

# Détermination de la séquence de pondération d'une pile Leclanché à l'aide d'une méthode d'intercorrélation

A. CHABLI, T. DIACO, J. P. DIARD

*ENS Electrochimie Electrometallurgie, Laboratoire d'Energétique Electrochimique, LA CNRS No. 265, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin d'Hères, France*

Received 26 January 1981

La durée nécessaire au tracé des diagrammes d'impédance de certains systèmes électrochimiques peut excéder plusieurs heures si l'on désire atteindre les très basses fréquences. Des résultats équivalents peuvent être obtenus dans le plan temporel en n'utilisant plus des sinusoïdes comme signaux d'excitation mais un signal binaire pseudo-aléatoire communément appelé bruit blanc. La réponse impulsionnelle du système étudié peut alors être calculée par intercorrélation entrée-sortie et être exploitée à l'aide de résultats théoriques obtenus en utilisant la transformation en  $Z$ . Cette méthode est appliquée la mesure de la constante de temps basse fréquence d'une pile Leclanché. Les résultats sont comparés à ceux obtenus classiquement par la méthode d'impédance.

The time required to plot the impedance diagrams of some electrochemical systems may exceed several hours if very low frequencies are to be reached. Equivalent results can be obtained in the same time span by using a pseudo-random binary signal (commonly referred to as 'white noise') as the excitation signal instead of sine waves. The impulse response of the system investigated can then be calculated by input-output intercorrelation and treated using theoretical results obtained through the  $Z$ -transformation. This method is applied to the measurement of the low-frequency time constant of a discharged Leclanché cell. The results are compared with those obtained by the traditional impedance method.

## 1. Introduction

La durée nécessaire au tracé des diagrammes d'impédance qui peut excéder plusieurs heures si l'on désire atteindre les très basses fréquences est incompatible avec l'hypothèse de stationnarité pour de nombreux systèmes électrochimiques: électrode métallique se dissolvant, générateur en cours de décharge, etc. Les diagrammes d'impédance d'électrode peuvent être obtenus plus rapidement [1-3] en n'utilisant plus des sinusoïdes comme signal d'excitation mais une séquence binaire pseudo-aléatoire communément appelée bruit blanc. Ce signal permet de mesurer la réponse impulsionnelle de l'électrode, résultat expérimental équivalent à celui que l'on obtient dans le plan fréquentiel par la méthode d'analyse harmonique classique. Le temps d'expérimentation est réduit, la synthèse des signaux d'excitation et

le traitement numérique des données expérimentales se retrouvent simplifiés.

Dans cet article, après avoir rappelé les principes de la méthode expérimentale permettant la mesure de la séquence de pondération d'un système linéaire, cette méthode est appliquée à la mesure de la constante de temps principale d'une pile Leclanché saline déchargée.

## 2. Réponse impulsionnelle, séquence de pondération

La réponse  $s(t)$  d'un système linéaire auquel est appliqué un signal d'excitation  $e(t)$  peut s'exprimer [4] par la relation de convolution suivante:

$$\begin{aligned} s(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e(\tau) f(t - \tau) d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e(t - \tau) f(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (1)$$

notée de manière symbolique selon:

$$s(t) = f(t) * e(t) \quad (2)$$

et qui s'écrit dans le plan de Laplace:

$$S(p) = F(p)E(p). \quad (3)$$

La fonction  $f(t)$ , transformée de Laplace inverse de la fonction de transfert  $F(p)$ , est la réponse impulsionnelle du système. En effet, si l'entrée  $e(t)$  est un signal de Dirac  $\delta(t)$ , sa transformée de Laplace  $E(p)$  est égale à 1 et la réponse  $s(t)$  se confond alors avec la fonction  $f(t)$ .

La fonction de transfert  $F(p)$  du circuit électrique de la Fig. 1 commandé en courant est donnée par [5]:

$$F(p) = R_1 + \frac{R_2}{1 + \tau_0 p} \quad \text{avec } \tau_0 = R_2 C. \quad (4)$$

La réponse impulsionnelle  $f(t)$  correspondante s'obtient en revenant dans le plan temporel [4], d'où:

$$f(t) = R_1 \delta(t) + \frac{\exp(-t/\tau_0)}{C}. \quad (5)$$

La connaissance de cette fonction représentée en Fig. 2, permet de déduire les valeurs des paramètres  $R_1$ ,  $R_2$  et  $C$ . Les informations apportées par la réponse impulsionnelle sont donc les mêmes que celles fournies par la fonction de transfert représentée en fonction de la fréquence.

L'emploi du calcul symbolique dans le plan de Laplace suppose que les systèmes étudiés sont des systèmes continus. La commande d'un système par un ordinateur numérique qui travaille sur des séquences de nombres et non sur des fonctions continues, introduit un bloqueur d'ordre zéro et un échantillonneur dans la chaîne expérimentale [6]. Pour un système ainsi discrétisé on ne peut plus déterminer directement la réponse impulsionnelle mais la séquence de pondération qui est

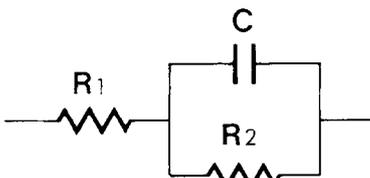


Fig. 1. Circuit électrique pouvant modéliser une cellule électrochimique ou une électrode siège d'une réaction électrochimique au repos.

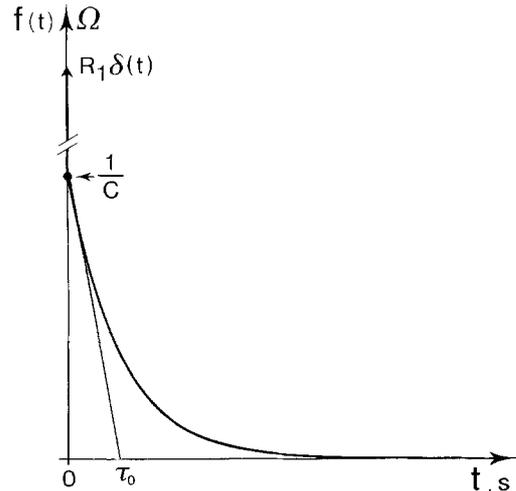


Fig. 2. Réponse impulsionnelle du système de la Fig. 1 commandé en courant.

l'échantillonnée de la réponse impulsionnelle du système associé au bloqueur.

Si  $e(k)$  et  $s(k)$  sont l'entrée et la sortie échantillonnées, pour un système stable, le comportement du système étudié est déterminé par la relation de convolution discrète suivante:

$$S(k) = \sum_{n=0}^M e(k-n)f(n) \quad \text{pour } k = 0, 1, \dots, M \quad (6)$$

où la suite  $f(k)$  est la séquence de pondération du système et  $M$  un nombre entier positif tel que pour  $k > M$  on a  $f(k) \approx 0$ , avec la notation simplifiée obtenue en remplaçant  $kT$  par  $k$ ,  $T$  étant la période d'échantillonnage des signaux.

En utilisant la transformation en  $Z$  au lieu de la transformation de Laplace on peut calculer la séquence de pondération d'un système discrétisé. La transformation en  $Z$  qui est employée pour les systèmes linéaires discrets comme la transformation de Laplace l'est pour les systèmes linéaires continus se déduit de la transformée de Laplace en introduisant une nouvelle variable  $Z = \exp(Tp)$  [6, 7]. Son utilisation permet d'établir la relation entre les transformées du signal d'entrée et du signal de sortie. En effet, la relation de convolution discrète (Equation 6) devient par transformation en  $Z$ :  $S(Z) = F(Z)E(Z)$ . La séquence de pondération est donc la transformée en  $Z$  inverse de la fonction de transfert en  $Z$ .

La fonction de transfert  $B(p)$  du bloqueur d'ordre zéro de période  $T$  étant donnée [6] par:

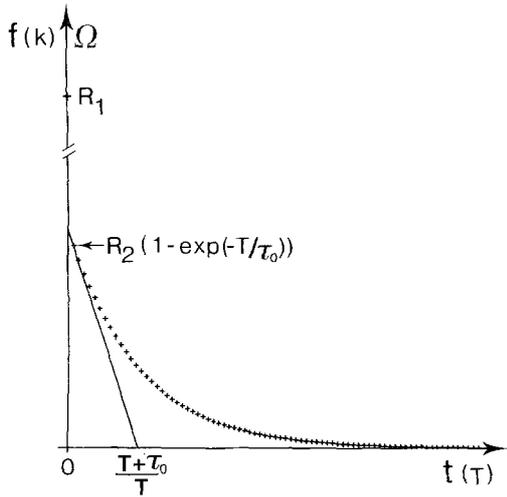


Fig. 3. Séquence de pondération du système de la Fig. 1 commandé en courant.

$$B(p) = \frac{1 - \exp(-Tp)}{p} \tag{7}$$

la fonction de transfert en  $p$  du circuit discrétisé s'écrit :

$$F^*(p) = B(p)F(p). \tag{8}$$

En utilisant les tables de transformées en  $Z$  [7], on en déduit [6] :

$$F(z) = R_1 + R_2 \frac{1 - \exp(-T/\tau_0)}{z - \exp(-T/\tau_0)}. \tag{9}$$

Par transformation inverse en  $Z$  on obtient la séquence de pondération :

$$f(k) = R_1 d(k) + R_2 [\exp(T/\tau_0) - 1] \times \exp(-kT/\tau_0) \Gamma(k-1) \tag{10}$$

$k = 0, 1 \dots$

où  $d(k)$  est le signal de Kroeneker défini par :

$$d(0) = 1$$

$$d(k) = 0 \quad k \neq 0 \tag{11}$$

et  $\Gamma(k)$  représente l'échantillonnée de l'échelon de Heaviside.

La représentation de la suite  $f(k)$  en Fig. 3 où l'axe des abscisses est un axe temporel d'unité  $T$ , indique la méthode de mesures des valeurs des paramètres  $R_1$ ,  $R_2$  et  $C$ . La mesure du premier point qui devient expérimentalement possible à la différence du Dirac à l'origine présent dans la réponse impulsionnelle, donne accès à la valeur de  $R_1$ .

### 3. Mesure de la séquence de pondération à l'aide d'une SBPA

Le signal d'entrée  $e(t)$  que nous avons utilisé est une séquence binaire pseudo-aléatoire (SBPA). Une SBPA est un signal à deux niveaux, crée de façon déterministe mais paraissant aléatoire. Elle se présente, à la sortie du bloqueur, sous la forme d'une succession périodique de créneaux de longueur variable multiple de la période  $T$  (Fig. 4a). Elle peut être calculée numériquement. On dispose alors d'une suite de valeurs égales à  $\pm V$  qui constitue une SBPA discrète de période maxi-

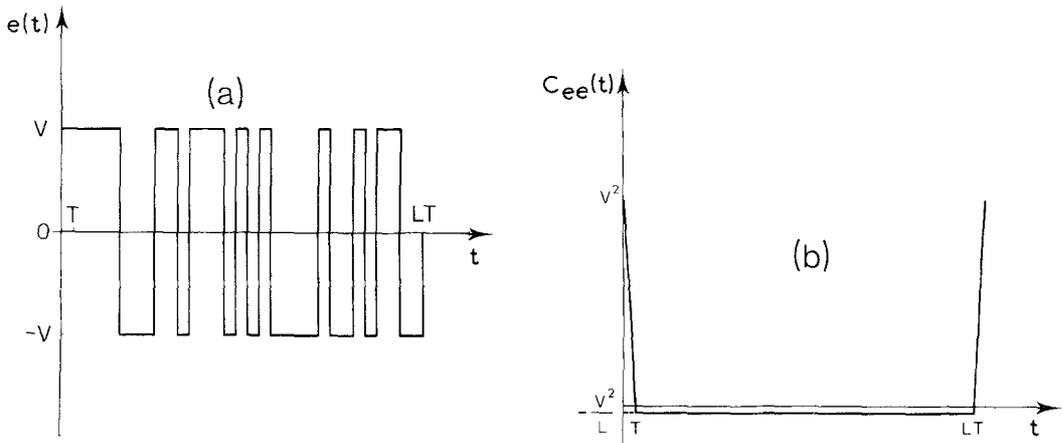


Fig. 4. Séquence binaire pseudo-aléatoire de longueur  $L = 31$ . (a) Une période du signal continu, (b) fonction d'auto-corrélation continue.

male  $L = 2^N - 1$  points où  $N$  est un nombre entier de valeurs initialisant la séquence [6].

La fonction d'autocorrélation  $C_{ee}(t)$  d'une SBPA continue de période maximale  $LT$  secondes, définie [6] sur une période par:

$$C_{ee}(t) = V^2 \left(1 - \frac{L+1}{L} \frac{t}{T}\right) \quad t < T$$

$$C_{ee}(t) = -\frac{V^2}{L} \quad t > T \quad (12)$$

se présente sous la forme d'une suite de triangles situés en début de période. Cette fonction est d'autant plus assimilable à un train Dirac de période  $LT$  que  $L$  est grand et  $T$  petit (Fig. 4b).

La fonction d'autocorrélation d'une SBPA discrète est l'échantillonnée de la fonction  $C_{ee}(t)$  aux temps  $t = kT$ , soit:

$$C_{ee}(0) = V^2$$

$$C_{ee}(k) = -\frac{V^2}{L} \quad \text{pour } k = 1, \dots, L-1. \quad (13)$$

Or, on peut montrer [1, 8, 9] que le couple d'entrée-sortie  $[e(t), s(t)]$  d'un système peut être remplacé par le couple fonction d'autocorrélation de l'entrée, fonction d'intercorrrelation entrée-sortie  $[C_{ee}(t), C_{se}(t)]$ . Il existe donc une relation équivalente à la Relation 6 qui s'écrit [6]:

$$C_{se}(k) = \sum_{n=0}^M f(n) C_{ee}(k-n) \quad k = 0, 1, \dots \quad (14)$$

Pour une SBPA de période  $L$ , il vient:

$$C_{se}(k) = V^2 f(k) - \frac{V^2}{L} G_0 \quad k = 0, \dots, L-1 \quad (15)$$

où  $G_0 = \sum_{k=0}^L f(k)$  est la gain statique du système lorsque  $L$  est supérieur à  $M$  et qui est égal dans le cas du circuit électrique de la Fig. 1 à la somme  $(R_1 + R_2)$ .

Cette relation montre que le calcul de la fonction d'intercorrrelation entrée-sortie d'un système linéaire soumis à une SBPA de longueur maximale permet de déterminer sa séquence de pondération en une période du signal d'entrée. Les SBPA ont en effet des propriétés voisines de celles d'un bruit blanc sur la plage de fréquence  $[1/LT, 1/3T]$  où leur densité spectrale énergétique, transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation, est constante à trois décibels près [1, 2, 7, 9].

#### 4. Dispositif expérimental

Pour mesurer la fonction d'intercorrrelation entrée-sortie d'un système excité par une SBPA, il suffit de disposer d'un générateur de SBPA et d'un voltmètre. Le calcul de la fonction d'intercorrrelation s'effectue sur les résultats expérimentaux stockés sur le calculateur servant de générateur de signaux pseudo-aléatoires. Le schéma de principe d'une chaîne de mesure complète est donné sur la Fig. 5.

Nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert Solartron 1172 qui est susceptible de remplir les deux fonctions de convertisseurs numérique-analogique et analogique-numérique. Cet appareil, muni de l'interface 1183-C au norme IEEE est en effet entièrement commandable par un calculateur Wang 2200 [10]. Le but normal de l'utilisation de cet appareil est le tracé de diagrammes d'impédance par la méthode harmonique. Cependant, l'analyseur de fonction de transfert comprend un générateur programmable de tension sinusoïdale à laquelle on peut ajouter un niveau continu. En sélectionnant une valeur nulle pour l'amplitude du signal sinusoïdal, on peut engendrer un signal en créneau de longueur et d'amplitude désirée.

Un potentiostat tient lieu de suiveur et permet les montages classiques à trois électrodes. Le mode de commande le plus adapté à un système constitué d'un générateur électrochimique, est le mode intensiodynamique. Le signal de sortie du

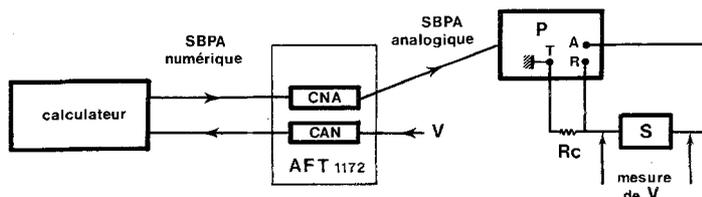


Fig. 5. Dispositif expérimental pour la commande intensiodynamique. P: potentiostat, S: système; Rc: conversion en courant.

système sera donc la tension aux bornes de la pile.

Enfin, la fonction essentielle de l'AFT 1172 est de mesurer de déphasage et l'amplification existant entre deux signaux sinusoïdaux. Mais il est possible de mesurer un niveau continu en sélectionnant la fonction INPUT REJECT. Dans ce cas, la mesure de déphasage et d'amplification est réalisée en deux temps. Tout d'abord, le niveau continu du signal est mesuré, puis le signal sinusoïdal est étudié tandis qu'un niveau continu de signe opposé et d'amplitude égale à la valeur précédemment mesurée est ajouté. La valeur de ce niveau continu stockée dans une des mémoires MOS de l'AFT, peut être récupérée sous contrôle programme.

En choisissant une valeur nulle de l'amplitude du signal sinusoïdal de l'AFT, l'appareil fonctionne comme un simple millivoltmètre numérique. Une procédure d'étalonnage est nécessaire afin d'effectuer des mesures de précision convenable.

Le calcul de la fonction d'intercorrélation entre l'entrée et la sortie du système est effectuée après stockage sur ordinateur des points d'échantillonnage de la réponse du système. La période d'échantillonnage dépend, du temps de transfert des données entre le ordinateur et l'AFT 1172 et du temps de mesure du niveau continu. La période minimum réalisable à l'aide du Solartron 1172 est de 0.75 s. Nous pouvons donc étudier à l'aide de notre chaîne de mesure les phénomènes électrochimiques caractérisés par de grandes constantes de temps, dont les fréquences caractéristiques sont inférieures à 440 mHz.

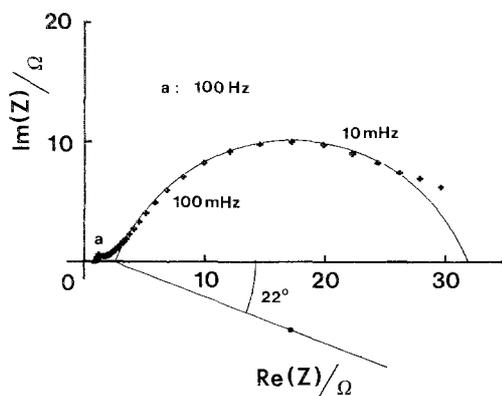


Fig. 6. Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, d'une pile Leclanché saline déchargée. Amplitude du signal d'excitation: 1 mA.

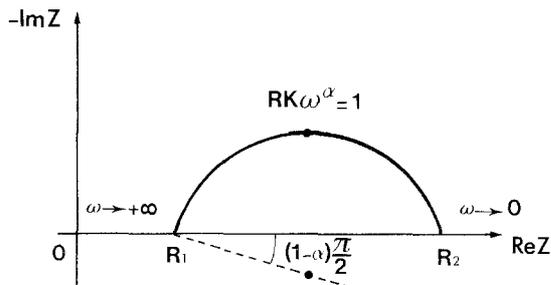


Fig. 7. Représentation, dans le plan de Nyquist, de la fonction de transfert  $Z(p)$  (Expression 16).

### 5. Résultats expérimentaux

Cette méthode a été appliquée à l'étude de piles Leclanché salines. Les diagrammes d'impédance au repos [11] et en cours de décharge [12, 13], présentent une boucle capacitive en très basse fréquence dont la détermination ne peut se faire qu'en un temps prohibitif en méthode harmonique classique. Les essais furent effectués sur des piles SAFT Leclanché salines déchargées sous un courant continu de 50 mA jusqu'à une tension de 500 mV environ, après stabilisation de leur tension vers 1.1 V.

#### 5.1. Analyse harmonique

La Fig. 6 présente le diagramme d'impédance d'une pile déchargée, obtenu par analyse harmonique classique. Les boucles de ce diagramme sont, dans le plan de Nyquist, des arcs de cercle non centré sur l'axe des réels que l'on peut modéliser [14] en assez basse fréquence par l'expression suivante de la fonction de transfert du système:

$$Z(p) = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 K p^\alpha} \quad (16)$$

où  $R_1$ ,  $K$  et  $\alpha$  sont des paramètres caractéristiques du système définis par la Fig. 7 et  $p$  est l'opérateur de Laplace.

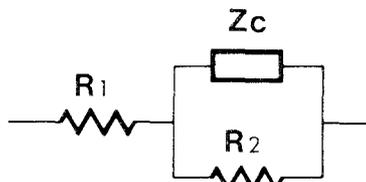


Fig. 8. Circuit équivalent de la fonction de transfert  $Z(p)$  (Expression 16).

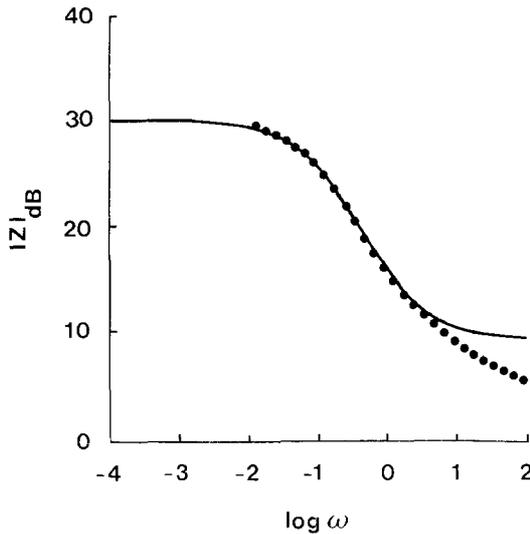


Fig. 9. Comparaison dans le plan de Bode, des modules de l'impédance  $Z(i\omega)$  (courbe continue) et de l'impédance mesurée (courbe discrète).

Cette fonction de transfert correspond au circuit de la Fig. 8 avec:

$$Z_c = \frac{1}{K(i\omega)^\alpha}$$

Les valeurs de ces paramètres déduites du diagramme expérimental sont les suivantes:

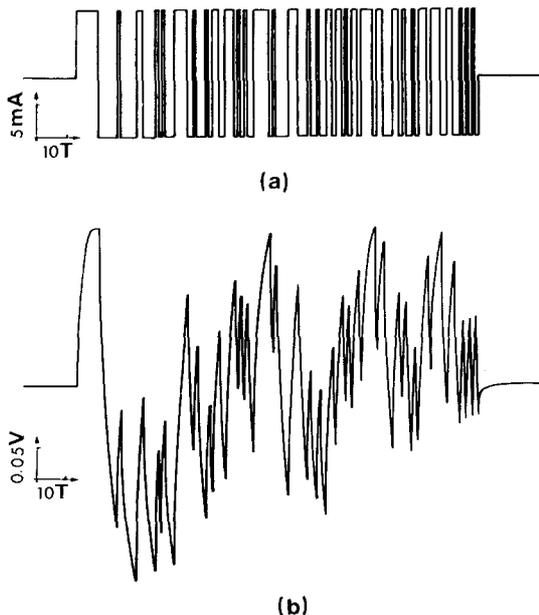


Fig. 10. (a) Courant d'excitation de la pile: SBPA de longueur 127 T; (b) réponse en tension de la pile.

$$R_1 = 3.3 \Omega, \quad R_2 = 29 \Omega$$

$$K = 0.22 \text{ F s}^{\alpha-1} \quad \alpha = 0.76.$$

La représentation (Fig. 9) dans le plan de Bode du module de l'impédance montre l'accord entre la répartition en fréquence des points expérimentaux et de la courbe théorique.

Le modèle, plus simple, pour lequel  $Z_c$  se réduit à l'impédance d'une capacité pure ne permettrait pas de rendre compte du paramétrage en fréquence et du décentrage de l'arc de cercle dans le plan de Nyquist.

### 5.2. Détermination de la séquence de pondération

Des essais permettant la détermination de la séquence de pondération de la pile étudiée, ont été effectués avant et après l'étude par analyse harmonique. La Fig. 10 présente le signal d'entrée du système et le signal de sortie composé de la réponse à la SBPA en entrée centrée autour de la tension de repos de la pile.

La fonction d'intercorrélation entrée-sortie, représentée sur la Fig. 11, est obtenue à partir des suites échantillonnées aux instants  $t = kT$  des signaux d'entrée et de sortie après soustraction de la tension de repos de la pile. Cette séquence de points ne peut être exploitée directement à l'aide de la fonction de transfert (Equation 16) qui comporte une puissance non entière en  $p$  et dont il n'est pas possible de calculer simplement la transformée de Laplace inverse. Aussi, nous avons utilisé la fonction de transfert du circuit électrique de la Fig. 1 valable en basse fréquence.

Les valeurs des paramètres sont obtenues en utilisant les deux premiers points et la limite pour  $k$  grand de la séquence en accord avec les calculs précédents (Sections 1 et 2). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

### 5.3. Discussion des résultats

La pile n'a pas évolué de façon notable lors de l'analyse harmonique malgré la durée des mesures et les résultats des deux méthodes correspondent à un même état. Les valeurs des paramètres obtenues par les deux méthodes sont égales à 20% près. Plusieurs facteurs peuvent être envisagés pour expliquer cet écart.

(a) La plage de fréquence accessible dans les

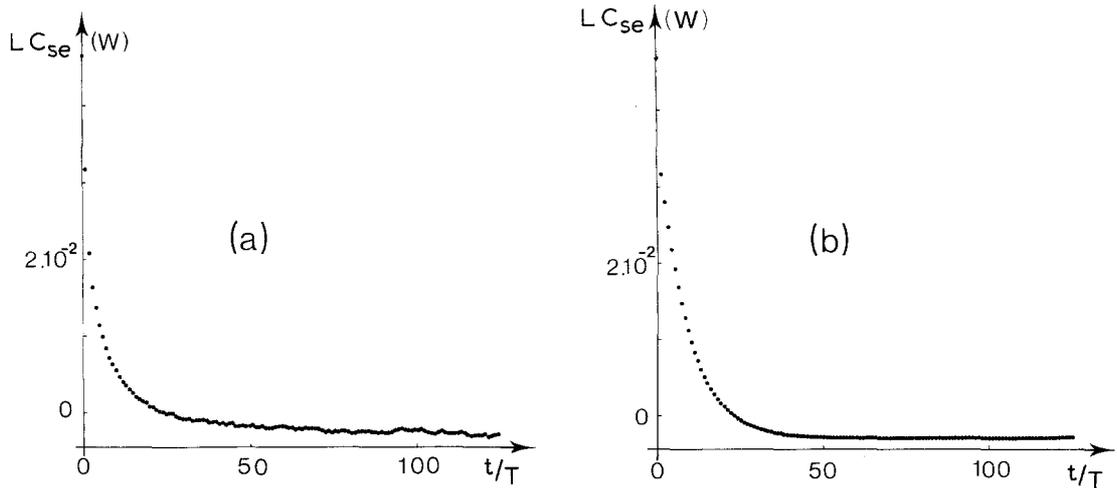


Fig. 11. Fonction d'intercorrélation entrée–sortie (a) expérimentale calculée à partir des signaux de la Fig. 10, (b) théorique calculée à l'aide de l'Expression 10.

conditions de mesures de l'étude par intercorrélation entrée–sortie, est limitée en hautes fréquences vers 400 mHz et la valeur de  $R_1$  mesurable, d'après le diagramme d'impédance, vers 1 Hz, peut donc de ce fait se trouver majorée.

(b) L'influence du circuit électrique équivalent retenu pour modéliser le comportement de la pile en basse fréquence apparaît si l'on compare la séquence de points expérimentaux avec la séquence théorique du circuit électrique équivalent (Fig. 11). Les répartitions temporelles des points sont différentes et il en est de même pour la répartition en fréquence des points des diagrammes d'impédance.

Il est en outre plus satisfaisant d'utiliser le même modèle pour exploiter les résultats obtenus par les deux méthodes. Pour cela une solution consisterait à transformer les résultats dans le plan fréquentiel à l'aide de la transformée de

Fourier rapide. Il apparaît, néanmoins, que l'écart entre les résultats obtenus par les deux méthodes n'est pas excessif et la réduction considérable du temps de mesure lors de l'étude par intercorrélation entrée–sortie permet d'envisager de mesurer les constantes de temps basse fréquence de systèmes évolutifs, par exemple les générateurs électrochimiques en cours de fonctionnement. En effet, il est pratiquement impossible de suivre la décharge d'une pile par analyse harmonique en allant en assez basse fréquence sans que le problème de stationnarité du système ne se pose.

**Acknowledgements**

Nous remercions Mme S. Gentil du Laboratoire d'Automatique de Grenoble pour les conseils qu'elle nous a apportés.

Tableau 1.

Circuit électrique équivalent (Fig. 1)	Tension au repos (V)	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	C (F)	Temps de mesures (min)
Intercorrélation 1	1.071	3.9	25.6	0.26	1.6
Intercorrélation 2	1.114	3.8	24	0.28	1.6
Analyse harmonique	1.070	3.3	29	0.38	~ 180
	à				
	1.090				

1: Précédant l'analyse harmonique.  
 2: Suivant l'analyse harmonique.

## References

- [1] G. Blanc, PhD thesis, Paris (1976).
- [2] G. Blanc, I. Epelboin, C. Gabrielli and M. Keddam, *J. Electroanal. Chem.* **62** (1975) 59.
- [3] M. Ichise, Y. Nagayanagi and T. Kojima, *ibid* **49** (1974) 187.
- [4] J. Lifermann, 'Systèmes Linéaires: Variables d'Etat', Masson, Paris (1972).
- [5] J. E. Randles, *Disc. Faraday Soc.* **1** (1947) 11.
- [6] C. Foulard, S. Gentil and J. P. Sandaz, 'Commande et Régulation par Calculateur Numérique', Eyrolles, Paris, Grenoble (1977).
- [7] J. Lifermann, 'Les Systèmes Discrets', Masson, Paris (1972).
- [8] J. Max, 'Méthodes et Techniques de Traitement du Signal', Masson, Paris (1977).
- [9] P. de Larminat and Y. Thomas, 'Automatique des Systèmes Linéaires', Vol. 2, Flammarion Sciences, Paris (1976).
- [10] P. Landaud, 'Mémoire pour l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur CNAM', Grenoble (1981).
- [11] S. A. G. R. Karunathilaka, N. A. Hampson, R. Leek and T. J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 357.
- [12] T. Diaco, PhD thesis, Grenoble (1981).
- [13] S. A. G. R. Karunathilaka, N. A. Hampson, R. Leek and T. J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 799.
- [14] D. Schuhmann, 'Les Techniques Transitoires en Cinétique Electrochimique, Réactions Electrochimiques: Applications', Vol. 2, Ecol d'Electrochimie du CNRS, les Houches, France (1978).