilement à partir de ces modèles en considérant leurs comportements asymptotiques comme détaillé dans les sous-sections suivantes.

Le nombre N_c de cellules à avance ou retard de phase pour la synthèse des opérateurs $\mathcal{I}_n(s)$ et $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ est fixé à 15 et la borne fréquentielle supérieure de ces opérateurs est toujours fixe et déterminée en pratique de la manière suivante, selon le domaine (fréquentiel ou temporel) dans lequel s'effectue l'identification :

- domaine fréquentiel : $\omega_h = 10 \times 2\pi f_{max}$, où f_{max} est la plus grande fréquence de mesure ;
- domaine temporel : $\omega_h \geq 10\ \omega_s = 10\dfrac{\pi}{T_e}$, où T_e est la période d'échantillonnage et ω_s désigne la pulsation de Shannon.

2.6.1 Impédance de transfert de charge

L'impédance de transfert de charge $Z_{ct}(s)$ a été définie dans l'équation (2.3). Le modèle fractionnaire correspondant s'obtient à l'aide de l'opérateur $\mathcal{I}_\alpha(s)$ dont les bornes fréquentielles $[\omega_{b0}\ ;\omega_h]$ sont fixes et garantissent une action intégrale d'ordre α dans cette bande de fréquence. Ce modèle s'exprime sous la forme :

$$Z_{ctfrac}(s) = \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} \tag{2.67}$$

La valeur de ω_{b0} est choisie 8 décades en dessous de la valeur de ω_h.

Par conséquent, le modèle fractionnaire utilisé pour identifier cette impédance est défini à l'aide des paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{ct}^T = [R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha] \tag{2.68}$$

Cette impédance peut être simulée dans le domaine temporel à l'aide de la représentation d'état de l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ (voir équation (2.27)) avec $n = \alpha$:

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_{ct} & = & A_I^* \underline{x}_{ct}(t) + \underline{B}_I^* u\,(t) - \dfrac{1}{\tau_{ct}^{\alpha}} \underline{C}_I^T \underline{x}_{ct}(t) \\ y_{ct}\,(t) & = & \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha}} \underline{C}_I^T \underline{x}_{ct}(t) \end{cases} \tag{2.69}$$

soit :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_{ct} & = & A_{gct} \underline{x}_{ct}(t) + \underline{B}_{gct} u\,(t) \\ y_{ct}\,(t) & = & \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha}} \underline{C}_I^T \underline{x}_{ct}(t) \end{cases} \tag{2.70}$$

avec :

$$A_{gct} = A_I^* - \frac{1}{\tau_{ct}^{\alpha}} \underline{B}_I^* \underline{C}_I^T \quad \text{et} \quad \underline{B}_{gct} = \underline{B}_I^* \tag{2.71}$$

2.6.2 Impédance de diffusion de Nernst

On rappelle que l'impédance de diffusion de Nernst s'écrit :

$$Z_{dN}(s) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.72}$$

Le développement limité de la tangente hyperbolique est exprimé par :

$$\tanh(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n}(2^{2n}-1)B_{2n}}{2n!} x^{2n-1} \qquad \text{pour } |x| < \frac{\pi}{2} \tag{2.73}$$

avec B_n sont les nombres de *Bernoulli*.

L'approximation basse fréquence de l'impédance de diffusion s'écrit :

$$\lim_{s \to 0} Z_{dN}(s) = R_d \left(1 - \frac{\tau_d s}{3}\right) \tag{2.74}$$

Cette approximation correspond aussi à celle d'un système du premier ordre d'expression :

$$Z_{1^{er}\text{ordre}}(s) = \frac{R_d}{1 + \dfrac{\tau_d s}{3}} \tag{2.75}$$

L'approximation haute fréquence de l'impédance de diffusion s'exprime :

$$\lim_{s\to\infty} Z_{dN}(s) = \frac{R_d}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.76}$$

L'équation (2.76) montre qu'un comportement d'intégrateur 0.5 apparaît aux hautes fréquences ce qui justifie l'utilisation du modèle fractionnaire pour approximer ce comportement.

L'impédance de diffusion de Nernst présentée dans l'équation (2.72) est donc modélisée en utilisant l'opérateur fractionnaire $\mathcal{I}_{0.5}(s)$. L'ordre n est fixé à 0.5 pour respecter la propriété de Warburg et le modèle fractionnaire de l'impédance de diffusion de Nernst s'écrit :

$$Z_{dNfrac}(s) = \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)} \tag{2.77}$$

La pulsation ω_b est utilisée comme paramètre d'optimisation permettant de changer progressivement le comportement du premier ordre du modèle en un comportement fractionnaire d'ordre $n = 0.5$ lorsque la fréquence augmente. Le modèle est défini par 3 paramètres :

$$\underline{\theta}_{dN}^T = [a_0, b_0, \omega_b] \tag{2.78}$$

Le comportement asymptotique du modèle fractionnaire en basse fréquence peut être exprimé comme suit :

$$\lim_{s\to 0} Z_{dNfrac}(s) = \frac{b_0}{a_0}\left(1 - \frac{s}{a_0\sqrt{\omega_b}}\right) \tag{2.79}$$

La comparaison entre les équations (2.74) et (2.79) permet de calculer les paramètres physiques de l'impédance à partir des paramètres structuraux du modèle fractionnaire :

$$R_d = \frac{b_0}{a_0}, \quad \tau_d = \frac{3}{a_0\sqrt{\omega_b}} \tag{2.80}$$

La représentation temporelle de ce modèle est obtenue à partir de la représentation d'état suivante :

$$\begin{cases} \underline{\dot{x}}_{dN} & = & A_{gdN}\underline{x}_{dN}(t) + \underline{B}_{gdN}u(t) \\ y_{dN}(t) & = & b_0\underline{C}_I^T\underline{x}_{dN}(t) \end{cases} \tag{2.81}$$

avec :

$$A_{gdN} = A_I^* - a_0\underline{B}_I^*\underline{C}_I^T \quad \text{et} \quad \underline{B}_{gdN} = \underline{B}_I^* \tag{2.82}$$

2.6.3 Impédance de diffusion restreinte

L'impédance de la diffusion restreinte s'écrit selon l'équation suivante :

$$Z_{dR}(s) = R_d \frac{\coth(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.83}$$

Le développement limité de la cotangente hyperbolique est exprimé par :

$$\coth(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n} B_{2n}}{2n!} x^{2n-1} \tag{2.84}$$

avec B_n sont les nombres de *Bernoulli*.

L'approximation basse fréquence de l'impédance de diffusion restreinte s'exprime par :

$$\lim_{s \to 0} Z_{dR}(s) = \frac{R_d}{3} + \frac{R_d}{\tau_d s} \tag{2.85}$$

L'approximation à haute fréquence est présentée dans l'équation ci-dessous :

$$\lim_{s \to \infty} Z_{dR}(s) = \frac{R_d}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.86}$$

L'impédance se comporte comme un intégrateur d'ordre 0.5 à haute fréquence, ce qui justifie à nouveau l'utilisation du modèle fractionnaire pour approximer ce comportement. La simulation de ce modèle en utilisant l'opérateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ est défini par l'équation suivante :

$$Z_{dRfrac}(s) = \frac{b_0}{s} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \tag{2.87}$$

La pulsation ω_b est utilisée comme paramètre d'optimisation permettant de changer le comportement de type intégrateur d'ordre 1 en un comportement de type intégrateur d'ordre 0.5 lorsque la fréquence augmente.

Ce modèle est caractérisé par les 3 paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{dR}^T = [b_0, b_1, \omega_b] \tag{2.88}$$

L'approximation en basse fréquence du modèle fractionnaire de l'impédance de la diffusion restreinte est obtenue par la relation suivante :

$$\lim_{s \to 0} Z_{dRfrac}(s) = \frac{b_0}{s} + \frac{b_1}{\sqrt{\omega_b}} \tag{2.89}$$

L'estimation des paramètres physiques à partir des paramètres structuraux du modèle fractionnaire se fait en comparant les expressions (2.85) et (2.89) :

$$R_d = \frac{3b_1}{\sqrt{\omega_b}}, \quad \tau_d = \frac{3b_1}{b_0\sqrt{\omega_b}} \tag{2.90}$$

La représentation d'état de ce modèle s'obtient par l'équation suivante :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_{dR} & = & A_{gdR}\underline{x}_{dR}(t) + \underline{B}_{gdR}u\,(t) \\ y_{dR}\,(t) & = & \underline{C}_{gdR}^{T}\underline{x}_{dR}(t) + b_1\widetilde{D}_I u\,(t) \end{cases} \tag{2.91}$$

avec :

$$A_{gdR} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \widetilde{A}_I \end{bmatrix}, \quad \underline{B}_{gdR} = \begin{bmatrix} 1 \\ \underline{\widetilde{B}}_I \end{bmatrix}, \quad \underline{C}_{gdR}^{T} = \begin{bmatrix} b_0 & b_1\underline{\widetilde{C}}_I^{T} \end{bmatrix}, \quad \widetilde{D}_I = \omega_h^{-0.5} \tag{2.92}$$

2.6.4 Impédance de diffusion CPE

Le dernier type d'impédance de diffusion correspond à un élément à phase constante (CPE). Ce modèle est généralement utilisé pour réduire la complexité de calcul des modèles de diffusion de Nernst et restreinte. Ce modèle se base sur l'hypothèse de Warburg sans prendre en considération les phénomènes qui se passent au delà de la zone de Warburg à très basse fréquence. Cette approximation est généralement utilisée avec les systèmes électrochimiques pour lesquels il est impossible d'effectuer des mesures expérimentales en spectroscopie à très basse fréquence. Par conséquent, ces mesures permettent uniquement la visualisation de la zone de Warburg, comme illustré sur la figure 2.14 sur un spectre d'impédance relevé expérimentalement pour une batterie Ni-MH de capacité 2 Ah.

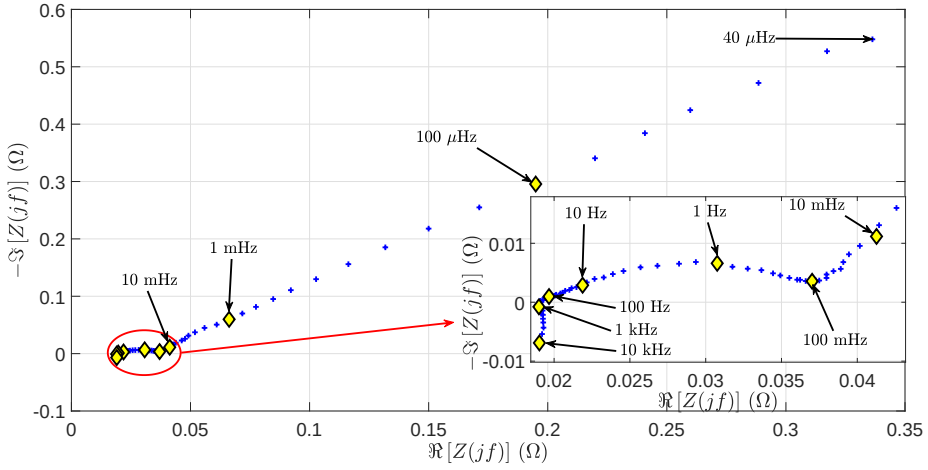


FIGURE 2.14 – Diagramme de Nyquist d'une batterie Ni-MH de 2 Ah

Dans ce modèle de diffusion, l'impédance est remplacée par un élément à phase constante :

$$Z_{dCPE} = \frac{1}{Q_d s^n} \tag{2.93}$$

Ce modèle peut être approximé par l'opérateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ puisqu'il se comporte comme un intégrateur d'ordre n. La valeur de la fréquence limite inférieure est fixe $\omega_b = \omega_{b0} = \frac{\omega_h}{10^8}$:

$$Z_{dCPEfrac}(s) = \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \tag{2.94}$$

Dans le domaine temporel, la représentation d'état de ce modèle peut être exprimée de la manière suivante :

$$\begin{cases} \underline{\dot{x}}_{dCPE} & = & A_{gdCPE}\underline{x}_{dCPE}(t) + \underline{B}_{gdCPE}u\,(t) \\ y_{dCPE}\,(t) & = & \dfrac{1}{Q_d}\underline{C}_I^T\,\underline{x}_{dCPE}(t) \end{cases} \tag{2.95}$$

$$A_{gdCPE} = A_I^* \quad \text{et} \quad \underline{B}_{gdCPE} = \underline{B}_I^* \tag{2.96}$$

Ce modèle est caractérisé par 2 paramètres :

$$\underline{\theta}_{dC}^T = [Q_d, n] \tag{2.97}$$

L'impédance de diffusion de Warburg se caractérise de la même manière que la diffusion de CPE tout en fixant la valeur de n à 0.5 au lieu de la laisser libre. Le modèle est ainsi approximé avec un seul paramètre :

$$\theta_{dW} = Q_d \tag{2.98}$$

2.6.5 Impédance complète

Le modèle fractionnaire complet de l'impédance est calculé en additionnant toutes les impédances :

$$Z_{frac}(s) = Z_{HF}(s) + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dfrac}(s) \tag{2.99}$$

avec

$$Z_{dfrac}(s) = \begin{cases} Z_{dNfrac}(s) & \text{diffusion de Nersnt} \\ Z_{dRfrac}(s) & \text{diffusion restreinte} \\ Z_{dWfrac}(s) & \text{diffusion de Warburg} \\ Z_{dCPEfrac}(s) & \text{diffusion CPE} \end{cases} \tag{2.100}$$

Ce modèle est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\underline{\theta}^T = [\underline{\theta}_{HF}^T, \underline{\theta}_{ct}^T, \underline{\theta}_d^T] \tag{2.101}$$

avec :

$$\underline{\theta}_{HF}^T = [R_0, L] \text{ et } \underline{\theta}_d = \begin{cases} \underline{\theta}_{dN} & \text{diffusion de Nersnt} \\ \underline{\theta}_{dR} & \text{diffusion restreinte} \\ \underline{\theta}_{dW} & \text{diffusion de Warburg} \\ \underline{\theta}_{dCPE} & \text{diffusion CPE} \end{cases} \tag{2.102}$$

Le tableau 2.1 présente un récapitulatif des différents modèles d'impédance utilisés dans ce mémoire ainsi que leurs caractérisation par l'intermédiaire de modèles fractionnaires.

Tableau 2.1 – Représentation des différents modèles physiques d'impédance et de leurs modèles fractionnaires correspondant

Modèle physique	**Modèle fractionnaire**
$Z(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}}{1+(\tau_{ct}s)^{\alpha}} + R_d\dfrac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}}$	$Z_{frac}(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha}+\mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \dfrac{b_0\mathcal{I}_{0.5}(\omega_b,s)}{1+a_0\mathcal{I}_{0.5}(\omega_b,s)}$
$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, a_0, b_0, \omega_b] \quad R_d = \dfrac{b_0}{a_0} \quad \tau_d = \dfrac{3}{a_0\sqrt{\omega_b}}$	
$Z(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}}{1+(\tau_{ct}s)^{\alpha}} + R_d\dfrac{\coth(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}}$	$Z_{frac}(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha}+\mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \dfrac{b_0}{s} + b_1\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s)$
$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, b_0, b_1, \omega_b] \quad R_d = \dfrac{3b_1}{b_0} \quad \tau_d = \dfrac{3b_1}{b_0\sqrt{\omega_b}}$	
$Z(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}}{1+(\tau_{ct}s)^{\alpha}} + \dfrac{1}{Q_d s^n}$	$Z_{frac}(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha}+\mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \dfrac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s)$
$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, Q_d, n]$	
$Z(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct1}}{1+(\tau_{ct1}s)^{\alpha 1}} + \dfrac{R_{ct2}}{1+(\tau_{ct2}s)^{\alpha 2}} + \dfrac{1}{Q_d s^n}$	$Z_{frac}(s) = R_0 + \dfrac{R_{ct1}\mathcal{I}_{\alpha 1}(s)}{\tau_{ct1}^{\alpha_1}+\mathcal{I}_{\alpha 1}(s)} + \dfrac{R_{ct2}\mathcal{I}_{\alpha 2}(s)}{\tau_{ct2}^{\alpha_2}+\mathcal{I}_{\alpha 2}(s)} + \dfrac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s)$
$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct1}, \tau_{ct1}, \alpha_1, R_{ct2}, \tau_{ct2}, \alpha_2, Q_d, n]$	

Dans ce mémoire tous les modèles d'impédance présentés dans le tableau 2.1 sont simulés afin de montrer la précision des modèles fractionnaires dans les domaines fréquentiel et temporel. Cependant les modèles de diffusion retenus pour les résultats expérimentaux sont le modèle de Nernst (voir chapitre 3) et le modèle CPE avec une et deux boucles de transfert de charge (voir chapitre 4).

Dans le domaine temporel les paramètres de haute fréquence sont réduits à R_0 seulement puisque dans les expérimentations pratiques, la dynamique induite par la bobine est de durée inférieure à la période d'échantillonnage.

L'équation suivante définit la représentation d'état d'impédance globale contenant les différents types de modèles de diffusion avec une seule impédance de transfert de charge :

$$\begin{cases} \underline{\dot{X}} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & 0 \\ 0 & A_{gd} \end{bmatrix} \underline{X}(t) + \begin{bmatrix} \underline{B}_{gct} \\ \underline{B}_{gd} \end{bmatrix} u(t) \\ \\ y(t) &= \begin{bmatrix} \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha}} \underline{C}_I^T & \underline{C}_d^T \end{bmatrix} \underline{X}(t) + R_0 u(t) \end{cases} \tag{2.103}$$

avec :

$$\underline{C}_d^T = \begin{cases} b_0 \underline{C}_I^T & \text{diffusion de Nersnt} \\ \underline{C}_{gdR}^T = \begin{bmatrix} b_0 & b_1 \widetilde{\underline{C}}_I^T \end{bmatrix} & \text{diffusion restreinte} \\ \dfrac{1}{Q_d} \underline{C}_I^T & \text{diffusion CPE} \end{cases} \tag{2.104}$$

et :

$$\underline{X}(t) = \begin{bmatrix} \underline{x}_{ct}(t) \\ \underline{x}_d(t) \end{bmatrix}$$

La représentation d'état d'impédance globale contenant deux impédances de transfert de charge est calculée comme suit :

$$\begin{cases} \underline{\dot{X}} &= \begin{bmatrix} A_{gct1} & 0 & 0 \\ 0 & A_{gct2} & 0 \\ 0 & 0 & A_{gd} \end{bmatrix} \underline{X}(t) + \begin{bmatrix} \underline{B}_{gct1} \\ \underline{B}_{gct2} \\ \underline{B}_{gd} \end{bmatrix} u(t) \\ \\ y(t) &= \begin{bmatrix} R_{ct1} \underline{C}_I^T & R_{ct2} \underline{C}_I^T & \underline{C}_d^T \end{bmatrix} \underline{X}(t) + R_0 u(t) \end{cases} \tag{2.105}$$

avec :

$$\underline{X}(t) = \begin{bmatrix} \underline{x}_{ct1}(t) \\ \underline{x}_{ct2}(t) \\ \underline{x}_d(t) \end{bmatrix}$$

2.7 Méthode d'identification

Un algorithme d'identification est nécessaire afin d'estimer précisément les paramètres des modèles fractionnaires de l'impédance. Le modèle à identifier est un modèle non linéaire par rapport aux paramètres ce qui justifie le recours à un algorithme à erreur de sortie qui permet de fournir une estimation non biaisée [Kanoun, 2013].

Ces algorithmes, nommés encore méthode du modèle, se caractérisent par l'estimation de la sortie à partir du modèle à identifier et de l'excitation d'entrée. Cette procédure permet d'avoir une sortie indépendante du bruit de mesure en sortie. En revanche, cette technique nécessite l'utilisation de procédures d'optimisations non linéaires pour minimiser le critère [Landau, 1998,Richalet, 1991, Walter and Pronzato, 1997].

L'effet des variations de chaque paramètre du modèle sur la sortie du système est traduit par l'intermédiaire des fonctions de sensibilité. Elles interviennent dans le calcul du gradient et du Hessien utilisés pour la minimisation du critère. De ce fait, elles constituent le point essentiel dans la procédure d'identification.

Les paramètres sont identifiés dans le domaine fréquentiel ou temporel selon la méthode de mesure utilisée et l'application. Les fonctions de sensibilité sont donc calculées différemment selon que l'on considère la représentation du modèle dans le domaine fréquentiel ou temporel [Trigeassou and Poinot, 2001].

2.7.1 Identification dans le domaine fréquentiel

Le schéma bloc 2.15 représente le principe de fonctionnement de la méthode du modèle dans le domaine fréquentiel.

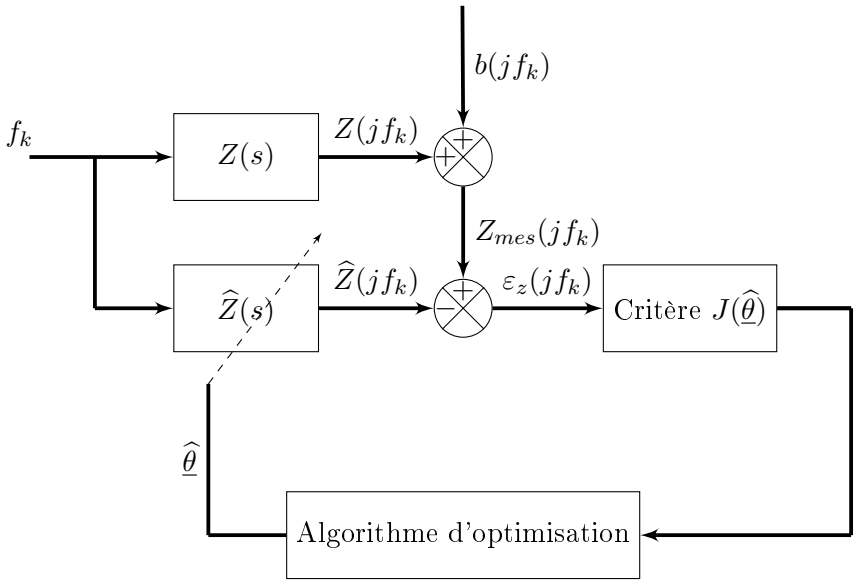


FIGURE 2.15 – Schéma bloc de la méthode du modèle dans le domaine fréquentiel

L'erreur de sortie est calculée entre l'impédance mesurée $Z_{mes}(jf_k)$ et celle estimée par le modèle fractionnaire $\widehat{Z}(\underline{\theta}, jf_k)$ pour les différentes fréquences f_k $(1 \leq k \leq K)$. L'erreur de sortie réalisée en f_k est définie par :

$$\varepsilon_z(jf_k) = Z_{mes}(jf_k) - \widehat{Z}(\underline{\theta}, jf_k) \tag{2.106}$$

Le vecteur des K erreurs de sortie est défini :

$$\underline{\varepsilon}_Z^T = [\varepsilon_Z(jf_1), \ldots, \varepsilon_Z(jf_K)] \tag{2.107}$$

La valeur optimale du vecteur des paramètres est obtenue par minimisation du critère quadratique :

$$J = \sum_{k=1}^{K} \left|\varepsilon_Z(jf_k)\right|^2 = \underline{\varepsilon}_Z^H \underline{\varepsilon}_Z \tag{2.108}$$

$\underline{\varepsilon}_Z^H$ est le vecteur transposé conjugué du vecteur résiduel $\underline{\varepsilon}_Z$.

Comme le modèle de l'impédance n'est pas linéaire en $\underline{\widehat{\theta}}$, un algorithme d'optimisation est nécessaire pour minimiser le critère quadratique J. La valeur optimale de $\underline{\widehat{\theta}}$ est obtenue par l'utilisation d'un algorithme itératif, l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cet algorithme représente un compromis entre robustesse, fiabilité, sensibilité faible aux valeurs initiales et rapidité de

convergence, en particulier lorsque les valeurs d'initialisation sont proches de l'optimum [Marquardt, 1963, Suri, 2017].

Cet algorithme est une combinaison entre la méthode du gradient et celle de Gauss-Newton. Cette combinaison est contrôlée à l'aide du paramètre de réglage μ qui permet à l'algorithme de réagir comme la méthode du gradient pour ses grandes valeurs (si $\mu \gg 1$) et comme la méthode de Gauss-Newton lorsque les valeurs sont basses (si $\mu \longrightarrow 0$) [Dkhichi et al., 2014, Trigeassou et al., 2009].

La valeur optimale de $\underline{\widehat{\theta}}$ est obtenue itérativement par l'algorithme suivant :

$$\underline{\widehat{\theta}}_{i+1} = \underline{\widehat{\theta}}_i - \left[\left(J''_{\underline{\theta}\underline{\theta}}\right)_{\underline{\widehat{\theta}}_i} + \mu I_P\right]^{-1} \underline{J}'_{\underline{\widehat{\theta}}_i} \tag{2.109}$$

avec :

- $\left(\underline{J}'_{\underline{\widehat{\theta}}_i}\right) = -2\Re\left(S^H \underline{\varepsilon}_Z\right)$: gradient de J.
- $\left(J''_{\underline{\theta}\underline{\theta}}\right)_{\underline{\widehat{\theta}}_i} = 2\Re\left(S^H S\right)$: pseudo-Hessien.
- μ : paramètre de réglage.
- $S = \left[\underline{\sigma}_{\theta_1}, \ldots, \underline{\sigma}_{\theta_P}\right]$: matrice de sensibilité paramétrique de taille $(K \times P)$, où P est le nombre de paramètres du vecteur $\underline{\theta}$.
- I_P : matrice identité de taille P.

Les fonctions de sensibilité de chaque paramètres $(1 \leq p \leq P)$ dans le domaine fréquentiel sont exprimées de la manière suivante :

$$\underline{\sigma}_{\theta_p} = \frac{\partial \underline{\widehat{Z}}}{\partial \theta_p} = \left[\frac{\partial \widehat{Z}(jf_1)}{\partial \theta_p}, \cdots, \frac{\partial \widehat{Z}(jf_K)}{\partial \theta_p}\right]^T \tag{2.110}$$

Leurs calculs sont détaillés dans l'annexe A.

L'ajustement de la valeur estimée $\widehat{Z}\left(\underline{\widehat{\theta}}, jf_k\right)$ à l'impédance mesurée $Z_{mes}(jf_k)$ est calculée de la manière suivante :

$$\text{FIT} = 100 \times \left(1 - \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K} \left|Z_{mes}(jf_k) - \widehat{Z}(\underline{\widehat{\theta}}, jf_k)\right|^2}{\sum_{k=1}^{K} \left|Z_{mes}(f_k) - \overline{Z}_{mes}\right)|^2}}\right) \tag{2.111}$$

avec $\overline{Z}_{mes} = \dfrac{1}{K} \sum_{k=1}^{K} Z_{mes}(jf_k)$.

On caractérise également l'erreur d'estimation relative sur la partie réelle $\Delta_{re}(f_k)$ et la partie imaginaire $\Delta_{im}(f_k)$ par :

$$\begin{aligned}\Delta_{re}(f_k) &= \frac{\Re\left[Z_{mes}(jf_k)\right] - \Re\left[\widehat{Z}(\underline{\widehat{\theta}}, jf_k)\right]}{|Z_{mes}(jf_k)|} \times 100 \\ \Delta_{im}(f_k) &= \frac{\Im\left[Z_{mes}(jf_k)\right] - \Im\left[\widehat{Z}(\underline{\widehat{\theta}}, jf_k)\right]}{|Z_{mes}(jf_k)|} \times 100\end{aligned} \tag{2.112}$$

2.7.2 Identification dans le domaine temporel

Le schéma bloc 2.16 représente le principe de fonctionnement de la méthode de modèle dans le domaine temporel

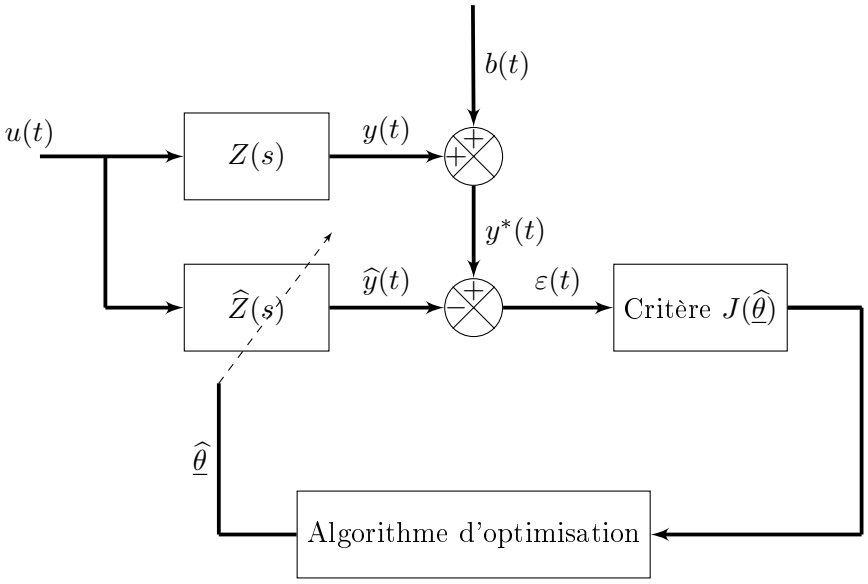


FIGURE 2.16 – Schéma bloc de la méthode du modèle dans le domaine temporel

avec :

$$u(t) = I(t), \quad y(t) = \delta V(t), \quad b(t) : \text{bruit de mesure temporel}$$

Dans le domaine temporel l'erreur de sortie est calculée entre les valeurs mesurées et estimées aux instants d'échantillonnage. Cette erreur de prédiction ou résidu noté ε_k est estimée pour chaque période d'échantillonnage de l'intervalle de temps $(1 \leq k \leq K)$:

$$\varepsilon_k = y_k^* - \widehat{y}_k(\widehat{\underline{\theta}}, u_k) \tag{2.113}$$

avec :

- y_k^* est la mesure bruitée ;
- $\widehat{y}_k(\widehat{\underline{\theta}}, u)$ est la sortie estimée.

L'optimisation de $\widehat{\theta}$ se fait en minimisant le critère suivant :

$$J(\widehat{\underline{\theta}}) = \sum_{k=1}^{K} \varepsilon_k^2 = \underline{\varepsilon}^T \underline{\varepsilon} \tag{2.114}$$

où $\underline{\varepsilon}$ est le vecteur des K résidus : $\underline{\varepsilon}^T = [\varepsilon_1, \cdots, \varepsilon_K]$.

Les paramètres sont estimés de manière itérative selon l'équation suivante :

$$\widehat{\underline{\theta}}_{i+1} = \widehat{\underline{\theta}}_i - \left[\left(J''_{\underline{\theta}\underline{\theta}} \right)_{\widehat{\underline{\theta}}_i} + \mu I_P \right]^{-1} J'_{\widehat{\underline{\theta}}_i} \tag{2.115}$$

avec :

- $J'_{\widehat{\underline{\theta}}_i} = -2\left(S^T \underline{\varepsilon}\right)$: gradient de J.
- $\left(J''_{\underline{\theta}\underline{\theta}} \right)_{\widehat{\underline{\theta}}_i} = 2\left(S^T S\right)$: pseudo-Hessien.
- μ : paramètre de réglage.
- $S = \left[\underline{\sigma}_{\theta_1}, \ldots, \underline{\sigma}_{\theta_P}\right]$: matrice de sensibilité paramétrique de taille $(K \times P)$, où P désigne le nombre de paramètres du vecteur $\underline{\theta}$
- I_P : matrice identité de taille P.

$\underline{\sigma}_{\theta_p}$ représente l'évolution temporelle $\dfrac{\partial \widehat{y}(t)}{\partial \theta_p}$ aux différents instants d'échantillonnage $(1 \leq k \leq K)$.

L'algorithme nécessite la connaissance du gradient et du Hessien que l'on calcule grâce aux fonctions de sensibilité. L'obtention des fonctions de sensibilités se fait en résolvant un système différentiel obtenu à partir de la représentation d'état du modèle :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}} = A(\theta)\underline{x}(t) + \underline{B}(\theta)u(t) \\ \\ y(t) = \underline{C}^T(\theta)\underline{x}(t) + D(\theta)u(t) \end{cases} \tag{2.116}$$

On obtient alors le système faisant apparaître $\underline{\sigma}_{\underline{x},\theta_p}(t)$, la sensibilité de la composante de l'état par rapport θ_p, et $\sigma_{\theta_p}(t)$, la sensibilité de la sortie par rapport à θ_p [Trigeassou and Poinot, 2001,Nasser-Eddine et al., 2018c] :

$$\begin{cases} \dot{\underline{\sigma}}_{\underline{x},\theta_p} &= A(\theta)\underline{\sigma}_{\underline{x},\theta_p}(t) + \left[\dfrac{\partial A(\underline{\theta})}{\partial \theta_p}\right]\underline{x}(t) + \left[\dfrac{\partial \underline{B}(\underline{\theta})}{\partial \theta_p}\right]u(t) \\ \sigma_{\theta_p}(t) &= \underline{C}^T(\theta)\underline{\sigma}_{\underline{x},\theta_p}(t) + \left[\dfrac{\partial \underline{C}(\underline{\theta})}{\partial \theta_p}\right]^T\underline{x}(t) + \left[\dfrac{\partial D(\underline{\theta})}{\partial \theta_p}\right]u(t) \end{cases} \tag{2.117}$$

Le calcul détaillé des fonctions de sensibilité reliées à chaque paramètre dans les deux domaines, fréquentiel et temporel, est détaillé dans l'annexe A.

L'ajustement de la valeur estimée $\widehat{y}_k(\widehat{\underline{\theta}})$ à la valeur mesurée y_k^* est calculée de la manière suivante :

$$\text{FIT} = 100 \times \left(1 - \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K}\left(y_k^* - \widehat{y}_k(\hat{\underline{\theta}}, u_k)\right)^2}{\sum_{k=1}^{K}\left(y_k^* - \overline{y}\right)^2}}\right) \tag{2.118}$$

avec $\overline{y} = \dfrac{1}{K}\sum_{k=1}^{k=K} y_k^*$.

2.7.3 Stratégie d'identification dans le domaine temporel

Dans le domaine fréquentiel tous les paramètres de l'impédance peuvent être identifiés simultanément pour les différents types de modèles de diffusion.

Par contre dans le domaine temporel, deux stratégies d'identifications sont mises en œuvre suivant l'hypothèse de diffusion utilisée (voir figure 2.17) :

- pour les modèles d'impédance intégrant la diffusion CPE, tous les paramètres du modèle fractionnaire sont identifiés directement par l'intermédiaire d'un seul signal de type SBPA.
- pour les modèles fractionnaire intégrant les diffusions de Nernst et restreinte, compte tenu des dynamiques de transfert de charge et de diffusion éloignées, il est nécessaire de procéder à l'identification en deux étapes.

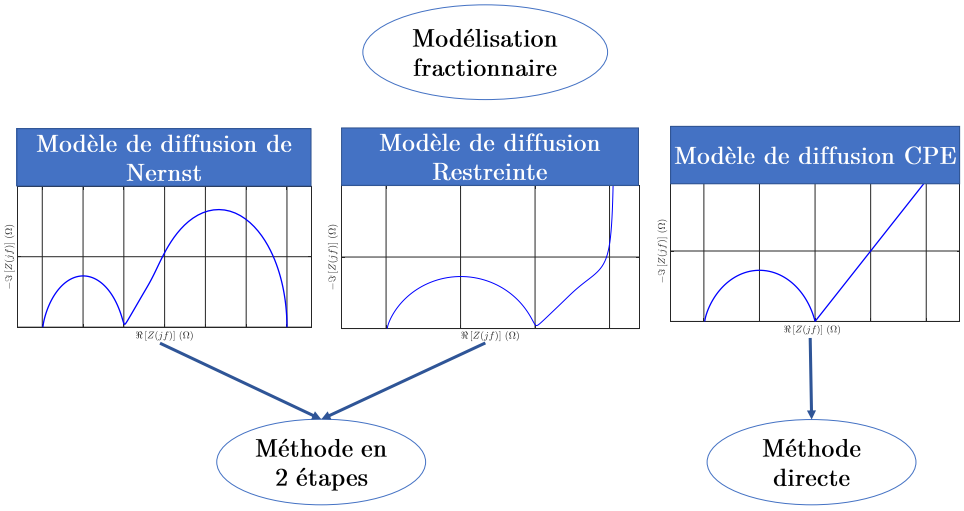


FIGURE 2.17 – Schéma représentant la méthodologie utilisée suivant le type d'impédance

La figure 2.18 illustre la procédure de la méthode à 2 étapes. Cette méthode consiste à identifier séparément chaque partie de l'impédance.

La première étape consiste à identifier les paramètres de diffusion à partir d'un signal d'entrée impulsionnel de longue durée. Comme dans les batteries, la dynamique de transfert de charge est beaucoup plus courte comparée à la dynamique de diffusion ($\tau_{ct} \ll \tau_d$), il est possible de supprimer les dynamiques de transfert de charge du signal de sortie en utilisant un filtre passe-bas. La fréquence de coupure du filtre est choisie de manière à ce qu'elle soit au minimum 2 décades en dessous de f_{ct}. Les signaux $I_{1f}(t)$ et $\delta V_{1f}(t)$ représentent les signaux filtrés du courant d'entrée et de la tension de sortie, respectivement. Par conséquent, l'impédance est modélisée à l'aide d'une résistance R_r et une impédance de diffusion $Z_d(s)$. Il s'agit d'un modèle réduit $Z_r(s)$ où l'influence de la dynamique du transfert de charge est négligée.

$$Z_r(s) = \frac{\delta V_{1f}(s)}{I_{1f}(s)} = R_r + Z_d(s) = \begin{cases} R_r + R_d \dfrac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} & \text{diffusion de Nersnt} \\ \\ R_r + R_d \dfrac{\coth(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} & \text{diffusion restreinte} \end{cases} \tag{2.119}$$

$\delta V_{1f}(s)$ et $I_{1f}(s)$ sont les transformées de Laplace de la réponse en tension filtrée $\delta V_{1_f}(t)$ et de l'entrée de courant filtrée $I_{1f}(t)$.

La caractérisation fractionnaire de ce modèle devient :

$$Z_{rfrac}(s) = \frac{\delta V_{1f}(s)}{I_{1f}(s)} = R_r + Z_{dfrac}(s) = \begin{cases} R_r + \dfrac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)} \\ \\ R_r + \dfrac{b_0}{s} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \end{cases} \tag{2.120}$$

Ce modèle est ainsi caractérisé selon l'hypothèse de diffusion envisagée :

$$\underline{\theta}_1^T = \left[R_r, \underline{\theta}_d^T\right] = \begin{cases} \left[R_r, \underline{\theta}_{dN}^T\right] = [R_r, a_0, b_0, \omega_b] & \text{diffusion de Nersnt} \\ \\ \left[R_r, \underline{\theta}_{dR}^T\right] = [R_r, b_0, b_1, \omega_b] & \text{diffusion restreinte} \end{cases} \tag{2.121}$$

La représentation d'état du modèle $Z_r(s)$ s'exprime :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_d & = & A_{gd}\underline{x}_d(t) + \underline{B}_{gd}u\,(t) \\ \\ y_d\,(t) & = & \underline{C}_d^T\underline{x}_d(t) + R_r u(t) \end{cases} \tag{2.122}$$

$\underline{x}_d(t)$, $\underline{y}_d(t)$, A_{gd}, $\underline{B}_{gd}$ et $\underline{C}_d^T$ dépendent du type d'hypothèse de diffusion choisie : diffusion de Nernst (voir équation (2.81)) ou diffusion restreinte (voir équation (2.91)).

La deuxième étape consiste à identifier la résistance R_0 et les paramètres de l'impédance de transfert de charge $Z_{ct}(s)$ à partir d'une excitation rapide de type SBPA. Les signaux $I_2(t)$ et $\delta V_2(t)$ représentent les signaux d'entrée et de sortie, respectivement.

La réponse en tension de la dynamique de diffusion $\delta\widehat{V}_2(\widehat{\underline{\theta}}_d, t)$ est calculée à partir des paramètres de $\widehat{\underline{\theta}}_1$ estimés dans la première étape. Ensuite, ce signal est retranché du signal de sortie $\delta V_2(t)$, afin de conserver uniquement la pseudo mesure contenant la réponse en tension de la dynamique de transfert de charge $\delta V_{2p}(t)$:

$$\delta V_{2p}(t) = \delta V_2(t) - \delta\widehat{V}_2(\widehat{\underline{\theta}}_d, t) \tag{2.123}$$

Le modèle d'impédance de la deuxième étape est alors exprimé de la manière suivante :

$$\frac{\delta V_{2p}(s)}{I_2(s)} = R_0 + Z_{ct}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct}s)^\alpha} \tag{2.124}$$

$\delta V_{2p}(s)$ et $I_2(s)$ sont les transformées de Laplace de la réponse en tension $\delta V_{2p}(t)$ et de l'entrée de courant $I_2(t)$.

Ainsi, la caractérisation fractionnaire de ce modèle est exprimée par :

$$\frac{\delta V_{2p}(s)}{I_2(s)} = R_0 + Z_{ctfrac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} \tag{2.125}$$

Par conséquent, le vecteur des paramètres de ce modèle devient :

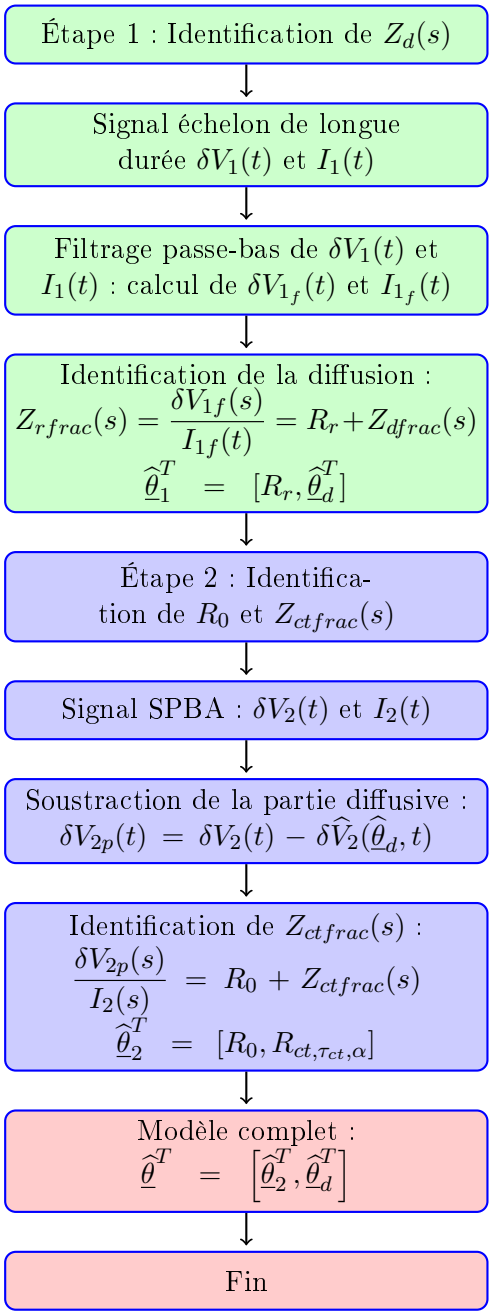
$$\underline{\theta}_2^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha] \tag{2.126}$$

Enfin, les estimations des paramètres de l'impédance globale deviennent :

$$\underline{\widehat{\theta}}^T = \left[\underline{\widehat{\theta}}_2^T, \underline{\widehat{\theta}}_d^T\right] \tag{2.127}$$

La représentation d'état du modèle s'exprime à partir de celle du transfert de charge (voir équation (2.70)) :

$$\begin{cases} \underline{\dot{x}}_{ct} & = A_{gct}\underline{x}_{ct}(t) + \underline{B}_{gct}u\,(t) \\ y_{ct}\,(t) & = \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ct}^\alpha}\underline{C}_I^T\underline{x}_{ct}(t) + R_0 u\,(t) \end{cases} \tag{2.128}$$



Paramètres :

$$\underline{\theta}_1^T = \begin{cases} [R_r, \underline{\theta}_{dN}^T] = [R_r, a_0, b_0, \omega_b] \\ [R_r, \underline{\theta}_{dR}^T] = [R_r, b_0, b_1, \omega_b] \end{cases}$$

$$\underline{\theta}_d = \begin{cases} \underline{\theta}_{dN} & \text{diffusion de Nersnt} \\ \underline{\theta}_{dR} & \text{diffusion Restreinte} \end{cases}$$

$$\underline{\theta}_2 = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha]$$

$$R_r \approx R_0 + R_{ct}$$

FIGURE 2.18 – Schéma bloc de la méthode d'identification à deux étapes

2.8 Initialisation de l'algorithme à erreur de sortie

L'algorithme de Levenberg-Marquardt utilisé ici nécessite une connaissance initiale des paramètres à estimer pour pouvoir simuler les fonctions de sensibilités et ainsi démarrer la recherche de l'optimum. De plus, une bonne initialisation peut permettre d'éviter une convergence sur un éventuel optimum secondaire. Dans cette section, on s'intéresse donc à définir une méthodologie pour trouver des paramètres initiaux les plus proches possibles des vrais paramètres et ceci dans les domaines temporel et fréquentiel. Dans le domaine temporel, l'initialisation se base sur la méthode des moindres carrés alors que pour le domaine fréquentiel, elle est basée sur les caractéristiques graphiques du spectre de l'impédance.

2.8.1 Initialisation dans le domaine fréquentiel

Dans le domaine fréquentiel, l'initialisation se fait de manière graphique en observant le spectre d'impédance mesuré qui permet de repérer les différentes zones, transfert de charge et diffusion. On rappelle que la partie imaginaire $Y(f)$ d'un spectre d'impédance $Z(jf)$ correspond à l'opposé de la partie imaginaire d'une impédance avec la convention des électrochimistes, soit :

$$Y(f) = -\Im(Z(jf)) \tag{2.129}$$

2.8.1.1 Initialisation du modèle intégrant la diffusion de Nernst

Le modèle fractionnaire $Z_{frac}(jf)$ intégrant la diffusion de Nernst s'exprime par :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(jf)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(jf)} + \frac{b_0\mathcal{I}_{0.5}(jf)}{1 + a_0\mathcal{I}_{0.5}(jf)} \tag{2.130}$$

Ce modèle est caractérisé avec le vecteur des paramètres suivant :

$$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, a_0, b_0, \omega_b] \tag{2.131}$$

L'allure d'un spectre de mesure dont la diffusion obéit à une hypothèse de Nersnt est donnée sur la figure 2.19.

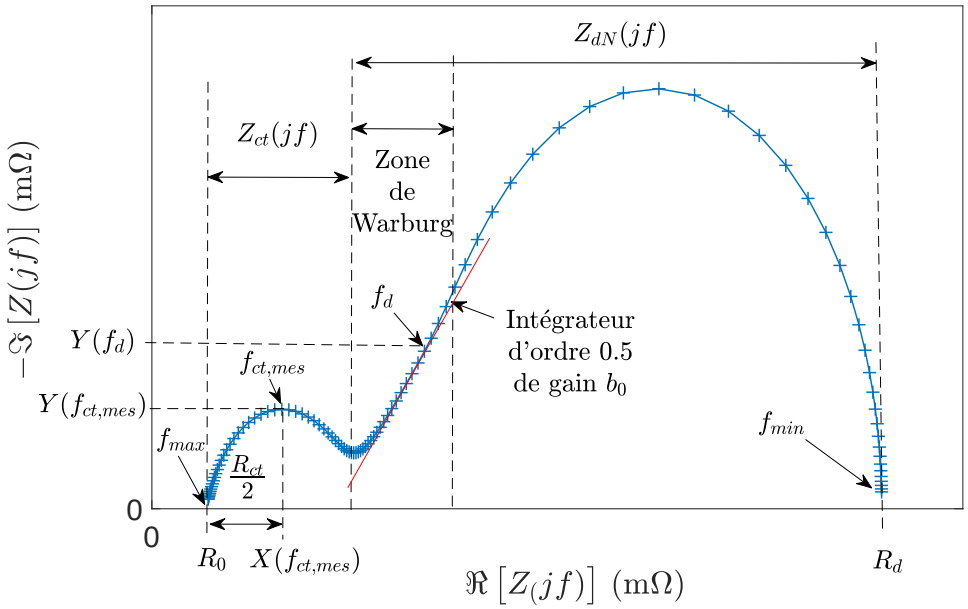


FIGURE 2.19 – Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion de Nernst

L'expression de l'impédance complexe du transfert de charge s'écrit :

$$\begin{aligned} Z_{ct}(j\omega) &= \frac{R_{ct}}{1+(\tau_{ct}j\omega)^{\alpha}} = \frac{R_{ct}}{1+e^{j\frac{\pi}{2}\alpha}(\omega\tau_{ct})^{\alpha}} \\ &= \frac{R_{ct}}{1+\cos(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}+j\sin(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}} \\ &= \frac{R_{ct}\left[1+\cos(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}-j\sin(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}\right]}{1+(\omega\tau_{ct})^2+2(\omega\tau_{ct})\cos(\frac{\pi}{2}\alpha)} \end{aligned} \tag{2.132}$$

Les parties réelles et imaginaires permettant de définir le spectre d'impédance selon la convention des électrochimistes sont déterminées par :

$$\begin{aligned} X_{ct}(j\omega) &= \Re[Z_{ct}(j\omega)] &&= \frac{R_{ct}\left[1+\cos(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}\right]}{1+(\omega\tau)^2+2(\omega\tau_{ct})\cos(\frac{\pi}{2}\alpha)} \\ Y_{ct}(j\omega) &= -\Im[Z_{ct}(j\omega_{ct})] &&= \frac{R_{ct}sin(\frac{\pi}{2}\alpha)(\omega\tau_{ct})^{\alpha}}{1+(\omega\tau_{ct})^2+2(\omega\tau_{ct})cos(\frac{\pi}{2}\alpha)} \end{aligned} \tag{2.133}$$

A la pulsation $\omega_{ct} = 1/\tau_{ct}$, on obtient :

$$X_{ct}(\omega_{ct}) = \frac{R_{ct}}{2} \tag{2.134}$$

$$\begin{aligned} Y_{ct}(\omega_{ct}) &= \frac{R_{ct}}{2}\frac{\sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1+\cos(\frac{\pi}{2})\alpha} \\ &= \frac{R_{ct}}{2}\frac{2\sin(\frac{\pi}{4}\alpha)\cos(\frac{\pi}{4}\alpha)}{2\cos^2(\frac{\pi}{4}\alpha)} \\ &= \frac{R_{ct}}{2}\tan(\frac{\pi}{4}\alpha) \end{aligned} \tag{2.135}$$

La valeur de $R_{0_{init}}$ peut se déduire en déterminant la partie réelle de l'impédance mesurée $Z(jf_{max})$ à haute fréquence f_{max}.

$$R_{0_{init}} = \Re\left[Z(jf_{max})\right] \tag{2.136}$$

Au vu de l'allure du tracé expérimental du spectre de l'impédance tel qu'indiqué sur la figure 2.19, il est possible de repérer une partie de la demi-ellipse caractérisant l'impédance $Z_{ct}(jf)$.

Dans la zone de transfert de charge, la fréquence de mesure $f_{ct,mes}$ correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire notée $Y(f_{ct,mes})$ est donc une valeur approchée de f_{ct}. On détermine alors également la valeur $X(f_{ct,mes})$ correspondant à la partie réelle.

Compte tenu de la propriété de l'impédance de transfert de charge indiquée par l'équation (2.134), il est possible d'obtenir une valeur initiale $R_{ct_{init}}$ déterminée par :

$$R_{ct_{init}} = 2(R_{0_{init}} - X(f_{ct,mes})) \tag{2.137}$$

La valeur initiale de τ_{ct} est déterminée par la mesure de $f_{ct,mes}$ par :

$$\tau_{ct_{init}} = \frac{1}{2\pi f_{ct,mes}} \tag{2.138}$$

Enfin, d'après la propriété de l'impédance de transfert de charge (équation (2.135)), une valeur initiale de α peut être calculée par :

$$\alpha_{init} = \frac{4}{\pi}\text{atan}\left[\frac{Y(f_{ct}, mes)}{\frac{R_{ct_{init}}}{2}}\right] \tag{2.139}$$

Dans la zone de Warburg, l'impédance de diffusion de Nernst agit comme un intégrateur d'ordre 0.5, de gain b_0, soit :

$$\begin{aligned} Z_{dN}(j\omega) \approx Z_{d\omega}(j\omega) = \frac{b_0}{(j\omega)^{0.5}} = \frac{b_0}{\sqrt{\omega}}\left[\cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)\right] \\ = X(\omega) - jY(\omega) \end{aligned} \tag{2.140}$$

On détermine donc la valeur initiale de b_0 en choisissant un point de mesure de fréquence f_d, situé dans la zone de Warburg, et on relève la partie imaginaire du spectre déterminé par :

$$Y(f_d) = -\Im\left[Z_{dW}(jf_d)\right] = \frac{b_0}{\sqrt{2\pi f_d}}\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \tag{2.141}$$

La valeur $b_{0_{init}}$ s'écrit alors :

$$b_{0_{init}} = \frac{Y(f_d)\sqrt{2\pi f_d}}{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)} \tag{2.142}$$

Il est possible de déterminer une valeur initiale de la résistance R_d, en relevant la partie réelle de l'impédance à la fréquence de mesure la plus basse f_{min} :

$$R_{d_{init}} = \Re\left[Z(jf_{min})\right] \tag{2.143}$$

Le paramètre initial $a_{0_{init}}$ est déterminée à partir des relations qui existent entre R_d, b_0 et a_0 (équation 2.80) soit :

$$a_{0_{init}} = \frac{b_{0_{init}}}{R_{d_{init}}} \tag{2.144}$$

Enfin le paramètre ω_b qui doit assurer la transition entre la zone de Warburg et la zone basse fréquence est choisie une décade en dessous de la pulsation de cassure $\omega_{ct,mes} = 2\pi f_{ct,mes}$ de l'impédance de transfert de charge, soit :

$$\omega_{b_{init}} = \frac{\omega_{ct,mes}}{10} \tag{2.145}$$

2.8.1.2 Initialisation du modèle intégrant la diffusion restreinte

Le modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion restreinte s'exprime par :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(jf)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(jf)} + \frac{b_0}{s} + b_1\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \tag{2.146}$$

Ce modèle est caractérisé avec le vecteur des paramètres suivant :

$$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, b_0, b_1, \omega_b] \tag{2.147}$$

L'allure d'un spectre de mesure dont la diffusion obéit à une hypothèse de diffusion restreinte est donnée sur la figure 2.20.

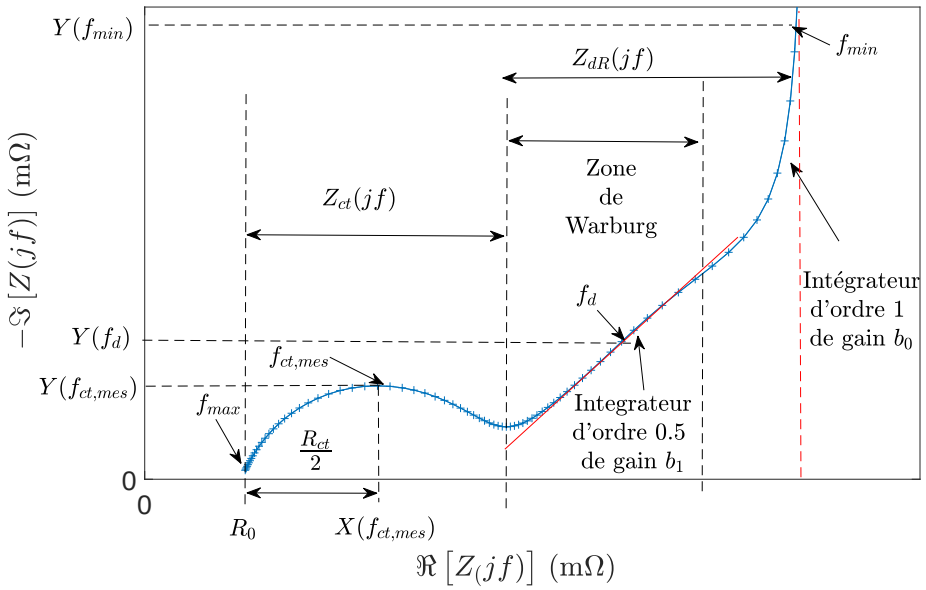


FIGURE 2.20 – Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion restreinte

La détermination de $R_{0_{init}}$, $R_{ct_{init}}$, $\tau_{ct_{init}}$ et α_{init} est similaire à celle exposée à la sous-section 2.8.1.1.

La valeur initiale du gain b_0 de l'intégrateur d'ordre 1 est simplement déterminée en choisissant la fréquence minimale de mesure et en admettant que pour cette fréquence, la partie imaginaire correspond à celle d'un intégrateur pur et s'écrit :

$$Y\left(f_{min}\right) = -\Im\left[Z\left(jf_{min}\right)\right] = \frac{b_{0_{init}}}{2\pi f_{min}} \tag{2.148}$$

d'où :

$$b_{0_{init}} = 2\pi f_{min} Y\left(f_{min}\right) \tag{2.149}$$

Dans la zone de Warburg, l'impédance de diffusion restreinte agit comme un intégrateur d'ordre 0.5, de gain b_1, soit :

$$\begin{aligned} Z_{dR}(j\omega) \approx Z_{d\omega}(j\omega) = \frac{b_1}{(j\omega)^{0.5}} &= \frac{b_1}{\sqrt{\omega}}\left[\cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)\right] \\ &= X(\omega) - jY(\omega) \end{aligned} \tag{2.150}$$

On détermine donc la valeur initiale de b_1 en choisissant un point de mesure de fréquence f_d situé dans la zone de Warburg et on relève la partie imaginaire du spectre déterminée par :

$$Y(f_d) = -\Im\left[Z_{dW}(jf_d)\right] = \frac{b_1}{\sqrt{2\pi f_d}}\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \tag{2.151}$$

La valeur $b_{1_{init}}$ s'écrit donc :

$$b_{1_{init}} = \frac{Y(f_d)\sqrt{2\pi f_d}}{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)} \tag{2.152}$$

2.8.1.3 Initialisation du modèle intégrant la diffusion CPE

Le modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion CPE s'exprime par :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(j\omega)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(j\omega)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \tag{2.153}$$

L'allure d'un spectre de mesure dont la diffusion obéit à une hypothèse de diffusion de type CPE d'ordre n est donnée sur la figure 2.21.

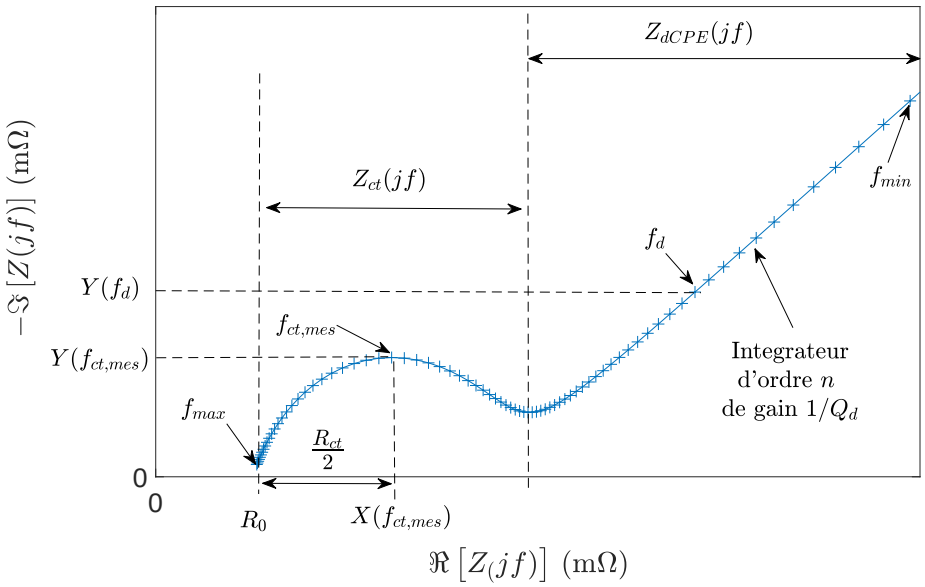


FIGURE 2.21 – Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion CPE

La détermination de $R_{0_{init}}$, $R_{ct_{init}}$, $\tau_{ct_{init}}$ et α_{init} est à nouveau similaire à celle exposée à la sous-section 2.8.1.1. Il reste donc à initialiser les valeurs de Q_d et n.

On propose une initialisation de n à la valeur 0.5 soit $n_{init} = 0.5$

La méthode est alors la même que celle utilisée à la sous-section 2.8.1.2 pour déterminer une valeur initiale du paramètre b_1 de l'intégrateur d'ordre 0. On choisit un point de mesure de fréquence f_d situé dans la zone de Warburg et on relève la partie imaginaire du spectre déterminée par :

$$Y(f_d) = -\Im\left[Z_{dW}(jf_d)\right] = \frac{\frac{1}{Q_d}}{\sqrt{2\pi f_d}} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \tag{2.154}$$

On en déduit :

$$\frac{1}{Q_{d_{init}}} = \frac{Y(f_d)\sqrt{2\pi f_d}}{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)} \tag{2.155}$$

soit :

$$Q_{d_{init}} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)}{Y(f_d)\sqrt{2\pi f_d}} \tag{2.156}$$

2.8.2 Initialisation dans le domaine temporel

2.8.2.1 Initialisation de la méthode à deux étapes

Pour la méthode à deux étapes, les paramètres du modèle fractionnaire de la diffusion sont initialisés par une méthode de moindres carrés et ceci pour les deux hypothèses de diffusion, Nernst et restreinte. La pulsation ω_b est fixée à une valeur *a priori* $\omega_b = \omega_{b_{init}}$ située une ou deux décades en dessous de la pulsation de cassure de l'impédance de transfert de charge $\omega_{ct} = 1/\tau_{ct}$. A partir des représentations d'état des opérateurs $\mathcal{I}_{0.5}(s)$ et $\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s)$, il est alors possible de simuler l'intégration non entière des sorties et des entrées.

Considérons tout d'abord le modèle intégrant la diffusion de Nernst :

$$\frac{\delta V_{1f}(s)}{I_{1f}(s)} = R_r + \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)} \tag{2.157}$$

La sortie s'exprime alors :

$$\begin{aligned} \delta V_{1f}(s) =& R_r I(s) + (R_r a_0 + b_0)\mathcal{I}_{0.5}(s) I_{1f}(s) \\ & - a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s) \delta V_{1f}(s) \end{aligned} \tag{2.158}$$

Le modèle linéaire obtenu permet d'exprimer la sortie $\delta V_{1f}(t)$ en fonction des intégrations non entières d'ordre 0.5 de la sortie $\mathcal{I}_{0.5}[\delta V_{1f}(t)]$ et de l'entrée $\mathcal{I}_{0.5}[I_{1f}(t)]$:

$$\begin{aligned} \delta \widehat{V}_{MC}(t) =& R_r I_{1f}(t) + (R_r a_0 + b_0)\mathcal{I}_{0.5}[I_{1f}(t)] \\ & - a_0 \mathcal{I}_{0.5}\left[\delta V_{1f}(t)\right] \end{aligned} \tag{2.159}$$

Le modèle obtenu est linéaire par rapport aux paramètres :

$$\delta \widehat{V}_{MC}(t) = \underline{\varphi}^T(t) \underline{\theta}_{MC} \tag{2.160}$$

avec :

$$\varphi^T(t) = \left[I_{1f}(t) \quad \mathcal{I}_{0.5}[I_{1f}(t)] \quad - \mathcal{I}_{0.5}[\delta V_{1f}(t)] \right] \tag{2.161}$$

et :

$$\underline{\theta}_{MC}^T = \left[\theta_{MC1}, \theta_{MC2}, \theta_{MC3} \right] \tag{2.162}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_{MC1} = R_r \\ \theta_{MC2} = R_r a_0 + b_0 \\ \theta_{MC3} = a_0 \end{array} \right. \tag{2.163}$$

Les paramètres initiaux sont ainsi obtenus par un estimateur moindres carrés :

$$\underline{\widehat{\theta}}_{MC} = \left(\sum_{k=1}^{K} \underline{\varphi}_k \underline{\varphi}_k^T \right)^{-1} \sum_{k=1}^{K} \underline{\varphi}_k \delta V_{1fk} \tag{2.164}$$

Ainsi,

$$\underline{\theta}_{1_{init}}^T = \left[R_{r_{init}}, \underline{\widehat{\theta}}_{dN_{init}} \right] = \left[R_{r_{init}}, a_{0_{init}}, b_{0_{init}} \right] \tag{2.165}$$

Finalement, en résolvant le système d'équation (2.163), on obtient les valeurs initiales :

$$\begin{cases} R_{r_{init}} = \widehat{\theta}_{MC1} \\ a_{0_{init}} = \widehat{\theta}_{MC3} \\ b_{0_{init}} = \widehat{\theta}_{MC2} - \widehat{\theta}_{MC1} \widehat{\theta}_{MC3} \end{cases} \tag{2.166}$$

Considérons maintenant le modèle intégrant la diffusion restreinte :

$$\frac{\delta V_{1f}(s)}{I_{1f}(s)} = R_r + \frac{b_0}{s} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \tag{2.167}$$

La sortie $\delta V_{1f}(s)$ s'exprime alors :

$$\delta V_{1f}(s) = R_r I_{1f}(s) + b_0 \frac{I_{1f}(s)}{s} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) I_{1f}(s) \tag{2.168}$$

Le modèle linéaire obtenu permet d'exprimer la sortie $\delta V_{1f}(t)$ en fonction des intégrations de l'entrée d'ordre 0.5, $\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}[I_{1f}(t)]$ et d'ordre 1 :

$$\delta \widehat{V}_{MC}(t) = R_r I_{1f}(t) + b_0 \int I(t) + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}[I_{1f}(t)] \tag{2.169}$$

Le modèle obtenu est linéaire par rapport aux paramètres :

$$\delta \widehat{V}_{MC}(t) = \underline{\varphi}^T(t) \underline{\theta}_{MC} \tag{2.170}$$

avec :

$$\varphi(t) = \left[I(t) \quad \int I(t) \quad \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}[I_{1_f}(t)] \right] \tag{2.171}$$

et :

$$\underline{\theta}_{MC}^T = \left[R_r, b_0, b_1 \right] \tag{2.172}$$

Par conséquent les paramètres initiaux sont également obtenus par un estimateur moindres carrés :

$$\underline{\theta}_{1_{init}}^T = \underline{\widehat{\theta}}_{MC}^T = \left[R_{r_{init}}, \underline{\widehat{\theta}}_{dR_{init}} \right] = \left[R_{r_{init}}, b_{0_{init}}, b_{1_{init}} \right] \tag{2.173}$$

Après identification des paramètres de diffusion, la méthode de moindres carrés est utilisée pour l'initialisation des paramètres de transfert de charge et de R_0. La valeur de α est fixée *a priori* à $\alpha_{init} = 0.5$. Le modèle utilisé pour l'initialisation des paramètres de transfert de charge et de R_0 est :

$$\frac{\delta V_{2p}(s)}{I_2(s)} = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha_{init}} + \mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s)} = R_0 + \frac{b_{ct}\mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s)}{1 + b_{ct}\mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s)} \tag{2.174}$$

avec :

$$b_{ct} = \frac{R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha_{init}}} \qquad a_{ct} = \frac{1}{\tau_{ct}^{\alpha_{init}}} \tag{2.175}$$

La sortie $\delta V_{2p}(s)$ s'exprime alors :

$$\begin{aligned} \delta V_{2p}(s) =& R_0 I(s) + (R_0 a_{ct} + b_{ct})\,\mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s) I_2(s) \\ & - a_{ct}\mathcal{I}_{\alpha_{init}}(s)\delta V_{2p}(s) \end{aligned} \tag{2.176}$$

Le modèle obtenu permet d'exprimer la sortie $\delta V_{2p}(t)$ en fonction des intégrations non entières d'ordre α_{init} de l'entrée $\mathcal{I}_{\alpha_{init}}[I_2(t)]$ et la sortie $\mathcal{I}_{\alpha_{init}}[\delta V_{2p}(t)]$. Le modèle obtenu est linéaire par rapport aux paramètres :

$$\delta \widehat{V}_{MC}(t) = \underline{\varphi}^T(t)\underline{\theta}_{MC} \tag{2.177}$$

avec :

$$\underline{\varphi}(t) = \left[I(t) \quad \mathcal{I}_{\alpha_{init}}[I(t)] \quad -\mathcal{I}_{\alpha_{init}}[\delta V_{2p}(t)] \right] \tag{2.178}$$

et :

$$\underline{\theta}_{MC}^T = \left[\theta_{MC1}, \theta_{MC2}, \theta_{MC3} \right] \tag{2.179}$$

avec :

$$\begin{cases} \theta_{MC1} = R_0 \\ \theta_{MC2} = R_0 a_{ct} + b_{ct} = \dfrac{R_0 + R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha_{init}}} \\ \theta_{MC3} = a_{ct} = \dfrac{1}{\tau_{ct}^{\alpha_{init}}} \end{cases} \tag{2.180}$$

Les paramètres initiaux sont obtenus par un estimateur moindres carrés :

$$\widehat{\underline{\theta}}_{MC} = \left(\sum_{k=1}^{K} \underline{\varphi}_k \underline{\varphi}_k^T \right)^{-1} \sum_{k=1}^{K} \underline{\varphi}_k \delta V_{2pk} \tag{2.181}$$

Ainsi,

$$\underline{\theta}_{2_{init}}^T = \left[R_{0_{init}}, R_{ct_{init}}, \tau_{ct_{init}}, \alpha_{init} \right] \tag{2.182}$$

En résolvant le système d'équation (2.180), on obtient les valeurs initiales :

$$\begin{cases} R_{0_{init}} = \widehat{\theta}_{MC1} \\ R_{ct_{init}} = \dfrac{\widehat{\theta}_{MC2} - \widehat{\theta}_{MC1}\widehat{\theta}_{MC3}}{\widehat{\theta}_{MC3}} \\ \tau_{ct_{init}} = \left(\dfrac{1}{\widehat{\theta}_{MC3}}\right)^{1/\alpha_{init}} \end{cases} \tag{2.183}$$

2.8.2.2 Initialisation de la méthode directe

Pour la méthode directe la diffusion est modélisée simplement par un CPE (équation (2.94)). Le signal d'entrée appliqué doit exciter à la fois le transfert de charge et la partie diffusive. La procédure d'initialisation du modèle de transfert de charge est alors similaire à celle exposée précédemment par les équations (2.174) à (2.182). L'estimateur des moindres carrés est obtenu en utilisant la réponse en tension mesurée et fournit les paramètres initiaux $R_{0_{init}}$, $R_{ct_{init}}$, $\tau_{ct_{init}}$ et α_{init}.

La valeur de l'ordre de l'impédance CPE est initialisée à la valeur $n_{init} = 0.5$. On va alors estimer une valeur initiale du paramètre Q_d en utilisant la relation (2.156). On aura ainsi :

$$Q_{d_{init}} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4}\right)}{Y(f_{d_{init}})\sqrt{2\pi f_{d_{init}}}} \tag{2.184}$$

Il faut donc préalablement déterminer $f_{d_{init}}$ et $Y_{d_{init}}$.

A partir de $\tau_{ct_{init}}$, on peut calculer :

$$f_{ct_{init}} = \frac{1}{2\pi\tau_{ct_{init}}} \tag{2.185}$$

De la connaissance de $f_{ct_{init}}$, on déduit une fréquence $f_{d_{init}}$ susceptible de correspondre à la zone de Warburg pour le spectre attendu de l'impédance, fréquence que l'on choisit une décade en dessous de $f_{ct_{init}}$ soit :

$$f_{d_{init}} = \frac{f_{ct_{init}}}{10} = \frac{1}{20\pi\tau_{ct_{init}}} \tag{2.186}$$

En utilisant l'équation (2.135), on calcule la partie imaginaire $Y_{ct_{init}}$ que fournirait le spectre d'impédance, soit :

$$Y_{ct_{init}}(f_{ct_{init}}) = \frac{R_{ct_{init}}}{2}\tan\left(\frac{\alpha_{init}\pi}{4}\right) \tag{2.187}$$

La valeur de $Q_{d_{init}}$ est alors déterminée en choisissant une valeur *a priori* de l'admittance $Y(f_{d_{init}})$ (correspondant à la mesure $Y(f_d)$ qui serait effectuée en spectroscopie) supérieure à $Y_{ct_{init}}$, compte-tenu de l'allure du spectre d'impédance attendu (voir figure 2.21). En pratique, on choisit $Y(f_{d_{init}}) = 2Y_{ct_{init}}$.

2.9 Résultats d'identification dans le domaine temporel

Cette section a pour but de valider en simulation les méthodologies d'identification des modèles fractionnaires dans le domaine temporel selon les différents types de diffusion rencontrés. Toute cette étude se fera sans prendre en compte la bobine dans les différents modèles. Ceci est justifié par le fait qu'en pratique, la période d'échantillonnage utilisée ne permet pas de capter la dynamique induite par la bobine.

Pour réaliser cette étude, il est intéressant de pouvoir générer des données à partir d'un simulateur indépendant du modèle que l'on cherche à identifier. C'est pourquoi, dans le cas des diffusions de Nernst et restreinte, les données de simulation seront générées à partir de simulateurs construits à l'aide de réseaux électriques de Foster. Les deux simulateurs développés seront également utilisés dans le cas de la diffusion de type CPE.

Pour chaque modèle considéré, une estimation sans bruit est réalisée puis une simulation de Monte Carlo est effectuée en réalisant $N_{MC} = 1000$ simulations stochastiques en ajoutant un bruit blanc gaussien $b(t)$ avec un rapport signal sur bruit égal à 20 dB à la sortie simulée $\delta V^* = \delta V + b(t)$.

A partir des N_{MC} identifications, on calcule les grandeurs statistiques suivantes :

- la moyenne :

$$\widehat{P}_{moy} = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N_{MC}} \widehat{P}_i \tag{2.188}$$

- l'écart-type :

$$\sigma_P = \sqrt{\frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N_{MC}} \left(\widehat{P}_i - \widehat{P}_{moy} \right)^2} \tag{2.189}$$

où $\widehat{P}_i$ est le paramètre physique estimé lors de la simulation stochastique numéro i.

Les résultats statistiques des paramètres sont illustrés graphiquement de manière synthétique à l'aide de boîtes à moustaches, baptisées box plot en langage anglo-saxon (voir figure 2.22).

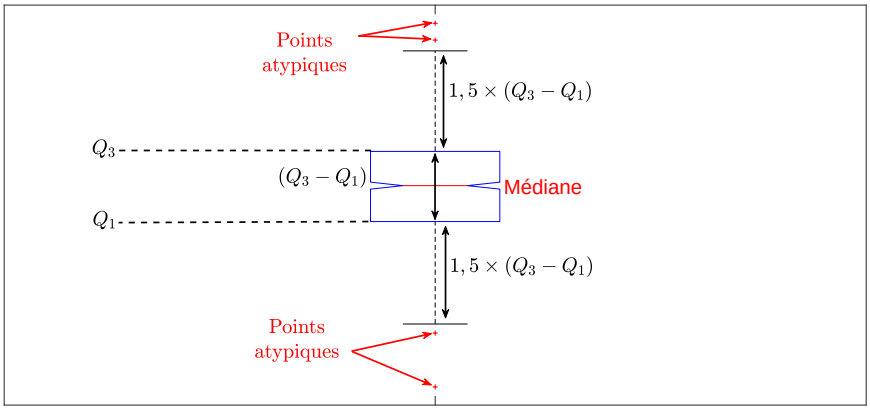


FIGURE 2.22 – Principe de la représentation en boite à moustache de Tukey

Cette représentation permet de visualiser la médiane, le premier quartile Q_1 (25 % des valeurs sont inférieures à Q_1) et le troisième quartile Q_3 (75 % des valeurs sont inférieures à Q_3). Dans la boîte à moustaches définie par Tukey [McGill et al., 1978], la longueur des moustaches est fixée de manière pragmatique à $1.5 \times (Q_3 - Q_1)$ pour la raison probabiliste suivante : si une variable suit une distribution normale, alors la zone délimitée par la boîte et les moustaches devrait contenir 99,3 % des observations. Seulement 0.7 % de valeurs atypiques (outliers) devraient être observées en dehors des moustaches.

Afin de pouvoir comparer la répartition statistique des valeurs des différents paramètres estimés, les boîtes à moustaches représenteront les valeurs des paramètres estimés normalisées selon la valeur moyenne $\widehat{P}_i/\widehat{P}_{moy}$.

La figure 2.23 montre un exemple de séquence utilisé pour l'identification des paramètres fractionnaires selon la méthode à deux étapes.

Lors de la première étape, on utilise un signal de courant $I_1(t)$ d'entrée impulsionnelle (créneau rectangulaire d'amplitude 500 mA de largeur 50 s et de durée 150 s) (voir figure 2.23-a). Le signal de tension obtenu $\delta V_1(t)$ permet d'identifier les paramètres de diffusion. La période d'échantillonnage est fixée à $T_{e1} = 100$ ms. L'excitation ainsi produite ne sensibilise quasiment pas la dynamique du transfert de charge.

Lors de la seconde étape, un signal de courant de même amplitude 500 mA est appliqué ; il s'agit cette fois d'une Séquence Binaire Pseudo Aléatoire (SBPA) de durée 0,9 s permettant de sensibiliser la dynamique du transfert de charge. La période d'échantillonnage est alors fixée à $T_{e2} = 100$ μs.

Cette séquence est utilisée pour l'identification de R_0 et des paramètres de transfert de charge. Les signaux $\delta V_1^*(t)$ et $\delta V_2^*(t)$ des figures 2.23-e et 2.23-f correspondent aux signaux de tension bruités (rapport signal sur bruit de 20

dB) obtenus au cours de l'une des 1000 simulations réalisées dans la procédure de Monte Carlo.

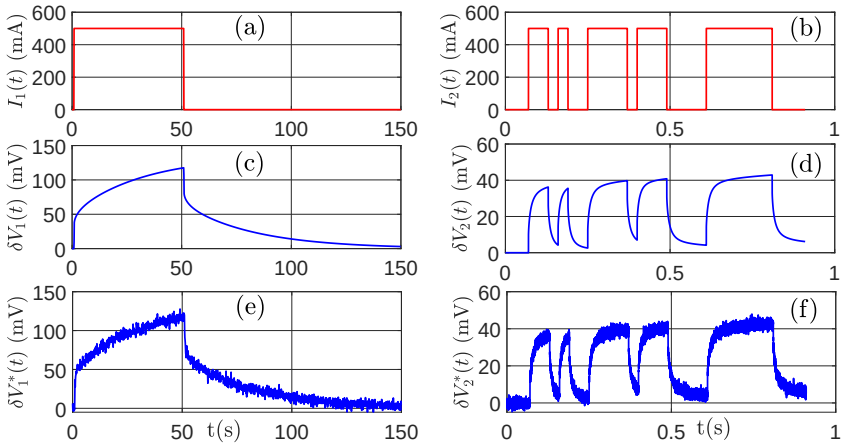


FIGURE 2.23 – Signaux d'entrées et sorties non-bruités et bruités utilisés pour tester l'identification du modèle d'impédance fractionnaire

Dans le cas où l'on identifie l'impédance de diffusion à l'aide d'un élément à phase constante se comportant comme un simple intégrateur d'ordre n, on n'utilise qu'une seule excitation correspondant à la SBPA de durée 0,9 s qui permet de sensibiliser la dynamique de transfert de charge.

Une séquence de validation est finalement générée pour tester la pertinence des modèles identifiés (voir figure 2.24).

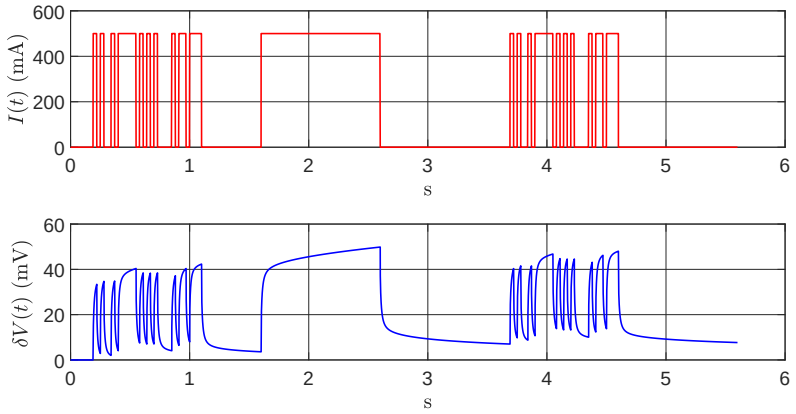


FIGURE 2.24 – Entrée et sortie utilisés pour la validation croisée dans le domaine temporel

2.9.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt

2.9.1.1 Simulateur

Comme indiqué précédemment, il est intéressant, lorsque cela est possible, de disposer de données générées par un simulateur totalement indépendant du modèle dont on cherche à estimer les paramètres. On rappelle que le modèle d'impédance global régi par la diffusion de Nernst est exprimé selon l'équation suivante :

$$Z(s) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct} s)^{\alpha}} + R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.190}$$

Pour pouvoir générer des données en temporel, le modèle précédent est approché par un modèle fractionnaire pour l'impédance de transfert de charge et par un modèle de Foster pour l'impédance de diffusion.

$$Z_{simN}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha} + \mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\frac{C_d}{2} s + \frac{1}{R_i}} \tag{2.191}$$

L'équation d'état de ce simulateur est calculée à partir de la représentation d'état du modèle fractionnaire donnée par l'équation (2.70) et à partir de la représentation d'état du modèle de Foster pour la diffusion de Nernst donnée par l'équation (1.24), soit :

$$\begin{cases} \dot{\underline{X}}_{simN} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & 0 \\ 0 & A_{FN} \end{bmatrix} \underline{X}_{simN}(t) + \begin{bmatrix} \underline{B}_{gct} \\ \underline{B}_{FN} \end{bmatrix} I(t) \\ \delta V(t) &= \begin{bmatrix} R_{ct}\underline{C}_I^T & 1 \dots 1 \end{bmatrix} \underline{X}_{simN}(t) + R_0 I(t) \end{cases} \tag{2.192}$$

avec :

$$\underline{X}_{simN}^T = [\delta V_{ct}(t), \delta V_1(t), \dots, \delta V_N(t)]$$

Les valeurs choisies pour les simulations sont :

$$\begin{cases} R_0 &= 20 \text{ m}\Omega \\ R_{ct} &= 50 \text{ m}\Omega \\ \tau_{ct} &= 10 \text{ ms} \\ \alpha &= 0.8 \\ R_d &= 80 \text{ m}\Omega \\ \tau_d &= 200 \text{ ms} \end{cases} \tag{2.193}$$

La figure 2.25 montre la validation du simulateur d'impédance utilisé $Z_{simN}(s)$ avec N = 1000 cellules pour la diffusion. Cette figure compare le spectre du

simulateur avec le spectre du modèle physique $Z(s)$ (voir équation (2.190)). Les erreurs relatives sur les parties réelles et imaginaires des deux modèles sont inférieures à 0.5 % en valeur absolue, ce qui montre la validité de ce simulateur dans la gamme [0.1 mHz ;1 kHz].

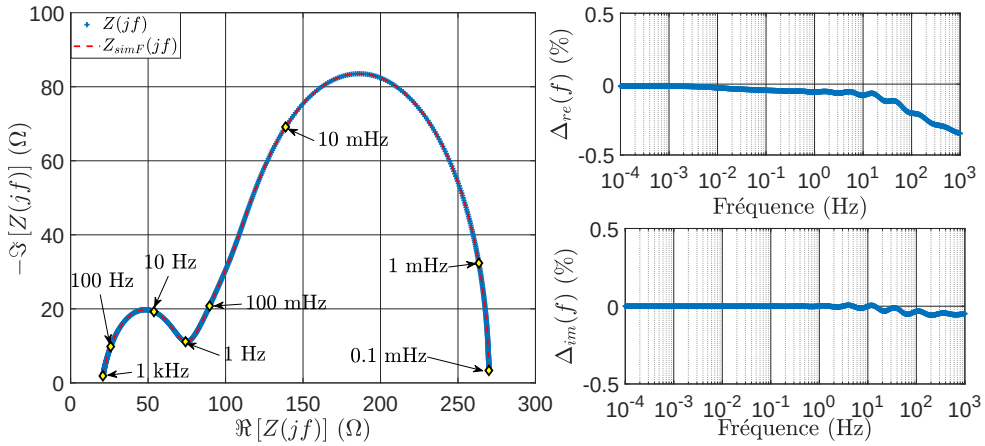


FIGURE 2.25 – Comparaison des spectres d'impédances du simulateur et du modèle physique intégrant la diffusion de Nernst

2.9.1.2 Résultats d'identification des signaux sans bruit

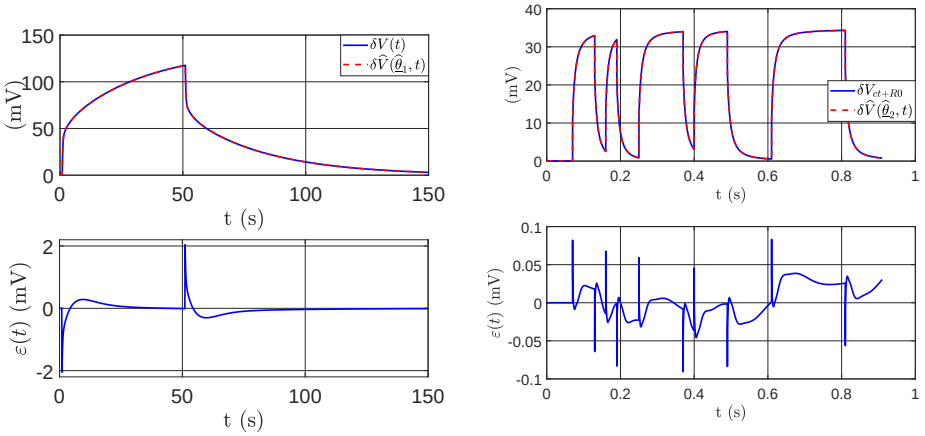
Les signaux d'entrée-sortie générés à l'aide du simulateur sont utilisés pour identifier le modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ défini par :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{b_0\mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0\mathcal{I}_{0.5}(s)} \tag{2.194}$$

Ce modèle est caractérisé par 8 paramètres :

$$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, a_0, b_0, \omega_b] \tag{2.195}$$

La méthode d'identification utilisée pour ce type de simulateur est celle en deux étapes détaillée dans la figure 2.18. La figure 2.26 présente les résultats d'identification sur chaque étape d'identification. Durant la première étape le modèle est identifié avec le modèle $Z_{rfrac}(s)$. Une erreur d'amplitude maximale 2 mV en valeur absolue apparait dans la figure 2.26(a). Pour la deuxième étape, l'erreur est inférieure à $\pm$ 0.1 mV comme illustré dans la figure 2.26(b), ce qui montre une bonne identification de la partie transfert de charge et de R_0.



(a) (b)

FIGURE 2.26 – Identification du modèle fractionnaire durant chaque étape à partir des signaux fournis par le simulateur intégrant la diffusion de Nernst

Les estimations des paramètres physiques sont consignées dans le tableau 2.2. Les erreurs relatives des paramètres sont inférieures à 1%, ce qui montre les performances très satisfaisantes du modèle fractionnaire à estimer précisément les paramètres physiques de l'impédance.

Tableau 2.2 – Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de simulation de Nernst le cas déterministe

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exact}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exact}}{P_{exact}} \times 100$
R_0 (mΩ)	20	19.94	-0.32 %
R_{ct}(mΩ)	50	49.49	-1.0 %
τ_{ct} (ms)	10	9.907	-0.93 %
α	0.8	0.8023	0.29 %
R_d (mΩ)	200	199.7	-0.15 %
τ_d ms	80	80.38	0.48 %
ω_b (rad.s^{-1})	-	9.291×10^{-2}	-

Les valeurs de $\widehat{P}_0$ seront utilisées comme valeurs de référence pour tester la dispersion des valeurs identifiées dans les essais de Monte-Carlo dans la sous section suivante.

2.9.1.3 Résultats d'identification des signaux bruités

On présente maintenant les résultats d'identification de la méthode de Monte-Carlo avec 1000 simulations à partir de signaux de sortie bruitées. Les résultats obtenus lors de la phase d'initialisation des paramètres sont regroupés dans le tableau 2.3. On peut noter que la méthode d'initialisation permet d'obtenir une erreur inférieure à 10 % en valeur absolue sur les valeurs de transfert de charge et de R_0. Pour les paramètres de diffusion l'erreur en valeur absolue est inférieure à 1.5 %. Ces résultats montrent une initialisation proche de la valeur exacte des paramètres, ce qui permet de garantir la bonne convergence de l'algorithme d'identification utilisé par la suite.

Tableau 2.3 – Paramètres initiaux du modèle de Nernst obtenus par la méthode d'initialisation proposée sur 1000 essais de réponse en tension bruités

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 (mΩ)	19.94	21.95	3.546	10 %
R_{ct}(mΩ)	49.49	47.50	3.128	-4.0 %
τ_{ct} (ms)	9.907	10.91	3.036	10 %
α	0.8023	0.8000	–	-0.29 %
R_d (mΩ)	199.7	197.3	0.9038	-1.2 %
τ_d ms	80.38	81.01	0.8638	0.78 %
ω_b (rad.s^{-1})	9.291×10^{-2}	2.311×10^{-2}	3.333×10^{-4}	-75 %

Les paramètres identifiés par l'algorithme de Levenberg-Marquardt sont présentés dans le tableau 2.4. L'écart relatif en valeur absolu est inférieur à 0.3% sur tous les paramètres à l'exception de la valeur ω_b qui s'écarte de 2.4%. Ces résultats montrent l'intérêt de la mise en œuvre de la méthode d'initialisation ainsi que la capacité de l'algorithme d'identification appliqué sur le modèle fractionnaire à converger précisément vers les paramètres physiques de l'impédance de diffusion de Nernst.

Tableau 2.4 – Paramètres du modèle de Nernst estimés par le modèle $Z_{frac}(s)$ sur 1000 essais de réponse en tension bruités

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 (mΩ)	19.94	19.93	1.243	−0.04 %
R_{ct}(mΩ)	49.49	49.54	3.375	0.10 %
τ_{ct} (ms)	9.907	9.932	0.1959	0.26 %
α	0.8023	0.8036	0.0437	0.16 %
R_d (mΩ)	199.7	199.8	5.124	0.04 %
τ_d ms	80.38	80.48	1.547	0.13 %
ω_b (rad.s^{-1})	9.291×10^{-2}	9.509×10^{-2}	0.0169	2.4 %

La figure 2.27 illustre graphiquement la répartition des résultats d'identification de chaque paramètre normalisé par sa valeur moyenne. La figure montre que pour tous les paramètres, la valeur de la médiane est proche de la valeur moyenne (la valeur normalisée est proche de 1). Le nombre des valeurs atypiques est inférieur à 2 % sur tous les paramètres. De plus, les formes des boites à moustache sont symétriques, caractéristique d'une distribution normale des valeurs estimées.

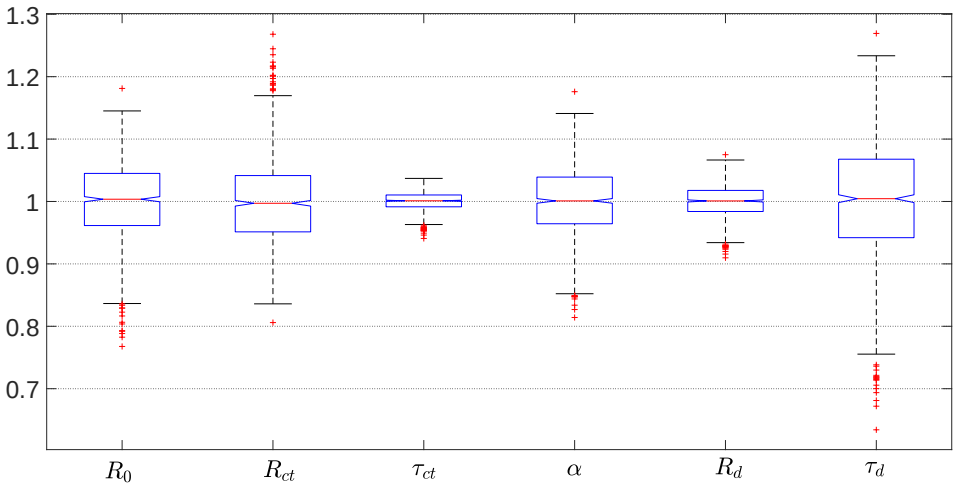


FIGURE 2.27 – Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion de Nernst)

Afin de valider le modèle $Z_{frac}(s)$, les paramètres identifiés sont utilisés sur une séquence différente d'excitation $I(t)$ et de réponse en tension $\delta V(t)$ modélisé par le modèle $Z_{simN}(s)$ comme présenté dans la figure 2.24.

La réponse en tension du modèle fractionnaire $\delta\widehat{V}(t, \underline{\widehat{\theta}}_{Z_{frac}})$ est comparée durant chaque simulation de Monte-Carlo au signal $\delta V(t)$.

La figure 2.28 montre l'un des essais de validation effectué lors d'une simulation de Monte-Carlo. Les valeurs de FIT montrent une très bonne validation avec une valeur moyenne de 97.77 % et une valeur médiane de 98.13%. Les valeurs maximales et minimales de FIT sur les 1000 simulations sont 99.67 % et 90.52 % respectivement.

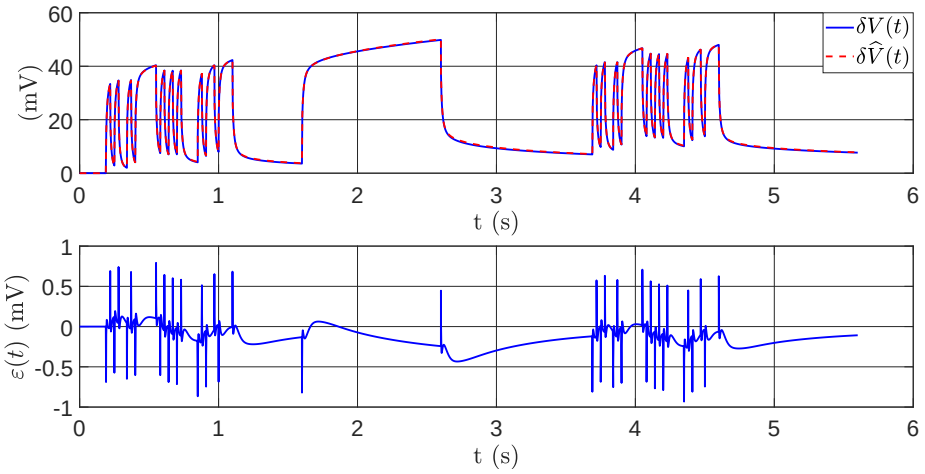


FIGURE 2.28 – Validation croisée du modèle $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion de Nernst

2.9.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte

2.9.2.1 Simulateur

Comme dans le cas de la diffusion de Nernst, on va utiliser des données issues d'un simulateur indépendant du modèle à identifier. Le modèle d'impédance global dans le cas de la diffusion restreinte est déterminé par l'équation suivante :

$$Z(s) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct}s)^{\alpha}} + R_d \frac{\coth(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{2.196}$$

Le simulateur de cette impédance est élaboré a partir du modèle fractionnaire pour l'impédance de transfert de charge et du modèle de Foster pour l'impédance de diffusion.

$$Z_{simR}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{1}{C_d s} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\frac{C_d}{2}s + \frac{1}{R_i}} \tag{2.197}$$

L'équation d'état de ce simulateur est calculée à partir des représentations d'état du modèle fractionnaire données par l'équation (2.70) et du modèle de Foster pour la diffusion restreinte donné par l'équation (1.32).

$$\begin{cases} \dot{\underline{X}}_{simR} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & 0 \\ 0 & A_{FR} \end{bmatrix} \underline{X}_{simR}(t) + \begin{bmatrix} \underline{B}_{gct} \\ \underline{B}_{FR} \end{bmatrix} I(t) \\ \underline{Y}_{simR}(t) &= \begin{bmatrix} R_{ct}\underline{C}_I^T & 1 \dots 1 \end{bmatrix} \underline{X}_{simR}(t) + R_0 I(t) \end{cases} \tag{2.198}$$

avec :

$$\underline{X}_{simR}^T(t) = [\delta V_{ct}(t), \delta V_1(t), \dots, \delta V_N(t)]$$

Les valeurs du simulateur intégrant la diffusion restreinte sont fournies ci-dessous :

$$\begin{cases} R_0 &= 20 \text{ m}\Omega \\ R_{ct} &= 50 \text{ m}\Omega \\ \tau_{ct} &= 10 \text{ ms} \\ \alpha &= 0.8 \\ R_d &= 80 \text{ m}\Omega \\ \tau_d &= 200 \text{ ms} \end{cases} \tag{2.199}$$

La figure 2.29 montre la validation du simulateur d'impédance utilisé $Z_{simR}(s)$ avec N = 1000 cellules pour la diffusion restreinte. Cette figure compare le spectre du simulateur avec le spectre du modèle physique $Z(s)$ (voir équation (2.196)). Les erreurs relatives sur les parties réelles et imaginaires des deux modèles sont inférieures à 0.4 % en valeur absolue, ce qui montre la validité de ce simulateur dans la gamme [0.1 mHz ;1 kHz].

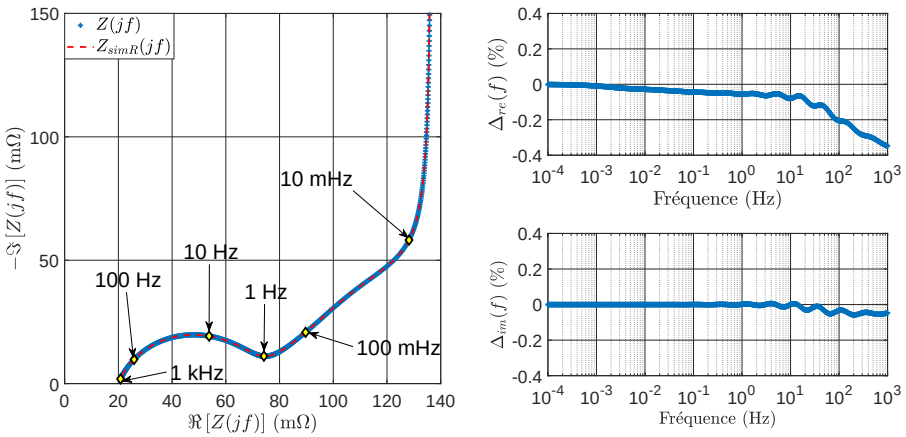


FIGURE 2.29 – Diagramme de Nyquist du simulateur d'impédance de la diffusion restreinte Z_{simR}

2.9.2.2 Résultats d'identification des signaux sans bruit

Le modèle fractionnaire est :

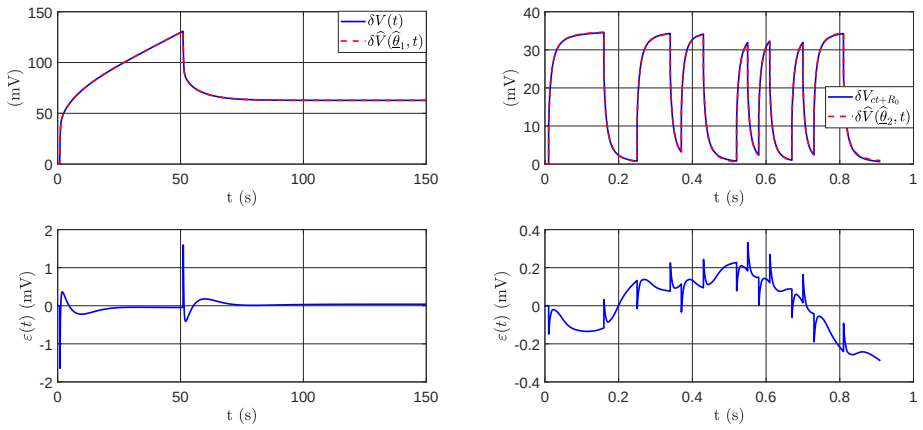
$$Z_{frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{b_0}{s} + b_1\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \tag{2.200}$$

Il est caractérisé par 8 paramètres :

$$\underline{\theta}^T = [R_0, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, b_0, b_1, \omega_b] \tag{2.201}$$

De manière identique à ce qui a été présenté en 2.9.1.2, le modèle du simulateur contenant la diffusion restreinte $Z_{simR}(s)$, est identifié suivant les deux étapes de la figure la figure 2.18. Le modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ est utilisé pour identifier les paramètres physiques de l'impédance avec les signaux d'entrés et sorties de la figure 2.30.

Les valeurs de FIT sont de 99.99 % pour les 2 étapes, ce qui indique l'intérêt de cette méthode.



(a) (b)

FIGURE 2.30 – Erreur d'identification du modèle fractionnaire durant chaque étape à partir des signaux fourni par les simulateur intégrant la diffusion restreinte

Les paramètres estimés par le modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ avec des signaux non-bruités sont indiqués dans le tableau 2.5. Les erreurs relatives des paramètres sont inférieures à 1.3%, ce qui montre une très bonne performance du modèle fractionnaire pour estimer précisément les paramètres physiques de l'impédance du modèle $Z(s)$.

Tableau 2.5 – Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de la diffusion restreinte dans le cas déterministe

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exact}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exact}}{P_{exact}}$
R_0 (mΩ)	20	19.91	-0.46 %
R_{ct}(mΩ)	50	50.62	1.2 %
τ_{ct} (ms)	10	10.08	0.82 %
α	0.8	0.7963	-0.46 %
R_d (mΩ)	200	202.4	1.1 %
τ_d (ms)	80	80.99	1.2 %
ω_b (rad.s^{-1})	-	9.119×10^{-2}	-

2.9.2.3 Résultats d'identification des signaux bruités

Les performances d'estimation du modèle factionnaire $\widehat{Z}_{frac}(s)$ sont évaluées dans le cas de réponses en tension bruitées $\delta V^*(t)$ avec 1000 simulations différentes. La forme des signaux d'entrée et sortie est similaire à celle présentée dans les figures 2.23-e et 2.23-f.

Les valeurs d'initialisation des paramètres sont regroupés dans le tableau 2.6. On constate que la méthode d'initialisation permet d'obtenir une erreur inférieure à 5 % en valeur absolue sur les valeurs de transfert de charge et de R_0. Par contre, les valeurs initiales de la partie diffusive sont éloignées des valeurs réelles. Toutefois, elles n'empêchent pas la convergence de l'algorithme d'optimisation non linéaire.

Tableau 2.6 – Paramètres initiaux du modèle de diffusion restreinte par la méthode d'initialisation proposée sur 1000 essais de réponse en tension bruités

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 (mΩ)	19.91	20.82	0.8887	4.6 %
R_{ct}(mΩ)	50.62	49.71	0.5135	-1.8 %
τ_{ct} (ms)	10.08	10.41	0.7482	3.2 %
α	0.7963	0.8000	–	0.46 %
R_d (mΩ)	202.4	11.82	0.1320	-94 %
τ_d (ms)	80.99	0.1373	0.0010	-100 %
ω_b (rad.s^{-1})	0.0912	0.1345	0.0012	48 %

Les valeurs associées au tableau 2.7 montrent les résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$. L'erreur relative en valeur absolue est inférieure à 0.1% sur tous les paramètres physiques du modèle d'impédance. Ces résultats indiquent la capacité de l'algorithme d'identification à converger précisément vers les paramètres physiques de l'impédance de diffusion restreinte.

Tableau 2.7 – Paramètres du modèle de diffusion restreinte estimés par le modèle $Z_{frac}(s)$ sur 1000 essais de réponse en tension bruités.

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 (mΩ)	19.91	19.91	0.4213	-0.00 %
R_{ct}(mΩ)	50.62	50.62	0.9782	-0.00 %
τ_{ct} (ms)	10.08	10.09	0.1208	0.04 %
α	0.7963	0.7965	0.0124	0.02 %
R_d (mΩ)	202.4	202.5	4.119	0.06 %
τ_d (ms)	80.99	81.05	1.632	0.07 %
ω_b (rad.s^{-1})	0.0912	0.0911	0.0032	-0.06 %

La figure 2.31 illustre graphiquement la répartition des résultats d'identification de chaque paramètre normalisé par sa valeur moyenne. La figure montre que pour tous les paramètres, la valeur de la médiane est proche de la valeur moyenne (valeur normalisée proche de 1). Le nombre de valeurs atypiques est inférieur à 1 % sur tous les paramètres. De plus, les formes des boîtes à moustache sont symétriques, caractéristique d'une distribution normale des valeurs estimées.

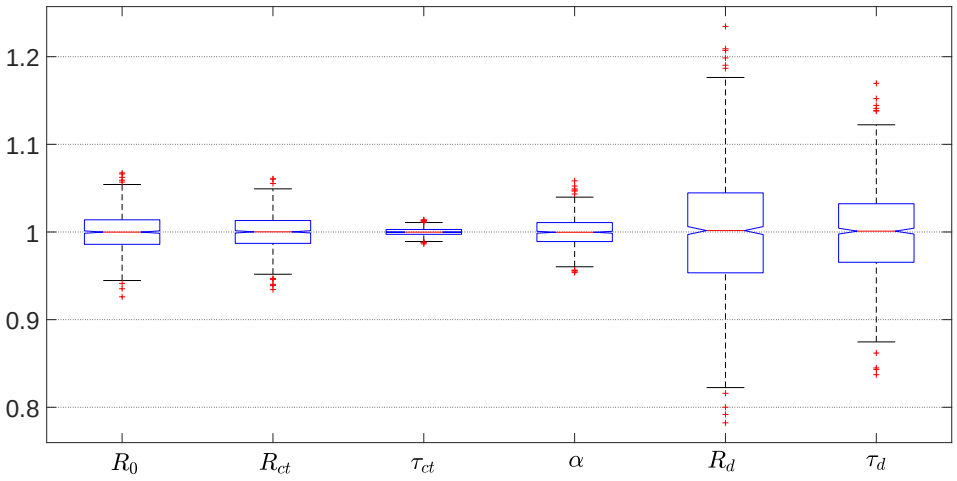


FIGURE 2.31 – Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion restreinte)

La procédure de validation est effectuée pour le modèle de diffusion restreinte. La figure 2.32 montre l'un des essais de validation effectué lors d'une simulation de Monte-Carlo. Les valeurs du FIT montre une très bonne validation avec une valeur moyenne de 97.19 % et une valeur médiane de 97.49%. Les valeurs maximales et minimales de FIT sur les 1000 simulations sont 98.01 % et 92.87 %, respectivement.

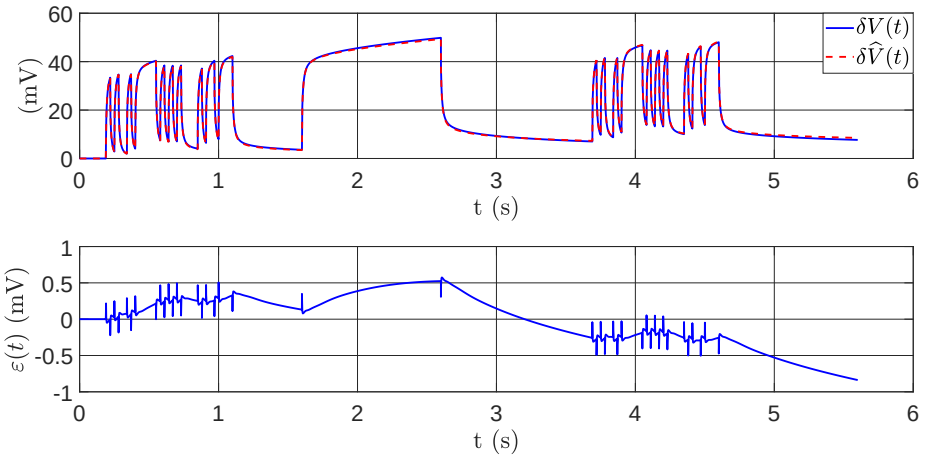


FIGURE 2.32 – Validation croisée du modèle $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion restreinte

2.9.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE

Dans les deux cas où les impédances de diffusion obéissent à un modèle de Nernst $Z_{dN}(s)$ (équation (2.72)) ou à un modèle de diffusion restreinte $Z_{dR}(s)$ (équation (2.83)), il peut être difficile de caractériser complètement les modèles physiques en particulier à très basse fréquence. Par exemple, il est possible que les relevés expérimentaux des spectres d'impédance ne permettent pas d'effectuer des mesures à des fréquences $f < f_W$ (voir figure 2.33), où f_W désigne la plus basse fréquence de mesure au delà de laquelle le spectre d'impédance de l'impédance de diffusion s'apparente simplement à une droite oblique.

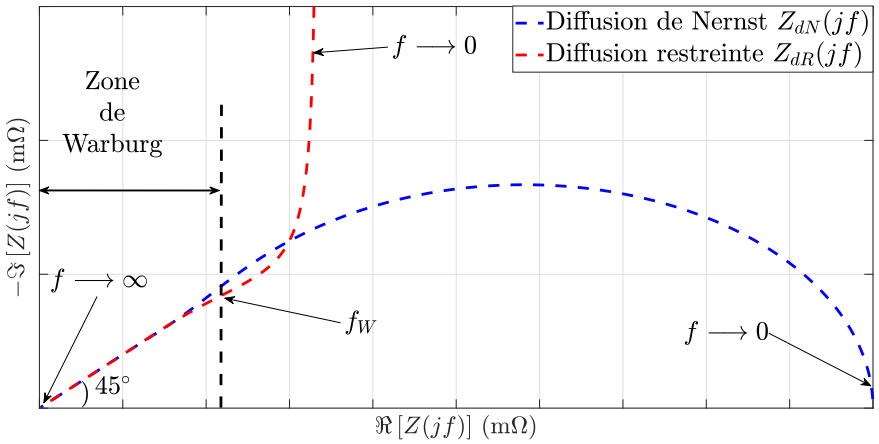


FIGURE 2.33 – Comparaison des spectres des impédances de diffusion de Nersnt $Z_{dN}(jf)$ et de diffusion restreinte $Z_{dR}(jf)$ dans la zone de Warburg ($f > f_W$)

La caractérisation des deux impédances dans la zone de Warburg peut alors se limiter à un intégrateur d'ordre 0.5 tel que :

$$Z_{dW} = \frac{R_d}{\sqrt{\tau_d s}} = \frac{1}{Q_d s^{0.5}} \tag{2.202}$$

où $Q_d = \dfrac{\sqrt{\tau_d}}{R_d}$

Afin de tenir compte des mesures relevées en pratiques sur des accumulateurs, où l'ordre n de l'intégrateur peut s'écarter de la valeur 0.5, on utilise un intégrateur d'ordre n d'expression :

$$Z_{dCPE}(s) = \frac{1}{Q_d s^n} \tag{2.203}$$

Le modèle fractionnaire de l'impédance totale est alors donné par :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \tag{2.204}$$

Ainsi, à partir d'une seule excitation en courant de courte durée et sensibilisant à la fois les dynamiques de transfert de charge et de diffusion, l'ensemble des paramètres du modèle fractionnaire peut être estimé.

Afin de valider cette approche consistant à identifier partiellement la diffusion dans la zone de Warburg à l'aide du modèle ((2.204)), on utilise les simulateurs d'impédance intégrant la diffusion de Nernst, puis la diffusion restreinte pour générer les réponses en tension $\delta V_N(t)$ et $\delta V_R(t)$, respectivement,

à l'excitation en courant choisie (voir figure 2.34-a). Le signal d'excitation est une SBPA de 500 mA d'amplitude et de période d'échantillonnage $T_e = 100$ μs.

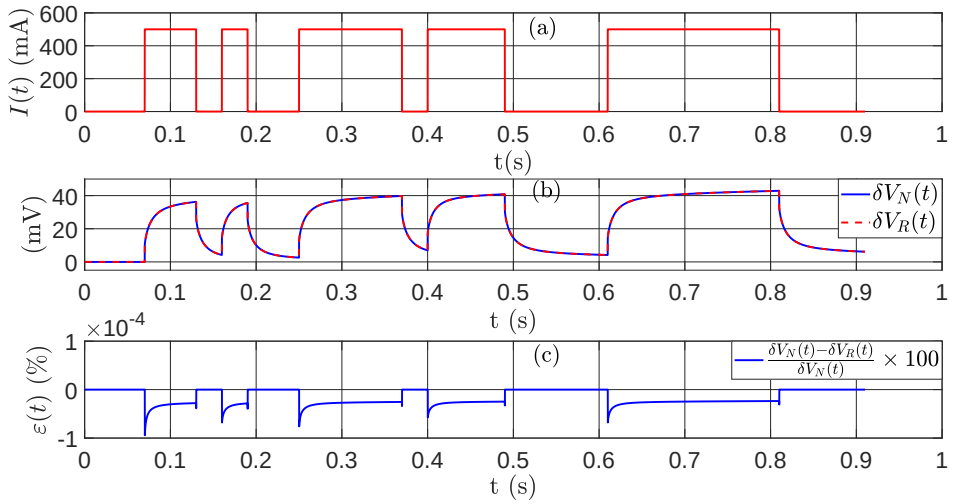


FIGURE 2.34 – Comparaison des réponses des simulateurs intégrant la diffusion de Nersnt et la diffusion restreinte à la SBPA excitant le transfert de charge

On constate que les réponses en tension des deux simulateurs sont identiques à mieux de 0.0001 % près. Ceci s'explique par le fait que l'excitation en courant choisie ne sensibilise pas les dynamiques au-delà de 10 mHz, fréquence au-dessus de laquelle les spectres des deux impédances simulées (voir figures 2.34-b et 2.34-c) sont parfaitement identiques.

Comme les deux simulateurs fournissent des résultats similaires dans la bande de fréquence considérée pour la simulation, dans la suite on considère uniquement la réponse du simulateur de Nernst que l'on désignera par $\delta V(t)$.

2.9.3.1 Résultats d'identification des signaux sans bruit

La figure 2.35 compare les réponses en tension du simulateur à celle estimée après identification du modèle intégrant la diffusion de type CPE. Le coefficient d'ajustement FIT est de 99.99 % indiquant la pertinence du modèle.

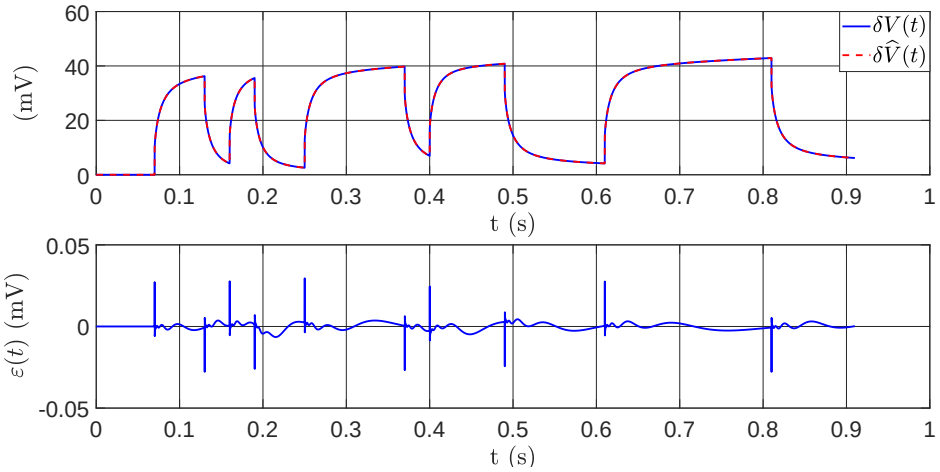


FIGURE 2.35 – Identification du modèle modèle fractionnaire CPE

Les paramètres identifiés sont consignés dans le tableau 2.8. Les erreurs relatives sur les paramètres estimés sont inférieurs à 0.3 % en valeur absolue. Ces résultats montrent la très grande précision du modèle fractionnaire pour estimer le comportement de transfert de charge et de diffusion dans la zone de Warburg.

La valeur exacte pour le coefficient Q_d est obtenue à partir de la valeur asymptotique du modèle de Nernst :

$$Q_d = \frac{\sqrt{\tau_d}}{R_d} = 44.721 \text{ F}.s^{1-n}$$

Tableau 2.8 – Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de diffusion $Z_{simN}(s)$ en utilisant le modèle fractionnaire CPE.

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exact}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exact}}{P_{exact}}$
R_0 $(m\Omega)$	20	19.95	-0.27 %
R_{ct}($m\Omega$)	50	49.98	-0.04 %
τ_{ct} (ms)	10	9.993	-0.07 %
α	0.8	0.8001	0.02 %
Q_d (F.s^{1-n})	44.72	44.71	-0.02 %
n	0.5	0.4986	-0.28 %

2.9.3.2 Résultats d'identification des signaux bruités

Les résultats d'identification des simulations par la méthode de Monte-Carlo avec un rapport signal sur bruit de 20 dB sont présentés. La figure 2.36 montre une comparaison de l'une des simulations entre la réponse en tension bruitée du simulateur $\delta V^*(t)$ et celle simulée avec le modèle identifié $\delta\widehat{V}(t)$. Le résidu entre les deux signaux est compris entre $\pm$ 5 mV. Les valeurs moyenne et médiane du FIT sont de 90.05 %. Les valeurs maximales et minimales de FIT sont 90.09 % et 90.03 %, respectivement. Ces résultats indiquent une bonne convergence du modèle fractionnaire dans le domaine temporel.

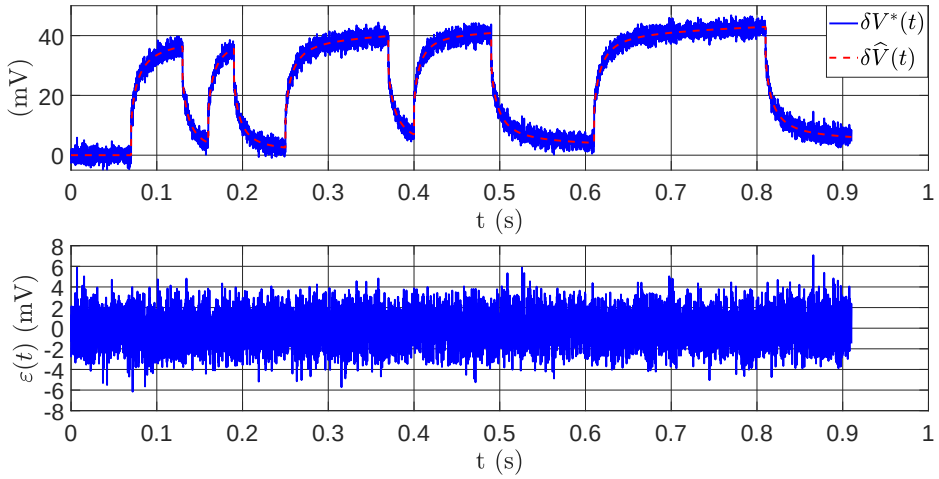


FIGURE 2.36 – Comparaison entre une réponse en tension bruitée du simulateur $\delta V^*(t)$ et celle estimée avec le modèle fractionnaire utilisant le modèle de CPE $\delta\widehat{V}(t)$

Pour les 1000 initialisations, les valeurs obtenues sur les paramètres sont consignées dans le tableau 2.9. On peut noter que la méthode d'initialisation permet d'obtenir des erreurs inférieures à 20 % et 10 % en valeur absolue sur les valeurs de transfert de charge et R_0, respectivement. Une différence plus grande est observée sur l'estimation initiale de Q_d. Toutefois, cela ne pénalise pas l'algorithme d'optimisation utilisé ensuite.

Tableau 2.9 – Paramètres initiaux du modèle de diffusion CPE

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 $(m\Omega)$	19.95	21.53	1.155	8.0 %
R_{ct}($m\Omega$)	49.98	55.55	1.111	11 %
τ_{ct} (ms)	9.993	12.08	1.176	21 %
α	0.8001	0.800	–	−0.02 %
Q_d ($\mathrm{F.s}^{1-n}$)	44.72	8.601	0.3826	−81 %
n	0.4986	0.5000	–	0.28 %

Les résultats de l'identification des paramètres du modèle fractionnaire Z_{frac} sont consignés dans le tableau 2.10. L'erreur relative en valeur absolue est inférieure à 0.65% sur tous les paramètres physiques du modèle d'impédance. Ces résultats montrent l'intérêt de la mise en œuvre du modèle fractionnaire utilisant la diffusion CPE, capable de caractériser rapidement les comportements de transfert de charge et de diffusion dans la zone de Warburg.

Tableau 2.10 – Paramètres identifiés du modèle de diffusion CPE

Paramètres	**Valeur sans bruit** $\widehat{P}_0$	**Valeur moyenne** $\widehat{P}$	**Écart-type** σ_P	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}-\widehat{P}_0}{\widehat{P}_0}\times 100$
R_0 $(m\Omega)$	19.95	19.91	0.3874	−0.17 %
R_{ct}($m\Omega$)	49.98	49.79	1.844	−0.37 %
τ_{ct} (ms)	9.993	9.990	0.1952	−0.03 %
α	0.8001	0.802	0.0141	0.18 %
Q_d ($\mathrm{F.s}^{1-n}$)	44.71	44.43	2.4821	−0.63 %
n	0.4986	0.4971	0.0482	−0.30 %

La figure 2.37 illustre graphiquement la répartition des résultats d'identification de chaque paramètre normalisé par sa valeur moyenne. La figure montre que, cette fois encore, pour tous les paramètres, la valeur de la médiane est proche de la valeur moyenne. Le nombre des valeurs atypiques est inférieur à 1.5 % sur tous les paramètres. De plus, les formes des boites à moustache sont symétriques, ce qui caractéristique d'une distribution normale des valeurs estimées.

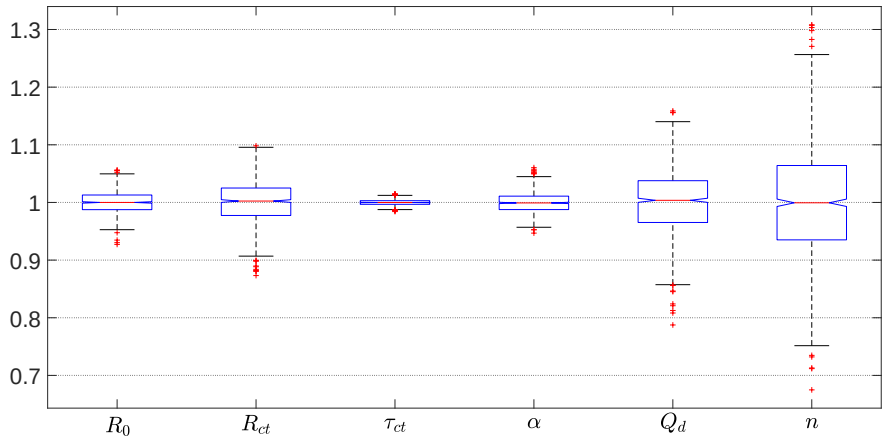


FIGURE 2.37 – Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion CPE)

La figure 2.38 montre l'un des essais de validation effectué lors d'une simulation de Monte-Carlo. Les valeurs du FIT en validation ont une valeur moyenne de 98.07 % et une valeur médiane de 98.41 %. Les valeurs maximales et minimales de FIT sur les 1000 simulations sont 92.07 % et 99.94 %, respectivement.

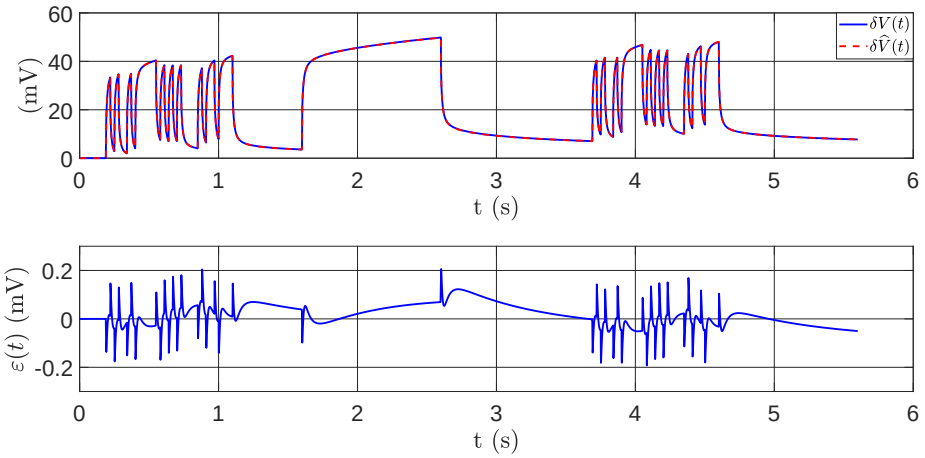


FIGURE 2.38 – Validation croisée de $Z_{frac}(s)$ utilisant le modèle de diffusion CPE

2.10 Résultats d'identification dans le domaine fréquentiel

Dans cette section, les simulations des différents types d'impédance sont réalisés dans le domaine fréquentiel. Les valeurs de paramètres déjà utilisés pour l'identification en temporel sont utilisées également dans le domaine fréquentiel. Ici, et contrairement à l'étude menée en temporel, les équations du modèle physique peuvent être directement simulées. Il n'est donc pas nécessaire de construire un simulateur particulier pour être totalement indépendant de la modélisation fractionnaire.

2.10.1 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nersnt

Les données sont générées en simulant le modèle d'impédance global rappelé ici :

$$Z(jf_k) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct} j 2\pi f_k)^{\alpha}} + R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d j 2\pi f_k})}{\sqrt{\tau_d j 2\pi f_k}} \tag{2.205}$$

pour des valeurs de fréquences f_k $(1 \leq k \leq K)$ avec 100 points de simulations par décade.

Ces simulations sont indépendantes du modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ utilisé pour l'identification :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(jf)}{\tau_{ct}^{\alpha} + \mathcal{I}_{\alpha}(jf)} + \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(jf)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(jf)} \tag{2.206}$$

La figure 2.39 montre une comparaison entre les diagrammes de Nyquist de l'impédance du simulateur $Z(jf)$ et l'impédance du modèle fractionnaire estimé $\widehat{Z}_{frac}(jf)$. Les résultats montrent une très bonne estimation du modèle fractionnaire et l'erreur relative est inférieure à 0.5 % sur les parties réelle et imaginaire. La valeur du FIT entre les deux diagrammes de Nyquist est de 99.76 %.

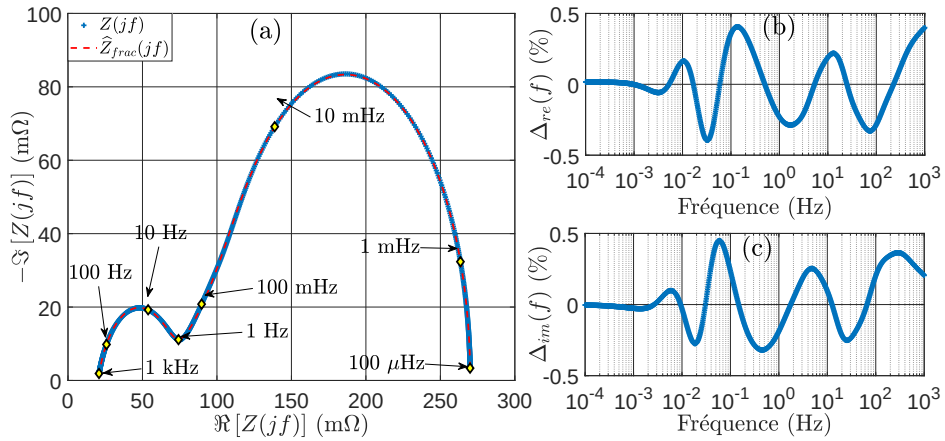


FIGURE 2.39 – Diagramme de Nyquist de l'impédance intégrant la diffusion de Nernst $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire estimé $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle. c- erreur relative de la partie imaginaire

Les valeurs d'estimation des paramètres physiques obtenues après identification du modèle fractionnaire sont consignées dans le tableau 2.11. L'écart relatif sur tous les paramètres est inférieur à 3.1 % en valeur absolue. Ces résultats montrent la capacité du modèle fractionnaire à identifier précisément les paramètres physique de l'impédance.

Tableau 2.11 – Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nernst

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exacte}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exacte}}{P_{exacte}}$
R_0 $(m\Omega)$	20	20.02	0.84 %
R_{ct}($m\Omega$)	50	48.46	-3.1 %
τ_{ct} (ms)	10	9.706	-0.85 %
α	0.8	0.8139	-2.9 %
R_d $(m\Omega)$	200	201.4	0.71 %
τ_d ms	80	79.66	-0.43 %
ω_b (rad.s^{-1})	-	8.669×10^{-2}	-

2.10.2 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte

Dans le cas de la diffusion restreinte, les données sont générées en simulant le modèle d'impédance global suivant :

$$Z(jf_k) = R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct} 2\pi j f_k)^{\alpha}} + R_d \frac{\coth(\sqrt{\tau_d 2\pi j f_k})}{\sqrt{\tau_d 2\pi j f_k}} \tag{2.207}$$

Les mesures fréquentielles sont simulées pour des valeurs de fréquences f_k $(1 \leq k \leq K)$ avec 100 points de simulations par décade. Ces simulations sont indépendantes du modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ utilisé pour l'identification :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(jf)}{\tau_{ct}^{\alpha} + \mathcal{I}_{\alpha}(jf)} + \frac{b_0}{jf} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(jf) \tag{2.208}$$

La figure 2.39 présente la comparaison entre les diagrammes de Nyquist des 2 modèles $Z(jf)$ et $\widehat{Z}_{frac}(jf)$. Les résultats montrent une bonne estimation du modèle fractionnaire avec un erreur relative inférieur à 0.5 % sur les parties réelle et imaginaire. La valeur de FIT entre les deux modèles est de 99.97 %.

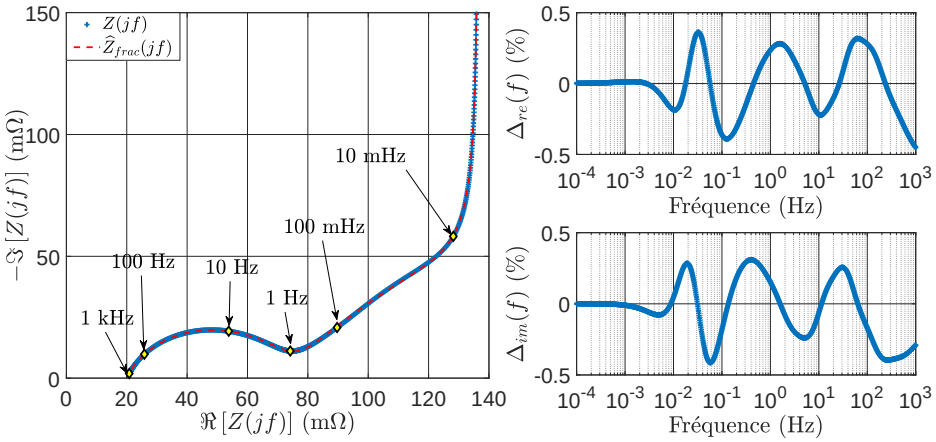


FIGURE 2.40 – a-Diagramme de Nyquist de l'impédance intégrant la diffusion de Restreinte $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire estimé $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle. c- erreur relative de la partie imaginaire

Les paramètres identifiés par le modèle fractionnaire sont indiqués dans le tableau 2.12. L'écart relatif sur tous les paramètres est inférieur à 3.1 % en valeur absolu. Ces résultats montrent la capacité du modèle fractionnaire à identifier précisément les paramètres physiques de l'impédance du modèle

contenant la diffusion Restreinte.

Tableau 2.12 – Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exacte}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exacte}}{P_{exacte}}$
R_0 $(m\Omega)$	20	19.89	-0.56 %
R_{ct}($m\Omega$)	50	51.39	2.8 %
τ_{ct} (ms)	10	10.31	3.1 %
α	0.8	0.787	-1.6 %
R_d $(m\Omega)$	200	196.3	-1.8 %
τ_d ms	80	78.53	-1.8 %
ω_b (rad.s^{-1})	-	8.809×10^{-2}	-

2.10.3 Modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion CPE

Le modèle fractionnaire utilisant un élément à phase constante est validé à partir des deux simulateurs fréquentiels déterminés par les équations (2.205) et (2.207). Le modèle fractionnaire CPE va prendre en considération le comportement de transfert de charge et de Warburg des deux modèles de simulations pour des fréquences supérieurs à 50 mHz.

Le modèle fractionnaire utilisé pour identifier les deux des modèles intégrant la diffusion de Nernst ou la diffusion restreinte est présenté dans l'équation suivante :

$$Z_{frac}(jf) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(jf)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(jf)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(jf) \tag{2.209}$$

On s'intéresse dans un premier temps aux données générées par le simulateur intégrant la diffusion de Nernst. La figure 2.39 présente la comparaison entre le diagramme de Nyquist du modèle fractionnaire estimé $\widehat{Z}_{frac}(jf)$ et celui du simulateur $Z(jf)$. Les erreurs relatives sont inférieures à 0.07 % sur les parties réelle et imaginaire pour la gamme de fréquence comprise entre [50 mHz ;1 kHz]. Pour les fréquences inférieures à 50 mHz, l'erreur augmente puisque le modèle n'est pas capable d'approximer le comportement lié à la diffusion de Nernst.

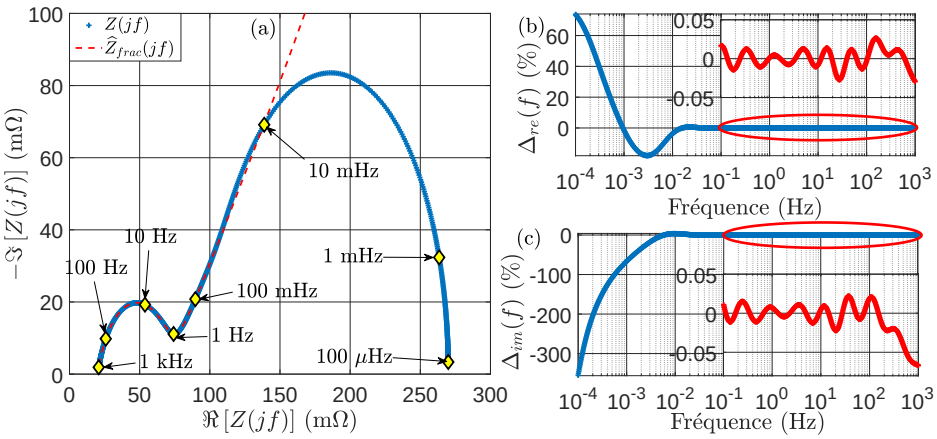


FIGURE 2.41 – Diagrammes de Nyquist du simulateur intégrant la diffusion de Nernst $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire avec CPE $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle c- erreur relative de la partie imaginaire

Les paramètres identifiés par le modèle fractionnaire sont présentés dans le tableau 2.13. L'écart relatif sur les paramètres est inférieur à 0.2 % en valeur absolu. Ces résultats montrent la capacité du modèle fractionnaire $Z_{frac}(s)$ à identifier de manière précise les paramètres du modèle de Nernst dans la zone de Warburg.

Tableau 2.13 – Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire avec CPE

Paramètres	**Valeur exacte** P_{exacte}	**Valeur estimée** $\widehat{P}_0$	**Écart relatif** $\frac{\widehat{P}_0 - P_{exacte}}{P_{exacte}}$
R_0 $(m\Omega)$	20	20.04	0.19 %
R_{ct}($m\Omega$)	50	49.92	−0.16 %
τ_{ct} (ms)	10	10.01	0.073 %
α	0.8	0.8006	0.075 %
Q_d (F.s^{1-n})	44.721	44.67	−0.12 %
n	0.5	0.4980	−0.19 %

On génère maintenant les données par le modèle physique intégrant la diffusion restreinte (équation (2.207)). La figure 2.39 montre la comparaison entre les diagrammes de Nyquist du modèle fractionnaire estimé $\widehat{Z}_{frac}(jf)$ et du simulateur $Z(jf)$. Comme pour le modèle de Nernst, Les erreurs relatives

sont inférieures à 0.07 % sur les parties réelle et imaginaire pour la gamme de fréquence comprise entre [50 mHz ;1 kHz]. A plus basse fréquence, les erreurs argumentent puisqu'on quitte la zone de Warburg.

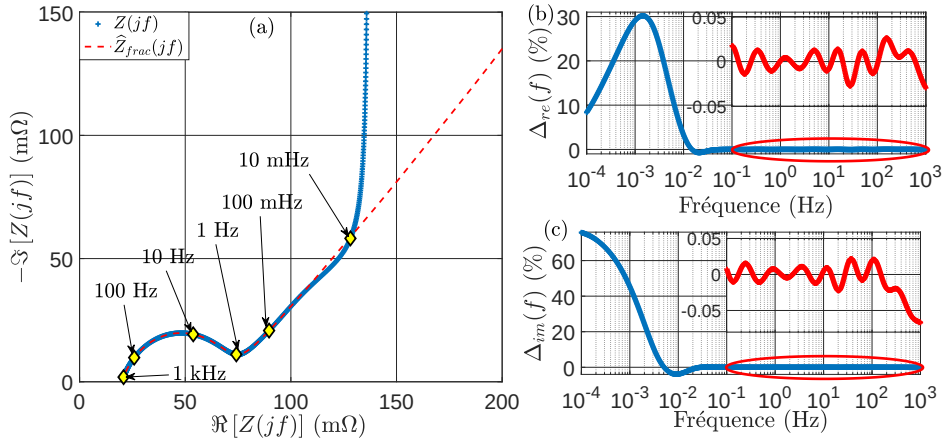


FIGURE 2.42 – Diagrammes de Nyquist du simulateur intégrant la diffusion restreinte $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire avec CPE $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle c- erreur relative de la partie imaginaire

En conclusion le modèle CPE peut être utilisé pour identifier n'importe quel type de diffusion finie, si l'on n'a pas une information *a priori* sur le comportement à très basse fréquence. Ce modèle permet d'identifier précisément le comportement de Warburg en basse fréquence. Ces résultats valident ceux obtenus dans le domaine temporel avec le modèle CPE. Par conséquent, ce modèle représente un outil intéressant pour les applications temps réel qui nécessitent de caractériser rapidement le comportement des batteries.

2.11 Conclusion

Afin de tenir compte des processus électrochimiques impliqués dans les accumulateurs comme les phénomènes de transfert de charge et de diffusion, des modèles fractionnaires d'impédance permettant d'effectuer l'identification dans le domaine temporel ont été développés.

Ces modèles fractionnaires s'expriment sous forme de modèles équivalents d'ordre entier en utilisant des opérateurs d'intégration bornés en fréquence qui permettent d'approximer l'intégrateur d'ordre n $(0 < n < 1)$ dans une bande fréquentielle $[\omega_b; \omega_h]$.

La différence entre les deux opérateurs introduits dans ce chapitre est, qu'en dehors de la bande fréquentielle $[\omega_b;\omega_h]$, l'un possède une action intégrale d'ordre 1 alors que l'autre se comporte comme un simple gain.

Les modèles d'impédance d'accumulateurs sont dérivés du modèle de Randles dans lequel l'impédance totale résulte de la mise en série d'une résistance liée aux contacts, d'une impédance de transfert de charge et d'une impédance de diffusion. Le modèle physique de l'impédance de transfert de charge s'exprime comme un système avec un gain et un intégrateur d'ordre non entier. Le modèle devant approximer l'impédance de transfert de charge utilise alors l'opérateur $I_\alpha(s)$ dont les bornes fréquentielles inférieure et supérieure ω_b et ω_h sont fixes.

Le modèle physique de l'impédance de diffusion dépend des hypothèses classiquement posées dans le domaine de l'électrochimie :

- Dans le cas de l'hypothèse de Nernst, le modèle physique de l'impédance de diffusion s'exprime sous forme d'une fonction de transfert hyperbolique non rationnelle dont les comportements asymptotiques à basse et haute fréquence s'apparentent respectivement à un système du premier ordre et un intégrateur d'ordre $1/2$. L'approximation fractionnaire consiste alors à utiliser un système avec un gain et un intégrateur d'ordre non entier $n = 0.5$. Le modèle fractionnaire est alors élaboré avec l'opérateur $I_n(s)$ en utilisant la borne fréquentielle ω_b comme paramètre d'optimisation permettant d'approximer la fonction de transfert non rationnelle issue des équations physiques.
- Dans le cas de l'hypothèse de diffusion restreinte, le modèle physique de l'impédance de diffusion s'exprime également sous forme d'une fonction de transfert hyperbolique non rationnelle dont les comportements asymptotiques s'apparentent cette fois à un intégrateur d'ordre 1 à basse fréquence et un intégrateur d'ordre $1/2$ à haute fréquence. L'approximation fractionnaire est élaborée à partir de la somme d'un intégrateur d'ordre 1, de gain b_0 et d'un intégrateur d'ordre $n = 0.5$, approximé par l'opérateur $\widetilde{I}_n(s)$, de gain b_1. La borne fréquentielle inférieure ω_b en dessous de laquelle $\widetilde{I}_n(s)$ n'a plus aucune action intégrale est utilisée pour estimer de manière optimale la fonction de transfert non rationnelle issue des équations physiques.

Des simulateurs d'impédance indépendants des modèles fractionnaire utilisés pour l'identification ont été construits afin de générer des signaux d'entrée-sortie qui permettent de valider les algorithmes d'identification. Des valeurs de paramètres correspondant à des situations réalistes rencontrées dans le cadre

d'expérimentations ont été choisies.

Dans le cas de la diffusion de Nersnt ou de la diffusion restreinte, il est nécessaire d'utiliser une méthode à deux étapes afin d'identifier séparément les paramètres de l'impédance de diffusion des autres paramètres. Deux séquences d'excitation en courant sont alors nécessaires :

- La première est un signal impulsionnel de longue durée sensibilisant essentiellement les paramètres de diffusion permettant d'en obtenir une estimation.
- La seconde est de type SBPA de courte durée et permet d'estimer les paramètres de l'impédance de transfert de charge et de la résistance de contact.

Dans le cas d'un modèle d'impédance à phase constante (CPE), une seule séquence de type SBPA est utilisée et calibrée de sorte à sensibiliser suffisamment la dynamique du transfert de charge.

Les résultats d'identification obtenus à partir des simulations effectuées dans le domaine temporel avec des signaux de sortie déterministes ou bruités ont validé les méthodes proposées. En particulier, les signaux de sortie générés par les simulateurs intégrant la diffusion de Nersnt ou la diffusion restreinte ont permis de valider la méthode directe dans le cas où la caractérisation très basse fréquence de la diffusion n'est pas recherchée.

Enfin, l'identification des modèles fractionnaires dans le domaine fréquentiel a été également validée par des simulations utilisant directement les fonctions de transfert issues de la physique.

Les algorithmes d'identification développés tant dans le domaine temporel que fréquentiel sont appliqués expérimentalement pour l'identification de systèmes électrochimiques réels dans les deux chapitres suivants.

Chapitre 3

Caractérisation d'une cellule électrochimique Ferricyanure/Ferrocyanure à l'aide des modèles fractionnaires

Sommaire

3.1 Introduction 116
3.2 Dispositif expérimental 117
3.2.1 Cellule électrochimique 117
3.2.2 Appareillage de mesure 118
3.2.3 Courbe de polarisation 119
3.3 Modèle d'impédance 120
3.4 Identification dans le domaine fréquentiel 121
3.4.1 Identification du modèle fractionnaire 122
3.4.2 Minimisation du nombre de fréquences mesurées . . 123
3.4.3 Maximisation de la fréquence de mesure minimale . 124
3.5 Identification dans le domaine temporel 126
3.5.1 Résultats d'identification 129
3.5.2 Influence de point de polarisation 131
3.5.3 Influence de la vitesse de rotation 134
3.6 Identification en deux étapes du modèle fractionnaire complet 137
3.6.1 Description de la méthode 137
3.6.2 Résultats d'identification 138
3.7 Conclusion 140

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à appliquer la modélisation fractionnaire pour la caractérisation de l'impédance d'une cellule électrochimique. Ce travail a été mené en collaboration avec l'équipe Electro-Fluido-Dynamique de l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers. La cellule électrochimique est constituée d'une phase solide de platine (électrode tournante) en contact avec un électrolyte liquide de solution Ferricyanure/Ferrocyanure. Le principal intérêt de cette application pour la validation de l'approche développée dans ce mémoire est qu'elle permet d'avoir des essais stables et répétables. De plus, elle présente un palier de diffusion très net et il est assez aisé de mesurer un spectre complet présentant les dynamiques de transfert de charge et de diffusion. Ainsi, on observe clairement une dynamique de diffusion de Nernst en basse fréquence.

Le dispositif expérimental est d'abord présenté en détaillant les caractéristiques de la cellule Ferricyanure/Ferrocyanure ainsi que l'appareillage de mesure utilisé pour effectuer les essais en fréquentiel et en temporel. Le modèle de la cellule est ensuite identifié à partir de mesures en fréquentiel puis par une méthode à deux étapes combinant l'identification de la partie diffusive à partir de données en temporel et l'identification du transfert de charges à partir de données en fréquentiel.

Dans le domaine fréquentiel, l'identification est tout d'abord réalisée à partir d'un nombre important de mesures sur toute l'étendue fréquentielle de mesure. Selon l'application étudiée, l'acquisition d'une spectroscopie d'impédance peut être longue en pratique, en particulier pour la mesure du comportement à basse fréquence. Ainsi, une étude est menée pour voir l'influence du nombre de points de mesure sur la qualité de l'estimation. On s'intéresse également à l'influence de la plus basse fréquence de mesure sur cette même estimation.

L'identification du modèle de diffusion à partir de données temporelles est ensuite réalisée. Dans ce cadre, une étude en fonction du point de polarisation puis en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante est effectuée. Finalement, l'identification par l'approche à deux étapes est mise en œuvre pour obtenir le modèle complet et les estimations sont comparées à celles obtenues en fréquentiel.

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué des instruments de mesure de la marque Solartron® et d'une cellule électrochimique d'interface solide-liquide. Ce type de cellule est couramment utilisé de par la rapidité et la réversibilité du transfert d'électrons au niveau des électrodes. En conséquence, il n'y a pas d'électrodéposition de matière et les espèces électroactives participant instantanément aux réactions sont immédiatement consommées et transformées. De ce fait, l'état de surface des électrodes n'est pas affecté et les concentrations des espèces demeurent sensiblement constantes au cours des expériences. Cette solution permet d'avoir des essais stables et répétables ainsi que de mesurer un palier net et rapide de diffusion.

3.2.1 Cellule électrochimique

La cellule est constituée d'une interface solide-liquide à deux électrodes. Elle est composée de (figure 3.1) :

L'électrode de travail (ET) : c'est un disque en platine de 2 mm de diamètre inséré à l'extrémité d'un embout cylindrique en téflon venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement, constituant ainsi l'électrode à disque tournant. Cette dernière est reliée à un moteur d'asservissement, permettant de régler sa vitesse de rotation entre 0 et 5000 tr/min.

La contre électrode(CE) : c'est une lame de platine de 2 cm^2 de surface, relativement grande par rapport à celle de l'électrode de travail. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique sans limitation.

L'électrolyte : Il est constitué d'un mélange de ferricyanure / ferrocyanure ($K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$) de concentration molaire de 25 $mol.m^{-3}$ et de sulfate de potassium K_2SO_4 de concentration molaire 300 $mol.m^{-3}$. Pour la préparation, de l'eau distillée à été utilisée.

Les électrodes et l'électrolyte sont groupés dans un verre pyrex à double paroi, de contenance environ 100 ml, ayant une entrée et une sortie pour une éventuelle circulation d'un fluide afin de maintenir une température constante de l'électrolyte à l'intérieur. La figure 3.1 illustre le montage électrochimique utilisé.

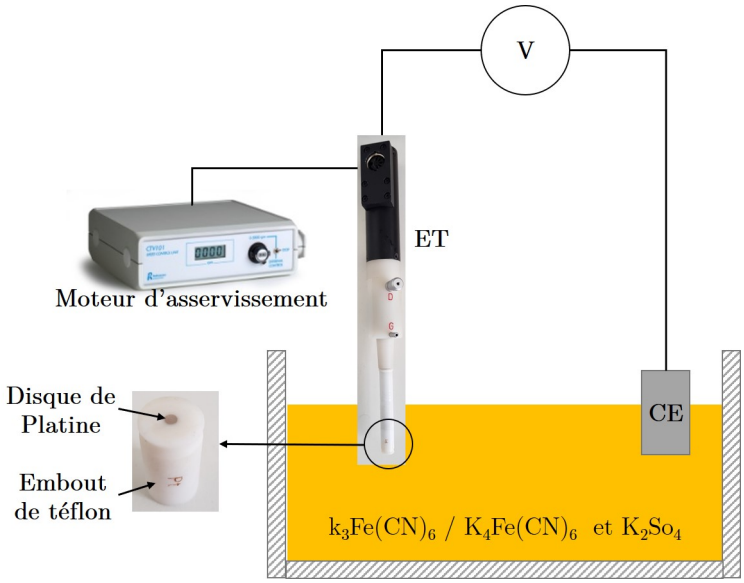


FIGURE 3.1 – Montage électrochimique de la cellule électrochimique

Les réactions qui se produisent à l'électrode de travail sont :

1. Réaction d'oxydation :

$$Fe(CN)_6^{-3} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{-4} \tag{3.1}$$

2. Réaction de réduction :

$$Fe(CN)_6^{-4} \longrightarrow Fe(CN)_6^{-4} + e^- \tag{3.2}$$

Comme le montrent les équations (3.1) et (3.2), la réaction électrochimique qui se produit aux interfaces est bidirectionnelle. Elle est fonction du mode opératoire de l'électrode de travail (c'est-à-dire, cathodique ou anodique), c'est pourquoi cette solution est connue comme une demi pile électrochimique. Toutes les mesures sont effectuées à la température ambiante d'environ 25°C.

3.2.2 Appareillage de mesure

Un appareillage Solartron®, représenté dans la figure 3.2, a été utilisé pour effectuer les mesures de spectroscopie et de chronopotentiométrie.

Les mesures de spectroscopie sont effectuées par l'intermédiaire d'un analyseur de spectre SI 1260 possédant une bande passante de [10 μHz ; 32 MHz] et capable de délivrer une tension maximale de 3V et un courant maximal de 60 mA.

Les mesures de chronopotentiométrie sont effectués avec le Multistat 1480 qui comprend 8 canaux de mesure indépendants, une bande passante de [10 μHz ;1 MHz], un convertisseur analogique numérique de 16 bits sur chaque canal de mesure et une fréquence d'échantillonnage maximale de 10 000 échantillons / seconde. Cet appareil est capable de délivrer un signal avec une tension comprise entre -3V et 10 V et un courant maximal de $\pm$5 A. L'ensemble du dispositif est contrôlé par le logiciel ZPLOT pour les mesures de spectroscopie d'impédance et le logiciel CorrWare pour les mesures de chronopotentiométrie.

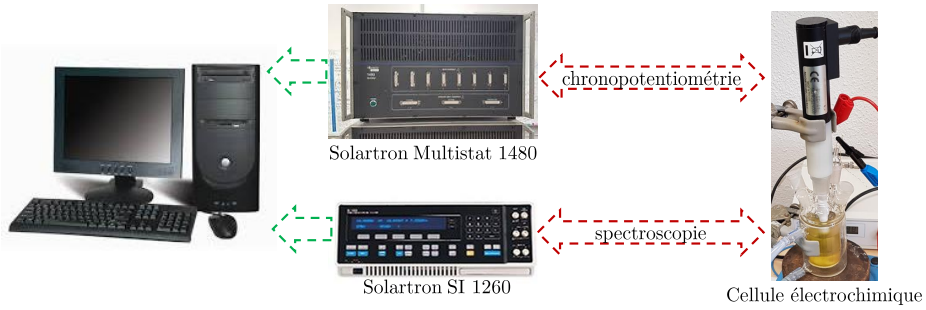


FIGURE 3.2 – Dispositif expérimental utilisé pour l'identification de la cellule électrochimique

3.2.3 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation est l'une des techniques électrochimiques utilisées pour caractériser la répartition de charge sur l'interface solide/liquide. Cette courbe permet de visualiser l'évolution du courant en fonction du potentiel sur une plage de mesure. La figure 3.3 montre la courbe de polarisation mesurée pour la cellule de ferricyanure / ferrocyanure sur une plage de tension entre -400 mV et 400 mV. Cette courbe est divisée en trois zones différentes :

- **Régime d'activation :** l'évolution du courant en fonction de la tension est presque linéaire dans cette zone. Cette zone va être la zone étudiée dans ce chapitre.
- **Régime mixte :** sur cette zone commence la transition entre l'évolution linéaire et le régime de diffusion. Les effets non-linéaires commencent à apparaitre et le courant est dépendant de la cinétique du transfert de charge et du transport de matière.
- **Régime de diffusion :** Sur cette zone le courant mesuré est constant et il devient indépendant du transport de matière.

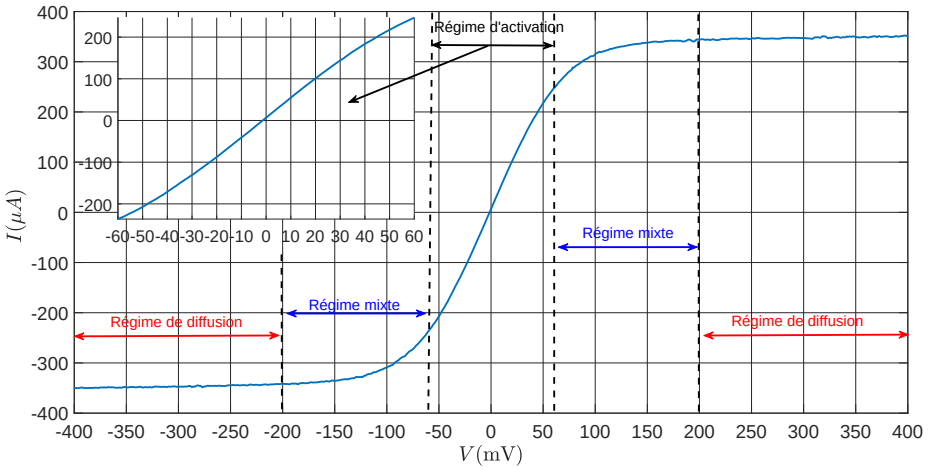


FIGURE 3.3 – Courbe de polarisation du couple Ferricyanure / Ferrocyanure

3.3 Modèle d'impédance

Le schéma général du spectre d'impédance d'un système de Ferri-Ferro obtenu à partir d'une mesure expérimentale de spectroscopie est présenté à la figure 3.4.

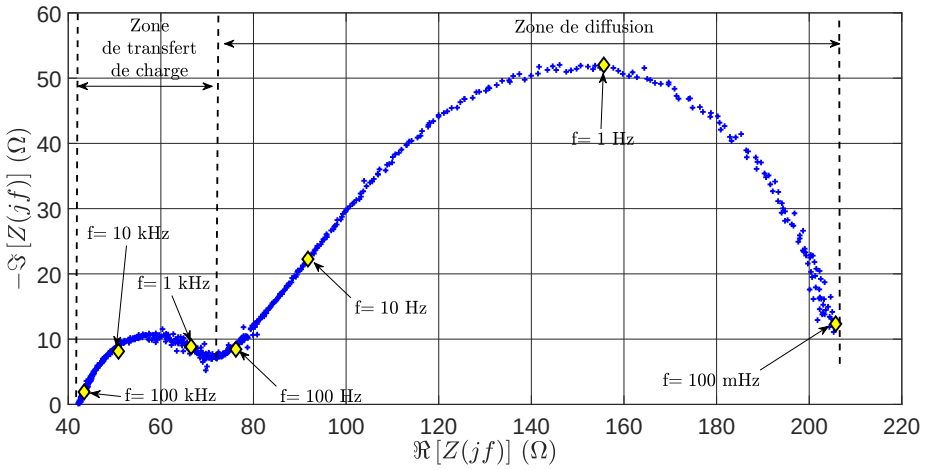


FIGURE 3.4 – Diagramme expérimental de Nyquist d'une cellule électrochimique Ferri-Ferro

Le spectre d'impédance global est composé de trois domaines de fréquence

bien séparés. La zone de haute fréquence avec la résistance R_0, La partie de transfert de charge et finalement la partie de diffusion qui apparait clairement comme une diffusion de Nernst (cf. section 1.2.2.2). L'effet inductif aux hautes fréquences n'est pas pris en compte pour ce modèle afin de minimiser le nombre de paramètres à identifier.

Compte tenu de la forme du spectre présenté dans la figure 3.4, l'impédance globale d'une cellule Ferri-Ferro peut être modélisée selon l'équation :

$$\begin{aligned} Z_{Fe}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ct}(s) + Z_{dN}(s) \\ &= R_0 + \frac{R_{ct}}{1+(\tau_{ct}s)^{\alpha}} + R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \end{aligned} \tag{3.3}$$

La caractérisation fractionnaire de cette impédance conduit à la représentation suivante (voir section 2.6) :

$$\begin{aligned} Z_{Fe,frac}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dNfrac}(s) \\ &= R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha} + \mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \frac{b_0\mathcal{I}_{0.5}(s)}{1+a_0\mathcal{I}_{0.5}(s)} \end{aligned} \tag{3.4}$$

Le schéma électrique équivalent du modèle résultant de la figure 3.5 devient :

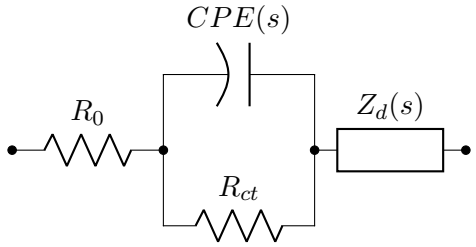


FIGURE 3.5 – Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la cellule électrochimique de Ferri-Ferro

Ce modèle est ainsi caractérisé avec 8 paramètres :

$$\theta_{Fe} = [R_0; R_{ct}; \tau_{ct}; \alpha; a_0; b_0; \omega_b] \tag{3.5}$$

3.4 Identification dans le domaine fréquentiel

On s'intéresse à l'identification des paramètres de l'impédance fractionnaire à partir de mesures dans le domaine fréquentiel. Dans un premier temps, on considère des conditions expérimentales optimales, c'est-à-dire un grand

nombre de points de mesure sur une étendue fréquentielle excitant convenablement les différents modes du système. Par la suite, la qualité de l'estimation en fonction du nombre de points de mesure utilisé, puis en fonction de la fréquence la plus basse pour laquelle on effectue des mesures sera étudiée.

3.4.1 Identification du modèle fractionnaire

La figure 3.6 montre une comparaison entre le spectre mesuré $Z_{Fe,mes}(jf)$ et les valeurs d'impédance estimées à l'aide du modèle fractionnaire $\widehat{Z}_{Fe,frac}(jf)$. Les valeurs sont présentées dans une gamme de fréquences comprise entre 100 mHz et 100 kHz et le nombre de points mesurés est de 600 points répartis de manière logarithmique sur 6 décades. Les figures 3.6-(b) et 3.6-(c) présentent les erreurs relatives en valeur absolue sur les parties réelles ($\Delta_{re}(f)$) et imaginaires ($\Delta_{im}(f)$), respectivement. Ces valeurs sont inférieures à 2% dans les deux cas. De plus, le coefficient d'ajustement FIT (équation (2.118)) entre les valeurs mesurées et estimées est égal à 98.59%. Cette valeur montre la pertinence des modèles fractionnaires pour estimer correctement le comportement fréquentiel de l'impédance de la cellule électrochimique. Les paramètres identifiés du modèle fractionnaire sont consignés dans le tableau 3.1.

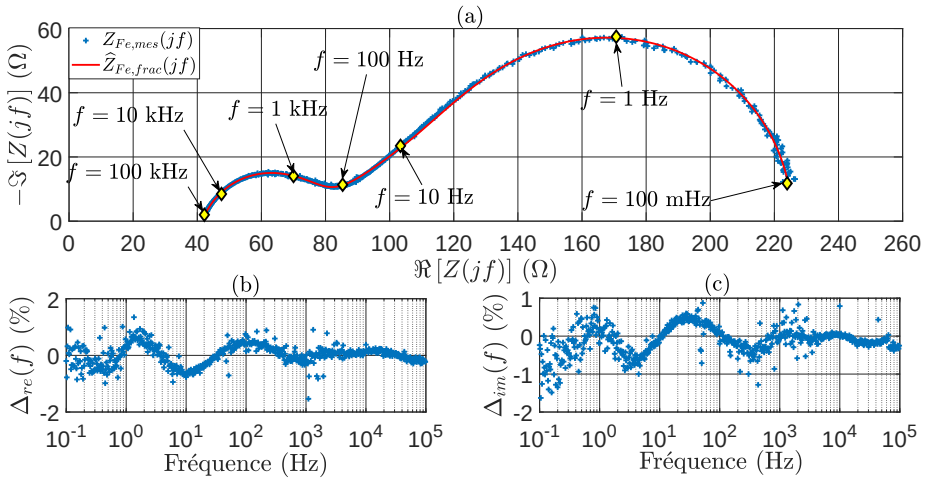


FIGURE 3.6 – Comparaison entre le spectre mesuré et celui estimé par identification fréquentielle

Tableau 3.1 – Valeurs des paramètres estimés du modèle fractionnaire $\widehat{Z}_{Fe,frac}(s)$ en utilisant 100 points de mesures par décades

Paramètres	**Valeur estime estimé** $\widehat{P}_0$
$R_0(\Omega)$	41.47
$R_{ct}(\Omega)$	35.41
$\tau_{ct}(\mu s)$	72.25
α	0.8036
$R_d(\Omega)$	148.7
$\tau_d(\mathrm{m}s)$	364.5
FIT(%)	98.59

3.4.2 Minimisation du nombre de fréquences mesurées

Les résultats précédents ont été obtenus avec un nombre de points de mesure égal à 100 points par décade. Il peut être intéressant de diminuer le nombre de points de mesure afin d'accélérer la phase d'acquisition du spectre. Toutefois, cela ne doit pas être fait au détriment de la qualité d'estimation du modèle qui sera ensuite identifié à partir de ces données. Dans cette partie, on s'intéresse donc à l'estimation paramétrique du modèle $\widehat{Z}_{Fe,frac}(jf)$ avec un nombre réduit de mesures, plus précisément avec 10 puis 5 points de mesure par décade. Les paramètres estimés précédemment avec 100 points de mesure par décade sont pris comme paramètres de référence.

Le tableau 3.2 présente les paramètres estimés dans les deux cas étudiés. Ce tableau donne également les écarts relatifs des paramètres estimés pour les cas à 10 et 5 points de mesure par décade par rapport au modèle de référence. On peut noter que cet écart est inférieur à 1 %. Pour les trois estimations, les valeurs du FIT sont très proches indiquant ainsi que les trois modèles permettent d'approcher le comportement fréquentiel de la cellule électrochimique avec une très bonne qualité.

Tableau 3.2 – Valeurs des paramètres estimés en fonction de nombre de point de mesure par décade

Paramètres	**10 pts/dec** $\widehat{P}_{10}$	**Écart (%)** $\frac{\widehat{P}_0 - \widehat{P}_{10}}{\widehat{P}_0} \times 100$	**5 pts/dec** $\widehat{P}_5$	**Écart(%)** $\frac{\widehat{P}_0 - \widehat{P}_5}{\widehat{P}_0} \times 100$
$R_0(\Omega)$	41.48	0.03	41.47	0.01
$R_{ct}(\Omega)$	35.34	−0.21	35.44	0.07
$\tau_{ct}(\mu s)$	72.29	0.01	72.80	−0.72
α	0.8039	0.03	0.8009	−0.34
$R_d(\Omega)$	148.6	−0.03	148.5	−0.12
$\tau_d(\mathrm{m}s)$	365.0	0.13	366.1	0.42
FIT(%)	98.58	−0.01	98.57	−0.03

3.4.3 Maximisation de la fréquence de mesure minimale

Obtenir un spectre expérimental complet comme celui de la figure 3.4 peut s'avérer très long lorsque les phénomènes de diffusion agissent à très basse fréquence. Toutefois, il n'est peut être pas nécessaire d'avoir ce spectre complet pour avoir une bonne estimation du modèle fractionnaire que l'on souhaite identifier. Soit f_L la fréquence la plus basse prise en compte pour l'acquisition du spectre expérimental. Dans cette partie, on étudie l'influence de f_L sur la qualité de l'estimation paramétrique. On considère une variation de f_L comprise entre 100 mHz et 10 Hz et dans la bande de fréquence $[f_L\,;\,10\text{ kHz}]$, on réalise 100 points de mesure par décade.

Pour chaque valeur de f_L, on estime les paramètres du modèle fractionnaire et on calcule le FIT correspondant, noté FIT_{f_L}. Soit FIT_0 le FIT obtenu pour $f_L = 100$ mHz, on définit la déviation relative au FIT notée RFD (Relative FIT Deviation) par :

$$\mathrm{RFD} = \frac{\mathrm{FIT}_0 - \mathrm{FIT}_{f_L}}{\mathrm{FIT}_0} \times 100 \tag{3.6}$$

La figure 3.7 montre les valeurs de FIT_{f_L} et RFD obtenues. On note que pour $f_L \leq 1$ Hz, le FIT reste supérieur à 97.7 % et que RFD est inférieur à 1 %. Au-delà de 1 Hz, le FIT décroit rapidement pour atteindre 75 % pour $f_L = 10$ Hz (RFD atteint alors 25 %). Une fréquence limite basse de 1 Hz semble donc être un bon compromis entre rapidité d'acquisition du spectre expérimental et qualité du modèle estimé.

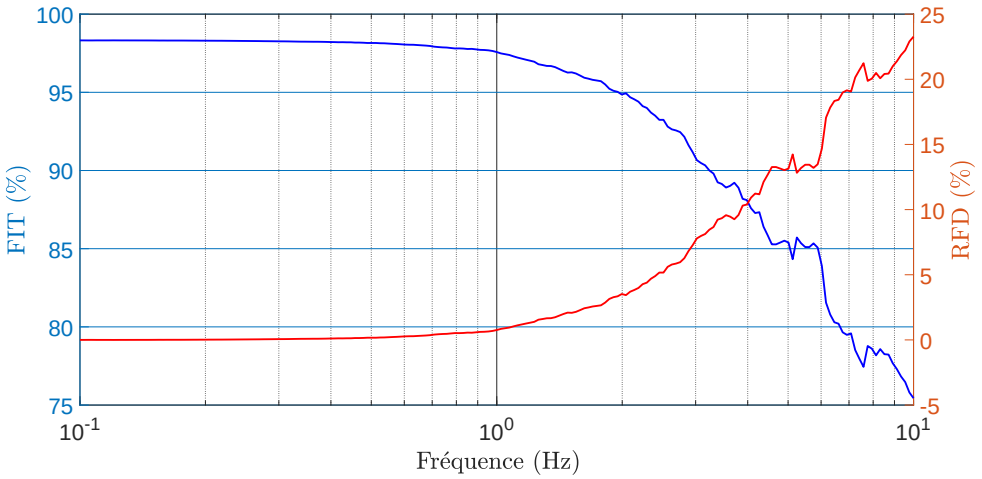


FIGURE 3.7 – FIT et RFD calculés en fonction de la fréquence de mesure minimale

Le tableau 3.3 montre la déviation relative entre les paramètres identifiés à l'aide des mesures complètes dans la bande fréquentielle [100mHz ; 100 kHz] et ceux identifiés à partir des trois valeurs suivantes de f_L :

$$f_L = 1 \text{ Hz}, \ f_L = 5 \text{ Hz et } f_L = 10 \text{ Hz}$$

Les valeurs consignées dans le tableau 3.3 montrent que la déviation relative de la résistance de connexion et des paramètres de transfert de charge est inférieure à 1,2 % quelle que soit la valeur de f_L, ce qui indique une estimation correcte pour la partie de haute fréquence. Pour les paramètres de diffusion la déviation relative ne dépasse pas 6 % avec $f_L = 1$Hz, alors qu'elle augmente à 33 % et 49 % pour $f_L = 5$ Hz et $f_L = 10$ Hz, respectivement.

Tableau 3.3 – Deviation relative des paramètres identifiés en fonction des différentes valeurs de f_L

Paramètres	$f_L = 1$ Hz	$f_L = 5$ Hz	$f_L = 10$ Hz
$\Delta R_0/R_0$ (%)	-0.21	-0.43	-0.46
$\Delta R_{ct}/R_{ct}$ (%)	1.5	2.8	2.7
$\Delta \tau_{ct}/\tau_{ct}$ (%)	1.6	3.1	3.2
$\Delta \alpha/\alpha$ (%)	-1.1	-2.2	-2.3
$\Delta R_d/R_d$ (%)	-2.2	-16	-26
$\Delta \tau_d/\tau_d$ (%)	-5.5	-33	-49
RFD (%)	0.89	14	24

La figure 3.8 présente le diagramme de Nyquist du spectre mesuré sur la bande fréquentielle [100 mHz ; 10 kHz], ainsi que ceux des trois modèles obtenus en utilisant des mesures dans la bande fréquentielle $[f_L$; 10 kHz] et en considérant $f_L = 1$, 5 et 10 Hz. On peut constater la bonne qualité du modèle obtenu avec $f_L = 1$ Hz alors que, pour les deux autres spectres, seules les hautes fréquences sont en adéquation avec les mesures.

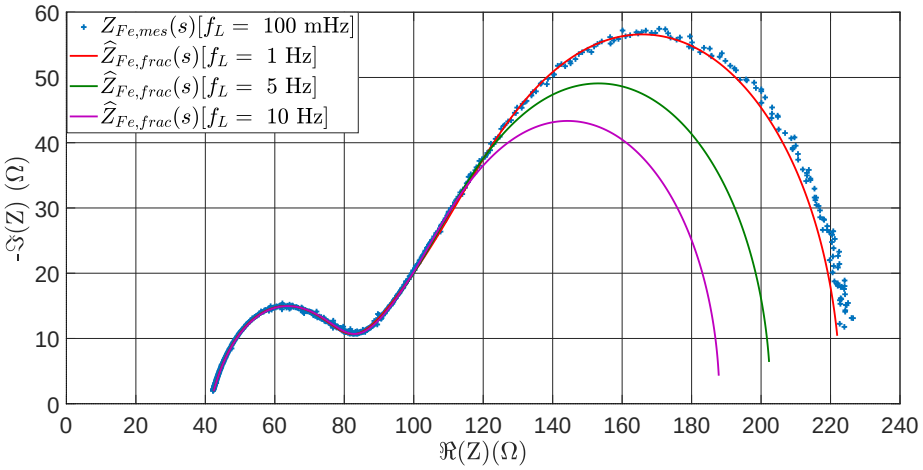


FIGURE 3.8 – Comparaison de la simulation des modèles au spectre de mesure complet

3.5 Identification dans le domaine temporel

L'identification à partir de mesures de spectroscopie fournit des résultats très satisfaisants. Toutefois, l'acquisition d'un spectre suffisamment riche peut s'avérer être longue voire impossible lorsque les phénomènes de diffusion agissent à très basse fréquence, ce qui complique son utilisation en temps réel [Montaru and Pelissier, 2009]. Identifier les modèles à partir d'essais temporels est donc une alternative intéressante en termes de durée d'acquisition et de complexité de l'instrumentation mise en œuvre.

Pour le système électrochimique Ferri-Ferro, les dynamiques du transfert de charge sont très rapides et le système d'acquisition dont nous disposons pour la chronopotentiométrie n'est pas assez performant pour les capter. Il est donc illusoire de chercher à les estimer en temporel et le modèle fractionnaire est modifié en conséquence. En considérant la dynamique de transfert de charge quasi instantanée par rapport à la dynamique de diffusion ($\tau_{ct} << \tau_d$), l'impédance de transfert de charge $Z_{ct}(s)$ sera considérée comme une résistance pure

R_{ct} et l'impédance globale sera réduite à une résistance pure R_r en série avec l'impédance de diffusion de Nernst :

$$Z_r(s) = R_0 + R_{ct} + Z_d(s) = R_r + Z_d(s) = R_r + R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d s})}{\sqrt{\tau_d s}} \tag{3.7}$$

Afin d'extraire les informations reliées à la diffusion, les signaux d'entrée et sortie sont filtrés par deux types de filtres : passe-haut et passe-bas. Le premier possède une fréquence de coupure $f_{CH} = 0.5$ Hz. Il permet d'éviter les fluctuations de tension qui peuvent apparaitre sur les mesures de l'impédance de diffusion. Le deuxième joue le rôle d'un filtre anti-repliement. Il possède une fréquence de coupure $f_{CL} = 100$ Hz et permet d'éliminer les composantes haute fréquence liée à la dynamique du transfert de charge. Le processus de filtrage ainsi que les signaux d'entrée et de sortie avant et après filtrage sont illustrés par la figure 3.9. $I_f(t)$ et $\delta V_f(t)$ représentent les signaux filtrés de l'entrée en courant et de la réponse en tension, respectivement.

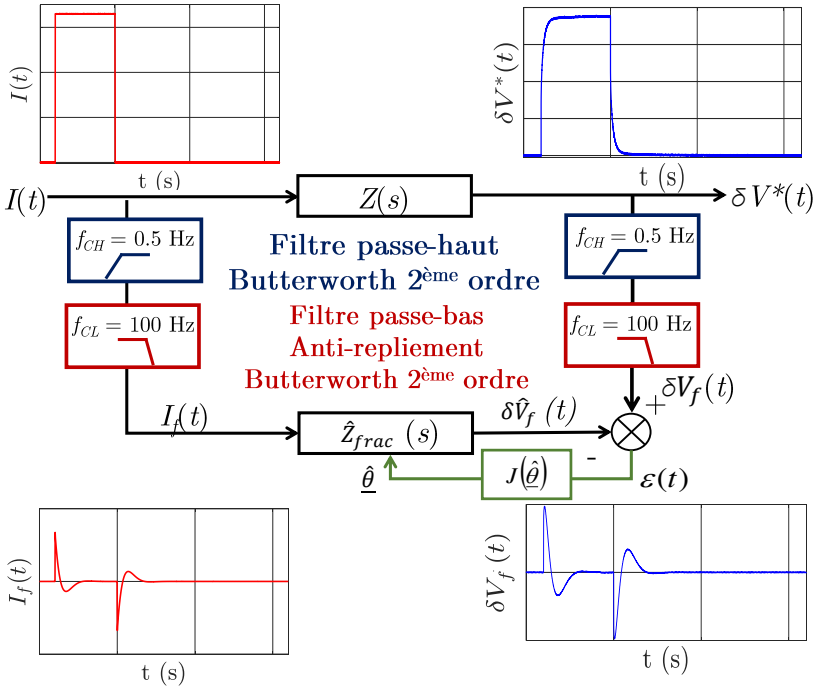


FIGURE 3.9 – Schéma du processus de filtrage

Le modèle fractionnaire utilisé pour identifier l'impédance $Z(s)$ présenté

dans l'équation (3.7) est défini dans l'équation (3.8) en fixant $n = 0.5$:

$$\begin{aligned} Z_{r,frac}(s) = \frac{\delta V^*(s)}{I(s)} = \frac{\delta V_f(s)}{I_f(s)} &= R_r + Z_{dfrac}(s) \\ &= R_r + \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(\omega_b, s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(\omega_b, s)} \end{aligned} \tag{3.8}$$

$\delta V^*(s)$ et $I(s)$ sont les transformées de Laplace de la réponse en tension $\delta V^*(t)$ et de l'entrée de courant $I(t)$. Alors que $\delta V_f(s)$ et $I_f(s)$ sont les transformées de Laplace de la réponse en tension filtrée $\delta V_f(t)$ et de l'entrée de courant filtrée $I_f(t)$.

La figure 3.10 présente le schéma des différentes étapes permettant l'identification des paramètres de diffusion à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel.

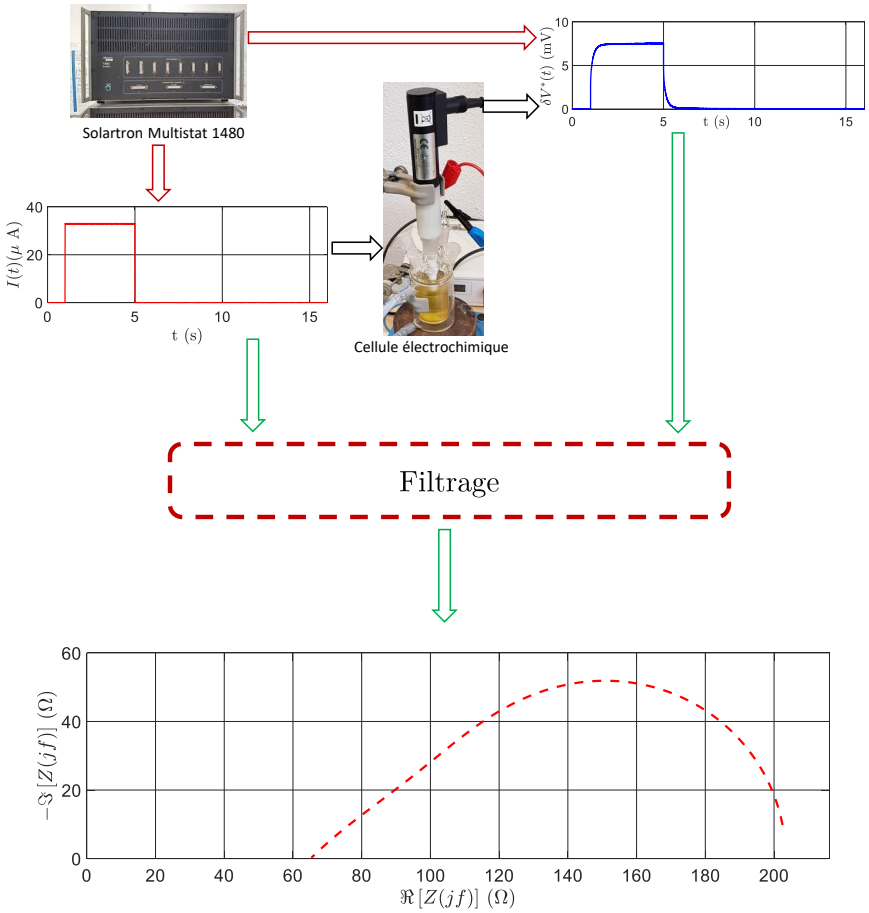


FIGURE 3.10 – Schéma du processus complet d'identification

3.5.1 Résultats d'identification

La figure 3.11 montre les signaux d'entrée et sortie utilisés pour identifier les paramètres internes de l'impédance. Le courant d'excitation est un créneau rectangulaire de 33 μA d'amplitude et de durée 4 s. Les signaux d'entrée/sortie sont mesurés durant 16 s avec une période d'échantillonnage de 100 μs. La réponse en tension aux bornes de la cellule électrochimique est mesurée à l'aide du Solartron Multistat 1480.

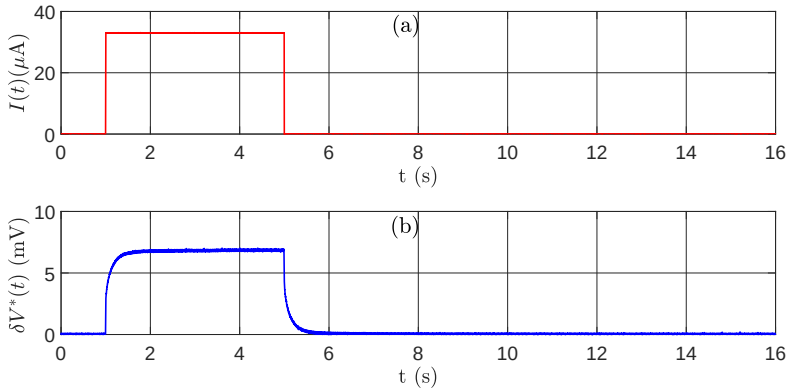


FIGURE 3.11 – Signaux d'entrée et sortie : a) Excitation de courant $I(t)$ b) Réponse en tension $\delta V^*(t)$

Le tableau 3.4 contient les valeurs des paramètres de diffusion identifiés en utilisant le modèle fractionnaire.

Tableau 3.4 – Valeurs estimées des paramètres du modèle fractionnaire

$\widehat{R}_r$ (Ω)	$\widehat{a}_0$ ($\mathrm{s}^{-0.5}$)	$\widehat{b}_0$ ($\Omega.\mathrm{s}^{-0.5}$)	$\widehat{\omega}_b$ ($\mathrm{rad.s}^{-1}$)
75.51	2.332	345.04	12.81

Cette méthode permet une identification rapide des paramètres physiques de diffusion de Nernst :

$$\widehat{R}_d = 148.0\ \Omega \qquad \widehat{\tau}_d = 359.4\ \mathrm{ms}$$

Ces valeurs sont à comparer à celles qui ont été obtenues à partir de données de spectroscopie, c'est-à-dire (comparaison faite pour des mesures effectuées au même point de fonctionnement sur la courbe de polarisation, soit 0 A) :

$$\widehat{R}_d = 148.7\ \Omega \qquad \widehat{\tau}_d = 364.5\ \mathrm{ms}$$

La figure 3.12 montre la sortie du modèle $\delta\widehat{V}_f(t)$ comparée à la sortie mesurée et filtrée $\delta V_f(t)$ ainsi que le résidu correspondant $\varepsilon(t)$= $\delta V_f(t)$-$\delta\widehat{V}_f(t)$. On peut noter la très bonne qualité d'approximation du modèle fractionnaire puisqu'on obtient un FIT = 98.3%.

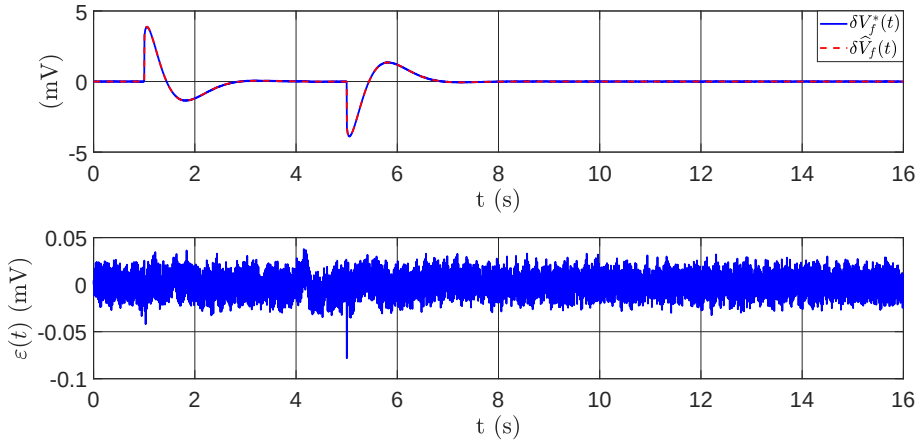


FIGURE 3.12 – Comparaison entre la sortie mesurée filtrée et la sortie identifié et leur résidu correspondant

La figure 3.13 montre le lieu de Nyquist du modèle estimé que l'on compare au spectre expérimental sur la bande [100 mHz ; 10 kHz].

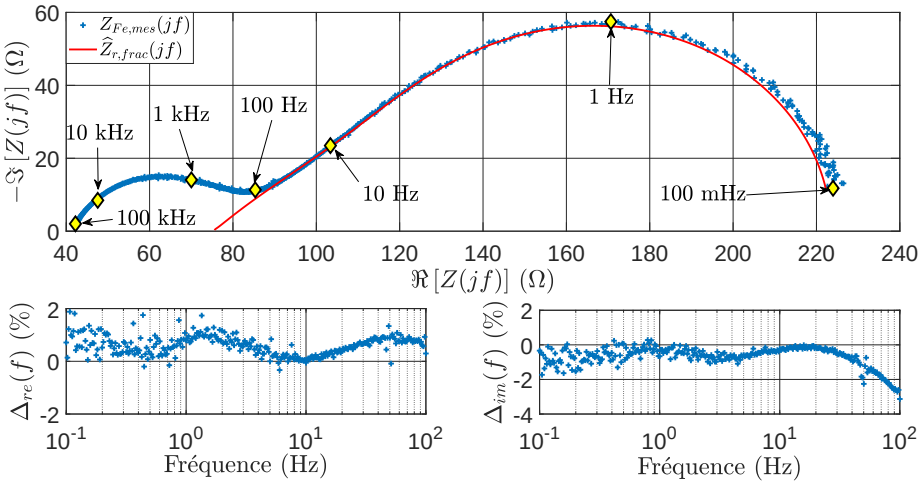


FIGURE 3.13 – Comparaison entre les spectres mesuré et identifié pour un point de polarisation de 0 μA

On observe ainsi que, dans la bande fréquence [100 mHz ; 100 Hz], l'erreur relative d'estimation sur les parties réelles et imaginaires est inférieur à 4 %. Le spectre au delà de 100 Hz correspond au transfert de charge qui n'est pas pris en compte par le modèle. Le modèle obtenu à partir d'un essai temporel d'une durée de 16 secondes permet donc de reconstruire le spectre expérimental de la diffusion qui a nécessité une durée d'acquisition de l'ordre de 20 minutes.

3.5.2 Influence de point de polarisation

Le modèle de diffusion précédent ayant été validé, on s'intéresse maintenant à l'influence du point de polarisation sur les valeurs des paramètres estimés.

La figure 3.14 montre la courbe de polarisation obtenue avec une vitesse de rotation de 100 tr/min. Cette courbe est obtenue en appliquant différentes valeurs de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On mesure alors le courant qui s'établit entre l'électrode de travail et la contre électrode. Cette courbe représente le processus classique de la réaction d'oxydoréduction contrôlée par le transport de matière sur un plateau allant de -380 μA à 380 μA pour un potentiel allant de -200 mV à 200 mV. Les points de polarisation choisis se situent juste dans la zone linéaire de la courbe de polarisation, c'est-à-dire dans la zone [-240 μA ; 240 μA].

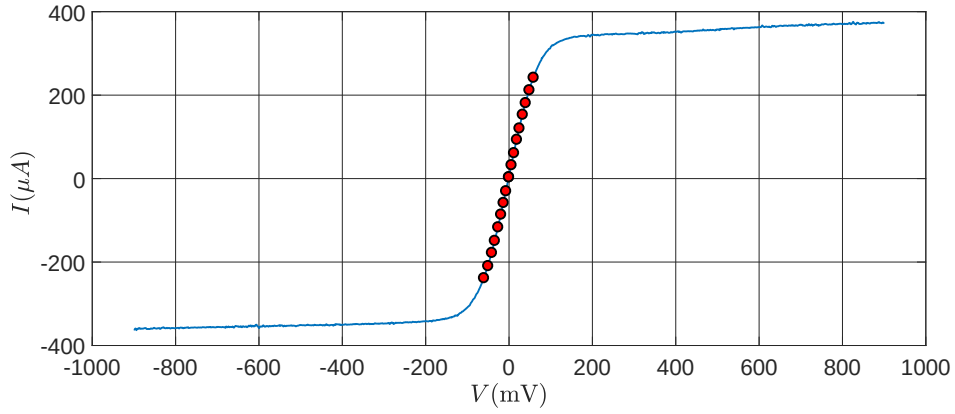
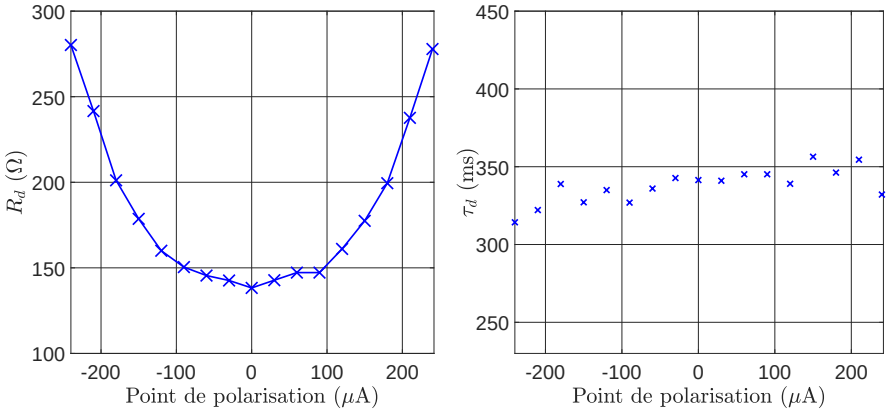


FIGURE 3.14 – Courbe de polarisation avec différents points de polarisation

Pour chaque point de polarisation, on réalise un essai temporel pour lequel le signal d'excitation est similaire à celui utilisé précédemment (voir figure 3.11). En chaque point de polarisation, on estime les paramètres du modèle fractionnaire. Les résultats sont donnés sur la figure 3.15. On peut noter,

figure 3.15(b), que la constante de temps estimée $\widehat{\tau}_d$ varie très peu pour les différents points de polarisation. Elle fluctue légèrement autour d'une valeur moyenne de 338 ms ± 20 ms. Par contre, la variation de la résistance estimée $\widehat{R}_d$ (figure 3.15(a)) est plus importante. Elle a une évolution parabolique avec un minimum de 140 Ω jusqu'à une valeur maximale de 280 Ω. Le même comportement est démontré par Diard et al. [Diard et al., 1996b].



(a) Identification de R_d (b) Identification de τ_d

FIGURE 3.15 – Évolution des paramètres diffusifs estimés en fonction du point de polarisation

Afin de valider les modèles obtenus, pour chaque point de polarisation on réalise également une spectroscopie.

La figure 3.16 montre les spectres mesurés pour les différents points de polarisation étudiés. On peut noter que chaque spectre se compose de deux demi cercles, un cercle correspondant au transfert de charge pour $f > 100$ Hz et un cercle correspondant à la diffusion pour f compris entre 100 mHz et 100 Hz. On peut noter également sur cette figure que l'effet du point de fonctionnement est beaucoup plus important sur de transport de matière que sur le transfert de charge. La boucle de diffusion augmente proportionnellement en fonction de la valeur absolue du courant du point de fonctionnement. Par conséquent la valeur de la résistance de polarisation $R_p = R_0 + R_{ct} + R_d$ augmente en fonction du courant de polarisation et passe de 210 Ω à 350 Ω. La valeur de la résistance de transfert de charge augmente légèrement en raison d'une cinétique plus lente de la réaction redox due à l'augmentation du transfert de masse [Diard et al., 1996b].

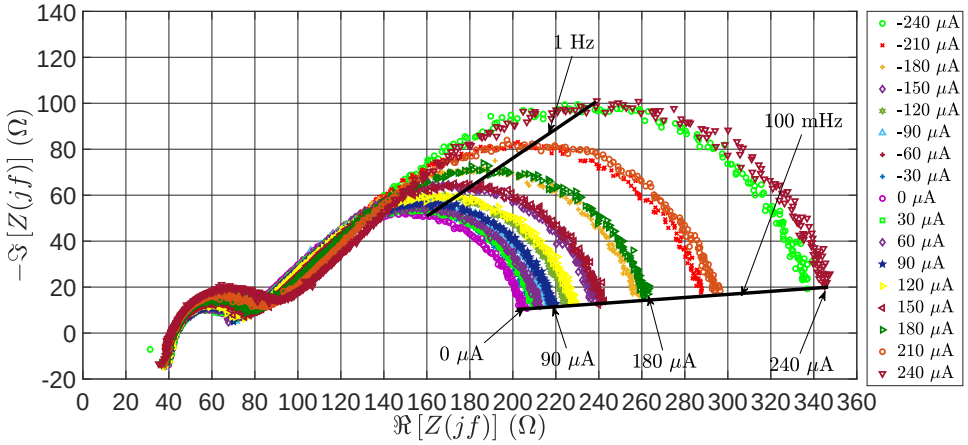


FIGURE 3.16 – Spectres d'impédance mesurés pour les différents point de polarisation

La figure 3.17 présente la comparaison entre les spectres mesurés $Z_{Fe,mes}(s)$ et simulés avec le modèle $\widehat{Z}_{r,frac}(s)$ aux points de polarisation de 0 μA, 90 μA, 180 μA et 240 μA. On peut noter la bonne capacité des modèles estimés à caractériser la partie diffusive de la cellule électrochimique. Enfin, La figure 3.18 montre le FIT obtenu pour tous les points de polarisation étudiés. Il est d'environ 90 % ± 5% sur une grande plage de courant de polarisation. Il diminue fortement lorsqu'on approche des zones non-linéaires de la courbe de polarisation où il atteint 65 % en dessous de -200 μA.

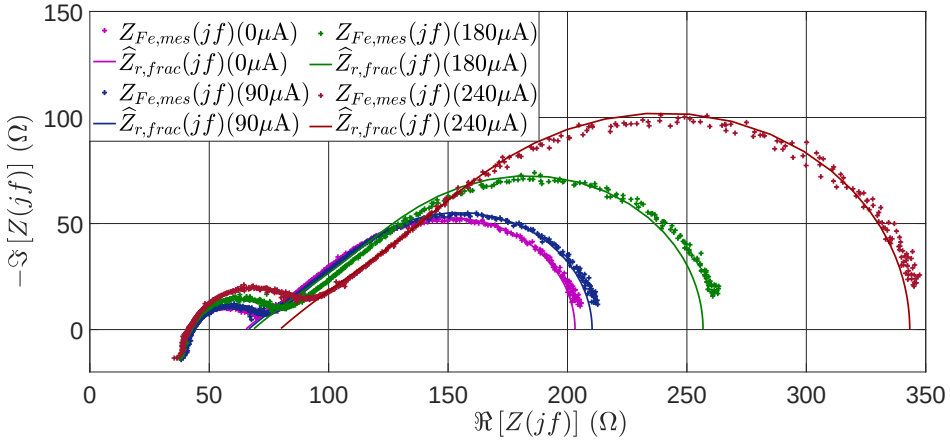


FIGURE 3.17 – Comparaison entre les spectres mesurés et simulés sur quelques points de polarisation

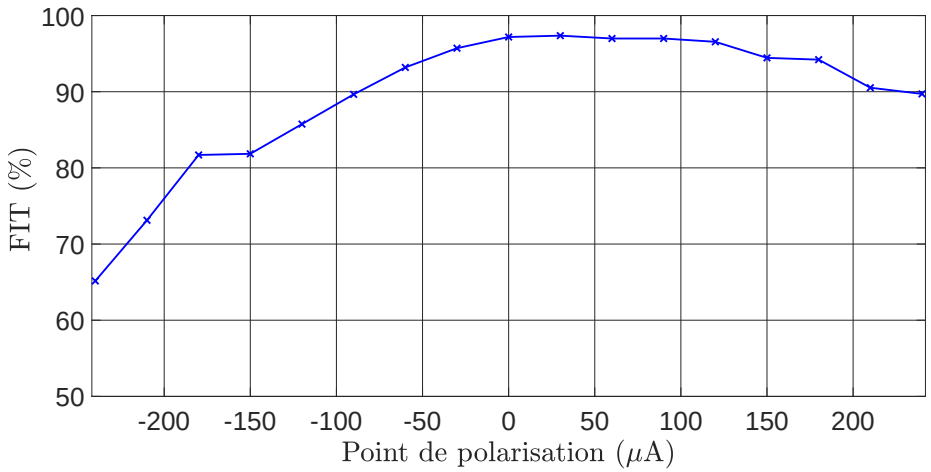
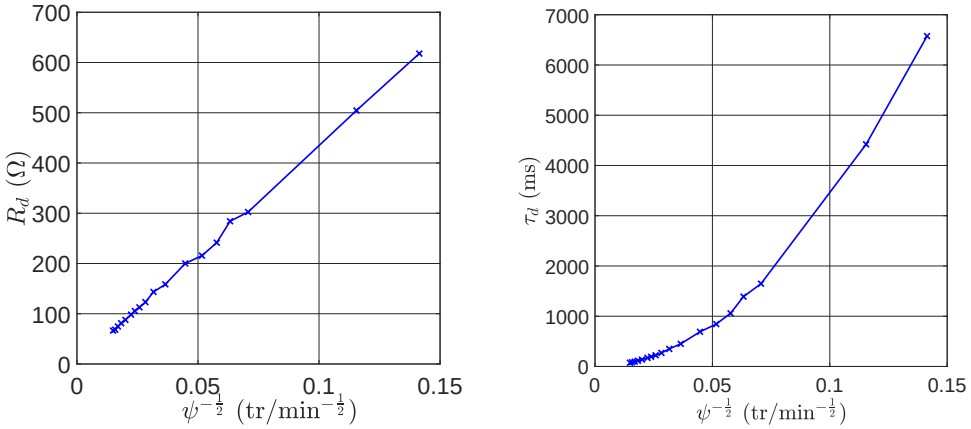


FIGURE 3.18 – FIT d'identification pour les différents point de polarisation

3.5.3 Influence de la vitesse de rotation

Pour aller plus loin avec l'étude des paramètres qui impactent le spectre de diffusion, on s'intéresse maintenant à l'influence de la vitesse de rotation ψ de l'électrode à disque tournant sur la variation paramétrique du modèle. Ainsi, pour des vitesses variant de 50 tr/mn à 4500 tr/mn, un créneau de courant d'amplitude 33 μA durant 4 secondes suivi d'une phase de relaxation de 11 secondes est appliqué. Pour chaque vitesse de rotation, le point de polarisation est fixé à 0 A.

La figure (3.19) présente l'évolution des paramètres estimés en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation $\psi^{-\frac{1}{2}}$ [Real, 1997]. On observe une augmentation des paramètres $\widehat{R}_d$ et $\widehat{\tau}_d$ en fonction de $\psi^{-\frac{1}{2}}$. L'augmentation de la vitesse de rotation est donc accompagnée d'une diminution du spectre de diffusion. Ceci est dû à la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion [Orazem and Tribollet, 2008].



(a) Identification de R_d (b) Identification de τ_d

FIGURE 3.19 – Évolution des paramètres diffusifs estimés en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

Comme pour l'étude précédente, on a effectué un relevé fréquentiel à chaque vitesse de rotation considérée. Ces spectres sont donnés sur la figure 3.20. On peut noter une variation considérable des spectres de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode alors que les spectres du transfert de charge restent inchangés.

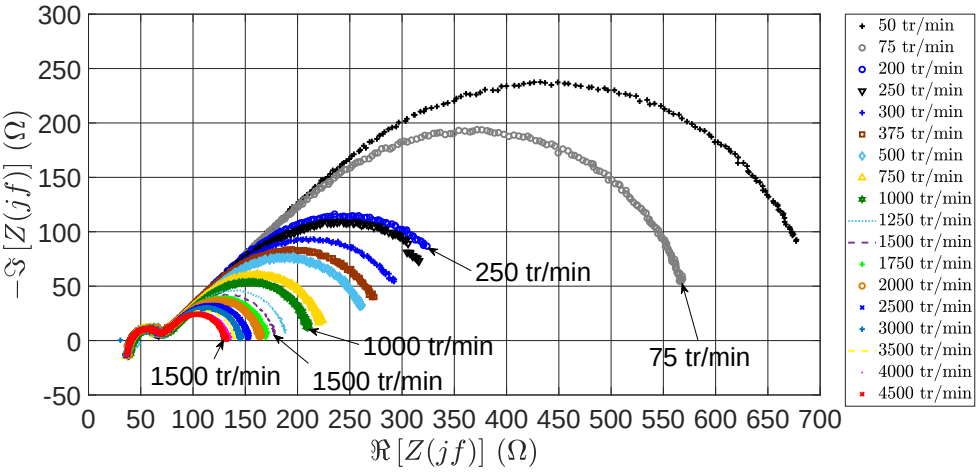


FIGURE 3.20 – Spectres d'impédance mesurés pour les différentes vitesses de rotation

La figure 3.21 présente la comparaison entre les spectres mesurés $Z_{Fe,mes}(s)$

et simulés avec le modèle $\widehat{Z}_{r,frac}(s)$ pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. On observe une bonne adéquation entre le modèle et la mesure. Le FIT donné sur la figure 3.22 se situe autour de 96 %. Ces résultats montrent la qualité d'approximation des modèles estimés en temporel.

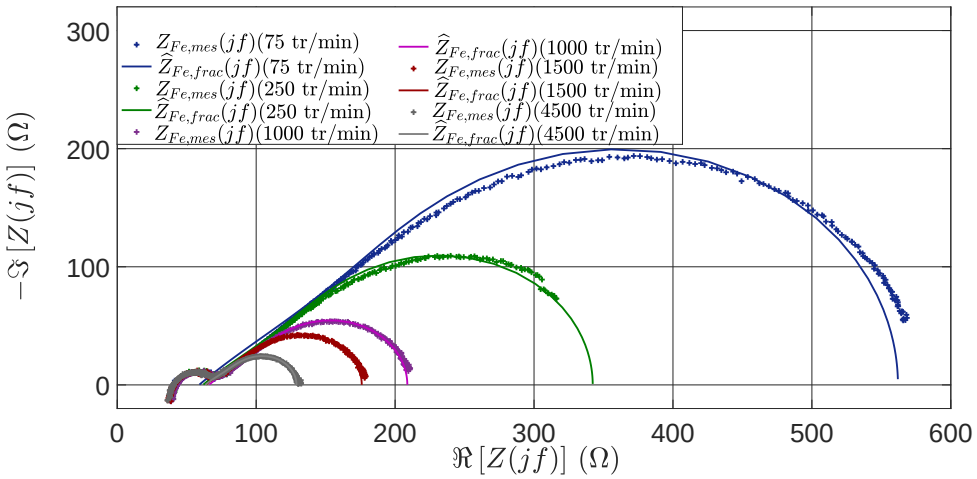


FIGURE 3.21 – Comparaison entre les spectres mesurés et simulés sur quelques vitesses de rotation

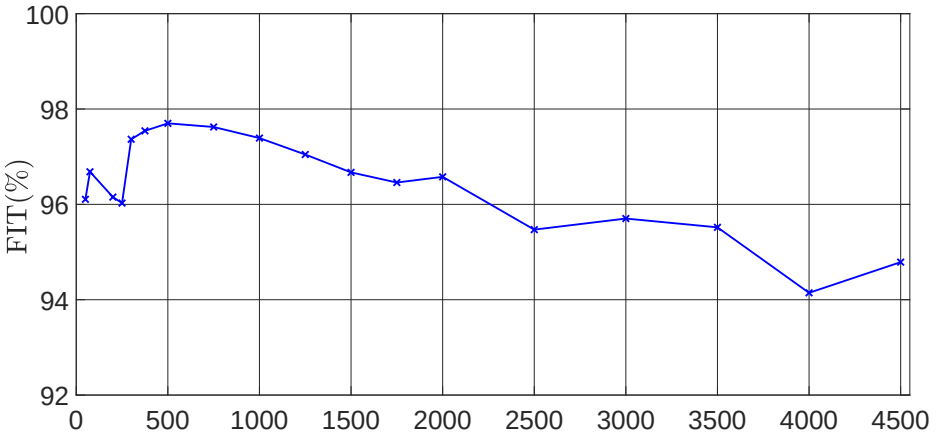


FIGURE 3.22 – FIT d'identification pour les différents vitesses de rotation

3.6 Identification en deux étapes du modèle fractionnaire complet

On a vu précédemment que l'un des avantages majeurs de l'identification en temporel est une durée d'acquisition des données très courte par rapport à celle nécessaire pour acquérir une spectroscopie. Toutefois, dans le cas de la cellule électrochimique Ferri-Ferro, on a vu qu'il était aussi matériellement difficile d'estimer le modèle fractionnaire complet de l'électrode à partir d'un seul essai temporel. En effet, la dynamique de transfert de charge est très rapide et impose une période d'échantillonnage très petite par rapport à celle nécessaire pour capter la dynamique de diffusion. Réaliser un essai temporel excitant simultanément les deux dynamiques demande un matériel spécifique et implique un nombre de points de mesure très important qui pénalise l'algorithme d'identification. La solution proposée dans cette section consiste à réaliser l'identification du modèle complet à partir de deux essais : un essai en temporel comme vu précédemment permettant d'estimer le comportement diffusif de la cellule ; puis, connaissant le modèle de diffusion, le modèle du transfert de charge est identifié à partir d'une spectroscopie limitée aux hautes fréquences.

3.6.1 Description de la méthode

La première étape est celle définie précédemment à la section 3.5. Elle consiste à estimer, à partir d'essais réalisés en temporel, les paramètres du modèle fractionnaire caractérisant uniquement le comportement diffusif :

$$Z_{r,frac}(s) = R_r + \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(\omega_b, s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(\omega_b, s)} \tag{3.9}$$

Une fois les paramètres du modèle (3.9) obtenus, on estime la partie transfert de charge à partir de la mesure en spectroscopie. On utilise pour cela le modèle global de l'impédance, à savoir :

$$Z_{Fe,frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)} \tag{3.10}$$

pour lequel les paramètres de la partie diffusive (a_0, b_0 et ω_b) sont fixés aux valeurs préalablement estimées (voir tableau 3.4).

On réalise alors une spectroscopie dans une bande limitée aux hautes et moyennes fréquences $[f_{min}; f_{max}]$. Pour l'application considérée ici, la fréquence f_{max} est fixée à 100 kHz. La valeur de f_{min} doit être déterminée de manière à ce que la mesure du spectre contienne des informations permettant d'identifier correctement les paramètres de transfert de charge.

3.6.2 Résultats d'identification

On a réalisé une mesure du spectre de la cellule électrochimique dans la bande fréquentielle [10 Hz ; 100 KHz] comme le montre la figure 3.23.

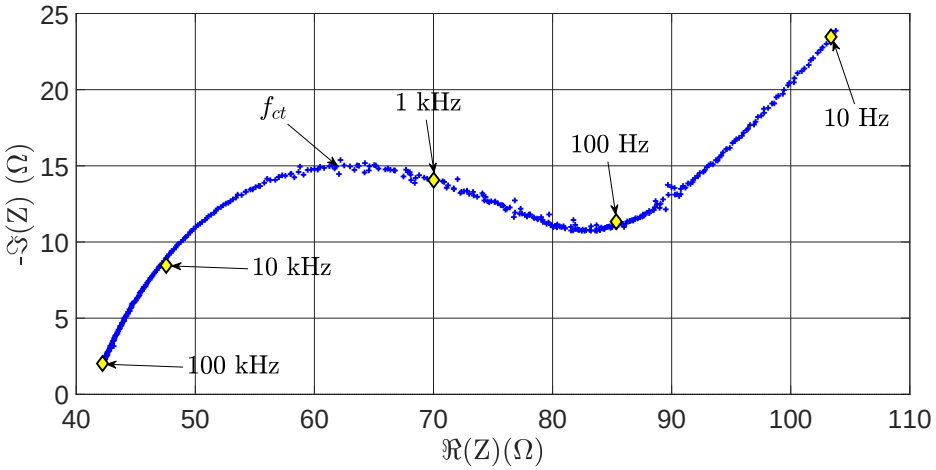


FIGURE 3.23 – Diagramme de Nyquist du spectre d'impédance dans la bande fréquentielle [10 Hz ; 100 KHz]

On peut maintenant estimer les paramètres restants, c'est-à-dire R_0, R_{ct}, τ_{ct} et α, à partir des mesures en fréquentiel. Afin d'étudier l'influence du choix de f_{min} sur le résultat d'identification, on réalise cette estimation pour f_{min} variant de 10 Hz à 10 kHz. Les paramètres du modèle complet estimés en fréquentiel dans la section 3.4.1 (voir tableau 3.1) sont pris comme paramètres de référence.

La figure 3.24 présente l'écart relatif des paramètres estimés par rapport aux paramètres de référence. On peut noter que pour f_{min} compris entre 100 Hz et 2 kHz, la déviation relative absolue pour les différents paramètres est inférieure à 5 %. Cela correspond environ à la fréquence de coupure du transfert de charge $f_{ct} = 2,2$ kHz qui est encore la fréquence limite entre le phénomène de transfert de charge et le processus de diffusion.

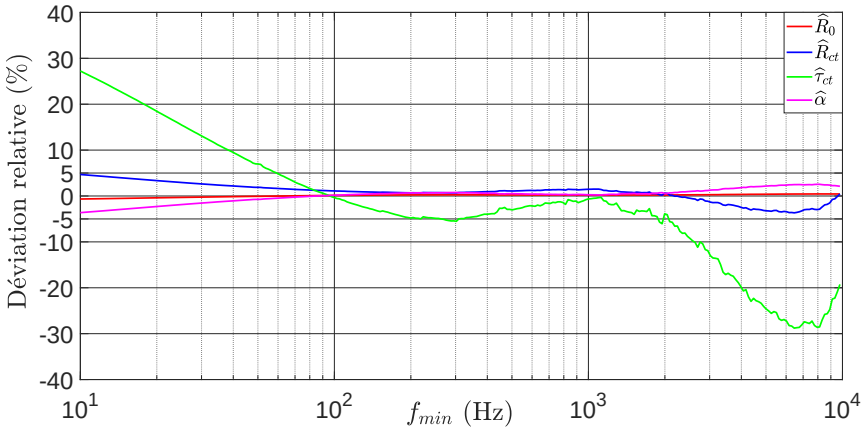


FIGURE 3.24 – Déviation relative des paramètres R_0 et de transfert de charge $Z_{ct}(s)$ en fonction des valeurs de f_{min}

Pour une valeur f_{min} de 1 kHz, le tableau 3.5 donne les valeurs estimées des paramètres du transfert de charge et de $\widehat{R}_0$.

Tableau 3.5 – Vecteur des paramètres estimés $\widehat{\underline{\theta}}_2$ du modèle fractionnaire

$\widehat{R}_0$ (Ω)	$\widehat{R}_{ct}$ (Ω)	$\widehat{\tau}_{ct}$	$\widehat{\alpha}$
41.40	34.91	71.01	0.802

Pour ce dernier modèle, on a simulé son comportement fréquentiel sur la bande de fréquence [100 mHz ; 100 kHz] et on compare cette réponse à la courbe obtenue expérimentalement. La figure 3.25 montre que le modèle estimé en deux étapes est à même d'expliquer le comportement fréquentiel de la cellule électrochimique sur toute la plage fréquentielle. Les erreurs relatives absolues des parties réelles ($\Delta_{re}(f)$) et imaginaires ($\Delta_{im}(f)$) sont inférieures à 3 % pour les deux parties et la valeur de FIT est égale à 97,13 %.

Finalement, le tableau 3.6 présente une comparaison entre les paramètres physiques estimés à l'aide de la méthode en deux étapes et ceux estimés uniquement en fréquentiel. On constate que l'écart relatif absolu des paramètres est au maximum autour de 2 %. La méthode en deux étapes fournit donc de très bons résultats avec des données acquises en une dizaine de secondes pour la partie temporelle et environ 1 minute pour la partie fréquentielle. Ces durées sont à comparer aux 22 minutes nécessaires pour acquérir le spectre sur la bande de fréquence [100 mHz ; 100 kHz] et montrent l'avantage de la méthode en deux étapes.

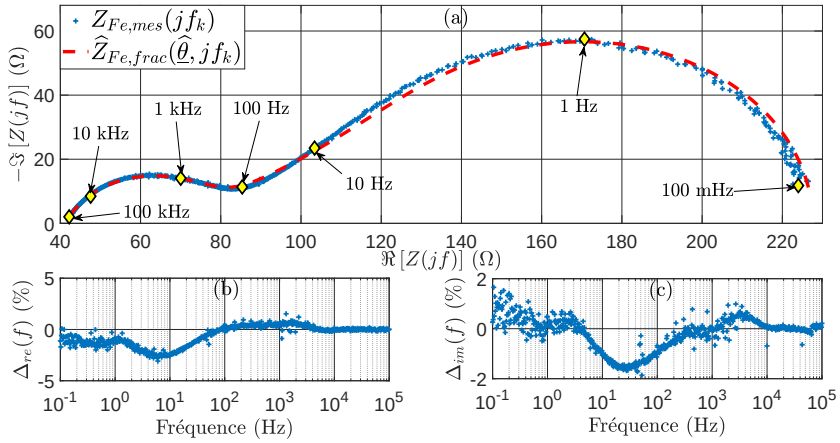


FIGURE 3.25 – a- Courbes de Nyquist de $Z_{Fe,mes}(jf_k)$ et $\hat{Z}_{Fe,frac}(\hat{\underline{\theta}}, jf_k)$. b- Erreur relative sur la partie réel de l'impédance. c- Erreur relative sur la partie imaginaire de l'impédance

Tableau 3.6 – Comparaison entre les paramètres estimés à l'aide de la méthode en deux étapes et ceux estimés uniquement en fréquentiel

Paramètres physiques	**Valeurs d'identification**		**Ecart relatif**
	Méthode de deux étapes	**EIS complet**	
R_0	41.40 Ω	41.47 Ω	−0.18 %
R_{ct}	34.91 Ω	35.40 Ω	−1.38 %
τ_{ct}	71.01 μs	72.45 μs	−1.99 %
α	0.802	0.804	−0.25 %
R_d	148.0 Ω	148.7 Ω	−0.47 %
τ_d	359.4 ms	364.6 ms	−1.43 %

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, une application de la modélisation fractionnaire intégrant le modèle de diffusion de Nernst ainsi que son identification exploitant des données expérimentales ont été présentés. Une cellule électrochimique de type Ferricyanure/Ferrocyanure permettant de mesurer complètement la dynamique de diffusion est utilisée. L'identification est réalisée dans les domaines fréquentiel et temporel.

Dans le domaine fréquentiel, les résultats obtenus montrent la qualité de l'identification ainsi que la capacité du modèle à reconstruire le spectre d'impé-

dance mesuré. La pertinence du modèle fractionnaire a permis d'aller plus loin afin d'optimiser le temps consacré aux mesures en spectroscopie. Ainsi, une étude sur la qualité de l'estimation en fonction du nombre de mesures réalisées par décade et de la fréquence la plus basse pour laquelle on effectue une mesure a été menée. Les résultats montrent que la phase de mesure du spectre peut être accélérée en réduisant le nombre de mesures et qu'il n'est pas nécessaire de disposer de tout le spectre basse fréquence pour estimer correctement la partie diffusive.

Les paramètres de diffusion ont été identifiés dans le domaine temporel. Les résultats comparés aux spectres d'impédance mesurés en spectroscopie ont montré une très bonne identification des paramètres de diffusion. Cela a permis ensuite d'étudier l'évolution des paramètres en fonction des points de polarisation ainsi que selon la vitesse de rotation de l'électrode. Finalement, connaissant le modèle de diffusion, les paramètres restant du modèle global sont identifiés en fréquentiel.

L'ensemble de ces résultats ont permis de valider l'approche d'identification en deux étapes sur une application réelle simple et maitrisée. Pour confirmer l'apport des modèles fractionnaires dans l'identification des systèmes électrochimiques, ces résultats sont étendus à l'étude des batteries Li-ion et Ni-MH dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Caractérisation des cellules de batteries Li-ion et Ni-MH à l'aide de modèles fractionnaires

Sommaire

4.1 Introduction 144
4.2 Dispositifs expérimentaux 144
4.3 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Li-ion 146
4.3.1 Protocole de mesure 146
4.3.2 Modèle d'impédance de la batterie Li-ion 148
4.3.3 Identification dans le domaine fréquentiel 150
4.3.4 Identification dans le domaine temporel 153
4.3.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles 159
4.3.6 Étude de la répétabilité de l'estimation 162
4.4 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Ni-MH 165
4.4.1 Protocole de mesure 165
4.4.2 Modèle d'impédance de la batterie Ni-MH 167
4.4.3 Identification dans le domaine fréquentiel 169
4.4.4 Identification dans le domaine temporel 173
4.4.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles 179
4.5 Conclusion 182

4.1 Introduction

La modélisation des batteries est essentielle afin de prédire leur fonctionnement et de pouvoir se doter d'un outil permettant de déterminer leur état de charge à partir d'une identification rapide dans le domaine temporel.

Dans le chapitre 2, la méthode directe d'identification fractionnaire des paramètres d'impédance a été présentée. Les résultats d'estimation obtenus sur des données de simulation ont montré de très bonnes performances, confirmées par les résultats obtenus sur la cellule électrochimique simple étudiée au chapitre 3. Dans ce chapitre, la modélisation fractionnaire va maintenant être confrontée à des données réelles pour la caractérisation de cellules de batteries.

Ainsi, l'évolution des paramètres de l'impédance fractionnaire lors de cycles de charge et de décharge des cellules de batterie de type Li-ion et Ni-MH est étudiée. Dans chaque cas, des identifications en fréquentiel et en temporel sont réalisées et les paramètres estimés sont comparés pour des états de charge différents.

4.2 Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs expérimentaux sont utilisés pour effectuer les mesures des impédances des batteries. Le premier est dédié aux mesures dans le domaine temporel alors que le deuxième permet de réaliser des mesures de spectroscopie d'impédance ainsi que des cycles de charge et de décharge pour atteindre différents SOC.

Un banc d'essai, représenté par la figure 4.1, a été réalisé au laboratoire pour identifier les impédances des batteries dans le domaine temporel. La carte Dspace MicroLabBox est utilisée pour commander numériquement l'amplificateur de puissance BP4610, configuré en source de courant extérieur. Grâce à cette commande, des courants de charge et de décharge sont imposés aux bornes des batteries testées, provoquant ainsi des variations de tension. Le courant d'excitation $I(t)$ et la réponse en tension $\delta V^*(t)$ sont mesurés par l'enregistreur de données Gen3i. La mesure du courant est effectuée à l'aide d'un capteur LEM alors que la mesure de la réponse en tension est effectuée directement aux bornes des batteries. L'acquisition des signaux représentatifs de la tension et du courant est réalisée à une fréquence d'échantillonnage de 10 kHz.

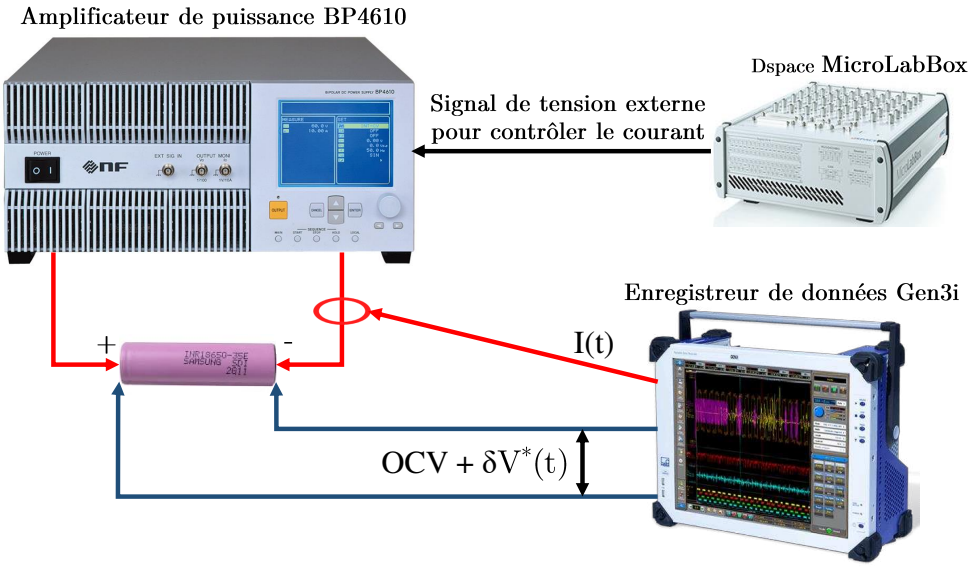


FIGURE 4.1 – Montage expérimental pour l'identification des batteries dans le domaine temporel

Un deuxième banc d'essai est utilisé pour réaliser les mesures des spectres d'impédance. Il est constitué du PARASTAT 3000A de AMTEK comme présenté dans la figure 4.2. La bande de fréquence de l'appareil est comprise entre 10 μHz et 7 MHz. Cet appareil permet aussi de réaliser des mesures de chronopotentiométrie de charge et de décharge avec un courant maximum de 1 A en valeur absolue.

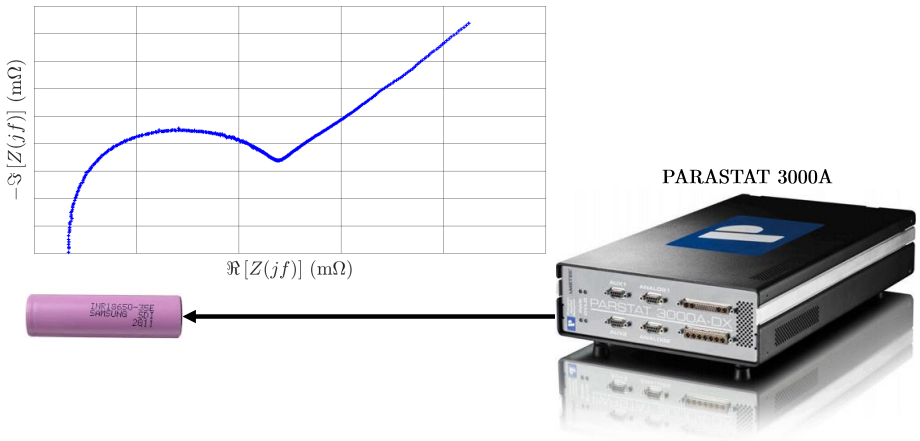


FIGURE 4.2 – Appareil de mesure de spectroscopie d'impédance

Pour les essais expérimentaux, deux types de batterie sont étudiées :

- une batterie Li-ion Samsung, de capacité 3.4 Ah,
- une batterie Ni-MH de gamme VHT de ARTS Energy de capacité 2 Ah.

4.3 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Li-ion

Cette section représente les résultats d'identification de la batterie Li-ion de capacité 3.4 Ah. Le protocole de mesure utilisé pour ce type de batterie est détaillé au début. Ensuite le modèle fractionnaire utilisé pour l'identification de ce type de batterie est présenté. Enfin les résultats d'identification dans les domaines temporel et fréquentiel sont exposés et comparés ensemble en fonction du l'état de charge (SOC).

4.3.1 Protocole de mesure

La figure 4.3 représente l'organigramme du protocole de mesure utilisé pour la batterie Li-ion lors des essais expérimentaux dans les domaines temporel et fréquentiel. Ce protocole respecte les préconisations de la compagnie Samsung présentés dans la fiche technique INR18650-35E. Les mesures sont effectuées à température ambiante voisine de 25°.

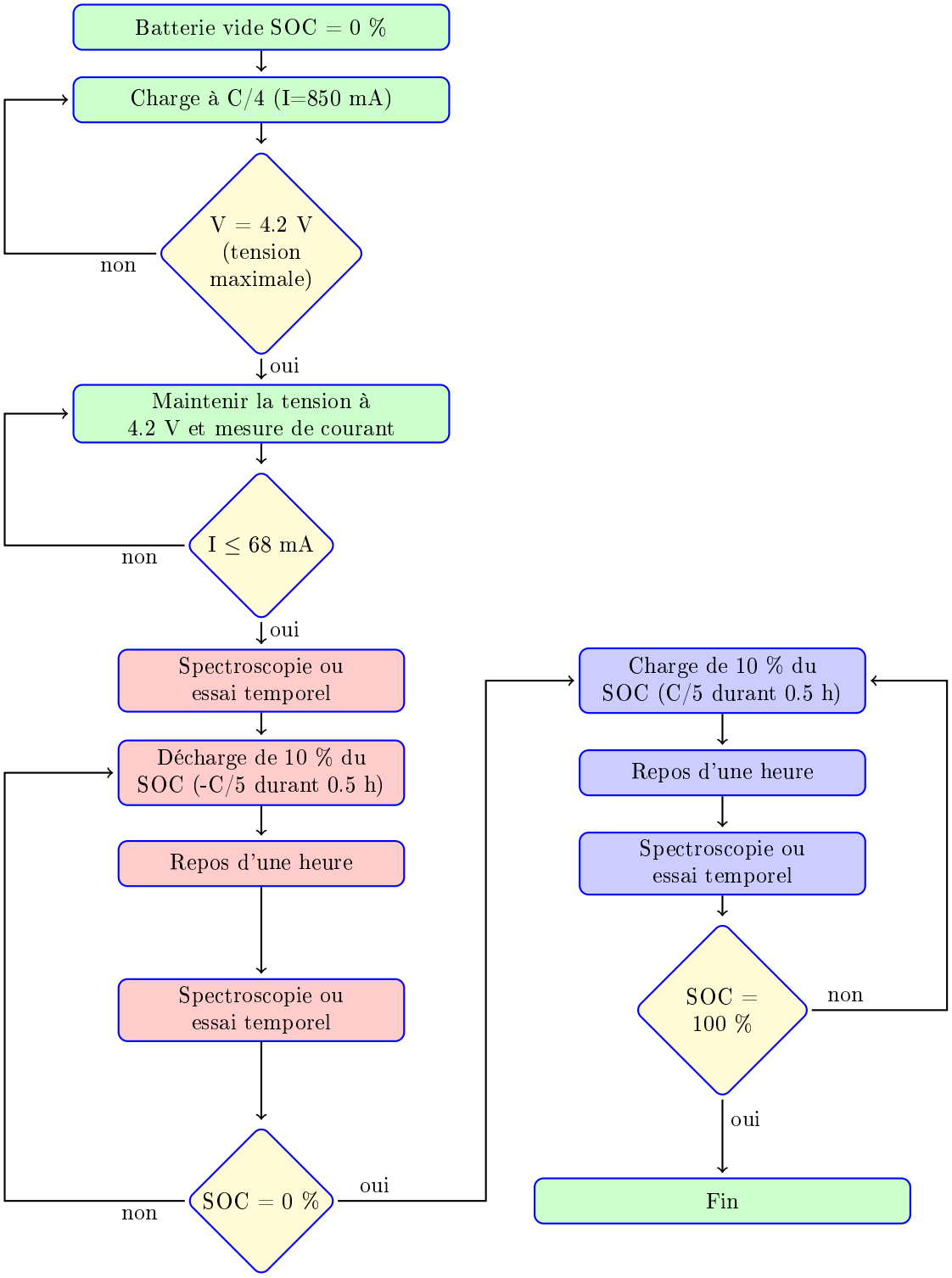


FIGURE 4.3 – Organigramme du protocole de mesure de la batterie Li-ion

Comme mentionné au premier chapitre, la tension en circuit ouvert (OCV) d'une batterie correspond au potentiel électrochimique d'équilibre des espèces aux électrodes. La figure 4.4 présente les courbes d'OCV expérimentales en fonction du SOC pour les séquences de charge et de décharge de la batterie Li-ion. Les valeurs d'OCV sont mesurées tous les 10 % de SOC. Comme indiqué sur l'organigramme de la figure 4.3, la batterie est laissée au repos après chaque changement d'état de charge (charge ou décharge). La mesure de l'OCV est effectuée à la fin de la phase de relaxation. On peut observer sur les courbes obtenues un léger phénomène d'hystérésis. On note également une zone de fonctionnement quasi-linéaire pour les états de charge compris entre 20 % et 80 %. Dans la suite de ce mémoire, l'estimation paramétrique des modèles fractionnaires va se concentrer essentiellement sur cette zone de linéarité.

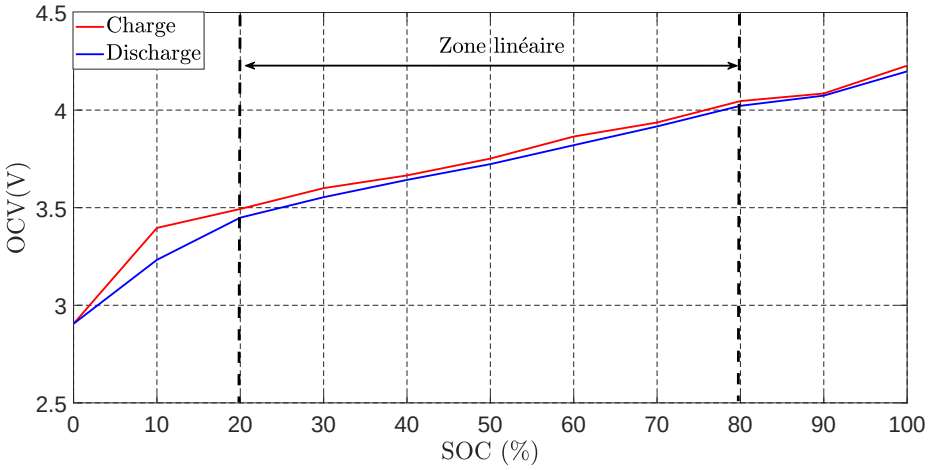


FIGURE 4.4 – Courbe d'OCV en fonction de SOC pour la batterie Li-ion

4.3.2 Modèle d'impédance de la batterie Li-ion

On a, dans un premier temps, relevé le spectre d'impédance sur un domaine fréquentiel allant de 50 mHz à 3 kHz. On se restreint volontairement à cette bande de fréquence car, pour des très basses fréquences, on a constaté une détérioration de la qualité des mesures fournies par l'équipement utilisé. La figure 4.5 montre le spectre d'impédance obtenu à un SOC de 50 %. On peut observer que, dans la bande de fréquence [50 mHz ; 3 kHz], le comportement diffusif peut être approché par un modèle de type CPE. Le modèle considéré pour la caractérisation de la batterie Li-ion est ainsi donné en figure 4.6.

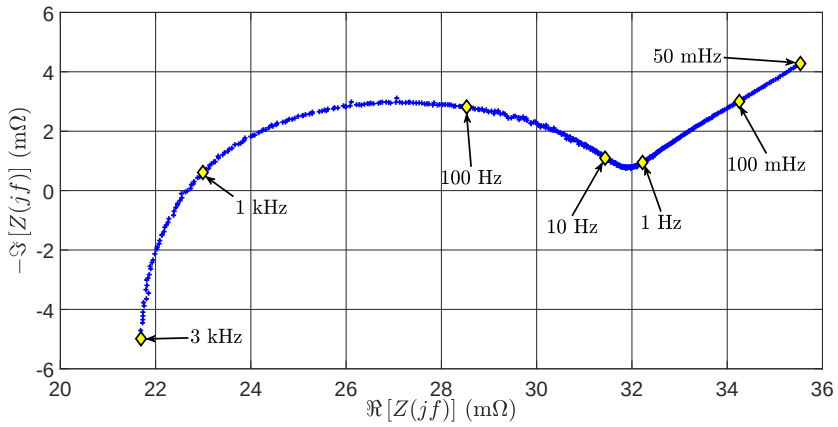


FIGURE 4.5 – Diagramme de Nyquist de la batterie Li-ion à SOC 50%

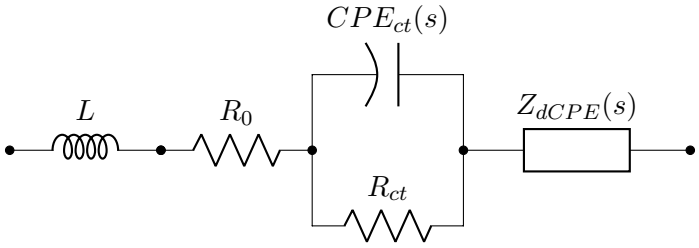


FIGURE 4.6 – Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie Li-ion

L'impédance $Z_{Li-ion}(s)$ de la batterie Li-ion est donnée par :

$$\begin{aligned} Z_{Li-ion}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ct}(s) + Z_{dCPE}(s) \\ &= Ls + R_0 + \frac{R_{ct}}{1 + (\tau_{ct}s)^{\alpha}} + \frac{1}{Q_d s^n} \end{aligned} \tag{4.1}$$

La caractérisation fractionnaire de cette impédance conduit au modèle suivant :

$$\begin{aligned} Z_{Li-ion,frac}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ct,frac}(s) + Z_{dC,frac}(s) \\ &= Ls + R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_{\alpha}(s)}{\tau_{ct}^{\alpha} + \mathcal{I}_{\alpha}(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \end{aligned} \tag{4.2}$$

La valeur de ω_b est choisie fixe et le modèle est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{Li-ion}^{T} = [R_0, L, R_{ct}, \tau_{ct}, \alpha, Q_d, n] \tag{4.3}$$

4.3.3 Identification dans le domaine fréquentiel

Pour un SOC de 50 %, la figure 4.7 montre une comparaison entre le spectre expérimental de la batterie Li-ion et le spectre obtenu par la simulation du modèle $Z_{Li-ion,frac}(jf)$ identifié. Les figures 4.7-(b) et 4.7-(c) montrent les erreurs relatives entre les parties réelles et imaginaires mesurées et simulées, respectivement. On peut noter que, dans les deux cas, ces erreurs sont inférieures à $\pm$ 0.4 %. La valeur du FIT entre le spectre mesuré et estimé est de 98.15 %. Ces résultats confirment l'aptitude du modèle fractionnaire utilisé à estimer précisément le spectre d'impédance des batteries Li-ion.

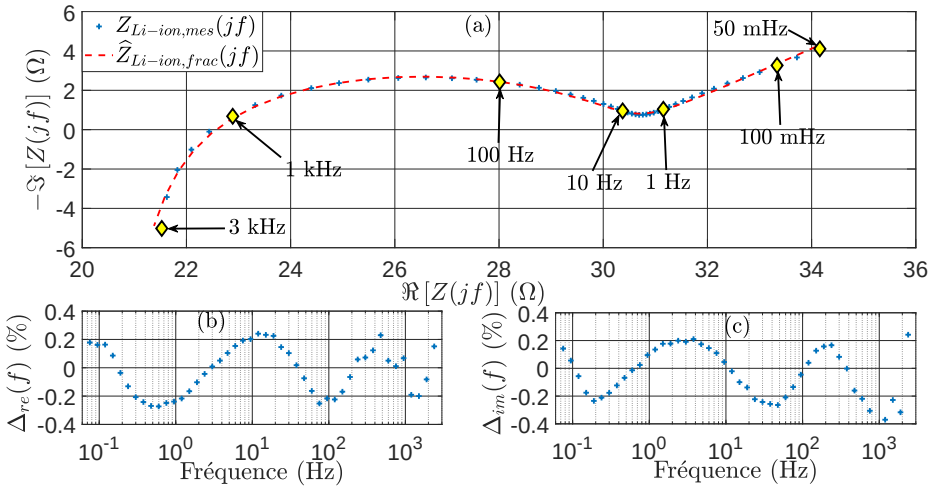


FIGURE 4.7 – Diagrammes de Nyquist mesuré et estimé par le modèle fractionnaire de la batterie Li-ion à SOC 50 %

Le tableau 4.1 présente les paramètres identifiés par le modèle fractionnaire à SOC 50 % dans la séquence à SOC décroissant.

L'identification des paramètres internes de l'impédance permet de caractériser leurs évolutions suivant différents types de variation : SOC, SOH, température, ...

Tableau 4.1 – Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion estimés dans le domaine fréquentiel à un SOC de 50 %

Paramètres	**Valeurs estimées**
R_0	20.34 mΩ
L	340.1 nH
R_{ct}	10.18 mΩ
τ_{ct}	0.5289 ms
α	0.7068
Q_d	311.0 F.s^{1-n}
n	0.5499

La figure 4.8 montre la cartographie de l'évolution des paramètres physiques de $Z_{Li-ion,frac}(s)$ en fonction du SOC et en distinguant les régimes de SOC croissants (SOC↗) et SOC décroissants (SOC↘) avec une variation du SOC comprise entre 10 et 100 %. Tous les essais sont réalisés à température ambiante (température non contrôlée).

En ne considérant que la plage de fonctionnement linéaire, c'est-à-dire pour un SOC compris entre 20 et 80 %, on définit la variation relative de chaque paramètre estimé par :

$$\Delta\theta_r = \frac{\theta_{max} - \theta_{min}}{\theta_{min}} \tag{4.4}$$

où θ_{max} et θ_{min} sont les valeurs maximale et minimale, respectivement, des sept estimations du paramètre θ sur la plage de SOC considérée. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel selon des SOC croissants et décroissants

Paramètres	**SOC↗** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**	**SOC↘** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**
R_0	1.5	1.5
L	1.6	1.3
R_{ct}	24	37
τ_{ct}	51	52
α	8.5	8.8
Q_d	47	52
n	23	22

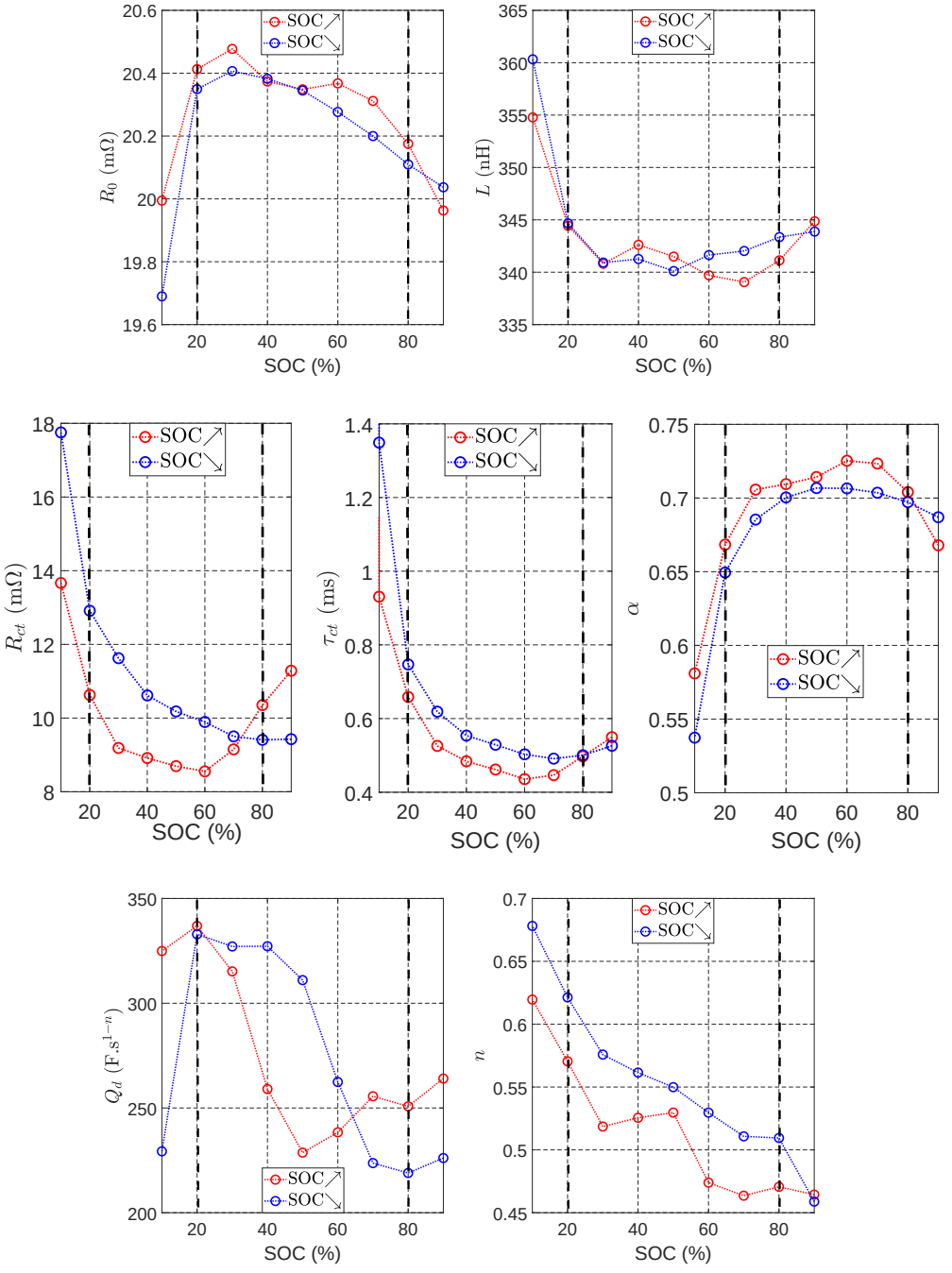


FIGURE 4.8 – Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion effectuée selon des SOC croissants et décroissants estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel

L'ensemble des essais expérimentaux menés dans ce chapitre ne permet que de relever des tendances sur les évolutions des paramètres :

- Les paramètres hautes fréquences L et R_0 sont relativement constants.
- Les paramètres liés au phénomène de transfert de charge, R_{ct} et τ_{ct} ont de plus fortes variations et décroissent globalement lorsque le SOC augmente. L'ordre fractionnaire α présente quant à lui des variations plus faibles, de l'ordre de 9 %.
- Les paramètres du modèle de diffusion possèdent une variation assez importante à la fois sur le paramètre Q_d et sur l'ordre fractionnaire n.
- à l'exception des paramètres R_0 et L où le phénomène est moins probant, on peut observer un comportement hystérétique dans les valeurs des paramètres estimés. Ce phénomène est à rapprocher de celui observé sur la courbe de variation de l'OCV en fonction du SOC de la figure 4.4.

On montre sur la figure 4.9 le FIT entre les spectres mesurés et estimés en fonction du SOC pour les deux régimes (SOC↘ et SOC↗). On peut noter que les valeurs de FIT sont comprises entre 97.8 % et 99.1 % dans la zone de SOC comprise entre 20 % et 80 %. Ces résultats montrent la capacité du modèle fractionnaire à expliquer le comportement fréquentiel réel sur une étendue spectrale importante et ceci quel que soit le SOC considéré.

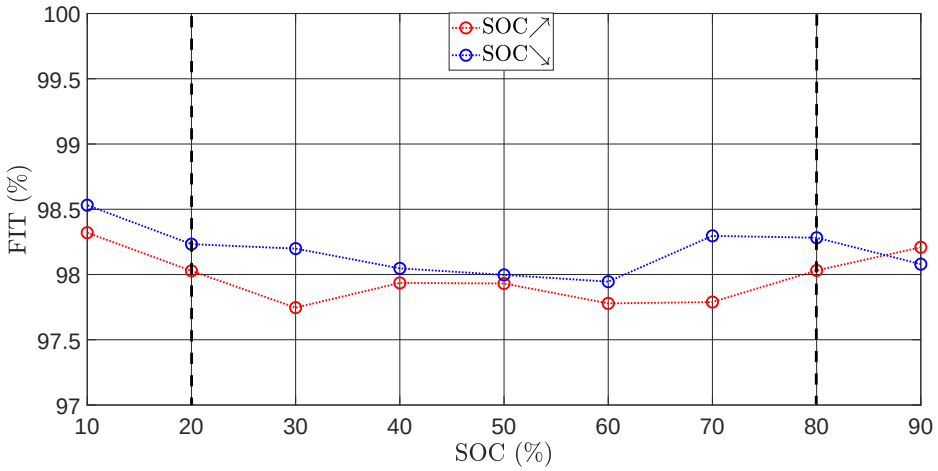


FIGURE 4.9 – Courbe de FIT correspondant à l'identification du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ pour les séquences de mesures de SOC↘ et SOC↗

4.3.4 Identification dans le domaine temporel

On s'intéresse maintenant à l'identification du modèle fractionnaire à partir de données mesurées en temporel. Ici, de par la faible inductance de la bobine,

de l'ordre du nH, l'effet inductif n'est pas pris en compte dans le modèle. En effet, voir l'effet de l'inductance sur les données nécessite une période d'échantillonnage très faible vis-à-vis du matériel expérimental utilisé. Par conséquent le modèle identifié devient :

$$\begin{aligned} Z_{Li-ion,frac}(s) &= R_0 + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dCfrac}(s) \\ &= R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \end{aligned} \tag{4.5}$$

Ce modèle est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{Li-ion}^T = [R_0; R_{ct}; \tau_{ct}; \alpha; Q_d; n] \tag{4.6}$$

Les essais dans le domaine temporel sont effectués en appliquant deux séquences de mesure successives aux différents SOC. Le premier essai est utilisé pour identifier les paramètres du modèle fractionnaire. Le second essai est utilisé pour valider le modèle préalablement estimé.

La figure 4.10 montre les signaux de courant $I(t)$ et les réponses en tension $\delta V^*(t)$ enregistrés au cours des deux séquences de mesure appliquées sur la batterie Li-ion. Les figures 4.10-(a) et 4.10-(b) présentent les signaux utilisés pour l'identification des paramètres du modèle fractionnaire alors que les figures 4.10-(c) et 4.10-(d) sont utilisés pour la validation des modèles estimés.

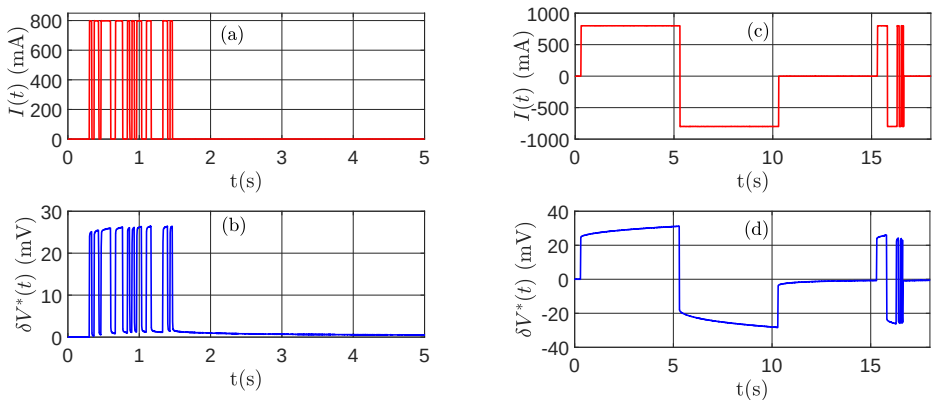


FIGURE 4.10 – Signaux d'entrée appliqués sur la batterie Li-ion (a),(c) et sorties mesurées (b),(d)

A titre d'exemple, les paramètres identifiés à un SOC de 50 % (à SOC décroissant) sont donnés dans le tableau 4.3. Pour ces paramètres, la figure 4.11

montre une comparaison entre la réponse en tension $\delta V^*(t)$ mesurée et la réponse du modèle fractionnaire estimé. Le résidu entre les deux signaux est inférieur à 0.5 mV en valeur absolue et le FIT est de 99.998 %. Ces résultats permettent de constater la grande capacité et la précision du modèle fractionnaire à identifier le signal mesuré dans le domaine temporel.

Tableau 4.3 – Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion estimés dans le domaine temporel à un SOC de 50 %

Paramètres	**Valeurs estimées**
R_0	23.71 mΩ
R_{ct}	7.242 mΩ
τ_{ct}	1.082 ms
α	0.8158
Q_d	315.8 F.s^{1-n}
n	0.5212

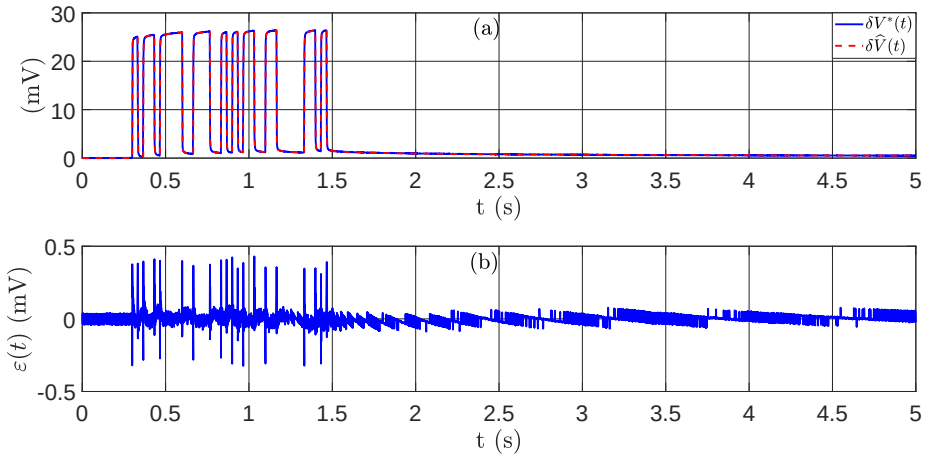


FIGURE 4.11 – Tensions mesurée $\delta V^*(t)$ et estimée $\delta \hat{V}(t)$ pour la batterie Li-ion à un SOC de 50 %

Afin de valider l'identification, les paramètres du modèle identifié sont utilisés pour estimer la réponse à la séquence de validation présentée à la figure 4.10-(c). La figure 4.12 montre une comparaison entre les réponses en tension du signal de validation mesuré $\delta V^*(t)$ et celui estimé par le modèle fractionnaire $\delta \widehat{V}(t)$. La valeur du FIT entre les deux signaux est de 99.996 %.

On peut noter que l'erreur est très faible et inférieure à 1.1 mV.

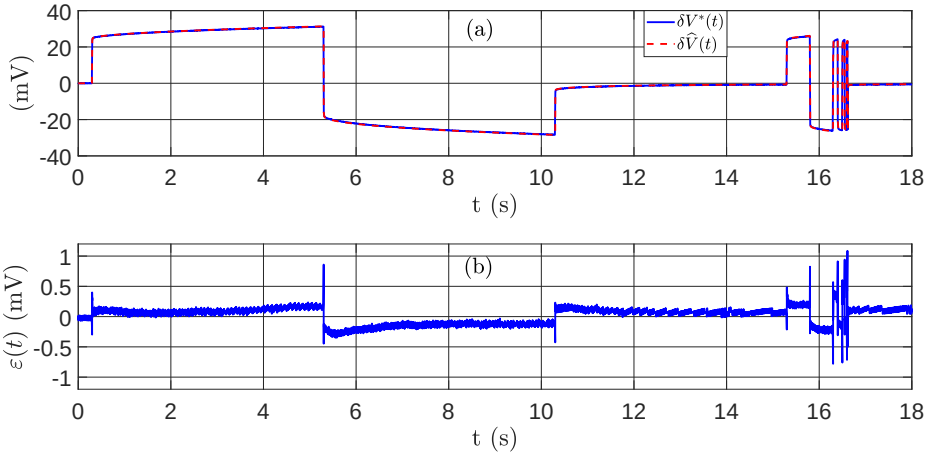


FIGURE 4.12 – Validation croisée du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion à SOC 50 %

La figure 4.13 montre la cartographie des paramètres physiques d'impédance en fonction du SOC pour les deux régimes différents : SOC↘ et SOC↗. Les valeurs sont réparties entre des SOC de 10 % et 100 %. Comme précédemment en fréquentiel, on a également calculé la variation relative de chaque paramètre estimé (voir l'équation (4.4)). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.4.

Si on considère la zone quasi-linéaire du SOC comprise entre un SOC de 20 % et un SOC de 80 %, on observe des résultats d'estimation presque similaires à ceux obtenus en fréquentiel :

- La résistance R_0 est quasi constante.
- Les paramètres de transfert de charge R_{ct} et τ_{ct} ont de plus fortes variations et globalement décroissent lorsque le SOC augmente. L'ordre fractionnaire α présente quant à lui des variations plus faibles, de l'ordre de 10 %.
- comme en fréquentiel, la variation est assez importante sur Q_d et sur l'ordre fractionnaire n.
- Le comportement hystérétique lié au sens de variation du SOC dans les valeurs des paramètres estimés est à nouveau présent.

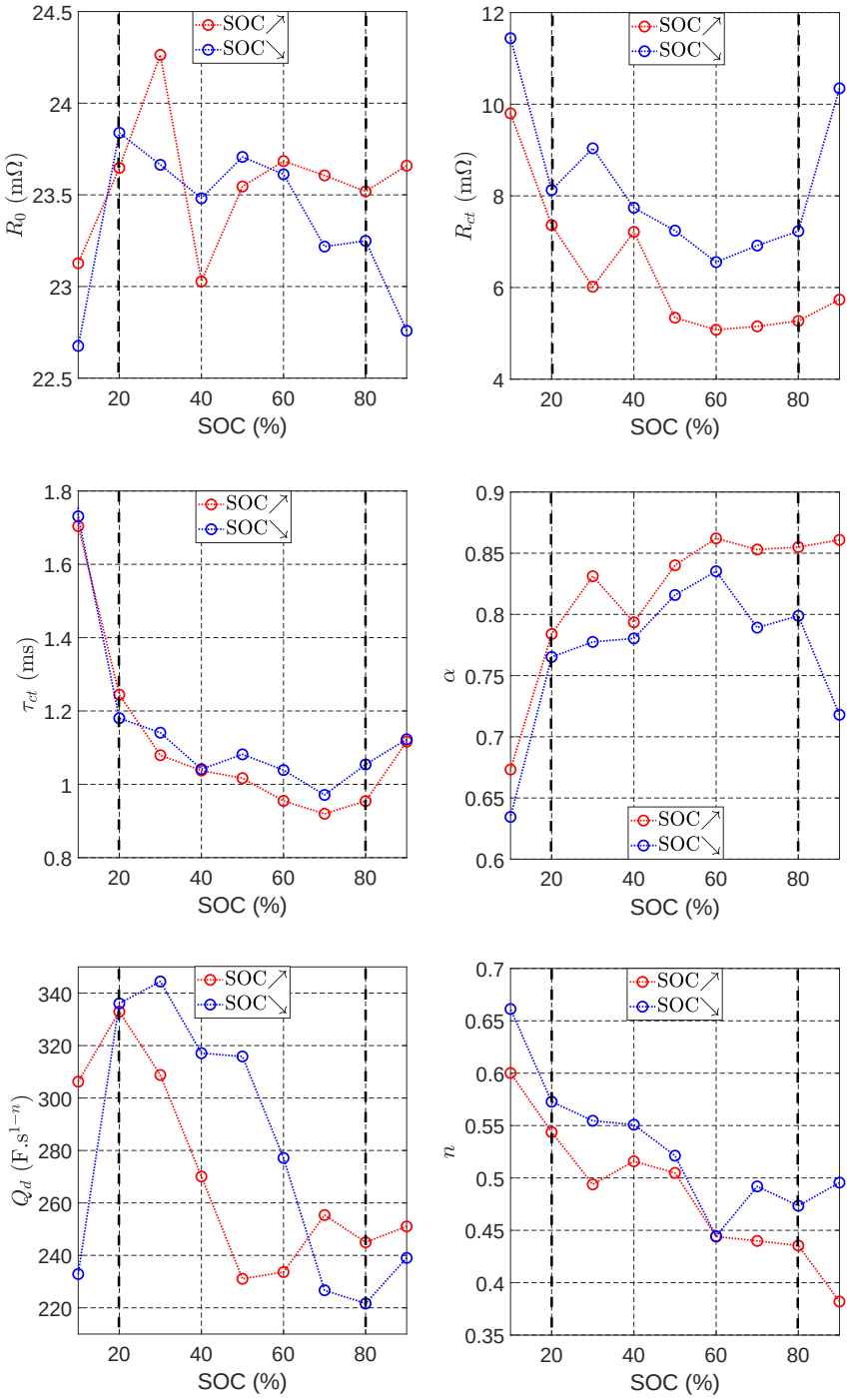


FIGURE 4.13 – Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel

Tableau 4.4 – Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel selon des SOC croissants et décroissants

Paramètres	**SOC↗** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**	**SOC↘** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**
R_0	5.4	2.7
R_{ct}	45	38
τ_{ct}	35	22
α	9.9	9.2
Q_d	44	55
n	25	29

Les figures 4.14 et 4.15 présentent les FIT d'identification et de validation entre les signaux mesurés et estimés en fonction du SOC pour les deux régimes (SOC↗ et SOC↘). Les résultats de FIT montrent des valeurs comprisent entre 99.9 % et 100 % dans les deux cas. Ces valeurs montrent la qualité d'approximation du modèle fractionnaire, et ceci pour tous les SOC de la batterie Li-ion.

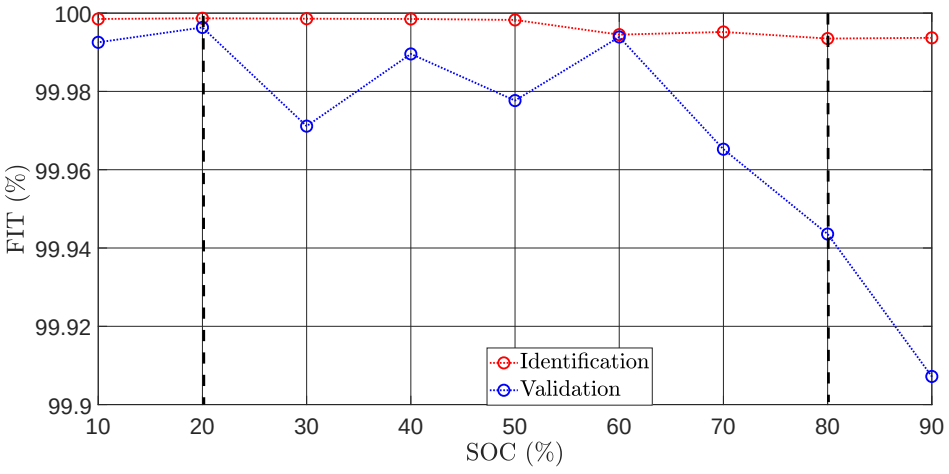


FIGURE 4.14 – Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ sur le cycle des SOC↗ de la batterie Li-ion dans le domaine temporel

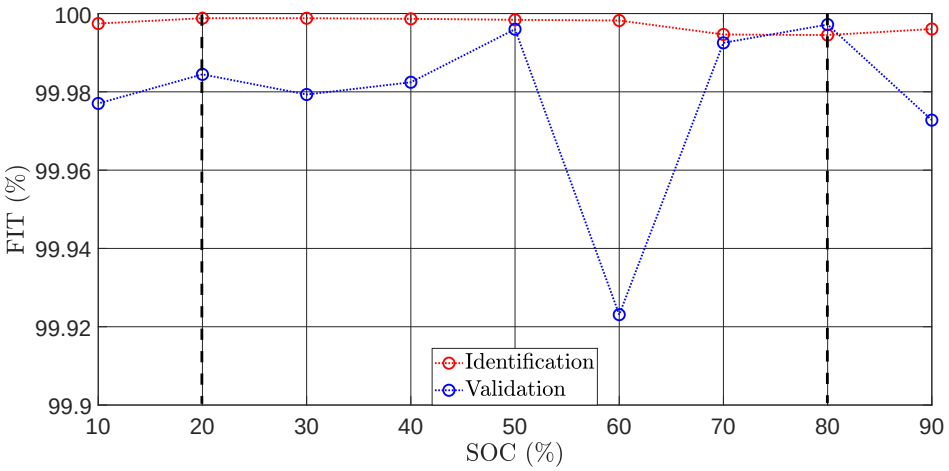


FIGURE 4.15 – Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ sur le cycle des SOC$\searrow$ de la batterie Li-ion dans le domaine temporel

4.3.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles

Afin de mieux comparer les résultats obtenus en fréquentiel et en temporel, on a affiché sur les figures 4.16 et 4.17 les paramètres estimés dans les deux cas à SOC décroissant et à SOC croissant, respectivement.

Que ce soit dans le domaine temporel ou dans le domaine fréquentiel, il a été montré en 4.3.3 et 4.3.4 que les algorithmes développés permettaient d'identifier de manière remarquable les jeux de données (FIT supérieur à 97 %). On peut noter que, globalement, les paramètres ont les mêmes ordres de grandeurs et présentent des évolutions similaires en fonction de l'état de charge :

- La valeur de R_0 suit une tendance constante dans les deux domaines de mesures. Les différences observées sur les valeurs de cette résistance obtenues en fréquentiel et en temporel proviennent de la différence entre les résistances de connectique des équipements utilisés dans chaque domaine de mesure.
- Les paramètres de transfert de charge montrent des différences plus importantes que les paramètres du modèle de diffusion.

Les variations des paramètres estimés à partir d'un essai temporel de courte durée en fonction de l'état de charge de la batterie sont similaires à celles observées sur les paramètres estimés à partir de mesures plus riches obtenues en fréquentiel.

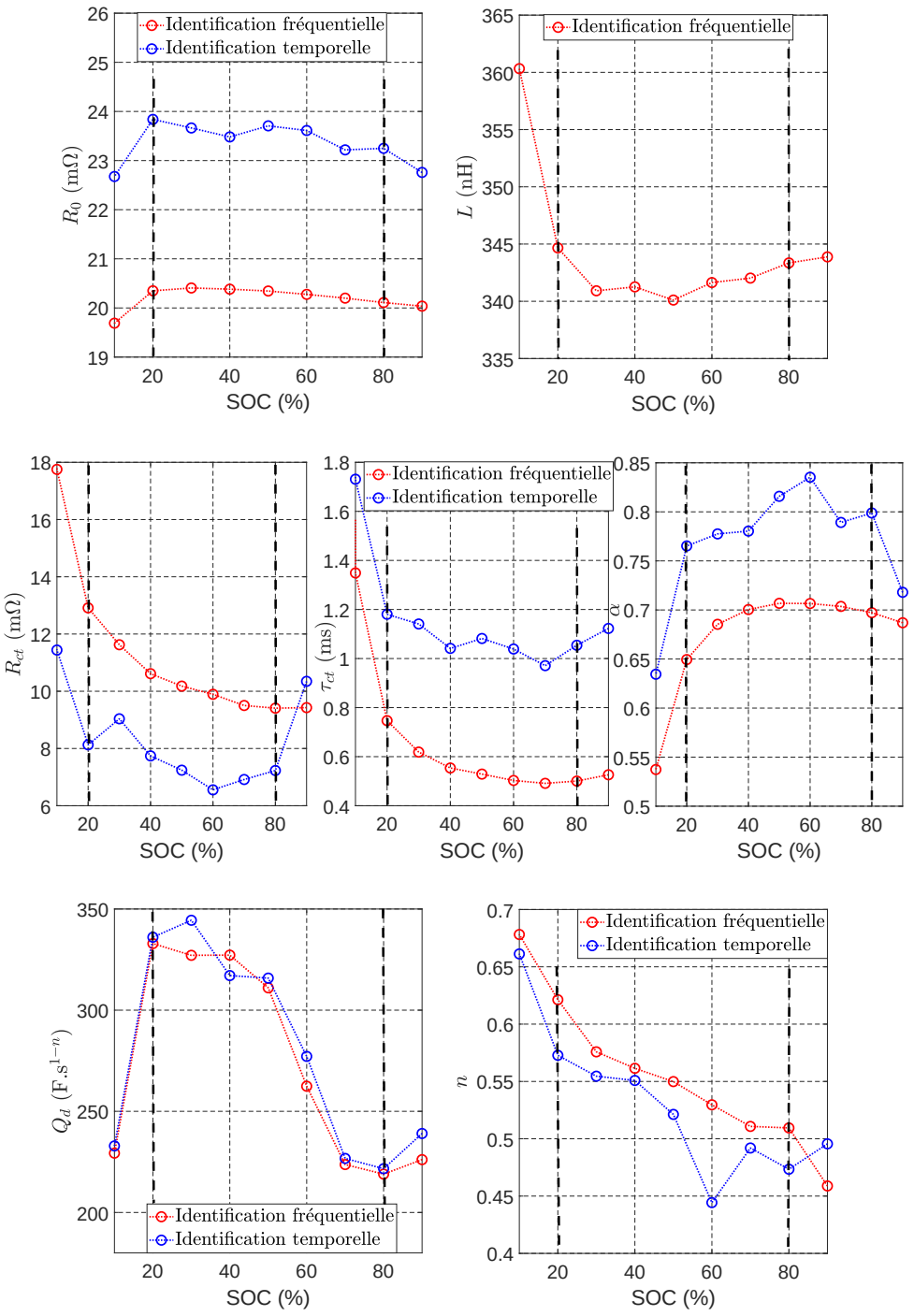


FIGURE 4.16 – Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Li-ion identifiés dans les domaines temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↘

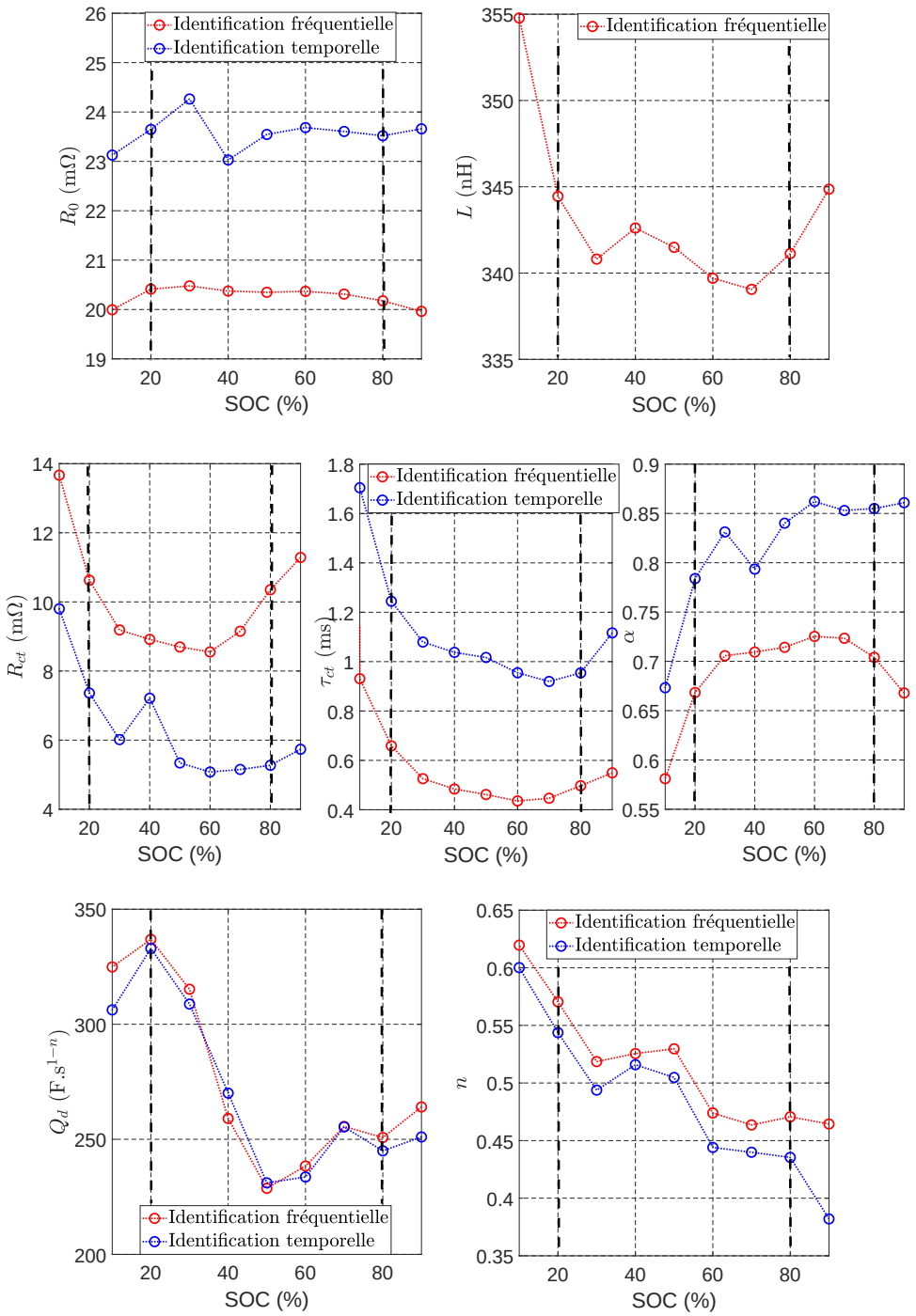


FIGURE 4.17 – Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Li-ion identifiés dans les domaines temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↗

4.3.6 Étude de la répétabilité de l'estimation

Dans le cadre de l'identification du modèle fractionnaire à partir de données temporelles, on a voulu vérifier que, pour un état de charge donné, les paramètres estimés variaient peu sur une durée de 10 heures. Pour cela, on a considéré le protocole donné à la figure 4.18. Ce protocole consiste tout d'abord à placer la batterie dans l'état de charge désiré (ici le SOC est fixé à 50 %). Puis, chaque demi-heure, et ceci pendant 10 heures, on applique un courant comme celui de la figure 4.10-(a) et on relève la réponse en tension correspondante. La batterie est alors laissée au repos. Les données mesurées sont utilisées pour estimer un nouveau jeu de paramètres.

Pour caractériser la répétabilité des estimations obtenues, on définit la variation relative des paramètres par :

$$\Delta\theta_{rep} = \frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} \tag{4.7}$$

où θ_0 désigne la première estimation obtenue pour chaque paramètre et θ l'estimation obtenue pour chaque paramètre ultérieurement dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.19. On peut constater que les 20 estimations fournissent des résultats très proches puisque la variation relative en valeur absolue n'excède pas 8 %, pour l'ensemble des paramètres. La figure 4.20 montre que, durant l'expérience entière, la tension à vide ne bouge quasiment pas. La variation relative de l'OCV, Δ_{OCV}, est inférieure à 0.1 % en valeur absolue. Cette valeur est calculée de la même manière que la variation relative des paramètres présentée dans l'équation (4.7) .

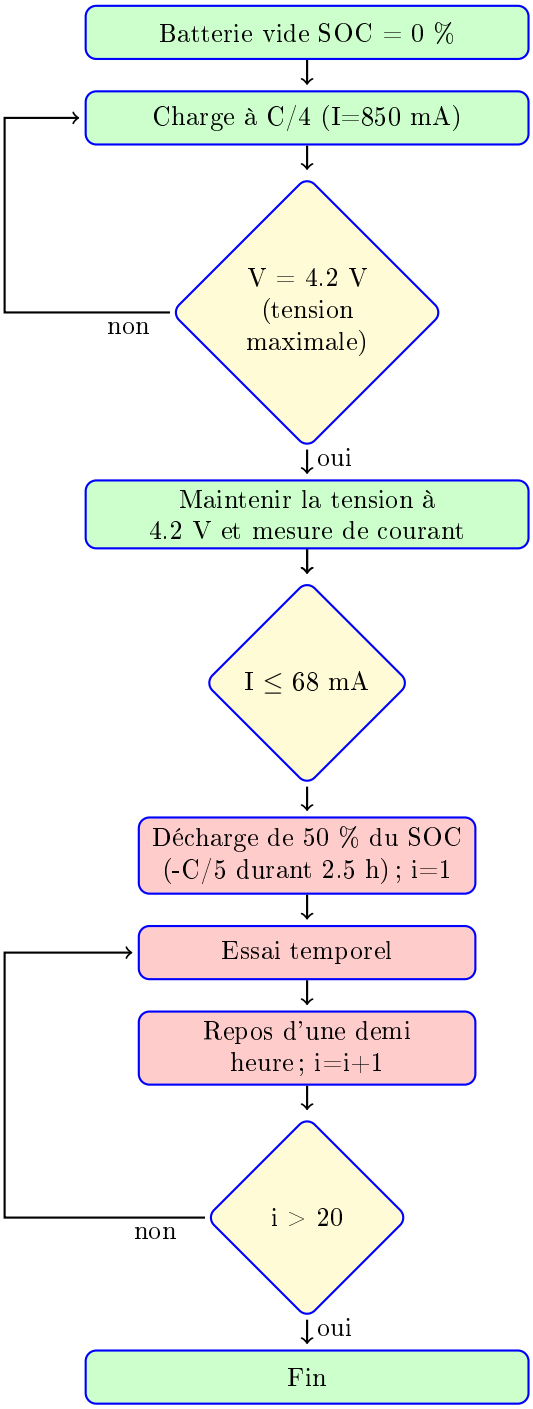


FIGURE 4.18 – Organigramme du protocole de mesure de répétabilité de la batterie Li-ion

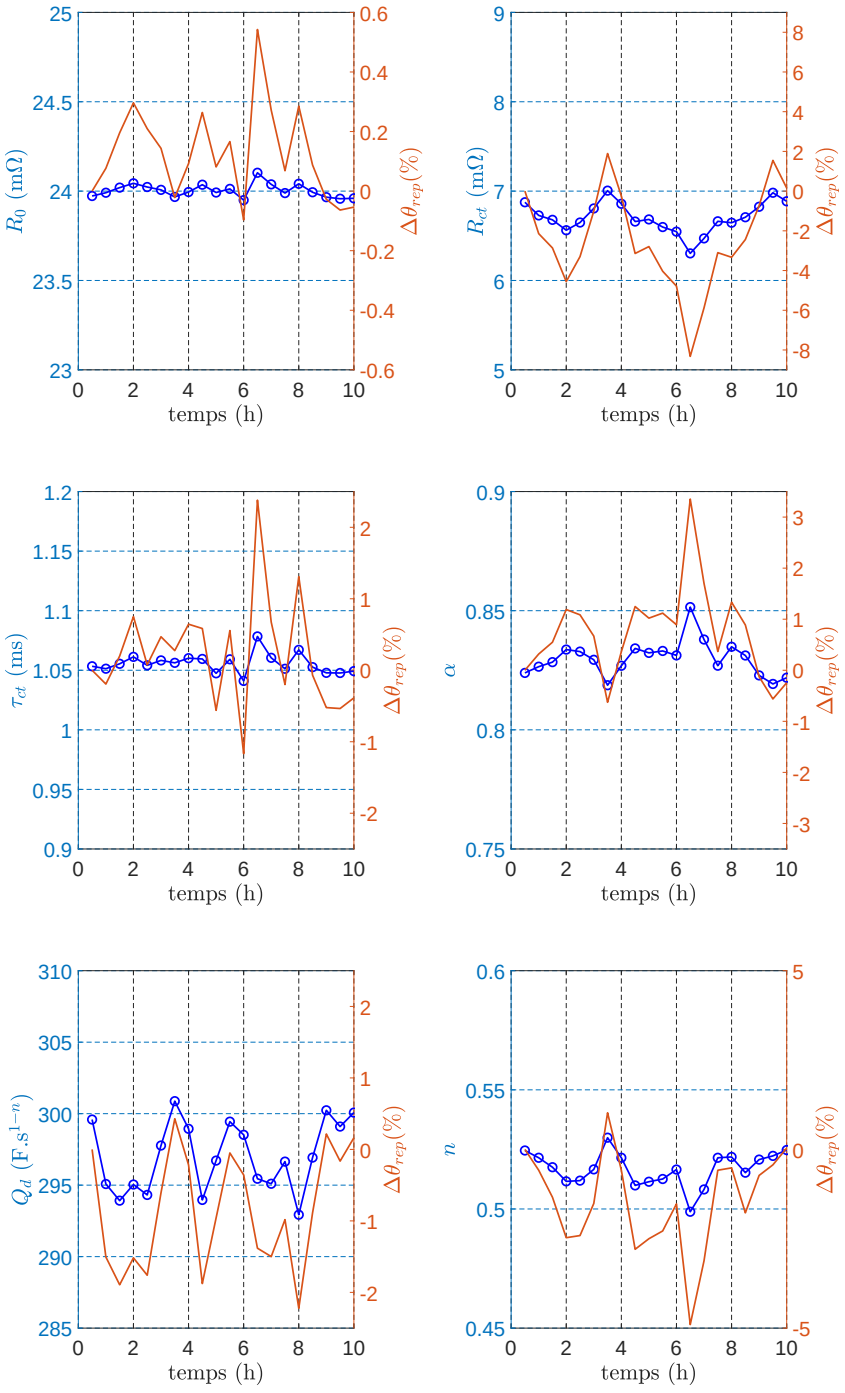


FIGURE 4.19 – Répétabilité de l'estimation des paramètres du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ à partir de données temporelles pour un SOC de 50 %

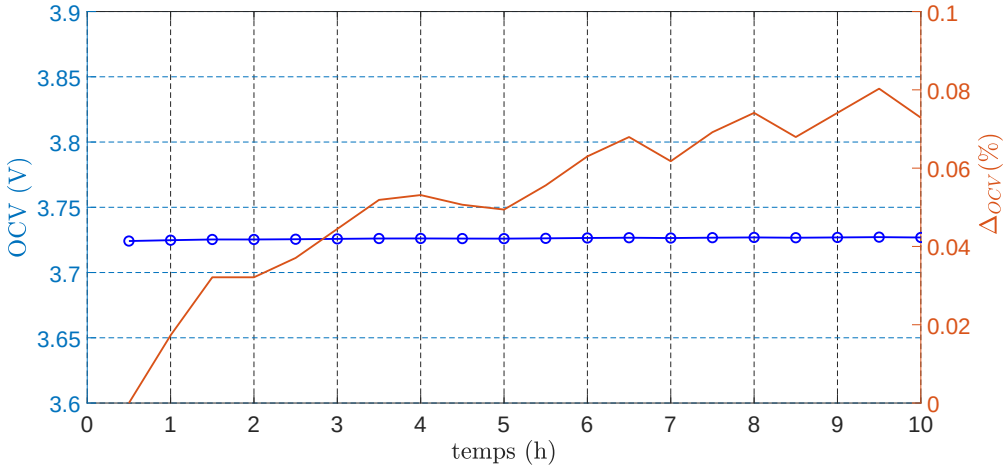


FIGURE 4.20 – Mesures de l'OCV à un SOC de 50 % durant la totalité de l'expérience

4.4 Identification du modèle fractionnaire d'une batterie Ni-MH

La même procédure d'identification de la batterie Li-ion est répétée en utilisant d'autre type de batterie qui est le Ni-MH avec une capacité de 2 Ah. La modélisation fractionnaire ainsi que les résultats d'identification dans les domaines temporel et fréquentiel pour ce type de batterie sont présentés dans cette section.

4.4.1 Protocole de mesure

La figure 4.21 présente l'organigramme du protocole de mesure de la batterie Ni-MH utilisé lors des essais expérimentaux dans les deux domaines, temporel et fréquentiel. Ce protocole respecte les préconisations du constructeur présentées dans la fiche technique de la compagnie ARTS Energy pour la gamme VHT.

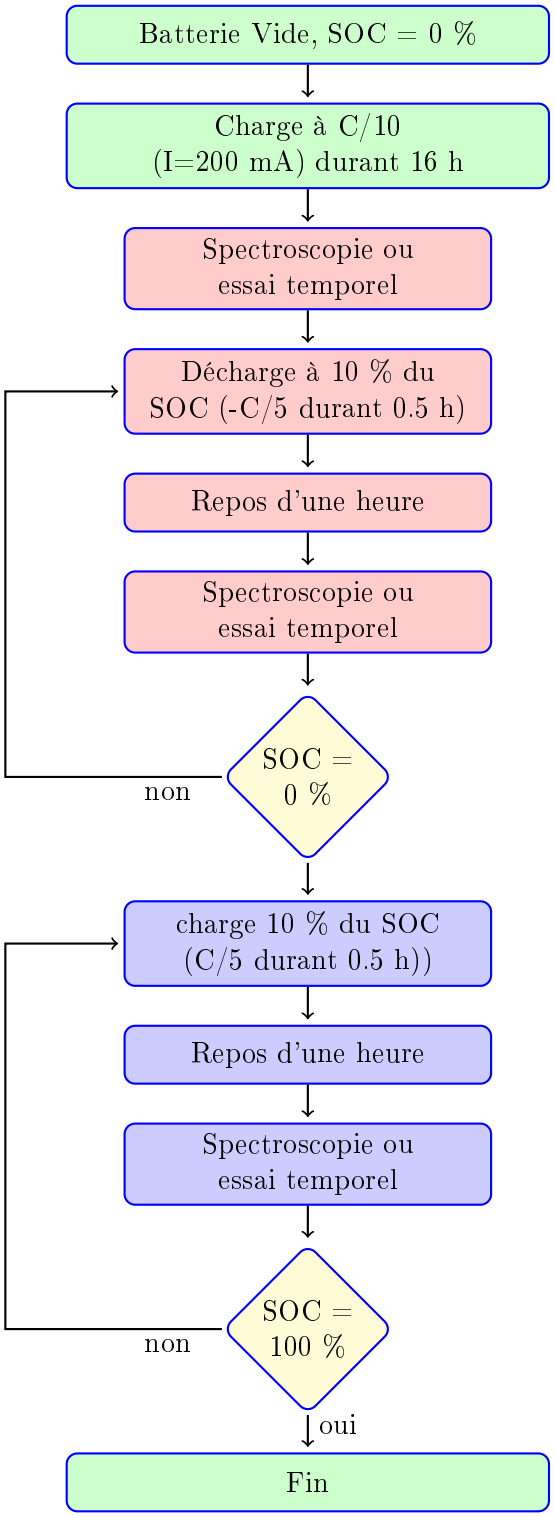


FIGURE 4.21 – Schéma algorithmique du protocole de mesure de la batterie Ni-MH

La figure 4.22 présente les courbe d'OCV en fonction du SOC pour les séquences de charge et de décharge de la batterie Ni-MH. Les valeurs de l'OCV sont mesurées tous les 10 % de SOC. Comme indiqué sur l'organigramme 4.21, la batterie est laissée au repos pendant une heure après chaque changement d'état de charge. La mesure de l'OCV est effectuée à la fin de la phase de relaxation. On observe un phénomène d'hystérésis entre les mesures à SOC croissants et décroissants, plus important que pour la batterie Li-ion. Toutefois, les deux courbes ont un comportement quasi-linéaire dans la zone de SOC comprise entre 20 % et 80 %.

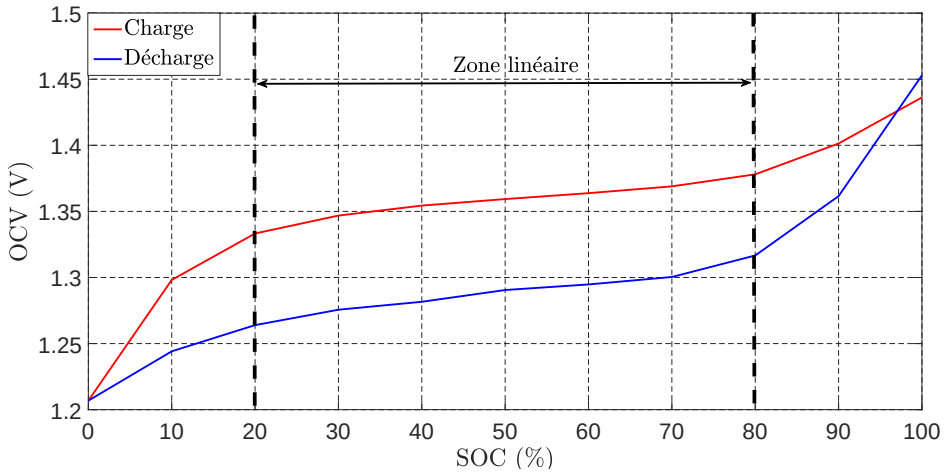


FIGURE 4.22 – Courbe de l'OCV en fonction du SOC pour la batterie Ni-MH

4.4.2 Modèle d'impédance de la batterie Ni-MH

La figure 4.23 montre le spectre d'impédance obtenu par mesure de spectroscopie dans une gamme de fréquence [10 mHz ; 1 kHz] à un SOC de 50 %. On peut noter que, contrairement à ce que l'on a observé sur le spectre d'une batterie Li-ion (voir figure 4.5), ce spectre présente deux boucles de transfert de charge, une approximativement dans la bande [100 Hz ; 1 kHz] et l'autre dans la bande [1 Hz ; 10 Hz]. Ainsi, le modèle d'impédance de la batterie Ni-MH est constitué des éléments suivants :

- une impédance pour les hautes fréquences Z_{HF}(s) composée d'une résistance ohmique R_0 représentant la résistance d'électrolyte et de connectique et d'une bobine L représentant la zone inductive ;
- deux impédances $Z_{ct_1}(s)$ et $Z_{ct_2}(s)$ permettant de modéliser le comportement dynamique engendré par les deux transferts de charge ;

- une impédance de diffusion de type CPE, $Z_{dCPE}(s)$ qui permet d'intégrer les phénomènes dynamiques des basses fréquences.

La figure 4.24 présente le modèle du circuit électrique équivalent de la batterie Ni-NH dont l'impédance est donnée par :

$$\begin{aligned} Z_{Ni-MH}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ct1}(s) + Z_{ct2}(s) + Z_{dCPE}(s) \\ &= Ls + R_0 + \frac{R_{ct1}}{1+(\tau_{ct1}s)^{\alpha 1}} + \frac{R_{ct2}}{1+(\tau_{ct2}s)^{\alpha 2}} + \frac{1}{Q_d s^n} \end{aligned} \tag{4.8}$$

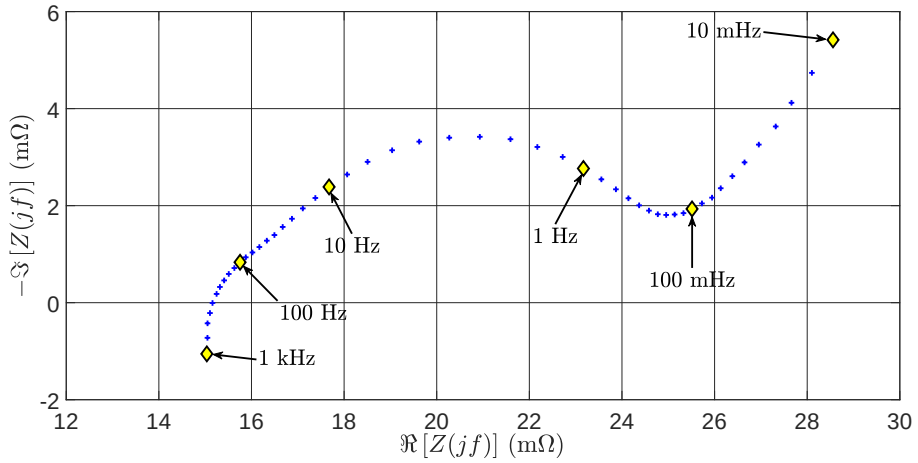


FIGURE 4.23 – Diagramme de Nyquist de la batterie Ni-MH à SOC 50 %

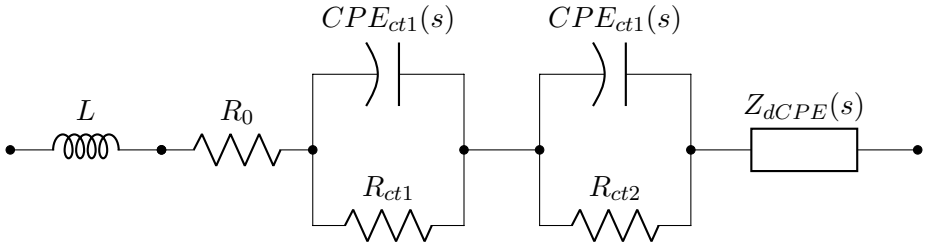


FIGURE 4.24 – Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie de Ni-MH

La caractérisation fractionnaire de cette impédance conduit à :

$$\begin{aligned} Z_{Ni-MH,frac}(s) &= Z_{HF}(s) + Z_{ct1frac}(s) + Z_{ct2frac}(s) + Z_{dfrac}(s) \\ &= Ls + R_0 + \frac{R_{ct1}\mathcal{I}_{\alpha 1}(s)}{\tau_{ct1}^{\alpha_1} + \mathcal{I}_{\alpha 1}(s)} + \frac{R_{ct2}\mathcal{I}_{\alpha 2}(s)}{\tau_{ct2}^{\alpha_2} + \mathcal{I}_{\alpha 2}(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \end{aligned} \tag{4.9}$$

Dans ce modèle la valeur de ω_b est choisie fixe. Le modèle est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{Ni-MH}^T = [R_0, L, R_{ct1}, \tau_{ct1}, \alpha_1, R_{ct2}, \tau_{ct2}, \alpha_2, Q_d, n] \tag{4.10}$$

4.4.3 Identification dans le domaine fréquentiel

A partir de mesures du spectre à différentes valeurs du SOC, et ceci pour des SOC croissant et décroissant, on a estimé les paramètres du modèle fractionnaire donné par l'équation (4.9). Pour un SOC de 50 %, les paramètres identifiés sont consignés dans le tableau 4.5. Pour ce même cas, la figure 4.25 montre une comparaison entre le spectre expérimental de la batterie Ni-MH et le spectre estimé par le modèle $Z_{Ni-MH,frac}(jf)$. Les figures 4.7-(a) et 4.7-(b) montrent les erreurs relatives entre les parties réelles et imaginaires mesurées et estimées, respectivement. Ces erreurs sont inférieures à $\pm$ 0.4 %. La valeur du FIT entre les spectres mesuré et estimé est 98.28 %. Ces résultats montrent une aptitude remarquable du modèle fractionnaire pour estimer l'impédance de la batterie Ni-MH.

Tableau 4.5 – Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH estimés dans le domaine fréquentiel à un SOC de 50 %

Paramètres	**Valeurs estimées**
R_0	14.89 mΩ
L	204.2 nH
R_{ct1}	8.244 mΩ
τ_{ct1}	56.28 ms
α_1	0.8280
R_{ct2}	1.448 mΩ
τ_{ct2}	1.642 ms
α_2	0.8006
Q_d	743.5 F.s^{1-n}
n	0.5796

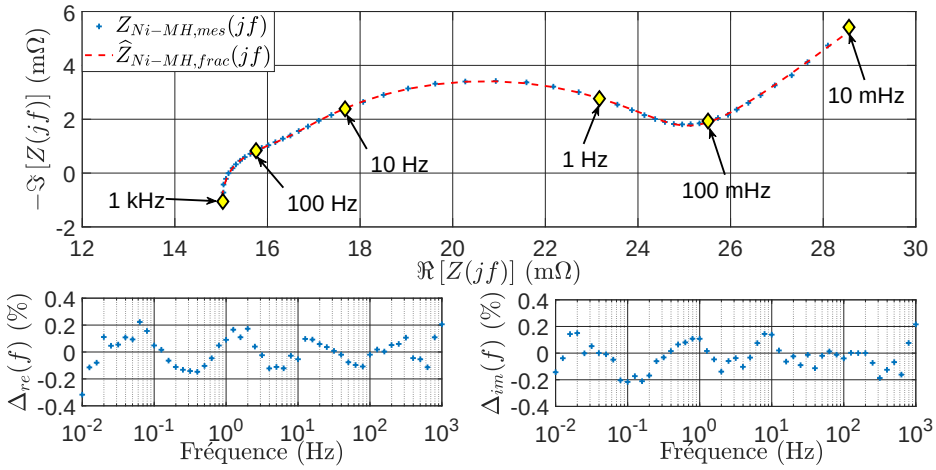


FIGURE 4.25 – Diagramme de Nyquist des impédances mesurée et estimée par le modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH à SOC 50%

La figure 4.26 montre la cartographie de l'évolution des paramètres physiques de $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ en fonction du SOC et en distinguant les régimes de SOC croissants (SOC↗) et SOC décroissants (SOC↘). Comme dans le cas de la batterie Li-ion, on a reporté dans le tableau 4.6 les variations relatives des paramètres (voir l'équation (4.4)) pour les SOC variants entre 20 et 80 %.

On peut tirer les conclusions suivantes :

- La dépendance au SOC des paramètres hautes fréquences L et R_0 est limitée, puisque les variations relatives sont inférieures à 8 %
- Les paramètres des deux impédances de transfert de charge R_{ct1}, τ_{ct1}, R_{ct2}, τ_{ct2} sont clairement dépendantes du SOC puisque les variations relatives sont supérieures à 17 % pour les résistances et 39 % pour les constantes de temps. Au-delà d'une valeur SOC de 30 %, les valeurs de ces paramètres augmentent avec la valeur du SOC. La variation maximum des ordres non entier α_1 et α_2 est au plus de 8.3 %.
- La dépendance des paramètres de diffusion se traduit par une variation plus importante sur le paramètre Q_d que sur l'ordre n de l'impédance CPE. Quand le SOC augmente entre 20 % et 80 %, Q_d augmente alors que n diminue d'abord jusqu'à SOC = 60 % avant de croître à nouveau au-delà de SOC = 60%.

De plus, on constate à nouveau le phénomène d'hystérésis déjà observé sur les résultats en Li-ion.

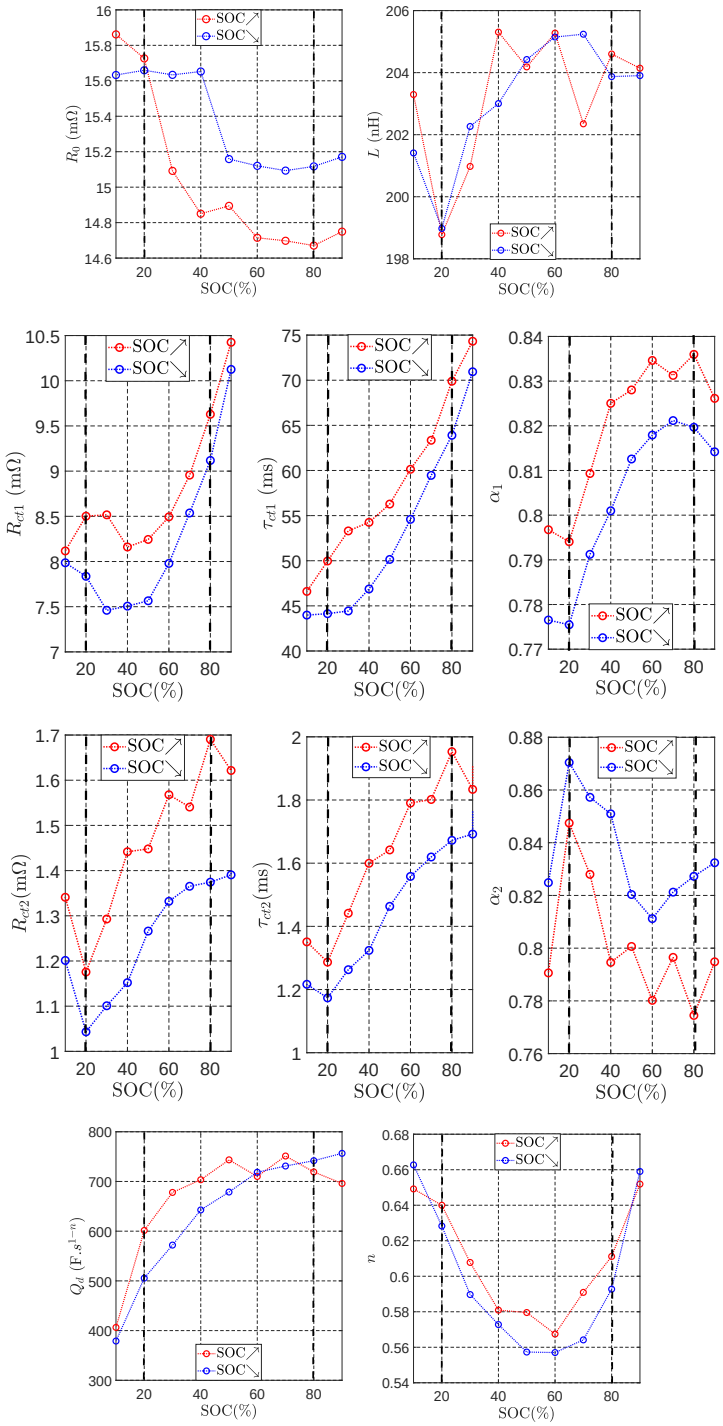


FIGURE 4.26 – Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel

Tableau 4.6 – Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel selon des SOC croissants et décroissants

Paramètres	**SOC↗** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**	**SOC↘** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ **(%)**
R_0	7.2	3.8
L	3.3	3.2
R_{ct1}	18	22
τ_{ct1}	40	45
α_1	5.3	5.9
R_{ct2}	44	32
τ_{ct2}	52	43
α_2	9.4	7.3
Q_d	25	47
n	13	13

La figure 4.27 présente les valeurs de FIT entre les spectres mesurés et estimés obtenus aux différents SOC pour les deux régimes (SOC↘ et SOC↗). Ces valeurs sont comprises entre 98.9 % et 99.4 % dans la zone de SOC comprise entre 20 % et 80 %.

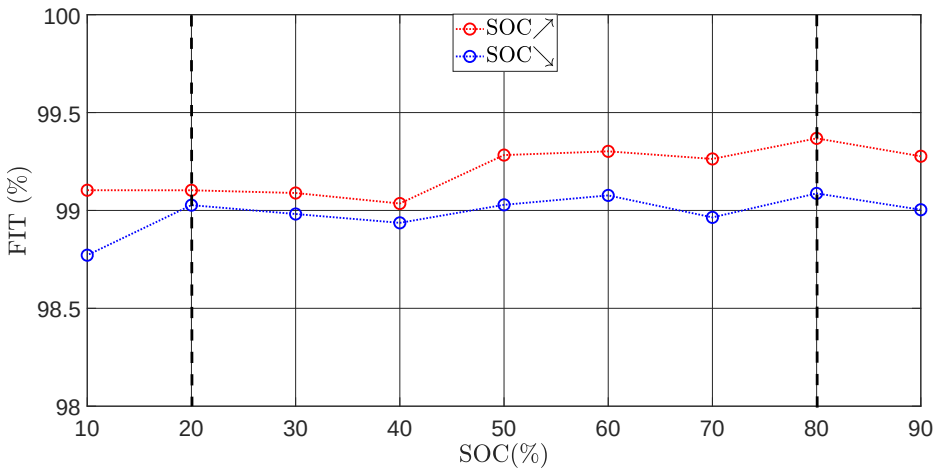


FIGURE 4.27 – Courbe de FIT du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ pour les séquences de mesures de SOC↘ et SOC↗

Ces résultats montrent une fois encore la capacité du modèle fractionnaire

à expliquer le comportement fréquentiel réel sur une étendue spectrale importante et ceci quel que soit le SOC considéré.

4.4.4 Identification dans le domaine temporel

On s'intéresse maintenant à l'identification du modèle fractionnaire à partir de données en temporel. Comme dans le cas de la batterie Li-ion, l'effet inductif n'est pas pris en compte. Le modèle est alors le suivant :

$$\begin{aligned} Z_{Ni-MH,frac}(s) &= R_0 + Z_{ct1frac}(s) + Z_{ct2frac}(s) + Z_{dfrac}(s) \\ &= R_0 + \frac{R_{ct1}\mathcal{I}_{\alpha 1}(s)}{\tau_{ct1}^{\alpha_1} + \mathcal{I}_{\alpha 1}(s)} + \frac{R_{ct2}\mathcal{I}_{\alpha 2}(s)}{\tau_{ct2}^{\alpha_2} + \mathcal{I}_{\alpha 2}(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \end{aligned} \tag{4.11}$$

Ce modèle est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\underline{\theta}_{Ni-MH}^T = [R_0, R_{ct1}, \tau_{ct1}, \alpha_1, R_{ct2}, \tau_{ct2}, \alpha_2, Q_d, n] \tag{4.12}$$

La figure 4.28 montre les signaux de courant $I(t)$ et les réponses en tension $\delta V^*(t)$ utilisés pour l'identification et la validation du modèle fractionnaire dans le cas de la batterie Ni-MH. Les figures 4.28-(a) et 4.28-(b) présentent les signaux utilisés pour l'identification des paramètres à partir du modèle fractionnaire alors que les signaux des figures 4.28-(c) et 4.28-(d) sont utilisés pour la validation des paramètres estimés.

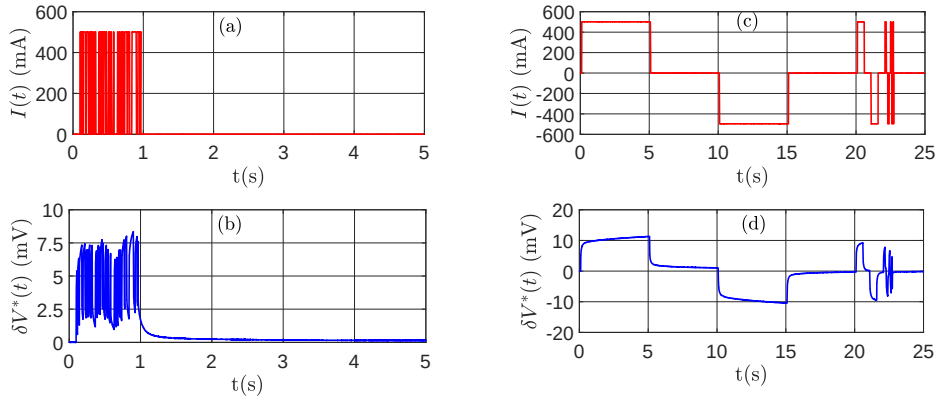


FIGURE 4.28 – Signaux d'entrée appliqués sur la batterie Ni-MH et sorties mesurées

Compte tenu des spectres d'impédances relevés sur l'accumulateur Ni-MH, la prise en compte de deux impédances de transfert de charge (équation (4.11))

est nécessaire afin de caractériser de manière suffisamment pertinente, non seulement le phénomène de transfert charge mais aussi la diffusion. Il est important de tenir compte de cette caractéristique pour procéder à l'identification dans le domaine temporel. Pour appuyer ce choix, une identification avec un modèle simplifié contenant un seul transfert de charge (équation (4.13)) est également réalisée.

$$Z_{Ni-MH,frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct1}\mathcal{I}_{\alpha 1}(s)}{\tau_{ct1}^{\alpha_1} + \mathcal{I}_{\alpha 1}(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \tag{4.13}$$

Pour un SOC de 50 %, les paramètres identifiés en utilisant une ou deux impédances de transfert de charge sont consignés dans le tableau 4.7. Avec le modèle simplifié, l'ordre de l'impédance de diffusion obtenu est $n = 0.1413$. Cette valeur est beaucoup trop éloignée de celle estimée à partir du spectre expérimental ($n = 0.5796$). Ce résultat justifie l'utilisation du modèle complet qui fournit une estimation de n de 0.5271.

Pour cet essai, la figure 4.29 présente une comparaison entre les réponses en tension mesurées et estimées. Le résidu entre les deux signaux est inférieur à 0.4 mV en valeur absolue et le FIT obtenu est de 99.995 % ce qui montre la qualité du modèle obtenu.

Tableau 4.7 – Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH estimés dans le domaine temporel à un SOC de 50 %

Paramètres	**Modèle complet équation** (4.11)	**Modèle simplifié équation** (4.13)
R_0 (mΩ)	7.983	5.964
R_{ct1} (mΩ)	8.333	5.177
τ_{ct1} (ms)	56.38	60.122
α_1	0.8425	0.9638
R_{ct2} (mΩ)	1.155	-
τ_{ct2} (ms)	2.305	-
α_2	0.9157	-
Q_d ($\mathrm{F.s}^{1-n}$)	551.0	129.4
n	0.5271	0.1413

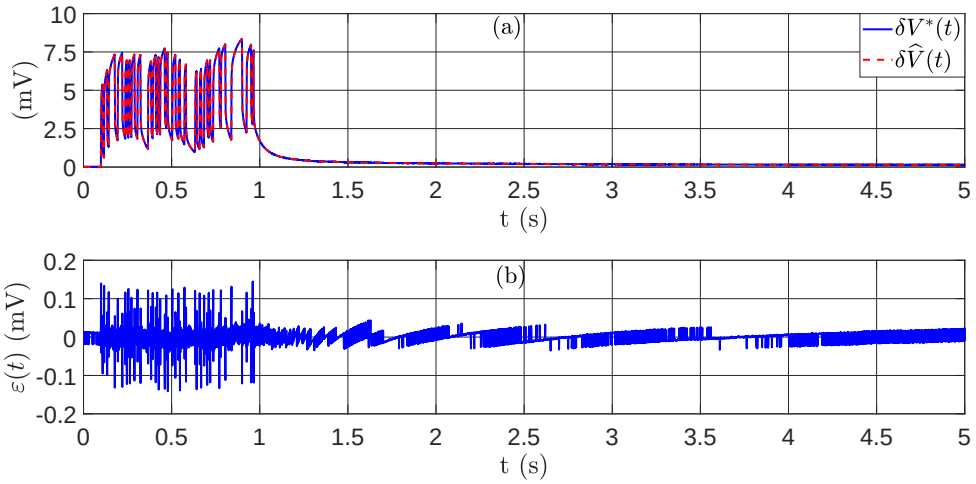


FIGURE 4.29 – Tensions mesurée $\delta V^*(t)$ et estimée $\hat{V}(t)$ pour la batterie Ni-MH à un SOC de 50 %

Les paramètres identifiés sont ensuite utilisés pour estimer la tension de sortie soumise à l'entrée de courant de validation (4.28-(c)). Les tensions mesurée et estimée sont données à la figure 4.30 ainsi que le résidu. La valeur de FIT entre les deux signaux est de 99.95 % et la valeur maximale de l'erreur vaut 0.32 mV.

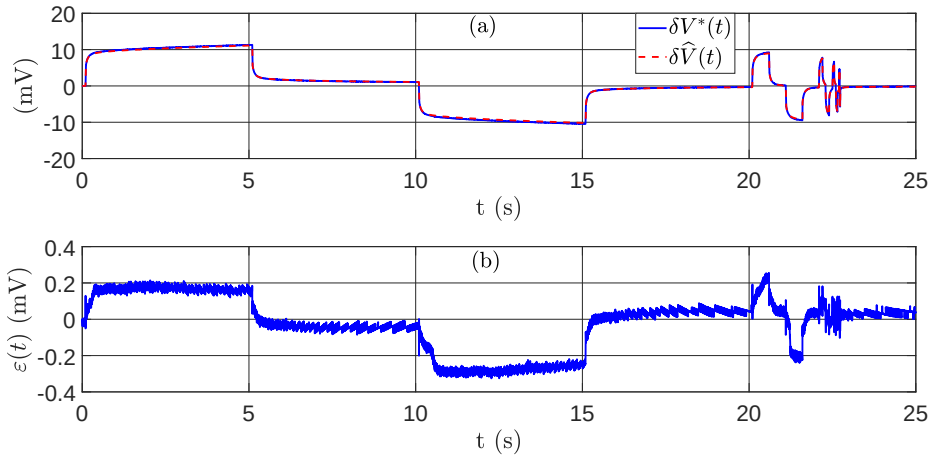


FIGURE 4.30 – Validation croisée du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH à SOC 50 %

Les valeurs des paramètres obtenus pour des SOC croissant (SOC↗) et décroissant (SOC↘) variant entre 10 % et 90 % sont représentées sur la figure 4.31. Le tableau 4.8 présente quant à lui les variations relatives de chaque paramètre (voir équation (4.4)).

Tableau 4.8 – Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel selon des SOC croissants et décroissants

Paramètres	**SOC↗** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ (%)	**SOC↘** $\mathbf{\Delta\theta_r}$ (%)
R_0	9.0	4.9
R_{ct1}	8.7	30
τ_{ct1}	19	67
α_1	3.3	8.3
R_{ct2}	17	95
τ_{ct2}	29	61
α_2	5.5	20
Q_d	47	108
n	25	25

Les tendances de dépendance des paramètres estimés dans le domaine temporel vis-à-vis du SOC sont plus difficiles à mettre en évidence du fait de l'existence de variations non monotones. Néanmoins, on peut noter les tendances suivantes :

- La résistance R_0 dépend peu du SOC (variation relative maximale limitée à 9 %).
- Les paramètres R_{ct1}, τ_{ct1} dépendent de manière significative du SOC alors que la dépendance de l'ordre non entier α_1 est limitée.
- Les paramètres correspondant à l'impédance de transfert de charge $Z_{ct2frac}(s)$ dépendent fortement de la valeur du SOC,
- Les paramètres de l'impédance de diffusion Q_d et n dépendent fortement de la valeur du SOC.

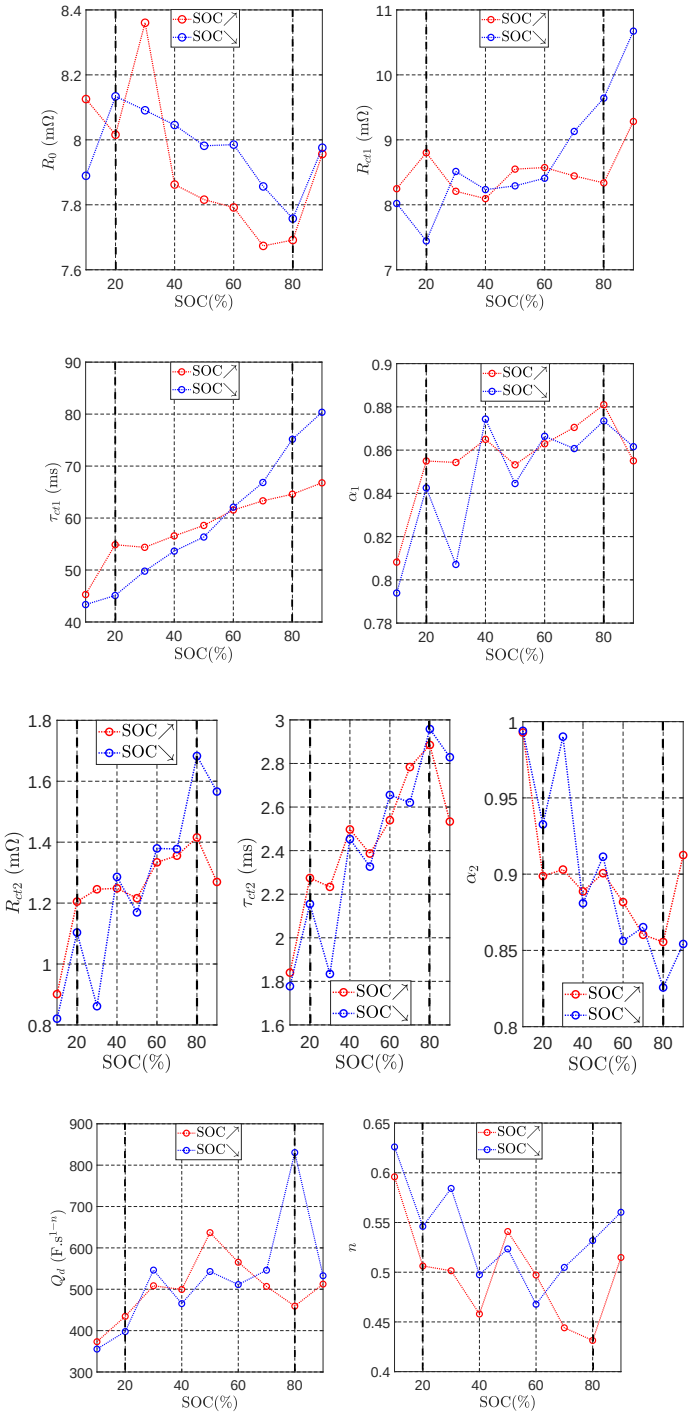


FIGURE 4.31 – Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel

Les figures 4.32 et 4.33 présentent les FIT d'identification et de validation entre les signaux mesurés et estimés en fonction du SOC pour les deux régimes (SOC↗ et SOC↘). Les résultats de FIT montrent des valeurs comprises entre 99.6 % et 100 %. Ces valeurs montrent une grande précision d'identification et de validation du modèle fractionnaire pour tous les états de charge de la batterie Ni-MH.

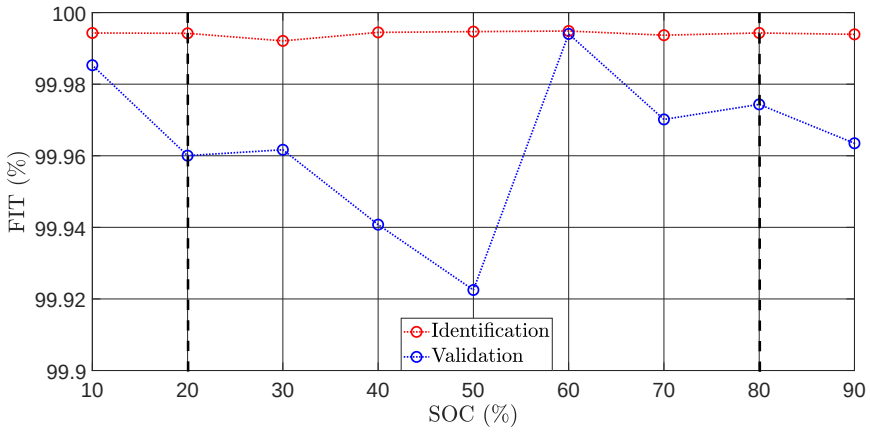


FIGURE 4.32 – Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ sur le cycle des SOC↗ du batterie Ni-MH dans le domaine temporel

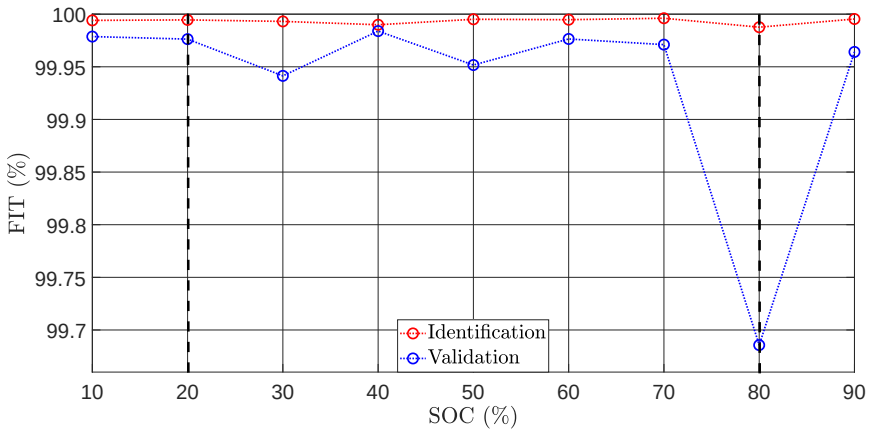


FIGURE 4.33 – Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ sur le cycle des SOC↘ du batterie Ni-MH dans le domaine temporel

4.4.5 Comparaison entre les identifications temporelles et fréquentielles

Les figures 4.34 et 4.35 montrent une comparaison entre les paramètres identifiés à partir du modèle fractionnaire dans les deux domaines, temporel et fréquentiel. Cette comparaison est effectuée pour les séquences de mesure à SOC croissant et décroissant.

A l'examen de la figure 4.34 (SOC décroissant), on constate globalement que la tendance des variations des paramètres estimés en temporel suit la tendance des variations des paramètres estimés en fréquentiel, mais avec des oscillations autour de cette tendance dans la gamme de SOC [20 % - 80 %]. La même analyse peut être effectuée en observant la figure 4.35 (SOC croissant), à l'exception peut-être de la résistance R_{ct1}.

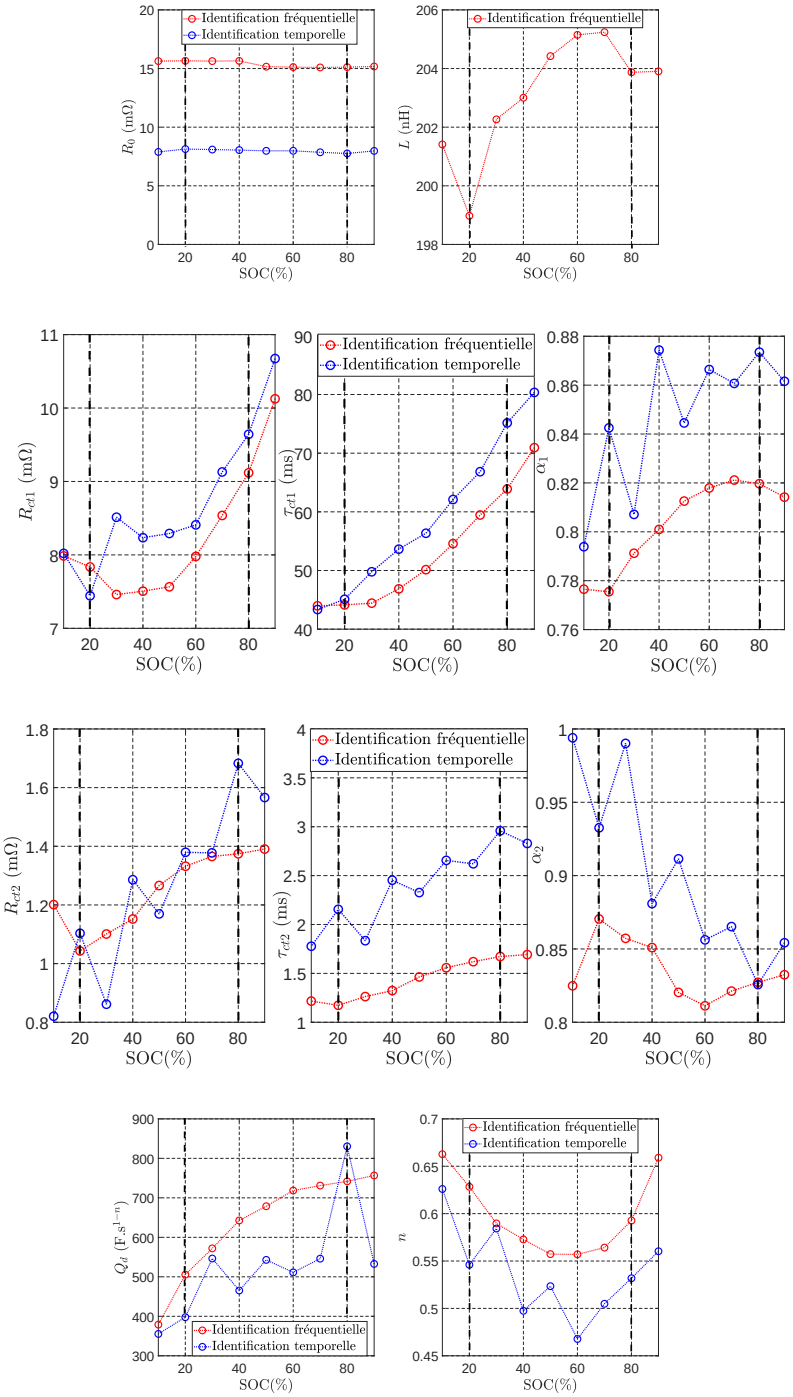


FIGURE 4.34 – Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Ni-MH identifiés dans le domaine temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↘

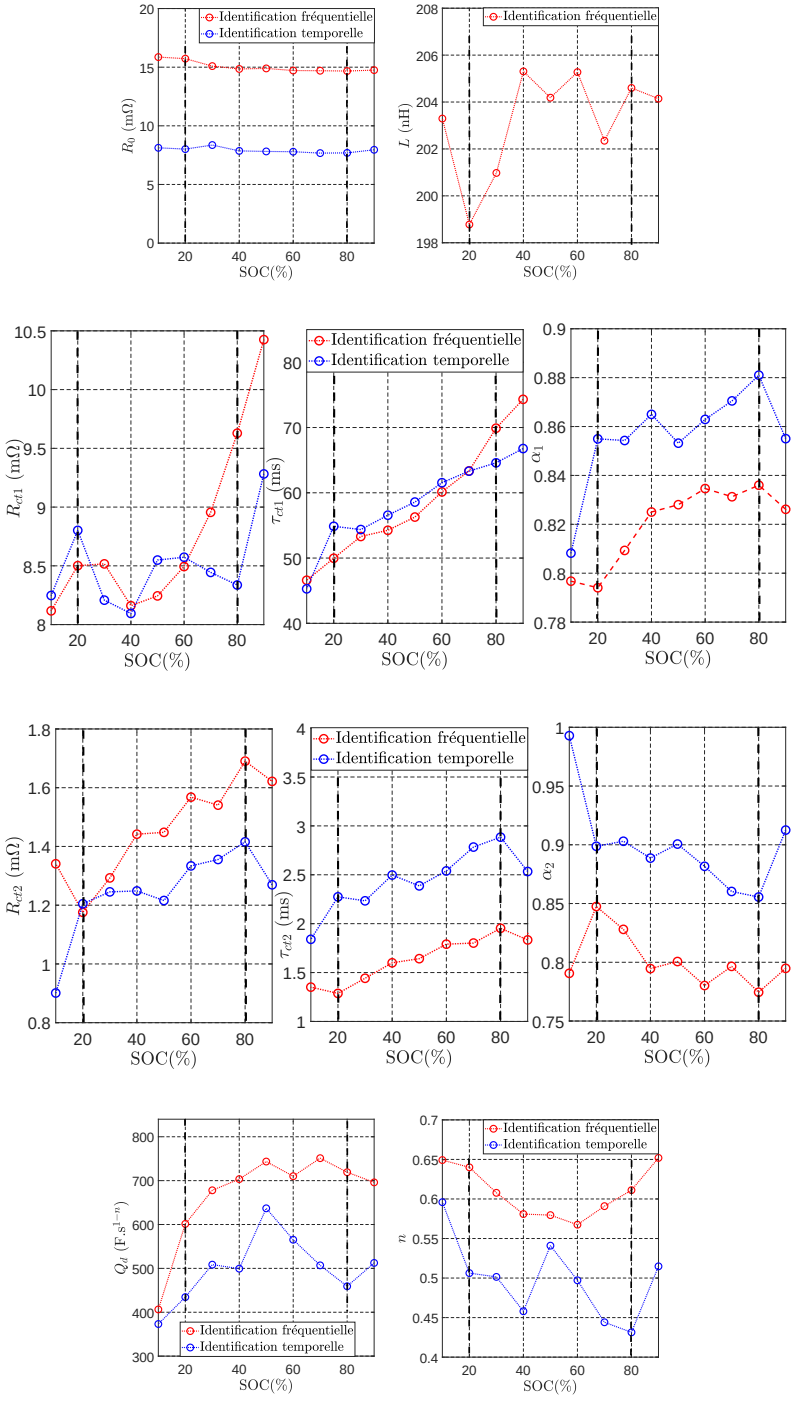


FIGURE 4.35 – Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Ni-MH identifiés dans le domaine temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↗

4.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de valider le choix des modèles fractionnaires pour identifier dans le domaine temporel les paramètres d'impédance de 2 accumulateurs Li-ion et Ni-MH en utilisant les mesures de courant et de tension effectuées en chronopotentiométrie et ce pour différents états de charge.

Une cartographie de ces paramètres estimés a été effectuée en fonction de l'état de charge en suivant un protocole respectant d'abord une évolution à différents états de charge par valeur croissante, puis par valeur décroissante.

Cette cartographie a été comparée à une identification de ces mêmes modèles fractionnaires dans le domaine fréquentiel à partir de spectroscopies d'impédances. On observe une différence entre les valeurs estimées dans le domaine temporel et le domaine fréquentiel mais celles-ci suivent des évolutions similaires lorsque le SOC varie. On peut noter également qu'il apparait un phénomène d'hystérésis entre les paramètres estimés à SOC croissant et ceux estimés à SOC décroissant, et ceci aussi bien pour les paramètres estimés en fréquentiel que ceux estimés en temporel.

Même si les valeurs des paramètres estimés dans les deux cas sont différentes, on peut noter la qualité d'approximation du modèle obtenu dans chaque domaine. L'identification en temporel offre toutefois l'avantage d'être largement plus rapide que celle dépendant d'une acquisition en spectroscopie. Il est ainsi possible d'envisager de tirer profit des outils développés dans cette thèse pour des applications dans des systèmes embarqués.

Les variations observées sur les paramètres estimés permettent également d'envisager une estimation de l'état de charge à partir d'une estimation paramétrique en temporel. Toutefois, ces résultats demandent encore à être validés par d'autres essais expérimentaux avec, notamment, une meilleure maitrise des conditions expérimentales.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux décrits dans ce mémoire concernent l'identification des paramètres de différents type d'impédance d'accumulateurs électrochimiques à partir de modèles fractionnaires. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité des travaux effectués au laboratoire depuis plusieurs années sur l'application de la modélisation fractionnaire à l'identification des paramètres de systèmes régis par des équations aux dérivées partielles. Le principe consiste à utiliser des opérateurs d'intégration d'ordre non entier capables de simuler des systèmes fractionnaires dans le domaine temporel, de manière synthétique et parcimonieuse en terme de nombre de paramètres. Les modèles développés permettent une très bonne approximation temporelle et fréquentielle des interfaces de diffusion impliquées dans de nombreux domaines de la physique et en particulier de l'électrochimie.

L'originalité des travaux présentés est de proposer une alternative à la spectroscopie d'impédance classiquement utilisée pour identifier l'impédance d'un générateur électrochimique dans le domaine fréquentiel pour un état de charge donné. En effet, la spectroscopie consiste à relever la réponse harmonique et requiert des temps d'acquisition particulièrement longs à basse fréquence (supérieurs à une dizaine d'heures) nécessitant des conditions expérimentales délicates à mettre en œuvre pour garantir un état de charge constant. Pour résoudre ces difficultés, une méthode permettant d'identifier les paramètres de l'impédance à caractériser par chronopotentiométrie a été développée. L'avantage de cette technique est de pouvoir effectuer l'estimation à partir de l'enregistrement des variations de tension induite par une excitation de courant sur un temps court. En effet, pour les cellules de batterie testées expérimentalement, l'impédance a pu être caractérisée avec des excitations de courant dont la durée est de l'ordre de quelques secondes. Un autre avantage de cette technique est de ne poser aucune restriction particulière sur l'amplitude du signal de courant.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique a permis de décrire les comportements dynamiques des accumulateurs électrochimiques décrits à l'aide de différents types de modèle, les modèles "boîte noire", les modèles électrochimiques et les circuits électriques équivalents présentant un lien direct avec la notion d'impédance accessible expérimentalement à la mesure. Les circuits électriques équivalents basés sur le modèle de Randles bien connus des électrochimistes peuvent être classés en deux catégories :

- les circuits électriques basés sur des réseaux RC en cascade conduisant à des impédances dont l'ordre entier peut devenir extrêmement important et rendre l'identification délicate à mettre en œuvre,
- les circuits électriques faisant apparaître des fonctions de transfert d'ordre non entier afin de décrire physiquement le plus fidèlement possible les processus de transfert de charge existant à l'interface d'une électrode poreuse et de l'électrolyte ainsi que les phénomènes de diffusion ionique.

Dans le deuxième chapitre, il est exposé le problème de la simulation dans le domaine temporel des impédances obéissant à des modèles fractionnaires. En effet, le modèle de Randles est retenu et celui-ci consiste dans la mise en série de trois éléments :

- une résistance liée aux connections électroniques et aux phénomènes de conduction au sein de l'électrolyte,
- une impédance de transfert de charge d'ordre non entier,
- une impédance de diffusion, d'expression non rationnelle, dépendant des hypothèses retenues, la diffusion de Nernst ou la diffusion restreinte. A basse fréquence, l'impédance de diffusion de Nernst se comporte comme un système du 1^{er} ordre alors que l'impédance de diffusion restreinte se comportent comme un intégrateur d'ordre 1 (effet capacitif). En revanche, à moyenne et haute fréquences, les deux hypothèses conduisent à une impédance équivalente à un intégrateur d'ordre 0.5 appelée impédance de Warburg par les électrochimistes. Lorsque la diffusion n'est caractérisée que dans la zone de Warburg, le modèle retenu est l'élément à phase constante (CPE) qui n'est autre qu'un intégrateur d'ordre n d'expression $Z_{CPE}(s) = 1/(Q_d\ s^n)$ où n est une valeur proche de 0.5.

Deux opérateurs d'intégrations fractionnaires $I_n(s)$ et $\tilde{I}_n(s)$ sont mis en œuvre et permettent d'obtenir des systèmes d'ordre entier équivalents aux systèmes fractionnaires envisagés en réalisant une bonne approximation de l'intégrateur idéal $1/s^n$ dans une bande fréquentielle $[\omega_b; \omega_h]$. La borne fréquentielle

inférieure ω_b permet de définir une frontière en dessous de laquelle l'action intégrale d'ordre entier n devient d'ordre entier avec l'opérateur $I_n(s)$ alors qu'elle est tout simplement inhibée avec l'opérateur $\tilde{I}_n(s)$. Le modèle fractionnaire permettant de modéliser l'impédance de diffusion de Nernst utilise l'opérateur $I_n(s)$ alors que celui envisagé pour modéliser l'impédance de diffusion restreinte met en œuvre l'opérateur $\tilde{I}_n(s)$. Le paramètre ω_b est alors un paramètre d'optimisation qui permet de garantir la meilleure approximation des modèles non rationnels issus de la physique par les modèles fractionnaires retenus.

Dans le cas de la modélisation fractionnaire de la diffusion dans la seule zone de Warburg, celle-ci est effectuée à l'aide de l'opérateur $I_n(s)$ et la borne inférieure ω_b est fixe. De même, dans le cas de la modélisation de l'impédance du transfert de charge, dont l'expression issue de la physique s'exprime directement sous forme d'une fonction de transfert d'ordre non entier α, le même opérateur $I_n(s)$ $(n = \alpha)$ est utilisé avec une borne ω_b inférieure figée.

Compte tenu des dynamiques très éloignées entre les phénomènes liés au transfert de charge et à la diffusion, deux stratégies d'identification ont été validées à l'aide de données obtenues par des simulateurs indépendants des modèles fractionnaires utilisés pour l'identification. La première stratégie consiste à procéder à l'identification en deux étapes :

- une première excitation en courant de type impulsion de longue durée permet d'obtenir une estimation des paramètres de l'impédance de diffusion,
- une deuxième excitation de type SBPA de courte durée permet de n'identifier que les paramètres de l'impédance de transfert de charge et de la résistance de contact, connaissant les paramètres de diffusion estimés préalablement dans la première étape.

La seconde stratégie consiste à identifier directement tous les paramètres de l'impédance en décidant de n'identifier l'impédance de diffusion que dans la zone de Warburg.

Les deux stratégies proposées ont été validées en simulation à partir des signaux de sortie déterministes et bruités. Les modèles fractionnaires ont également été validés dans le domaine fréquentiel par des simulations harmoniques à partir des fonctions de transfert issues de la physique.

Dans le troisième chapitre, une application de la modélisation fractionnaire intégrant le modèle de diffusion de Nernst ainsi que son identification à par-

tir de données expérimentales ont été présentées. Le système électrochimique étudié est une électrode de platine tournante plongée dans une solution de Ferricyanure / Ferrocyanure et de sulfate de potassium. L'intérêt d'un tel système est que les conditions expérimentales sont parfaitement maîtrisées et reproductibles.

A partir des mesures effectuées en spectroscopie d'impédance, l'utilisation du modèle fractionnaire intégrant le modèle de diffusion de Nernst a montré son aptitude à estimer correctement le spectre d'impédance dans le domaine fréquentiel. La pertinence de ce modèle fractionnaire a permis d'envisager une étude sur la qualité de l'estimation en fonction du nombre de mesures réalisées par décade et de la fréquence la plus basse requise. Les résultats montrent que l'acquisition du spectre peut être accélérée en réduisant le nombre de mesures et qu'il n'est pas nécessaire de disposer de tout le spectre basse fréquence pour estimer correctement la partie diffusive.

Les paramètres de diffusion ont été identifiés dans le domaine temporel. Les résultats comparés aux spectres d'impédance mesurés en spectroscopie ont montré une très bonne identification des paramètres de diffusion. Cela a permis ensuite d'étudier l'évolution des paramètres en fonction des points de polarisation et selon la vitesse de rotation de l'électrode. Finalement, connaissant le modèle de diffusion, les paramètres restant du modèle global sont identifiés en fréquentiel.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'exploitation des données expérimentales obtenues à partir de cellules de batterie de type Lithium-ion et Nickel-Hydrure Métallique ont conduit à considérer un modèle d'impédance de diffusion dans la seule zone de Warburg. D'autre part, les mesures expérimentales effectuées en spectroscopie sur la cellule Nickel-Hydrure Métallique ont montré la nécessité d'ajouter, pour cet élément, une deuxième impédance de transfert de charge dans le modèle. Les résultats d'identification en temporel ont été comparés à ceux obtenus à partir de données fréquentielles. L'étude a été menée pour des variations croissantes et décroissantes de l'état de charge des batteries permettant d'établir une cartographie des paramètres identifiés en fonction de cet état de charge. On observe une différence entre les valeurs estimées dans le domaine temporel et le domaine fréquentiel mais celles-ci suivent des évolutions similaires lorsque l'état de charge varie. Même si les valeurs des paramètres estimés dans les deux cas sont différentes, on peut noter la qualité d'approximation du modèle obtenu dans chaque domaine. L'identification en temporel offre toutefois l'avantage d'être largement plus rapide que celle dépendant d'une acquisition en spectroscopie.

Du point de vue identification, l'approche utilisée dans ce travail fait appel à des algorithmes d'optimisation non linéaire qui sont assez lourds à mettre en œuvre et gourmands en temps calcul et ceci, d'autant plus que le nombre de paramètres à estimer est important. Ces algorithmes nécessitent d'être initialisés et plus cette initialisation est proche de l'optimum, plus aisée est la convergence de l'algorithme. Dans ce travail, des approches ont été proposées pour donner cette première estimation et l'étude de leur convergence devra être étudiée plus précisément. Il peut également être envisagé d'intégrer toute information *a priori*, telles que des données constructeur des batteries, au processus d'optimisation. Un autre point important, qui peut au final simplifier l'estimation paramétrique, va être de réaliser une étude de sensibilité paramétrique des modèles pour voir la pertinence d'identifier tel ou tel paramètre au lieu de le fixer à une valeur connue *a priori* ou estimée sur un essai à SOC donné.

Sur les premiers résultats expérimentaux obtenus, les variations observées sur les paramètres estimés permettent d'envisager une estimation de l'état de charge à partir d'une estimation paramétrique en temporel. Toutefois, ces résultats demandent encore à être validés par d'autres essais avec, notamment, une meilleure maîtrise des conditions expérimentales, en particulier les conditions de température. Une étude systématique de répétabilité des valeurs estimées pour chaque état de charge devra être conduite. Enfin, si les tendances observées sur les variations des paramètres en fonction de l'état de charge sont vérifiées, il peut être envisagé de définir des modèles fractionnaires Linéaires à Paramètres Variant (LPV).

Une implantation de ces modèles sur une application temps réel n'est pas encore immédiate. Toutefois, elle n'est pas complètement irréaliste à condition d'envisager une simplification des modèles et de la procédure d'identification. Une étude devra donc être menée pour faire des modifications garantissant un compromis entre la qualité d'approximation du modèle, les temps de calcul et l'encombrement dans le calculateur embarqué.

Annexe A

Fonctions de sensibilités

Les trois modèles utilisés pour l'identification comprenant une seule impédance de transfert de charge diffèrent selon l'hypothèse effectuée pour l'impédance de diffusion :

— Diffusion de Nernst :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dNfrac}(s) \tag{A.1}$$

— Diffusion restreinte :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dRfrac}(s) \tag{A.2}$$

— Diffusion modélisé par un élément à phase constante CPE :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + Z_{ctfrac}(s) + Z_{dCPEfrac}(s) \tag{A.3}$$

Le modèle fractionnaire de l'impédance de transfert de charge

$$Z_{ctfrac}(s) = \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} = \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ctm} + \mathcal{I}_\alpha(s)} \tag{A.4}$$

Afin de simplifier le calcul des fonctions de sensibilité requises pour l'algorithme d'identification, la valeur de τ_{ct}^α sera remplacé par τ_{ctm} selon l'expression suivante :

$$\tau_{ctm} = \tau_{ct}^\alpha \tag{A.5}$$

Une fois la valeur de τ_{ctm} estimée, la valeur de τ_{ct} se déduit de la relation :

$$\tau_{ct} = \tau_{ctm}^{1/\alpha} \tag{A.6}$$

Les modèles fractionnaires de l'impédance de diffusion de Nernst, de diffusion restreinte et approximée par un CPE sont déterminées par les expressions suivantes :

$$Z_{dNfrac}(s) = \frac{b_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)}{1 + a_0 \mathcal{I}_{0.5}(s)} \tag{A.7}$$

$$Z_{dRfrac}(s) = \frac{b_0}{s} + b_1 \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) \tag{A.8}$$

$$Z_{dCPEfrac}(s) = \frac{1}{Q_d} \mathcal{I}_n(s) \tag{A.9}$$

A.1 Domaine fréquentiel

Cette partie représente le calcul détaillé des fonctions de sensibilité liées à chaque paramètre dans le domaine fréquentiel. Les fonctions de sensibilité des paramètres de hautes fréquence s'écrivent :

- Sensibilité par rapport à R_0 :

$$\sigma_{R_0}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial R_0} = 1 \tag{A.10}$$

- Sensibilité par rapport à L :

$$\sigma_{L}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial L} = j2\pi f \tag{A.11}$$

A.1.1 Paramètres de l'impédance de transfert de charge

Les fonctions de sensibilité des paramètres de transfert de charge ont pour expressions :

- Sensibilité par rapport à R_{ct} :

$$\sigma_{R_{ct}}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial R_{ct}} = \frac{\partial Z_{ctfrac}(jf)}{\partial R_{ct}} = \frac{\mathcal{I}_\alpha(jf)}{\tau_{ctm} + \mathcal{I}_\alpha(jf)} \tag{A.12}$$

- Sensibilité par rapport à τ_{ctm} :

$$\sigma_{\tau_{ctm}}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial \tau_{ctm}} = \frac{\partial Z_{ctfrac}(jf)}{\partial \tau_{ctm}} = -\frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(jf)}{[\tau_{ctm} + \mathcal{I}_\alpha(jf)]^2} \tag{A.13}$$

- Sensibilité par rapport à α :

$$\sigma_{\alpha}\left(jf\right) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial \alpha} = \frac{\partial Z_{ctfrac}\left(jf\right)}{\partial \alpha} = -\frac{R_{ct}\tau_{ctm}\dfrac{\partial \mathcal{I}_{\alpha}(jf)}{\partial \alpha}}{\left[\tau_{ctm} + \mathcal{I}_{\alpha}(jf)\right]^2} \quad \text{(A.14)}$$

avec :

$$\frac{\partial \mathcal{I}_{\alpha}(jf)}{\partial \alpha} = \mathcal{I}_{\alpha}(jf)\left[-ln(\omega_b) - \sum_{i=1}^{N_c}\frac{1}{2N_c}ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)A_i - \sum_{i=1}^{N_c}\frac{1}{2N_c}ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)A'_i\right]$$

$$A_i = \frac{\dfrac{j2\pi f}{\omega_i}}{1 + \dfrac{j2\pi f}{\omega_i}} \qquad A'_i = \frac{\dfrac{j2\pi f}{\omega'_i}}{1 + \dfrac{j2\pi f}{\omega'_i}}$$

A.1.2 Paramètres de l'impédance de diffusion de Nernst

Les fonctions de sensibilité pour le modèle intégrant la diffusion de Nernst s'écrivent :

- Sensibilité par rapport à a_0 dans $Z_{dNfrac}(s)$:

$$\sigma_{a_0}\left(jf\right) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial a_0} = \frac{\partial Z_{dNfrac}\left(jf\right)}{\partial a_0} = -b_0\left[\frac{\mathcal{I}_{0.5}(jf)}{1 + \mathcal{I}_{0.5}(jf)}\right]^2 \quad \text{(A.15)}$$

- Sensibilité par rapport à b_0 :

$$\sigma_{b_0}\left(jf\right) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial b_0} = \frac{\partial Z_{dNfrac}\left(jf\right)}{\partial b_0} = \frac{\mathcal{I}_{0.5}(jf)}{1 + a_0\mathcal{I}_{0.5}(jf)} \quad \text{(A.16)}$$

- Sensibilité par rapport à ω_b :

$$\sigma_{\omega_b}\left(jf\right) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial \omega_b} = \frac{\partial Z_{dNfrac}\left(jf\right)}{\partial \omega_b} = \frac{b_0\dfrac{\partial \mathcal{I}_{0.5}(jf)}{\partial \omega_b}}{\left[1 + a_0\mathcal{I}_{0.5}(jf)\right]^2} \quad \text{(A.17)}$$

avec :

$$\frac{\partial \mathcal{I}_{0.5}(jf)}{\partial \omega_b} = \frac{\mathcal{I}_{0.5}(jf)}{\omega_b}\left[\frac{1}{2} + \sum_{i=1}^{N_c}\left[1 + \frac{1}{N_c}\left(\frac{1}{4} - i\right)\right]A_i - \sum_{i=1}^{N_c}\left[1 + \frac{1}{N_c}\left(\frac{3}{4} - i\right)\right]A'_i\right]$$

et :

$$A_i = \frac{\frac{j2\pi f}{\omega_i}}{1 + \frac{j2\pi f}{\omega_i}} \qquad A'_i = \frac{\frac{j2\pi f}{\omega'_i}}{1 + \frac{j2\pi f}{\omega'_i}}$$

A.1.3 Paramètres de l'impédance de diffusion restreinte

Les fonctions de sensibilité pour le modèle intégrant la diffusion restreinte s'écrivent :

- Sensibilité par rapport à b_0 dans $Z_{dRfrac}(s)$:

$$\sigma_{b_0}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial b_0} = \frac{\partial Z_{dRfrac}(jf)}{\partial b_0} = \frac{1}{j2\pi f} \tag{A.18}$$

- Sensibilité par rapport à b_1 :

$$\sigma_{b_1}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial b_1} = \frac{\partial Z_{dRfrac}(jf)}{\partial b_1} = \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(jf) \tag{A.19}$$

- Sensibilité par rapport à ω_b :

$$\sigma_{\omega_b}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial \omega_b} = \frac{\partial Z_{dRfrac}(jf)}{\partial \omega_b} = b_1 \frac{\partial \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(jf)}{\partial \omega_b} \tag{A.20}$$

avec :

$$\frac{\partial \widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(jf)}{\partial \omega_b} = \frac{\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(jf)}{\omega_b}\left[-\frac{1}{2} - \sum_{i=1}^{N_c}\left[1 + \frac{1}{N_c}\left(\frac{1}{4} - i\right)\right]A_i + \sum_{i=1}^{N_c}\left[1 + \frac{1}{N_c}\left(\frac{3}{4} - i\right)\right]A'_i\right]$$

et :

$$A_i = \frac{\frac{j2\pi f}{\omega_i}}{1+\frac{j2\pi f}{\omega_i}} \qquad A'_i = \frac{\frac{j2\pi f}{\omega'_i}}{1+\frac{j2\pi f}{\omega'_i}}$$

A.1.4 Paramètres de l'impédance de diffusion CPE

Les fonctions de sensibilité pour le modèle de diffusion utilisant un élément à phase constante ont pour expressions :

- Sensibilité par rapport à Q_d :

$$\sigma_{Q_d}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial Q_d} = \frac{\partial Z_{dCPEfrac}(jf)}{\partial Q_d} = -\frac{\mathcal{I}_n(jf)}{Q_d^2} \tag{A.21}$$

- Sensibilité par rapport à n :

$$\sigma_{\omega_b}(jf) = \frac{\partial Z_{frac}(jf)}{\partial n} = \frac{\partial Z_{dCPEfrac}(jf)}{\partial n} = \frac{1}{Q_D}\frac{\partial \mathcal{I}_n(jf)}{\partial n} \tag{A.22}$$

avec :

$$\frac{\partial \mathcal{I}_n(jf)}{\partial n} = \mathcal{I}_n(jf)\left[-ln(\omega_b) - \sum_{i=1}^{N_c}\frac{1}{2N_c}ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)A_i - \sum_{i=1}^{N_c}\frac{1}{2N_c}ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)A'_i\right]$$

A.2 Domaine temporel

Dans le domaine temporel, deux stratégies d'identification sont utilisées suivant le choix l'hypothèse de diffusion (cf. chapitre 2 section 2.7.3). Le calcul des fonctions de sensibilité diffère selon la méthode d'identification utilisée.

A.2.1 Méthode en deux étapes

Le modèle fractionnaire de l'impédance du modèle utilisé pour l'identification des paramètres de diffusion de la première étape d'identification est :

$$Z_{r,frac}(s) = R_r + Z_{dfrac}(s) = \begin{cases} R_r + \dfrac{b_0\mathcal{I}_{0.5}(s)}{1+a_0\mathcal{I}_{0.5}(s)} & \text{diffusion de Nersnt} \\ R_r + \dfrac{b_0}{s} + b_1\widetilde{\mathcal{I}}_{0.5}(s) & \text{diffusion restreinte} \end{cases} \tag{A.23}$$

La représentation d'état du modèle $Z_{r,frac}(s)$ s'exprime par l'équation suivante :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_d & = & A_{gd}\underline{x}_d(t) + \underline{B}_{gd}u\,(t) \\ y_d\,(t) & = & \underline{C}_d^T\underline{x}_d(t) + R_r u(t) \end{cases} \tag{A.24}$$

$\underline{x}_d(t)$, $\underline{y}_d(t)$, A_{gd}, $\underline{B}_{gd}$ et $\underline{C}_d^T$ dépendent du type d'hypothèse de diffusion choisie : diffusion de Nernst (voir équation (2.81)) ou diffusion restreinte (voir équation (2.91)).

A.2.1.1 Paramètres de l'impédance de Nernst

Les fonctions de sensibilité pour du modèle $Z_{r,frac}(s)$ intégrant la diffusion de Nernst ont pour expressions :

- Sensibilité par rapport à R_r :

$$\sigma_{R_0}(t) = u(t) \tag{A.25}$$

- Sensibilité par rapport à a_0 :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \dot{\underline{x}}_{dN}}{\partial a_0} & = & A_{gdN}\dfrac{\partial \underline{x}_{dN}(t)}{\partial a_0} - \underline{B}_I^*\underline{C}_I^T\widehat{\underline{x}}_{dN}(t) \\ \sigma_{a_0}(t) & = & b_0\underline{C}_I^T\dfrac{\partial \underline{x}_{dN}(t)}{\partial a_0} \end{cases} \tag{A.26}$$

- Sensibilité par rapport à b_0 :

$$\sigma_{b_0}(t) = \underline{C}_I^T\widehat{\underline{x}}_{dN}(t) \tag{A.27}$$

- Sensibilité par rapport à ω_b :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \dot{x}}{\partial \omega_b} & = & A_{gdN}\dfrac{\partial \underline{x}_{dN}(t)}{\partial \omega_b} + \dfrac{\partial A_{gdN}}{\partial \omega_b}\widehat{\underline{x}}_{dN}(t) + \dfrac{\partial \underline{B}_I^*}{\partial \omega_b}u(t) \\ \sigma_{\omega_b}(t) & = & b_0\underline{C}_I^T\dfrac{\partial \underline{x}_{dN}(t)}{\partial \omega_b} \end{cases} \tag{A.28}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gdN}}{\partial \omega_b} = \frac{\partial A_I^*}{\partial \omega_b} - a_0\frac{\partial \underline{B}_I^*}{\partial \omega_b}\underline{C}_I^T \tag{A.29}$$

Pour calculer les valeurs de $\partial A_I^*/\partial\omega_b$ et $\partial \underline{B}_I^*/\partial\omega_b$, les coefficients de la matrice A_I^* et du vecteur $\underline{B}_I^*$ sont exprimés en fonction de ω_b au lieu des paramètres récursifs λ et β :

$$\begin{cases} A_I^*(i,1) = \omega_h^{\frac{1}{N_c}[i-1+n(1,5-i)]}\,\omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[i-1+n(1,5-i)]} & 2 \le i \le N_c+1 \\ A_I^*(i,j) = f_1(\omega_b) + g_1(\omega_b) & \begin{cases} 3 \le i \le N_c+1 \\ 2 \le j < i \end{cases} \\ f_1(\omega_b) = -\omega_h^{\frac{1}{N_c}[i-1+n(j-i-0,5)]}\,\omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[i-1+n(j-i-0,5)]} & \\ g_1(\omega_b) = \omega_h^{\frac{1}{N_c}[i-1+n(j-i+0,5)]}\,\omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[i-1+n(j-i+0,5)]} & \\ A_I^*(i,i) = -\omega_h^{\frac{1}{N_c}[i-1-0,5n]}\,\omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[i-1-0,5n]} & 2 \le i \le N_c+1 \end{cases} \tag{A.30}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial A_I^*(i,1)}{\partial\omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}[i-1+n(1,5-i)]\right)\dfrac{A_I^*(i,1)}{\omega_b} & 2 \le i \le N_c+1 \\ \dfrac{\partial A_I^*(i,j)}{\partial\omega_b} = \dfrac{\partial f_1}{\partial\omega_b} + \dfrac{\partial g_1}{\partial\omega_b} & \begin{cases} 3 \le i \le N_c+1 \\ 2 \le j < i \end{cases} \\ \dfrac{\partial f_1}{\partial\omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}[i-1+n(j-i-0,5)]\right)\dfrac{f_1(\omega_b)}{\omega_b} & \\ \dfrac{\partial g_1}{\partial\omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}[i-1+n(j-i+0,5)]\right)\dfrac{g_1(\omega_b)}{\omega_b} & \\ \dfrac{\partial A_I^*(i,i)}{\partial\omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}[i-1-0,5n]\right)\dfrac{A_I^*(i,i)}{\omega_b} & 2 \le i \le N_c+1 \end{cases} \tag{A.31}$$

$$\begin{cases} B_I^*(i) = \omega_h^{\frac{1}{N_c}[i-1+n(1-i)]}\,\omega_b^{1-\frac{i-1}{N_c}+n\left(\frac{i-1}{N_c}-1\right)} \\ \dfrac{\partial B_I^*(i)}{\partial\omega_b} = \left(1 - \dfrac{i-1}{N_c} + n\left(\dfrac{i-1}{N_c}-1\right)\right)\dfrac{B_I^*(i)}{\omega_b} \end{cases} \quad 1 \le i \le N_c+1 \tag{A.32}$$

A.2.1.2 Paramètres de l'impédance de diffusion restreinte

Les fonctions de sensibilité pour du modèle $Z_{r,frac}(s)$ intégrant la diffusion restreinte ont pour expressions :

- Sensibilité par rapport à R_r :

$$\sigma_{R_0}(t) = u(t) \tag{A.33}$$

- Sensibilité par rapport à b_0 :

$$\sigma_{b_0}(t) = [0 \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}}_{N_c \times 1}] \underline{\widehat{x}}_{dR}(t) \tag{A.34}$$

- Sensibilité par rapport à b_1 :

$$\sigma_{b1}(t) = \begin{bmatrix} 0 & \underline{\widetilde{C}}_I^T \end{bmatrix} \underline{\widehat{x}}_{dR}(t) + \widetilde{D}u(t) \tag{A.35}$$

- Sensibilité par rapport à ω_b :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \dot{x}_{dR}}{\partial \omega_b} &= A_{gdR} \dfrac{\partial \underline{x}_{dR}}{\partial \omega_b} + \begin{bmatrix} \dfrac{\partial \underline{B}_{gdR}}{\partial \omega_b} & \dfrac{\partial A_{gdR}}{\partial \omega_b} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u(t) \\ \underline{\widehat{x}}_{dR}(t) \end{bmatrix} \\ \sigma_{\omega_b}(t) &= \underline{C}_{gdR}^T \dfrac{\partial \underline{x}_{dR}}{\partial \omega_b} + \begin{bmatrix} 0 & \begin{bmatrix} 0 & b_1 \dfrac{\partial \underline{\widetilde{C}}_I^T}{\partial \omega_b} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u(t) \\ \underline{\widehat{x}}_{dR}(t) \end{bmatrix} \end{cases} \tag{A.36}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gdR}}{\partial \omega_b} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{\partial \widetilde{A}_I}{\partial \omega_b} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \underline{B}_{gdR}}{\partial \omega_b} = \begin{bmatrix} 0 \\ \dfrac{\partial \underline{\widetilde{B}}_I}{\partial \omega_b} \end{bmatrix} \tag{A.37}$$

Afin de calculer les expressions $\frac{\partial \widetilde{A}_I}{\partial \omega_b}$, $\frac{\partial \underline{\widetilde{B}}_I}{\partial \omega_b}$ et $\frac{\partial \underline{\widetilde{C}}_I}{\partial \omega_b}$, les coefficients de la matrice $\widetilde{A}_I$ et des vecteurs $\underline{\widetilde{B}}_I$ et $\underline{\widetilde{C}}_I^T$ sont exprimés en fonction de ω_b au lieu des paramètres récursifs $\widetilde{\alpha}$ et $\widetilde{\beta}$:

$$\begin{matrix} 1 \leq i \leq N_c \\ 1 \leq j \leq i-1 \end{matrix} \quad \begin{cases} \widetilde{A}_I(i,j) = f_4(\omega_b)\, g_4(\omega_b) \\ f_4(\omega_b) = \omega_h^{\frac{1}{N_c}[n(j-i-0{,}5)+j-0{,}5]} \left(\omega_h^{\frac{n}{N_c}} \omega_b^{-\frac{n}{N_c}} - 1 \right) \\ g_4(\omega_b) = \omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[n(j-i-0{,}5)+j-0{,}5]} \end{cases} \tag{A.38}$$

$$\begin{array}{c} 1 \leq i \leq N_c \\ 1 \leq j \leq i-1 \end{array} \left\{ \begin{array}{r} \dfrac{\partial f_4}{\partial \omega_b} = -\dfrac{n}{N_c} \omega_h^{\frac{1}{N_c}[n(j-i+0,5)+j-0,5]} \omega_b^{-\left(\frac{n}{N_c}+1\right)} \\ \dfrac{\partial g_4}{\partial \omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}\left[n\left(j-i-0,5\right)+j-0,5\right]\right) \dfrac{g_4\left(\omega_b\right)}{\omega_b} \\ \dfrac{\partial \widetilde{A}_I\left(i,j\right)}{\partial \omega_b} = f_4\left(\omega_b\right) \dfrac{\partial g_4}{\partial \omega_b} + \dfrac{\partial f_4}{\partial \omega_b} g_4\left(\omega_b\right) \end{array} \right. \tag{A.39}$$

avec :

$$\frac{\partial \widetilde{A}_I\left(i,i\right)}{\partial \omega_b} = \left(1 + \frac{1}{N_c}\left[n\left(i-j+0,5\right)-j+0,5\right]\right) \frac{\widetilde{A}_I\left(i,i\right)}{\omega_b} \qquad 1 \leq i \leq N_c \tag{A.40}$$

$$\frac{\partial \widetilde{B}_I\left(i\right)}{\partial \omega_b} = n\left(\frac{i-1}{N_c} - 1\right) \frac{\widetilde{B}_I\left(i\right)}{\omega_b} \qquad 1 \leq i \leq N_c \tag{A.41}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \widetilde{C}_I\left(j\right) = f_5\left(\omega_b\right) g_5\left(\omega_b\right) \\ f_5\left(\omega_b\right) = \omega_h^{\frac{1}{N_c}[n(j-N_c-1,5)+j-0,5]} \left(\omega_h^{\frac{n}{N_c}} \omega_b^{-\frac{n}{N_c}} - 1\right) \\ g_5\left(\omega_b\right) = \omega_b^{1-\frac{1}{N_c}[n(j-N_c-1,5)+j-0,5]} \end{array} \right. \qquad 1 \leq j \leq N_c \tag{A.42}$$

$$\left\{ \begin{array}{r} \dfrac{\partial f_5}{\partial \omega_b} = -\dfrac{n}{N_c} \omega_h^{\frac{1}{N_c}[n(j-N_c-0,5)+j-0,5]} \omega_b^{-\left(\frac{n}{N_c}+1\right)} \\ \dfrac{\partial g_5}{\partial \omega_b} = \left(1 - \dfrac{1}{N_c}\left[n\left(j-N_c-1,5\right)+j-0,5\right]\right) \dfrac{g_5\left(\omega_b\right)}{\omega_b} \\ \dfrac{\partial \widetilde{C}_I\left(j\right)}{\partial \omega_b} = f_5\left(\omega_b\right) \dfrac{\partial g_5}{\partial \omega_b} + \dfrac{\partial f_5}{\partial \omega_b} g_5\left(\omega_b\right) \end{array} \right. \qquad 1 \leq j \leq N_c \tag{A.43}$$

A.2.1.3 Paramètres de l'impédance de transfert de charge et de R_0

Le modèle fractionnaire de l'impédance du modèle utilisé pour l'identification des paramètres de R_0 et de transfert de charge de la deuxième étape d'identification est :

$$R_0 + Z_{ctfrac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} \tag{A.44}$$

La représentation d'état de de modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$\begin{cases} \dot{\underline{x}}_{ct} & = & A_{gct}\underline{x}_{ct}(t) + \underline{B}_{gct}u\,(t) \\ y_{ct}\,(t) & = & \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ct}^{\alpha}}\underline{C}_I^T\underline{x}_{ct}(t) + R_0 u\,(t) \end{cases} \tag{A.45}$$

Les fonctions de sensibilité de chaque paramètre de ce modèle ont pour s'écrivent :

- Sensibilité par rapport à R_0 :

$$\sigma_{R_0}(t) = u(t) \tag{A.46}$$

- Sensibilité par rapport à R_{ct} :

$$\sigma_{b_0}(t) = \frac{1}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T\widehat{\underline{x}}_{ct}(t) \tag{A.47}$$

- Sensibilité par rapport à τ_{ctm} :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\dot{\underline{x}}}{\partial\tau_{ctm}} & = & A_{gct}\dfrac{\partial\underline{x}_{ct}(t)}{\partial\tau_{ctm}} + \dfrac{\partial A_{gct}}{\partial\tau_{ctm}}\widehat{\underline{x}}_{ct}(t) \\ \sigma_{\tau_{ctm}}(t) & = & \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T\dfrac{\partial\underline{x}_{ct}(t)}{\partial\tau_{ctm}} - \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ctm}^2}\underline{C}_I^T\widehat{\underline{x}}_{ct}(t) \end{cases} \tag{A.48}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gct}}{\partial\tau_{ctm}} = \frac{1}{\tau_{ct}^2}\underline{B}_I^*\underline{C}_I^T \tag{A.49}$$

- Sensibilité par rapport à α :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\dot{\underline{x}}_{ct}}{\partial\alpha} & = & A_{gct}\dfrac{\partial\underline{x}_{ct}(t)}{\partial\alpha} + \dfrac{\partial A_{gct}}{\partial\alpha}\widehat{\underline{x}}_{ct}(t) + \dfrac{\partial\underline{B}_{gct}}{\partial\alpha}u(t) \\ \sigma_{\alpha}(t) & = & \dfrac{R_{ct}}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T\dfrac{\partial\underline{x}_{ct}(t)}{\partial\alpha} \end{cases} \tag{A.50}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gct}}{\partial\alpha} = \frac{\partial A_I^*}{\partial\alpha} - a_0\frac{\partial\underline{B}_I^*}{\partial\alpha}\underline{C}_I^T \tag{A.51}$$

Afin de calculer $\frac{\partial A_I^*}{\partial\alpha}$ et $\frac{\partial\underline{B}_I^*}{\partial\alpha}$, il suffit de reformuler les coefficients de la matrice A_I^* et du vecteur $\underline{B}_I^*$ en mettant cette fois en évidence la dépendance

vis à vis de α :

$$\begin{cases} A_I^*(i,1) = \omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{\alpha(1,5-i)}{N_c}} & 2 \leq i \leq N_c+1 \\ A_I^*(i,j) = f_2(\alpha) + g_2(\alpha) & \begin{cases} 3 \leq i \leq N_c+1 \\ 2 \leq j < i \end{cases} \\ \quad f_2(\alpha) = -\omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{\alpha(j-i-0,5)}{N_c}} & \\ \quad g_2(\alpha) = \omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{\alpha(j-i+0,5)}{N_c}} & \\ A_I^*(i,i) = -\omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{-0,5\frac{\alpha}{N_c}} & 2 \leq i \leq N_c+1 \end{cases} \tag{A.52}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial A_I^*(i,1)}{\partial \alpha} = \frac{(1,5-i)}{N_c} \ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right) A_I^*(i,1) & 2 \leq i \leq N_c+1 \\ \frac{\partial A_I^*(i,j)}{\partial \alpha} = \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} + \frac{\partial g_2}{\partial \alpha} & \begin{cases} 3 \leq i \leq N_c+1 \\ 2 \leq j < i \end{cases} \\ \quad \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} = \frac{(j-i-0,5)}{N_c} \ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right) f_2(\alpha) & \\ \quad \frac{\partial g_2}{\partial \alpha} = \frac{(j-i+0,5)}{N_c} \ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right) g_2(\alpha) & \\ \frac{\partial A_I^*(i,i)}{\partial \alpha} = -\frac{0,5}{N_c} \ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right) A_I^*(i,i) & 2 \leq i \leq N_c+1 \end{cases} \tag{A.53}$$

$$\begin{cases} B_I^*(i) = f_3(\alpha)\, g_3(\alpha) & 1 \leq i \leq N_c+1 \\ f_3(n) = \omega_b^{1-\alpha} & \frac{\partial f_3}{\partial n} = -\ln(\omega_b)\, f_3(\alpha) \\ g_3(\alpha) = \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{-\alpha(i-1)}{N_c}} & \frac{\partial g_3}{\partial n} = -\frac{(i-1)}{N_c} \ln\left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right) g_3(\alpha) \\ \frac{\partial B_I^*(i)}{\partial \alpha} = f_3(n) \frac{\partial g_3}{\partial \alpha} + \frac{\partial f_3}{\partial \alpha} g_3(\alpha) & \end{cases} \tag{A.54}$$

A.2.2 Méthode directe

Le modèle fractionnaire de l'impédance utilise un CPE pour modèliser la dynamique de diffusion. Le modèle utilisé pour l'identification des paramètres

de diffusion :

$$Z_{frac}(s) = R_0 + \frac{R_{ct}\mathcal{I}_\alpha(s)}{\tau_{ct}^\alpha + \mathcal{I}_\alpha(s)} + \frac{1}{Q_d}\mathcal{I}_n(s) \tag{A.55}$$

L'équation suivante définit la représentation d'état d'impédance globale contenant les différents types de modèles de diffusion avec une seule impédance de transfert de charge :

$$\begin{cases} \underline{\dot{X}} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} \\ O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} & A_{gdCPE} \end{bmatrix} \underline{X}(t) + \begin{bmatrix} \underline{B}_{gct} \\ \underline{B}_{gdCPE} \end{bmatrix} u(t) \\ y(t) &= \begin{bmatrix} \frac{R_{ct}}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T & \frac{1}{Q_d}\underline{C}_I^T \end{bmatrix} \underline{X}(t) + R_0 u(t) \end{cases} \tag{A.56}$$

avec :

$$\underline{X}(t) = \begin{bmatrix} \underline{x}_{ct}(t) \\ \underline{x}_{dCPE}(t) \end{bmatrix}$$

Les fonctions de sensibilité de ce modèle ont pour expressions :

- Sensibilité par rapport à R_0 :

$$\sigma_{R_0}(t) = u(t) \tag{A.57}$$

- Sensibilité par rapport à R_{ct} :

$$\sigma_{R_{ct}}(t) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T & O_{1\times N_c+1} \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial R_{ct}} \tag{A.58}$$

- Sensibilité par rapport à τ_{ctm} :

$$\begin{cases} \frac{\partial \underline{\dot{X}}}{\partial \tau_{ctm}} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} \\ O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} & A_{gd} \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial \tau_{ctm}} + \begin{bmatrix} \frac{\partial A_{gct}}{\partial \tau_{ctm}} & O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} \\ O_{N_{c+1}\times N_{c+1}} & O_{N_c+1\times N_c+1} \end{bmatrix} \widehat{\underline{X}}(t) \\ \sigma_{\tau_{ctm}}(t) &= \begin{bmatrix} -\frac{R_{ct}}{\tau_{ctm}^2}\underline{C}_I^T & O_{1\times N_c+1} \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial \tau_{ctm}} \end{cases} \tag{A.59}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gct}}{\partial \tau_{ctm}} = \frac{1}{\tau_{ct}^2}\underline{B}_I^*\underline{C}_I^T \tag{A.60}$$

- Sensibilité par rapport à α :

$$\begin{cases} \frac{\partial \underline{\dot{X}}}{\partial \alpha} &= \begin{bmatrix} A_{gct} & O_{N_c+1\times N_c+1} \\ O_{N_c+1\times N_c+1} & A_{gd} \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial \alpha} + \begin{bmatrix} \frac{\partial A_{gct}}{\partial \alpha} & O_{N_c+1\times N_c+1} \\ O_{N_c+1\times N_c+1} & O_{N_c+1\times N_c+1} \end{bmatrix} \widehat{\underline{X}}(t) + \begin{bmatrix} \frac{\partial \underline{B}_{gct}}{\partial \alpha} \\ O_{N_c+1\times 1} \end{bmatrix} u(t) \\ \sigma_\alpha(t) &= \begin{bmatrix} \frac{R_{ct}}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T & \frac{1}{Q_d}\underline{C}_I^T \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial \alpha} \end{cases} \tag{A.61}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gct}}{\partial \alpha} = \frac{1}{\tau_{ct}^2} \underline{B}_I^* \underline{C}_I^T \quad \text{et} \quad \frac{\partial B_{gct}}{\partial \alpha} = \frac{\partial B_I^*}{\partial \alpha} \tag{A.62}$$

Afin de calculer $\frac{\partial A_I^*}{\partial \alpha}$ et $\frac{\partial \underline{B}_I^*}{\partial \alpha}$, il suffit de reformuler les coefficients de la matrice A_I^* et du vecteur $\underline{B}_I^*$ en fonction de α (voir (A.52), (A.53) et (A.54)).

- Sensibilité par rapport à Q_d :

$$\sigma_{Q_d}(t) = \begin{bmatrix} O_{1\times N_c+1} & -\frac{1}{Q_d^2}\underline{C}_I^T \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial Q_d} \tag{A.63}$$

- Sensibilité par rapport à n :

$$\begin{cases} \frac{\partial \dot{X}}{\partial n} = \begin{bmatrix} A_{gct} & O_{N_c+1\times N_c+1} \\ O_{N_c+1\times N_c+1} & A_{gdCPE} \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial n} + \begin{bmatrix} O_{N_c+1\times N_c+1} & O_{N_c+1\times N_c+1} \\ O_{N_c+1\times N_c+1} & \frac{\partial A_{gdCPE}}{\partial n} \end{bmatrix} \widehat{\underline{X}}(t) + \begin{bmatrix} O_{N_c+1\times 1} \\ \frac{\partial \underline{B}_{gdCPE}}{\partial n} \end{bmatrix} u(t) \\ \sigma_n(t) = \begin{bmatrix} \frac{R_{ct}}{\tau_{ctm}}\underline{C}_I^T & \frac{1}{Q_d}\underline{C}_I^T \end{bmatrix} \frac{\partial \underline{X}(t)}{\partial \tau_{ct}} \end{cases} \tag{A.64}$$

avec :

$$\frac{\partial A_{gdCPE}}{\partial n} = \frac{\partial A_I^*}{\partial n} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \underline{B}_{gdCPE}}{\partial n} = \frac{\partial \underline{B}_I^*}{\partial n} \tag{A.65}$$

Pour calculer les valeurs de $\partial A_I^*/\partial n$ et $\partial \underline{B}_I^*/\partial n$, les coefficients de la matrice A_I^* et du vecteur $\underline{B}_I^*$ sont exprimés en fonction de n au lieu des paramètres récursifs λ et β :

$$\begin{cases} A_I^*(i,1) = \omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{n(1,5-i)}{N_c}} & 2 \le i \le N_c+1 \\ A_I^*(i,j) = f_2(n) + g_2(n) & \begin{cases} 3 \le i \le N_c+1 \\ 2 \le j < i \end{cases} \\ f_2(n) = -\omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{n(j-i-0,5)}{N_c}} & \\ g_2(n) = \omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{n(j-i+0,5)}{N_c}} & \\ A_I^*(i,i) = -\omega_b \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}} \left(\frac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{-0,5\frac{n}{N_c}} & 2 \le i \le N_c+1 \end{cases} \tag{A.66}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial A_I^*(i,1)}{\partial n} = \dfrac{(1,5-i)}{N_c}\ln\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)A_I^*(i,1) & 2 \le i \le N_c+1 \\ \dfrac{\partial A_I^*(i,j)}{\partial n} = \dfrac{\partial f_2}{\partial n} + \dfrac{\partial g_2}{\partial n} & \begin{cases} 3 \le i \le N_c+1 \\ 2 \le j < i \end{cases} \\ \dfrac{\partial f_2}{\partial n} = \dfrac{(j-i-0,5)}{N_c}\ln\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)f_2(n) & \\ \dfrac{\partial g_2}{\partial n} = \dfrac{(j-i+0,5)}{N_c}\ln\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)g_2(n) & \\ \dfrac{\partial A_I^*(i,i)}{\partial n} = -\dfrac{0,5}{N_c}\ln\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)A_I^*(i,i) & 2 \le i \le N_c+1 \end{cases} \tag{A.67}$$

$$\begin{cases} B_I^*(i) = f_3(n)\,g_3(n) & 1 \le i \le N_c+1 \\ f_3(n) = \omega_b^{1-n} & \dfrac{\partial f_3}{\partial n} = -\ln(\omega_b)\,f_3(n) \\ g_3(n) = \left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{i-1}{N_c}}\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)^{\frac{-n(i-1)}{N_c}} & \dfrac{\partial g_3}{\partial n} = -\dfrac{(i-1)}{N_c}\ln\left(\dfrac{\omega_h}{\omega_b}\right)g_3(n) \\ \dfrac{\partial B_I^*(i)}{\partial n} = f_3(n)\dfrac{\partial g_3}{\partial n} + \dfrac{\partial f_3}{\partial n}g_3(n) & \end{cases} \tag{A.68}$$

NOMENCLATURE

CEE	: Circuits Électriques Équivalents
CPE	: Élément à phase constante (Constant Phase Element)
DOD	: Profondeur de décharge (Depth of discharge)
FIT	: Paramètre d'ajustement
OCV	: Tension de à vide (Open Circuit Voltage)
RFD	: Variation relative de la valeur de FIT (Relative FIT Deviation)
SBPA	: Séquence Binaire Pseudo Aléatoire
SOC	: État de charge (State Of Charge)
SOH	: État de santé ou vieillissement (State Of health)

Liste des figures

1.1 Exemple de spectre d'impédance d'une batterie 13
1.2 Système entrée sortie utilisé pour établir une chronopotentiométrie 14
1.3 Schéma représentant les différents modèles de Circuits Électriques Équivalents 16
1.4 Circuit électrique équivalent à une seule résistance 17
1.5 Circuit électrique équivalent du premier ordre 18
1.6 Circuit électrique équivalent du modèle de Randles 18
1.7 Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles . . . 19
1.8 Comparaison des spectres d'impédance entre les modèles de Randles exact et simplifié en utilisant l'hypothèse de diffusion de Nernst 20
1.9 Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec deux boucles de transfert de charge 20
1.10 Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec l'effet inductif 21
1.11 Circuit électrique équivalent du deuxième ordre 22
1.12 Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Foster pour la diffusion de Nernst 23
1.13 Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Foster pour la diffusion restreinte 25
1.14 Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Cauer pour la diffusion de Nernst 27
1.15 Circuit électrique équivalent utilisant la structure de Cauer pour la diffusion restreinte 27
1.16 Circuit électrique équivalent avec un CPE 28
1.17 Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec un CPE 29
1.18 Circuits électriques équivalents avec un circuit de diffusion CPE 30

1.19 Circuit électrique équivalent modifié du modèle de Randles avec un élément CPE et l'effet inductif 30
1.20 Circuit électrique équivalent simplifié de Randles avec deux boucles de transfert de charge constitué par des systèmes fractionnaire . 31

2.1 Circuit électrique équivalent d'une batterie 37
2.2 Circuit électrique équivalent de l'impédance 37
2.3 Impédance du circuit de transfert de charge 38
2.4 Spectres de l'impédance de transfert de charge pour différentes valeurs de α 39
2.5 Diagramme de Nyquist des différents types d'impédance de diffusion 40
2.6 Diagramme de Nyquist global de l'impédance d'une batterie avec les différentes hypothèses de diffusion 41
2.7 Diagramme de Bode de l'intégrateur fractionnaire $\mathcal{I}_n(s)$ 45
2.8 Imbrication des représentations d'état pour la simulation de $\widehat{H}(s)$ avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 46
2.9 Schéma de simulation de $H(s)$ 48
2.10 Imbrication des représentations d'état pour la simulation de $\widehat{H}(s)$ avec l'opérateur $\mathcal{I}_n(s)$ 49
2.11 Diagramme de Bode de l'intégrateur fractionnaire $\widetilde{\mathcal{I}}_n(s)$ 52
2.12 Schéma bloc de l'opérateur $\tilde{\mathcal{I}}_n(s)$ 52
2.13 Schéma de simulation de la fonction de transfert $H_I(s)$ 54
2.14 Diagramme de Nyquist d'une batterie Ni-MH de 2 Ah 59
2.15 Schéma bloc de la méthode du modèle dans le domaine fréquentiel 65
2.16 Schéma bloc de la méthode du modèle dans le domaine temporel 67
2.17 Schéma représentant la méthodologie utilisée suivant le type d'impédance 70
2.18 Schéma bloc de la méthode d'identification à deux étapes . . . 73
2.19 Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion de Nernst . 75
2.20 Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion restreinte . . 78
2.21 Spectre typique d'impédance intégrant la diffusion CPE 80
2.22 Principe de la représentation en boite à moustache de Tukey . . 86
2.23 Signaux d'entrées et sorties non-bruités et bruités utilisés pour tester l'identification du modèle d'impédance fractionnaire . . . 87
2.24 Entrée et sortie utilisés pour la validation croisée dans le domaine temporel 87
2.25 Comparaison des spectres d'impédances du simulateur et du modèle physique intégrant la diffusion de Nernst 89

2.26 Identification du modèle fractionnaire durant chaque étape à partir des signaux fournis par le simulateur intégrant la diffusion de Nernst 90
2.27 Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion de Nernst) 92
2.28 Validation croisée du modèle $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion de Nernst 93
2.29 Diagramme de Nyquist du simulateur d'impédance de la diffusion restreinte Z_{simR} 95
2.30 Erreur d'identification du modèle fractionnaire durant chaque étape à partir des signaux fourni par les simulateur intégrant la diffusion restreinte 96
2.31 Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion restreinte) 98
2.32 Validation croisée du modèle $Z_{frac}(s)$ intégrant la diffusion restreinte 99
2.33 Comparaison des spectres des impédances de diffusion de Nersnt $Z_{dN}(jf)$ et de diffusion restreinte $Z_{dR}(jf)$ dans la zone de Warburg ($f > f_W$) 100
2.34 Comparaison des réponses des simulateurs intégrant la diffusion de Nersnt et la diffusion restreinte à la SBPA excitant le transfert de charge 101
2.35 Identification du modèle modèle fractionnaire CPE 102
2.36 Comparaison entre une réponse en tension bruitée du simulateur $\delta V^*(t)$ et celle estimée avec le modèle fractionnaire utilisant le modèle de CPE $\delta\widehat{V}(t)$ 103
2.37 Dispersion statistique des paramètres identifiés normalisés (modèle fractionnaire intégrant la diffusion CPE) 105
2.38 Validation croisée de $Z_{frac}(s)$ utilisant le modèle de diffusion CPE 105
2.39 Diagramme de Nyquist de l'impédance intégrant la diffusion de Nernst $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire estimé $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle. c- erreur relative de la partie imaginaire 107
2.40 a-Diagramme de Nyquist de l'impédance intégrant la diffusion de Restreinte $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire estimé $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle. c- erreur relative de la partie imaginaire 108
2.41 Diagrammes de Nyquist du simulateur intégrant la diffusion de Nernst $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire avec CPE $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle c- erreur relative de la partie imaginaire 110

2.42 Diagrammes de Nyquist du simulateur intégrant la diffusion restreinte $Z(jf)$ et du modèle fractionnaire avec CPE $Z_{frac}(jf)$. b- erreur relative de la partie réelle c- erreur relative de la partie imaginaire 111

3.1 Montage électrochimique de la cellule électrochimique 118
3.2 Dispositif expérimental utilisé pour l'identification de la cellule électrochimique 119
3.3 Courbe de polarisation du couple Ferricyanure / Ferrocyanure . 120
3.4 Diagramme expérimental de Nyquist d'une cellule électrochimique Ferri-Ferro 120
3.5 Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la cellule électrochimique de Ferri-Ferro 121
3.6 Comparaison entre le spectre mesuré et celui estimé par identification fréquentielle 122
3.7 FIT et RFD calculés en fonction de la fréquence de mesure minimale 125
3.8 Comparaison de la simulation des modèles au spectre de mesure complet 126
3.9 Schéma du processus de filtrage 127
3.10 Schéma du processus complet d'identification 128
3.11 Signaux d'entrée et sortie : a) Excitation de courant $I(t)$ 129
3.12 Comparaison entre la sortie mesurée filtrée et la sortie identifié et leur résidu correspondant 130
3.13 Comparaison entre les spectres mesuré et identifié pour un point de polarisation de 0 μA 130
3.14 Courbe de polarisation avec différents points de polarisation . . 131
3.15 Évolution des paramètres diffusifs estimés en fonction du point de polarisation 132
3.16 Spectres d'impédance mesurés pour les différents point de polarisation 133
3.17 Comparaison entre les spectres mesurés et simulés sur quelques points de polarisation 133
3.18 FIT d'identification pour les différents point de polarisation . . 134
3.19 Évolution des paramètres diffusifs estimés en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode 135
3.20 Spectres d'impédance mesurés pour les différentes vitesses de rotation 135
3.21 Comparaison entre les spectres mesurés et simulés sur quelques vitesses de rotation 136
3.22 FIT d'identification pour les différents vitesses de rotation . . . 136

3.23 Diagramme de Nyquist du spectre d'impédance dans la bande fréquentielle [10 Hz ; 100 KHz] 138
3.24 Déviation relative des paramètres R_0 et de transfert de charge $Z_{ct}(s)$ en fonction des valeurs de f_{min} 139
3.25 a- Courbes de Nyquist de $Z_{Fe,mes}(jf_k)$ et $\hat{Z}_{Fe,frac}(\underline{\hat{\theta}}, jf_k)$. b- Erreur relative sur la partie réel de l'impédance. c- Erreur relative sur la partie imaginaire de l'impédance 140

4.1 Montage expérimental pour l'identification des batteries dans le domaine temporel 145
4.2 Appareil de mesure de spectroscopie d'impédance 145
4.3 Organigramme du protocole de mesure de la batterie Li-ion . . 147
4.4 Courbe d'OCV en fonction de SOC pour la batterie Li-ion . . . 148
4.5 Diagramme de Nyquist de la batterie Li-ion à SOC 50% 149
4.6 Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie Li-ion 149
4.7 Diagrammes de Nyquist mesuré et estimé par le modèle fractionnaire de la batterie Li-ion à SOC 50 % 150
4.8 Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion effectuée selon des SOC croissants et décroissants estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel 152
4.9 Courbe de FIT correspondant à l'identification du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ pour les séquences de mesures de SOC$\searrow$ et SOC$\nearrow$ 153
4.10 Signaux d'entrée appliqués sur la batterie Li-ion (a),(c) et sorties mesurées (b),(d) 154
4.11 Tensions mesurée $\delta V^*(t)$ et estimée $\delta \hat{V}(t)$ pour la batterie Li-ion à un SOC de 50 % 155
4.12 Validation croisée du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion à SOC 50 % 156
4.13 Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel 157
4.14 Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ sur le cycle des SOC$\nearrow$ de la batterie Li-ion dans le domaine temporel 158
4.15 Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ sur le cycle des SOC$\searrow$ de la batterie Li-ion dans le domaine temporel 159

4.16 Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Li-ion identifiés dans les domaines temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↘ 160
4.17 Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Li-ion identifiés dans les domaines temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↗ 161
4.18 Organigramme du protocole de mesure de répétabilité de la batterie Li-ion 163
4.19 Répétabilité de l'estimation des paramètres du modèle $Z_{Li-ion,frac}(s)$ à partir de données temporelles pour un SOC de 50 % 164
4.20 Mesures de l'OCV à un SOC de 50 % durant la totalité de l'expérience 165
4.21 Schéma algorithmique du protocole de mesure de la batterie Ni-MH 166
4.22 Courbe de l'OCV en fonction du SOC pour la batterie Ni-MH . 167
4.23 Diagramme de Nyquist de la batterie Ni-MH à SOC 50 % . . . 168
4.24 Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser la batterie de Ni-MH 168
4.25 Diagramme de Nyquist des impédances mesurée et estimée par le modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH à SOC 50% 170
4.26 Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel 171
4.27 Courbe de FIT du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ pour les séquences de mesures de SOC↘ et SOC↗ 172
4.28 Signaux d'entrée appliqués sur la batterie Ni-MH et sorties mesurées 173
4.29 Tensions mesurée $\delta V^*(t)$ et estimée $\hat{V}(t)$ pour la batterie Ni-MH à un SOC de 50 % 175
4.30 Validation croisée du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH à SOC 50 % 175
4.31 Cartographie des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel 177
4.32 Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ sur le cycle des SOC↗ du batterie Ni-MH dans le domaine temporel 178
4.33 Courbes de FIT correspondant à l'identification et la validation du modèle $Z_{Ni-MH,frac}(s)$ sur le cycle des SOC↘ du batterie Ni-MH dans le domaine temporel 178

4.34 Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Ni-MH identifiés dans le domaine temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↘ 180
4.35 Comparaison des cartographies des paramètres de la batterie Ni-MH identifiés dans le domaine temporel et fréquentiel pour le cycle des SOC↗ 181

Liste des tableaux

1.1 Pourcentage d'autodécharge de différentes technologies de batteries 11

2.1 Représentation des différents modèles physiques d'impédance et de leurs modèles fractionnaires correspondant 62
2.2 Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de simulation de Nernst le cas déterministe 90
2.3 Paramètres initiaux du modèle de Nernst obtenus par la méthode d'initialisation proposée sur 1000 essais de réponse en tension bruités 91
2.4 Paramètres du modèle de Nernst estimés par le modèle $Z_{frac}(s)$ sur 1000 essais de réponse en tension bruités 92
2.5 Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de la diffusion restreinte dans le cas déterministe 96
2.6 Paramètres initiaux du modèle de diffusion restreinte par la méthode d'initialisation proposée sur 1000 essais de réponse en tension bruités 97
2.7 Paramètres du modèle de diffusion restreinte estimés par le modèle $Z_{frac}(s)$ sur 1000 essais de réponse en tension bruités. . . . 98
2.8 Résultats d'identification des paramètres de l'impédance du modèle de diffusion $Z_{simN}(s)$ en utilisant le modèle fractionnaire CPE. 102
2.9 Paramètres initiaux du modèle de diffusion CPE 104
2.10 Paramètres identifiés du modèle de diffusion CPE 104
2.11 Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion de Nernst 107
2.12 Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire dans le cas de la diffusion restreinte 109

2.13 Résultats d'identification des paramètres du modèle fractionnaire avec CPE 110

3.1 Valeurs des paramètres estimés du modèle fractionnaire $\widehat{Z}_{Fe,frac}(s)$ en utilisant 100 points de mesures par décades 123
3.2 Valeurs des paramètres estimés en fonction de nombre de point de mesure par décade 124
3.3 Deviation relative des paramètres identifiés en fonction des différentes valeurs de f_L 125
3.4 Valeurs estimées des paramètres du modèle fractionnaire 129
3.5 Vecteur des paramètres estimés $\underline{\widehat{\theta}}_2$ du modèle fractionnaire . . . 139
3.6 Comparaison entre les paramètres estimés à l'aide de la méthode en deux étapes et ceux estimés uniquement en fréquentiel . . . 140

4.1 Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion estimés dans le domaine fréquentiel à un SOC de 50 % . 151
4.2 Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel selon des SOC croissants et décroissants 151
4.3 Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Li-ion estimés dans le domaine temporel à un SOC de 50 % . . 155
4.4 Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Li-ion estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel selon des SOC croissants et décroissants . 158
4.5 Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH estimés dans le domaine fréquentiel à un SOC de 50 % . 169
4.6 Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine fréquentiel selon des SOC croissants et décroissants 172
4.7 Valeurs des paramètres du modèle fractionnaire de la batterie Ni-MH estimés dans le domaine temporel à un SOC de 50 % . . 174
4.8 Variations relatives des paramètres internes de l'impédance de la batterie Ni-MH estimés à partir du modèle fractionnaire dans le domaine temporel selon des SOC croissants et décroissants . 176

Bibliographie

[Agudelo et al., 2019] Agudelo, B., Zamboni, W., Monmasson, E., and Spagnuolo, G. (2019). Identification of battery circuit model from eis data. In *JCGE*.

[Al-Nazer, 2014] Al-Nazer, R. (2014). *Système de mesure d'impédance électrique embarqué, application aux batteries Li-ion*. PhD thesis, Télécoms Grenoble.

[Alavi et al., 2015] Alavi, S., Birkl, C., and Howey, D. (2015). Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models. *Journal of Power Sources*, 288 :345–352.

[Allart, 2017] Allart, D. (2017). *Gestion et modélisation électrothermique des batteries lithium-ion*. PhD thesis, Université de Normandie.

[Awarke et al., 2013] Awarke, A., Pischinger, S., and Ogrzewalla, J. (2013). Pseudo 3d modeling and analysis of the sei growth distribution in large format Li-ion polymer pouch cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(1) :172–181.

[Baert and Vervaet, 1999] Baert, D. and Vervaet, A. (1999). Lead-acid battery model for the derivation of peukert's law. *Electrochimica Acta*, 44(20) :3491–3504.

[Baert and Vervaet, 2004] Baert, D. and Vervaet, A. (2004). A fast method for the measurement of the electrical capacitance for the estimation of battery capacity. *IEICE transactions on communications*, 87(12) :3478–3484.

[Banaei and Fahimi, 2010] Banaei, A. and Fahimi, B. (2010). Real time condition monitoring in Li-ion batteries via battery impulse response. In *2010 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, pages 1–6.

[Bard et al., 1980] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., and Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York.

[Barsali and Ceraolo, 2002] Barsali, S. and Ceraolo, M. (2002). Dynamical models of lead-acid batteries : implementation issues. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 17(1) :16–23.

[Barsoukov and Macdonald, 2018] Barsoukov, E. and Macdonald, J. (2018). *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons.

[Benchellal, 2008] Benchellal, A. (2008). *Modélisation des interfaces de diffusion à l'aide d'opérateurs d' intégration fractionnaires*. PhD thesis, Poitiers.

[Besenhard, 2008] Besenhard, J. (2008). *Handbook of battery materials*. John Wiley & Sons.

[Bizeray et al., 2019] Bizeray, A. M., Kim, J., Duncan, S., and Howey, D. (2019). Identifiability and parameter estimation of the single particle lithium-ion battery model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 27(5) :1862–1877.

[Blanke et al., 2005] Blanke, H., Bohlen, O., Buller, S., De-Doncker, R., Fricke, B., Hammouche, A., Linzen, D., Thele, M., and Sauer, D. (2005). Impedance measurements on lead acid batteries for state of charge, state of health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 144(2) :418–425.

[Buller, 2003] Buller, S. (2003). *Impedance Based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems*. Shaker.

[Buller et al., 2005] Buller, S., Thele, M., De Doncker, R., and Karden, E. (2005). Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 41(3) :742–747.

[Buller et al., 2003] Buller, S., Thele, M., Karden, E., and De-Doncker, R. (2003). Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 113(2) :422–430.

[Chan et al., 2000] Chan, C., Lo, E., and Weixiang, S. (2000). The available capacity computation model based on artificial neural network for lead acid batteries in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 87(1) :201 – 204.

[Chan, 2000] Chan, H. (2000). A new battery model for use with battery energy storage systems and electric vehicles power systems. In *IEEE Power Engineering Society Winter Meeting*, volume 1, pages 470–475.

[Chaturvedi et al., 2010] Chaturvedi, N., Klein, R., Christensen, J., Ahmed, J., and Kojic, A. (2010). Algorithms for advanced battery-management systems. *IEEE Control Systems Magazine*, 30(3) :49–68.

[Chen et al., 2016] Chen, L., Basu, B., and McCabe, D. (2016). Fractional order models for system identification of thermal dynamics of buildings. *Energy and Buildings*, 133(7) :381–388.

[Chen and Rincon-Mora, 2006] Chen, M. and Rincon-Mora, G. (2006). Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and i-v performance. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 21(2) :504–511.

[Chen and Moore, 2002] Chen, Y. and Moore, K. (2002). Discretization schemes for fractional-order differentiators and integrators. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I : Fundamental Theory and Applications*, 49 :363–367.

[Chiasserini and Rao, 2001] Chiasserini, C. and Rao, R. (2001). Energy efficient battery management. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 19(7) :1235–1245.

[Ciucci et al., 2011] Ciucci, F., Carraro, T., Chueh, W., and Lai, W. (2011). Reducing error and measurement time in impedance spectroscopy using model based optimal experimental design. *Electrochimica Acta*, 56 :5416 – 5434.

[Dang et al., 2016] Dang, X., Yan, L., Xu, K., Wu, X., Jiang, H., and Sun, H. (2016). Open-circuit voltage-based state of charge estimation of lithium-ion battery using dual neural network fusion battery model. *Electrochimica Acta*, 188 :356–366.

[Dao et al., 2012] Dao, T., Vyasarayani, C., and McPhee, J. (2012). Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory. *Journal of Power Sources*, 198 :329–337.

[Davidson et al., 2014] Davidson, J., Stone, D., and Foster, M. (2014). Required Cauer network order for modelling of thermal transfer impedance. *Electronics Letters*, 50(4) :260–262.

[Diard et al., 1996a] Diard, J., Gorrec, B. L., and Montella, C. (1996a). *Cinétique électrochimique*. Hermann.

[Diard et al., 1996b] Diard, J., Le-Gorrec, B., and Montella, C. (1996b). *Handbook of Electrochemical impedance spectroscopy*. HERMAN.

[Dkhichi et al., 2014] Dkhichi, F., Oukarfi, B., Fakkar, A., and Belbounaguia, N. (2014). Parameter identification of solar cell model using levenberg marquardt algorithm combined with simulated annealing. *Solar Energy*, 110 :781–788.

[Do et al., 2009] Do, D., Forgez, C., El-Kadri-Benkara, K., and Friedrich, G. (2009). Impedance observer for a Li-ion battery using kalman filter. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 58(8) :3930–3937.

[Dong et al., 2011] Dong, T., Kirchev, A., Mattera, F., Kowal, J., and Bultel, Y. (2011). Dynamic modeling of Li-ion batteries using an equivalent electrical circuit. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(3) :326–336.

[Dubarry and Liaw, 2007] Dubarry, M. and Liaw, B. (2007). Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2) :856–860.

[Eddahech et al., 2011] Eddahech, A., Briat, O., Henry, H., Delétage, J., Woirgard, E., and Vinassa, J. (2011). Ageing monitoring of lithium-ion cell during power cycling tests. *Microelectronics Reliability*, 51(9) :1968–1971.

[Eddahech et al., 2012] Eddahech, A., O., Bertrand, N., Delétage, J., and Vinassa, J. (2012). Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 42(1) :487–494.

[Fernández-Pulido et al., 2017] Fernández-Pulido, Y., Blanco, C., Anseán, D., García, V., Ferrero, F., and Valledor, M. (2017). Determination of suitable parameters for battery analysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Measurement*, 106 :1–11.

[Francisco et al., 2014] Francisco, J., Sabatier, J., Lavigne, L., Guillemard, F., Moze, M., Tari, M., Merveillaut, M., and Noury, A. (2014). Comparison of two lpv fractional models used for ultracapacitor identification. *Fractional Differentiation and Its Applications (ICFDA), 2014 International Conference on*, pages 1–6.

[Gabano and Poinot, 2009] Gabano, J. and Poinot, T. (2009). Fractional identification algorithms applied to thermal parameter estimation. *IFAC Proceedings Volumes*, 42(10) :1316–1321.

[Gabano and Poinot, 2011a] Gabano, J. and Poinot, T. (2011a). Estimation of thermal parameters using fractional modelling. *Signal Processing*, 91(4) :938–948.

[Gabano and Poinot, 2011b] Gabano, J. and Poinot, T. (2011b). Fractional modelling and identification of thermal systems. *Signal Processing*, 91(3) :531–541. Advances in Fractional Signals and Systems.

[Gabano et al., 2017] Gabano, J., Poinot, T., and Huard, B. (2017). Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 47 :164–177.

[Gabano et al., 2011] Gabano, J., Poinot, T., and Kanoun, H. (2011). Identification of a thermal system using continuous linear parameter-varying fractional modelling. *IET Control Theory Applications*, 5(7) :889–899.

[Gagneur et al., 2013] Gagneur, L., Driemeyer-Franco, A., Forgez, C., and Friedrich, G. (2013). Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification. *Microelectronics Reliability*, 53(6) :784–796.

[Gao et al., 2002] Gao, L., Liu, S., and Dougal, R. (2002). Dynamic lithium-ion battery model for system simulation. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 25(3) :495–505.

[Hentunen et al., 2014] Hentunen, A., Lehmuspelto, T., and Suomela, J. (2014). Time-domain parameter extraction method for thevenin-equivalent circuit battery models. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 29(3) :558–566.

[Hu et al., 2009] Hu, Y., Yurkovich, S., Guezennec, Y., and Yurkovich, B. (2009). A technique for dynamic battery model identification in automotive applications using linear parameter varying structures. *Control Engineering Practice*, 17(10) :1190–1201.

[Jesus and Machado, 2008] Jesus, I. and Machado, J. (2008). Fractional control of heat diffusion systems. *Nonlinear Dynamics*, 54(3) :263–282.

[Jiani et al., 2014] Jiani, D., Zhitao, L., Youyi, W., and Changyun, W. (2014). A fuzzy logic-based model for Li-ion battery with soc and temperature effect. In *11th IEEE International Conference on Control Automation (ICCA)*, pages 1333–1338.

[Johnson, 2002] Johnson, V. (2002). Battery performance models in advisor. *Journal of Power Sources*, 110(2) :321–329.

[Kaj and Konané, 2016] Kaj, I. and Konané, V. (2016). Modeling battery cells under discharge using kinetic and stochastic battery models. *Applied Mathematical Modelling*, 40(17) :7901–7915.

[Kanoun, 2013] Kanoun, H. (2013). *Modélisation LPV de systèmes fractionnaires non-linéaires : Application à la caractérisation de systèmes thermiques et supercondensateurs*. PhD thesis, LIAS - Université de Poitiers.

[Kanoun et al., 2013] Kanoun, H., Gabano, J., and Poinot, T. (2013). Comparison of two lpv fractional models used for ultracapacitor identification. *IFAC Proceedings Volumes*, 46(1) :272–277.

[Karden et al., 2002] Karden, E., Buller, S., and De-Doncker, R. (2002). A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. *Electrochimica Acta*, 47(13) :2347–2356.

[Kim et al., 2011] Kim, J., Lee, S., and Cho, B. (2011). Discrimination of Li-ion batteries based on hamming network using discharging charging voltage pattern recognition for improved state-of-charge estimation. *Journal of Power Sources*, 196(4) :2227–2240.

[Kuhn et al., 2004] Kuhn, E., Forgez, C., and Friedrich, G. (2004). Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 25(3) :183–190.

[Kuhn et al., 2006] Kuhn, E., Forgez, C., Lagonotte, P., and Friedrich, G. (2006). Modelling Ni-MH battery using cauer and foster structures. *Journal of Power Sources*, 158(2) :1490 – 1497.

[Landau, 1998] Landau, I. (1998). *Identification des systèmes*. Hermes.

[Larminie and Lowry, 2012] Larminie, J. and Lowry, J. (2012). *Electric vehicle technology explained*. John Wiley & Sons.

[Le-Mehauté et al., 2005] Le-Mehauté, A., Tenreiro-Machado, J., Trigeassou, J., and Sabatier, J. (2005). *Fractional differentiation and its applications*. Ubooks.

[Li, 2013] Li, A. (2013). *Analyse expérimentale et modélisation d'éléments de batterie et de leurs assemblages : application aux véhicules électriques et hybrides*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I.

[Li et al., 2016] Li, A., Pelissier, S., Venet, P., and Gyan, P. (2016). Fast characterization method for modeling battery relaxation voltage. *Batteries*, 2(2).

[Lin et al., 2017] Lin, C., Tang, A., and Xing, J. (2017). Evaluation of electrochemical models based battery state-of-charge estimation approaches for electric vehicles. *Applied Energy*, 207 :394–404.

[Lin, 2001] Lin, J. (2001). *Modélisation et identification des systèmes d'ordre non entier*. PhD thesis, Poitiers.

[Lin et al., 2014] Lin, X., Perez, H., Mohan, S., Siegel, J., Stefanopoulou, A., Ding, Y., and Castanier, M. (2014). A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries. *Journal of Power Sources*, 257 :1–11.

[Lu et al., 2018] Lu, X., Li, H., Xu, J., Chen, S., and Chen, N. (2018). Rapid estimation method for state of charge of lithium-ion battery based on fractional continual variable order model. *Energies*, 11(4).

[Ma et al., 2016] Ma, Y., Zhou, X., Li, B., and Chen, H. (2016). Fractional modeling and soc estimation of lithium-ion battery. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 3(3) :281–287.

[Machado, 2001] Machado, J. (2001). Discrete-time fractional-order controllers. *Fractional Calculus and Applied Analysis*, 4 :47–66.

[Madani et al., 2019] Madani, S., Schaltz, E., and S.K.Kær (2019). An electrical equivalent circuit model of a lithium titanate oxide battery. *Batteries*, 5(1) :31–45.

[Magin, 2015] Magin, R. (2015). Fractional calculus models of complex dynamics in biological tissues. *Computers and Mathematics with Applications*, 59 :1586–1593.

[Magin and Royston, 2010] Magin, R. and Royston, T. (2010). Fractional-order elastic models of cartilage : A multi-scale approach. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 15 :657 – 664.

[Manenti et al., 2011] Manenti, A., Onori, S., and Guezennec, Y. (2011). A new modeling approach to predict peukert effect for lead acid batteries. In *18th IFAC World Congress*, volume 44, pages 12289–12294.

[Manwell and McGowan, 1993] Manwell, J. and McGowan, J. (1993). Lead acid battery storage model for hybrid energy systems. *Solar Energy*, 50(5) :399–405.

[Marquardt, 1963] Marquardt, D. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2) :431–441.

[Matignon, 1998] Matignon, D. (1998). Stability properties for generalized fractional differential systems. *ESAIM : Proceedings and Surveys*, 5 :145–158.

[Mauracher and Karden, 1997] Mauracher, P. and Karden, E. (1997). Dynamic modelling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. *Journal of Power Sources*, 67(1) :69–84.

[McGill et al., 1978] McGill, R., Tukey, J., and Larsen, W. (1978). Variations of box plots. *The American Statistician*, 32(1) :12–16.

[Meng et al., 2019] Meng, J., Stroe, D., Ricco, M., Luo, G., and Teodorescu, R. (2019). A simplified model-based state-of-charge estimation approach for lithium-ion battery with dynamic linear model. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 66(10) :7717–7727.

[Merveillaut, 2011] Merveillaut, M. (2011). *Modélisation non entière et non linéaire d'un accumulateur lithium-ion en vue de la mise en oeuvre d'observateur pour l'observation de variable interne*. PhD thesis, Bordeaux 1.

[Miller and Ross, 1993] Miller, K. and Ross, B. (1993). *An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations*. Wiley-Interscience.

[Miller and Ross, 2013] Miller, K. and Ross, B. (2013). *An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations*. Wiley-Interscience Publication.

[Montaru, 2009] Montaru, M. (2009). *Contribution à l'évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages*. PhD thesis, INPG.

[Montaru and Pelissier, 2009] Montaru, M. and Pelissier, S. (2009). Frequency and temporal identification of a Li-ion polymer battery model using fractional impedance. *IFP International conference*, 65(1) :67–78.

[Mu et al., 2017] Mu, H., Xiong, R., Zheng, H., Chang, Y., and Chen, Z. (2017). A novel fractional order model based state-of-charge estimation method for lithium-ion battery. *Applied Energy*, 207 :384–393.

[Nasser-Eddine et al., 2018a] Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., and Poinot, T. (2018a). Initialization of a fractional order identification algorithm applied for lithium-ion battery modeling in time domain. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 59 :375–386.

[Nasser-Eddine et al., 2019] Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., and Poinot, T. (2019). A two steps method for electrochemical impedance modeling using fractional order system in time and frequency domains. *Control Engineering Practice*, 86 :96 – 104.

[Nasser-Eddine et al., 2018b] Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., Poinot, T., Thomas, A., and Martemianov, S. (2018b). Frequential identification of an electrochemical cell impedance using fractional modeling. In *18th IFAC Symposium on System Identification SYSID*, volume 51, pages 802–807.

[Nasser-Eddine et al., 2018c] Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., Poinot, T., Thomas, A., and Martemianov, S. (2018c). Time domain diffusion parameters identification of electrochemical impedance models using fractional order system. In *18th IFAC Symposium on System Identification SYSID*, volume 51, pages 377 – 382.

[Nejad et al., 2016] Nejad, S., Gladwin, D., and Stone, D. (2016). A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery states. *Journal of Power Sources*, 316 :183–196.

[Nelatury and Singh, 2004] Nelatury, S. and Singh, P. (2004). Equivalent circuit parameters of nickel/metal hydride batteries from sparse impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 132(1) :309–314.

[Newman et al., 2003] Newman, J., Thomas, K., Hafezi, H., and Wheeler, D. (2003). Modeling of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119-121 :838–843.

[Newman and Thomas-Alyea, 2012] Newman, J. and Thomas-Alyea, K. (2012). *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.

[Noppakunkajorn et al., 2012] Noppakunkajorn, J., Baroudi, O., Cox, R., and Mandal, L. (2012). Using transient electrical measurements for real-time monitoring of battery state-of-charge and state-of-health. In *IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, pages 4060–4065.

[Orazem and Tribollet, 2008] Orazem, M. and Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*, volume 48. John Wiley & Sons.

[Oustaloup, 1991] Oustaloup, A. (1991). *La commande crone.* Hermès.

[Oustaloup, 1995] Oustaloup, A. (1995). *La dérivation non entière : Théorie.* Hermes.

[Oustaloup and Coiffet, 1983] Oustaloup, A. and Coiffet, P. (1983). *Systémes asservis linéaires d'ordre fractionnaire théorie et pratique.* Masson.

[Park et al., 2010] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G., and Sastry, A. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24) :7904–7929.

[Pascoe and Anbuky, 2004] Pascoe, P. and Anbuky, A. (2004). A vrla battery simulation model. *Energy Conversion and Management*, 45(7) :1015–1041.

[Pavlov and Petkova, 2002] Pavlov, D. and Petkova, G. (2002). Phenomena that limit the capacity of the positive lead acid battery plates ii. electrochemical impedance spectroscopy and mechanism of discharge of the plate. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(5) :654–661.

[Quinard et al., 2019] Quinard, H., Redondo-Iglesias, E., Pelissier, S., and Venet, P. (2019). Fast electrical characterizations of high-energy second life lithium-ion batteries for embedded and stationary applications. *Batteries*, 5(1) :33–51.

[Quintana et al., 2006] Quintana, J., Ramos, A., and Nuez, I. (2006). Identification of the fractional impedance of ultracapacitors. *IFAC Proceedings Volumes*, 39(11) :432–436.

[Rao et al., 2003] Rao, R., Vrudhula, S., and Rakhmatov, D. (2003). Battery modeling for energy aware system design. *Computer*, 36(12) :77–87.

[Rao et al., 2005] Rao, V., Singhal, G., Kumar, A., and Navet, N. (2005). Battery model for embedded systems. In *18th International Conference on VLSI Design held jointly with 4th International Conference on Embedded Systems Design*, pages 105–110.

[Real, 1997] Real, S. (1997). An electrochemical impedance spectroscopy study of the cobalt electrodissolution process in carbonate-bicarbonate buffers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8(2) :153–157.

[Reddy, 2011] Reddy, T. (2011). *Linden's handbook of batteries*, volume 4. McGraw-hill New York.

[Richalet, 1991] Richalet, J. (1991). *Pratique de l'identification.* Hermes.

[Sabatier et al., 2014] Sabatier, J., Merveillaut, M., Francisco, J., Guillemard, F., and Porcelatto, D. (2014). Lithium-ion batteries modeling involving fractional differentiation. *Journal of Power Sources*, 262 :36–43.

[Saxena et al., 2016] Saxena, S., Raman, S., Saritha, B., and John, V. (2016). A novel approach for electrical circuit modeling of Li-ion battery for predicting the steady-state and dynamic i–v characteristics. *Sādhanā*, 41(5) :479–487.

[Sayegh et al., 2015] Sayegh, M., Forgez, C., Tran, T., and Cherouvrier, G. (2015). LiFePO4/graphite battery modelling for an aeronautical application. In *IEEE 24th International Symposium on Industrial Electronics (ISIE)*, pages 1278–1283.

[Schmidt and Ivers-Tiffée, 2016] Schmidt, J. and Ivers-Tiffée, E. (2016). Pulse-fitting-A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 315 :316–323.

[Schweighofer et al., 2003] Schweighofer, B., Raab, K., and Brasseur, G. (2003). Modeling of high power automotive batteries by the use of an automated test system. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 52(4) :1087–1091.

[Serrao et al., 2005] Serrao, L., Chehab, Z., Guezennee, Y., and Rizzoni, G. (2005). An aging model of Ni-MH batteries for hybrid electric vehicles. In *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*.

[Singh and Reisner, 2002] Singh, P. and Reisner, D. (2002). Fuzzy logic-based state-of-health determination of lead acid batteries. In *24th Annual International Telecommunications Energy Conference*, pages 583–590.

[Soulier and Lagonotte, 2002] Soulier, F. and Lagonotte, P. (2002). Modeling distributed parameter systems with discrete element networks. In *Proceedings of 15th International Symposium on the Mathematical Theory of Networks and Systems, University of Notre Dame, Indiana, USA*, page 7.

[Stroe et al., 2014] Stroe, D., Swierczynski, M., Stan, A., Knap, V., Teodorescu, R., and Andreasen, S. (2014). Diagnosis of lithium-ion batteries state-of-health based on electrochemical impedance spectroscopy technique. In *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, pages 4576–4582.

[Suri, 2017] Suri, F. (2017). Signal classification using bayesian regularization and levenberg-marquardt algorithm. In *IEEE International Conference on Signal Processing, Informatics, Communication and Energy Systems (SPICES)*, pages 1–6.

[Szumanowski and Chang, 2008] Szumanowski, A. and Chang, Y. (2008). Battery management system based on battery nonlinear dynamics modeling. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 57(3) :1425–1432.

[Taleb et al., 2017] Taleb, M., Béthoux, O., and Godoy, E. (2017). Identification of a pemfc fractional order model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 :1499–1509.

[Tian et al., 2009] Tian, S., Hong, M., and Ouyang, M. (2009). An experimental study and nonlinear modeling of discharge i-v behavior of valve-regulated lead-acid batteries. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 24(2) :452–458.

[Trigeassou et al., 2009] Trigeassou, J., Poinot, T., and Bachir, S. (2009). *Control methods for electrical machines, chapter Parameter estimation for knowledge and diagnosis of electrical machines (207-243).* ISTE Ltd and John Wiley & Sons Inc.

[Trigeassou et al., 1999] Trigeassou, J., Poinot, T., Lin, J., Oustaloup, A., and Levron, F. (1999). Modeling and identification of a non integer order system. In *European Control Conference (ECC)*, pages 2453–2458.

[Trigeassou and Poinot, 2001] Trigeassou, J.-C. and Poinot, T. (2001). *Identification des systèmes*, chapter Identification des systèmes à représentation continue - Application à l'estimation de paramètres physiques, pages 177–211. Hermès, Paris.

[Urbain, 2009] Urbain, M. (2009). *Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs Li-Ion. Estimation en ligne de la SOC et de la SOH.* PhD thesis, INPL.

[Verma et al., 2010] Verma, P., Maire, P., and Novák, P. (2010). A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6332–6341.

[Vinh, 2010] Vinh, D. (2010). *Diagnostic de batteries Lithium-ion dans des applications embarquées.* PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne.

[Waag et al., 2013] Waag, W., Kabitz, S., and Sauer, D. (2013). Application-specific parameterization of reduced order equivalent circuit battery models for improved accuracy at dynamic load. *Measurement*, 46(10) :4085–4093.

[Wade et al., 2010] Wade, N., Taylor, P., Lang, P., and Jones, P. (2010). Evaluating the benefits of an electrical energy storage system in a future smart grid. *Energy Policy*, 38(11) :7180–7188.

[Walter and Pronzato, 1997] Walter, E. and Pronzato, L. (1997). *Identification of parametric models from experimental data.* Springer Verlag.

[Wang et al., 2015a] Wang, B., Li, S., Peng, H., and Liu, Z. (2015a). Fractional-order modeling and parameter identification for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 293 :151–161.

[Wang et al., 2015b] Wang, B., Li, S. E., Peng, H., and Liu, Z. (2015b). Fractional-order modeling and parameter identification for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 293 :151 – 161.

[Wang et al., 2019] Wang, R., Zhang, X., and Bao, J. (2019). A self-interested distributed economic model predictive control approach to battery energy storage networks. *Journal of Process Control*, 73 :9–18.

[Westerhoff et al., 2016] Westerhoff, U., Kurbach, K., Lienesch, F., and Kurrat, M. (2016). Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technology*, 4(12) :1620–1630.

[Xiong and Shen, 2019] Xiong, R. and Shen, W. (2019). *Advanced Battery Management Technologies for Electric Vehicles*. John Wiley & Sons.

[Xu et al., 2019] Xu, C., Cheng, S., Wang, K., and Jiang, K. (2019). A fractional-order model for liquid metal batteries. *Energy Procedia*, 158 :4690–4695. Innovative Solutions for Energy Transitions.

[Yang et al., 2017] Yang, R., Xiong, R., He, H., Mu, H., and Wang, C. (2017). A novel method on estimating the degradation and state of charge of lithium-ion batteries used for electrical vehicles. *Applied Energy*, 207 :336–345.

[Yoon-Ho and Hoi-Doo, 1997] Yoon-Ho, K. and Hoi-Doo, H. (1997). Design of interface circuits with electrical battery models. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 44(1) :81–86.

[Yuan et al., 2013] Yuan, S., Wu, H., Zhang, X., and Yin, C. (2013). Online estimation of electrochemical impedance spectra for lithium-ion batteries via discrete fractional order model. In *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pages 1–6.

[Zhang et al., 2017] Zhang, C., Li, K., Deng, J., and Song, S. (2017). Improved realtime state-of-charge estimation of $LiFePO_4$ battery based on a novel thermoelectric model. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 64(1) :654–663.

[Zou et al., 2018a] Zou, C., Hu, X., Dey, S., Zhang, L., and Tang, X. (2018a). Nonlinear fractional-order estimator with guaranteed robustness and stability for lithium-ion batteries. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 65(7) :5951–5961.

[Zou et al., 2018b] Zou, C., Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Wik, T., and Pecht, M. (2018b). A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 390 :286–296.

BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR

- **CONFÉRENCES INTERNATIONALES**

  ⋆ Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., Poinot, T., Thomas, A., and Martemianov, S. (2018b). Frequential identification of an electrochemical cell impedance using fractional modeling. In *18th IFAC Symposium on System Identification SYSID*, volume 51, pages 802–807

  ⋆ Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., Poinot, T., Thomas, A., and Martemianov, S. (2018c). Time domain diffusion parameters identification of electrochemical impedance models using fractional order system. In *18th IFAC Symposium on System Identification SYSID*, volume 51, pages 377 – 382

- **JOURNAUX INTERNATIONAUX**

  ⋆ Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., and Poinot, T. (2019). A two steps method for electrochemical impedance modeling using fractional order system in time and frequency domains. *Control Engineering Practice*, 86:96 – 104

  ⋆ Nasser-Eddine, A., Huard, B., Gabano, J., and Poinot, T. (2018a). Initialization of a fractional order identification algorithm applied for lithium-ion battery modeling in time domain. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 59:375–386

  ⋆ A. Nasser-Eddine, B. Huard, J.D. Gabano, T. Poinot, A. Thomas, and S. Martemianov. Fast time domain identification of electrochemical systems at low frequencies using fractional modeling. *Applied Mathematical Modelling (Soumis)*, 2019.

ABSTRACT

Fractional modeling and impedance identification of electrochemical accumulators

The impedance of an electrochemical accumulator is mainly characterized by three phenomena : the electronic conduction, the charge transfer and the ionic diffusion. These phenomena modeling involves non-rational transfer functions that are not directly simulate in the time domain. Then, their approximations by fractional models (also known as non-integer order models) become relevant to estimate the impedance characteristics from not only frequency measurements (spectroscopy), but also time measurements (chronopotentiometry). Moreover, the long-time required to measure low frequencies by spectroscopy, as well as the complexity of the equipment can be avoided by using chronopotentiometry. Models identification strategies have been developed and validated experimentally on a Ferri ferrocyanide electrochemical cell, on Lithium-ion and on Nickel Metal-Hydride accumulators. The characterization tests of these elements are carried out at different states of charge and show the interest and the relevance of the employed methodology.

Keywords :

Batteries, fractional models, identification, output error algorithms, optimization, chronopotentiometry, impedance spectroscopy

Laboratory :

Laboratoire d'Informatique et d'Automatique pour les Systèmes (LIAS)
Bâtiment B25 - 2 rue Pierre Brousse TSA 41105
86073 Poitiers Cedex 9 - France

RÉSUMÉ

Modélisation fractionnaire et identification d'impédance d'accumulateurs électrochimiques

L'impédance d'un accumulateur électrochimique est principalement caractérisée par trois phénomènes : la conduction électronique, le transfert de charge et la diffusion ionique. La modélisation de ces phénomènes fait intervenir des fonctions de transfert non rationnelles et non directement simulables dans le domaine temporel. Leur approximation par des modèles fractionnaires (ou modèles d'ordre non entier) devient alors judicieuse pour estimer les caractéristiques de l'impédance à partir non seulement de mesures fréquentielles (spectroscopie), mais aussi de mesures temporelles (chronopotentiométrie). La chronopotentiométrie permet en effet de s'affranchir des contraintes de la spectroscopie pour laquelle les mesures nécessitent un équipement plus complexe et des durées d'acquisition plus longues en particulier aux basses fréquences. Des stratégies d'identification de ces modèles ont été développées et appliquées expérimentalement sur une cellule électrochimique de type Ferri ferrocyanure ainsi que sur des accumulateurs Lithium-ion et Nickel Métal-Hydrure. Les essais de caractérisation de ces éléments sont effectués à différents états de charge et montrent l'intérêt et la pertinence de la méthodologie utilisée.

Mots-clefs :

Batteries, modèles fractionnaires, identification, algorithmes à erreur de sortie, optimisation, chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance.

Laboratoire :

Laboratoire d'Informatique et d'Automatique pour les Systèmes (LIAS)
Bâtiment B25 - 2 rue Pierre Brousse TSA 41105
86073 Poitiers Cedex 9 - France