

# Mesure du paramètre de dispersion d'une pile Leclanché à l'aide de sa séquence de pondération

A. CHABLI, J. P. DIARD, B. LE GORREC

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, Laboratoire d'Energétique Electrochimique LA 265, BP 44 - Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères, France*

Received 20 January 1982

Aux basses fréquences les diagrammes d'impédance des piles Leclanché sont constitués dans le plan de Nyquist d'un arc de cercle non centré sur l'axe des réels. Le décentrage est caractérisé par le paramètre de dispersion  $\alpha$ . Après avoir effectué l'étude théorique de l'influence du paramètre de dispersion sur la séquence de pondération on montre que l'utilisation d'une procédure d'identification paramétrique permet la mesure de ce paramètre à partir des résultats expérimentaux.

In the low frequency range, the complex impedance plots of a Leclanché cell are composed of off-centre, circular arcs. This shift is measured by the dispersion parameter  $\alpha$ . After a theoretical investigation of  $\alpha$  and its influence upon the impulse response, a parametric comparison of the experiments and theory is used to calculate the dispersion parameter.

## 1. Introduction

La durée nécessaire au tracé des diagrammes d'impédance de certains systèmes électrochimiques excède plusieurs heures si l'on désire atteindre les très basses fréquences. Des résultats expérimentaux 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 [1-3]. La réponse impulsionnelle du système étudié calculée par intercorrélation du signal d'entrée et du signal de sortie peut être exploitée à l'aide de résultats théoriques obtenus par utilisation des transformées en Z.

Nous avons utilisé [4] cette méthode pour mesurer la constante de temps basse fréquence d'une pile Leclanché et nous en avons comparé les résultats à ceux obtenus classiquement par la méthode d'impédance. On propose dans cet article une méthode de détermination du coefficient de dispersion à partir de la séquence de pondération mesurée à l'aide de la méthode d'intercorrélation.

## 2. Calcul de la séquence de pondération

Le diagramme d'impédance d'une pile Leclanché saline déchargée étant constitué dans le plan de Nyquist de deux boucles assimilables à des arcs de cercles non centrés sur l'axe des réels [5-8], elle peut être modélisée en basse fréquence par la fonction de transfert suivante (Fig. 1):

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

où  $\alpha$  que nous appellerons par la suite paramètre de dispersion est compris entre 0 et 1. L'exploitation des résultats expérimentaux a été réalisée [4] en supposant que la valeur du paramètre de dispersion est égale à 1.

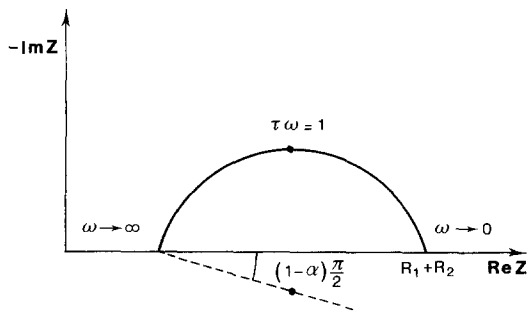


Fig. 1. Graphe de la fonction de transfert  $Z(p)$  dans le plan de Nyquist.

Dans le cas général où  $\alpha$  est différent de 1 la fonction de transfert du système muni du bloqueur d'ordre zéro s'écrit:

$$Z^*(p) = \frac{1 - e^{-Tp}}{p} \left[ R_1 + \frac{R_2}{1 + (\tau p)^\alpha} \right] \quad (2)$$

où  $T$  est la période d'échantillonnage. Cette fonction de transfert est la somme de deux termes  $Z_1$  et  $Z_2$  avec:

$$Z_1(p) = \frac{1 - e^{-Tp}}{p} \cdot R_1 \quad (3)$$

$$Z_2(p) = \frac{1 - e^{-Tp}}{p} \cdot \frac{R_2}{1 + (\tau p)^\alpha} \quad (4)$$

L'échantillonnage de la transformée de Laplace inverse  $z_1(k)$  de la première impédance  $Z_1$  est déduite des tables de transformées [9]:

$$z_1(k) = R_1 d(k) \quad k = 0, 1, \dots \quad (5)$$

où  $d(k)$  est la suite de Kroenecker, celle de la seconde impédance  $Z_2$  est obtenue par échantillonnage de la réponse impulsionnelle  $z_2(t)$  calculée à l'aide de la formule d'inversion de Mellin-Fourier [10]:

$$z_2(t) = \frac{1}{2\pi j} \int_{C-j\infty}^{C+j\infty} Z_2(p) e^{pt} dp \quad (6)$$

où  $C$  est une constante positive. Intégrons  $Z_2(p) e^{pt}$  sur le contour  $\mathcal{C}$  représenté sur la Fig. 2 après avoir effectué le long de l'axe des réels une coupure de  $-\infty$  à 0 qui rend uniforme dans le plan complexe la fonction à intégrer [11]. Le contour ne contient pas de pôles de la fonction à intégrer et l'application du théorème des résidus mène à:

$$\int_{\mathcal{C}} Z_2(p) e^{pt} dp = 0. \quad (7)$$

Les intégrales le long des arcs de cercles deviennent nulles lorsque  $\epsilon$  tend vers zéro et lorsque  $r$  tend vers l'infini d'où:

$$\int_{C-j\infty}^{C+j\infty} Z_2(p) e^{pt} dp = - \lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ \epsilon \rightarrow 0}} \int_{CD} Z_2(p) e^{pt} dp + \int_{EF} Z_2(p) e^{pt} dp. \quad (8)$$

En paramétrant  $CD$  par  $p = xe^{j\pi} = -x$  et  $EF$  par  $p = xe^{-j\pi} = -x$ , il vient:

$$\begin{aligned} \text{pour } t > 0 \quad \int_{C-j}^{C+j} Z_2(p) e^{pt} dp &= R_2 \int_0^{+\infty} \frac{1 - e^{xT}}{x} \cdot \frac{e^{-xt}}{1 + (\tau x)^\alpha e^{j\alpha\pi}} dx \\ &\quad - R_2 \int_0^{+\infty} \frac{1 - e^{xT}}{x} \cdot \frac{e^{-xt}}{1 + (\tau x)^\alpha e^{-j\alpha\pi}} dx. \end{aligned} \quad (9)$$

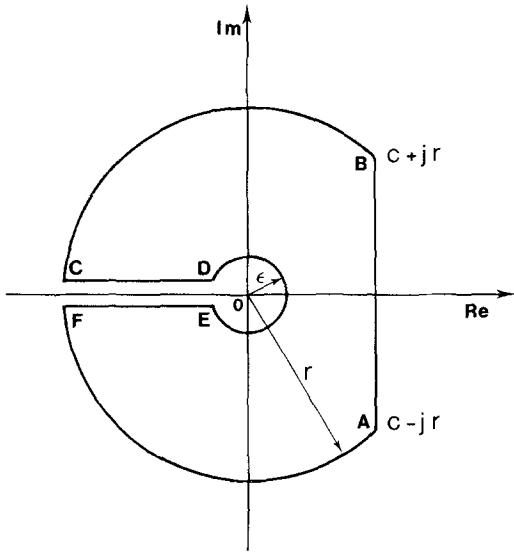


Fig. 2. Contour d'intégration dans le plan complexe.

Soit, d'après la relation 6:

$$z2(t) = \int_0^{+\infty} f_T(t, x) dx \quad \text{pour } t > 0 \tag{10}$$

avec

$$f_T(t, x) = \frac{R_2 T^\alpha}{\pi} \cdot \frac{e^{xT} - 1}{x^{1-\alpha}} \cdot \frac{e^{-xt} \sin \alpha \pi}{1 + 2\tau^\alpha x^\alpha \cos \alpha \pi + \tau^{2\alpha} x^{2\alpha}} \tag{11}$$

La valeur à l'instant  $t = 0$  est obtenue par le théorème de la valeur initiale [12] et nous pouvons écrire que:

$$z2(0) = \lim_{p \rightarrow +\infty} p \cdot Z2(p) \tag{12}$$

or

$$p \cdot Z2(p) = R_2 \cdot \frac{1 - e^{-Tp}}{1 + (\tau p)^\alpha} \tag{13}$$

donc:

$$z2(0) = 0. \tag{14}$$

La fonction  $f_T(t, x)$  tend vers zéro lorsque  $x$  tend vers zéro ou l'infini (Fig. 3) et nous avons calculé numériquement son intégrale pour plusieurs valeurs du paramètre  $\alpha$  par la méthode de Romberg. L'influence du paramètre  $\alpha$  sur la forme des séquences de pondération est présenté sur la Fig. 4.

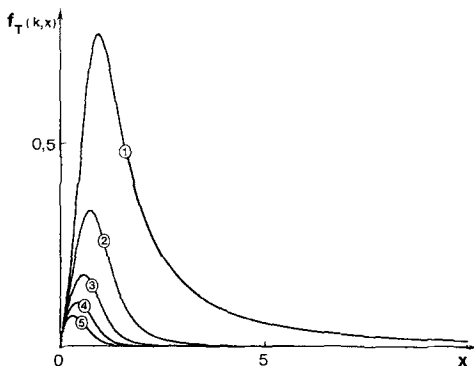


Fig. 3. Évolution avec le temps de la fonction  $f_T(kT, x)$  calculée pour:  $R_2 = 1 \Omega$ ;  $\tau = 1 \text{ s}$ ;  $\alpha = 0.8$ ;  $T = 0.5 \text{ s}$ ; 1.  $k = 1$ ; 2.  $k = 3$ ; 3.  $k = 5$ ; 4.  $k = 7$ ; 5.  $k = 9$ .

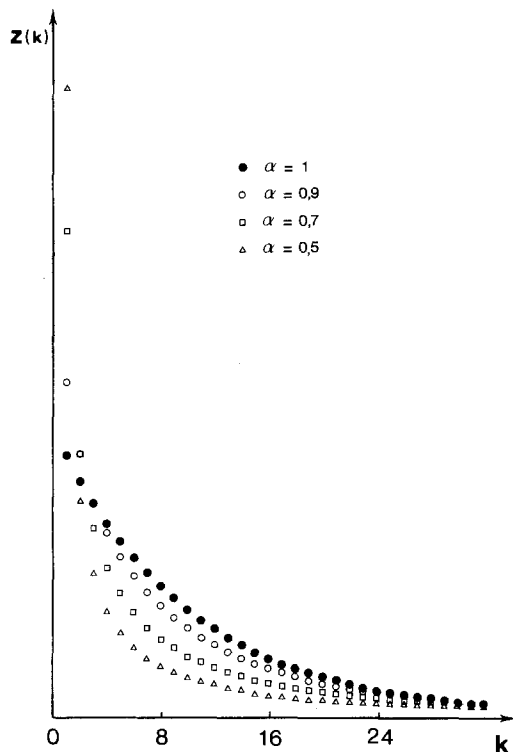


Fig. 4. Influence du paramètre de dispersion sur la séquence de pondération.

### 3. Détermination expérimentale des paramètres $R_1$ , $R_2$ et $\alpha$

La séquence de pondération expérimentale présentée sur la Fig. 5 est celle d'une pile Saft Leclanché saline déchargée sous un courant continu de 50 mA jusqu'à une tension de 500 mV environ. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé a été décrit par ailleurs [4]. Le signal intensiodynamique d'excitation est constitué d'une séquence binaire pseudo-aléatoire. Le calcul de la fonction d'intercorrélation entrée-sortie est effectuée après stockage sur ordinateur des points d'échantillonnage de la réponse du système qui est la tension aux bornes de la pile étudiée.

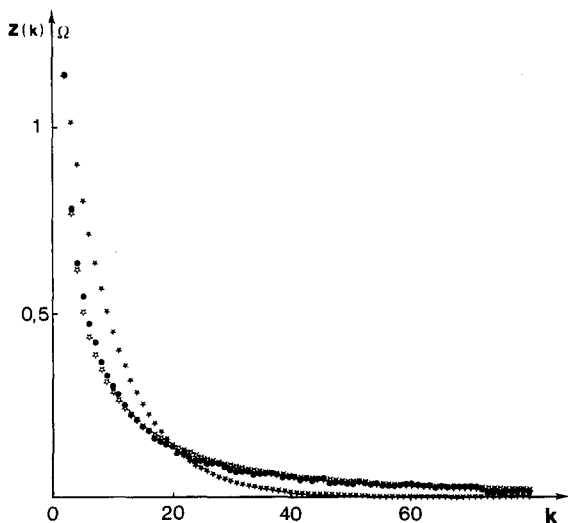


Fig. 5. Comparaison des séquences de pondération expérimentales et théorique; ●, séquence de pondération expérimentale [4]; \*, séquence de pondération calculée pour une dispersion nulle:  $\alpha = 1$ ;  $R_2 = 25 \Omega$ ;  $\tau = 6.5$  s; \*, séquence de pondération calculée pour:  $\alpha = 0.81$ ;  $R_2 = 26 \Omega$ ;  $\tau = 12.6$  s.

Le paramètre  $R_1$  est mesuré directement à l'aide du premier point de la séquence de pondération expérimentale qui est donné par:

$$z(0) = R_1 d(0) = R_1. \quad (15)$$

La mesure aux temps longs du gain statique de la pile Leclanché:

$$G = R_1 + R_2 \quad (16)$$

mène ensuite à la valeur de  $R_2$ . La valeur du paramètre  $\alpha$  et celle de  $\tau$  sont déterminées par minimisation du critère quadratique  $D_{OM}$ :

$$D_{OM} = \frac{\sum_k [z(k) - z_0(k)]^2}{\sum_k [z_0(k)]^2} \quad (17)$$

où les  $z_0(k)$  sont les points de la séquence de pondération expérimentale et les  $z(k)$  les points théoriques calculés à l'aide de l'Équation 10. Le critère  $D_{OM}$  calculé sur dix points répartis sur toute la séquence est minimisé à l'aide d'une méthode de Hooke et Jeeves [13, 14], méthode exploratoire itérative qui utilise seulement des évaluations de la fonction à minimiser. Les valeurs de  $R_1$  et de  $R_2$  mesurées à l'aide des Équations 15 et 16 sont utilisées comme points initiaux de la procédure d'identification paramétrique, les valeurs initiales de  $\alpha$  et de  $\tau$  sont choisies arbitrairement égales à 0.5 et 40s.

Le Tableau 1 présente les résultats de l'identification paramétrique qui sont comparés aux valeurs déterminées précédemment [4] par analyse harmonique. On rappelle que l'on peut écrire:

$$R_2 K = \tau^\alpha. \quad (18)$$

Sur la Figure 5, nous avons porté la séquence de pondération expérimentale d'une pile Leclanché et les séquences théoriques calculées à l'aide des valeurs des paramètres obtenues lorsque l'on suppose que la dispersion est nulle ( $\alpha = 1$ ; Tableau 1) et à l'aide des valeurs des paramètres obtenus par identification paramétrique. Dans ce dernier cas l'accord théorie-expérience s'avère excellent et montre l'insuffisance de l'hypothèse de dispersion nulle pour exploiter les séquences de polarisation expérimentales de piles Leclanché.

#### 4. Conclusion

Bien que la séquence de pondération du modèle basse fréquence d'une pile Leclanché n'ait pu être déterminée que numériquement, l'utilisation d'une procédure d'identification paramétrique a permis d'en mesurer tous les paramètres. La valeur du coefficient de dispersion mesurée de cette manière, qui vaut 0.81, est en bon accord avec la valeur mesurée par la méthode d'impédance classique et qui est de 0.76. La comparaison des séquences de pondération expérimentale et théoriques calculées à partir des valeurs des paramètres mesurés par identification montre la validité de cette méthode de mesure.

Tableau 1

	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	$\tau (s)$	$\alpha$	$D_{OM}$
1	3.9	25	6.5	1	8%
2	3.9	26	12.6	0.81	2%
3	3.3	29	11.4	0.76	-

1. Mesure de  $R_1, R_2, \tau$  en supposant la dispersion nulle [4].
2. Mesure de  $R_1, R_2, \tau$  et  $\alpha$  par identification paramétrique.
3. Mesure de  $R_1, R_2, \tau$  et  $\alpha$  par analyse harmonique [4].

---

**Références.**

- [1] M. Ichise, Y. Nagayanagi and T. Kojima, *J. Electroanal. Chem.* **49** (1974) 187.
- [2] G. Blanc, I. Epelboin, C. Gabrielli and M. Keddam, *J. Electroanal. Chem.* **62** (1975) 59.
- [3] G. Blanc, PhD thesis, Paris (1976).
- [4] A. Chabli, T. Diaco, J. P. Diard, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 661.
- [5] S. A. G. R. Karunathilaka, N. A. Hampson, R. Leek and T. J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 357.
- [6] S. A. G. R. Karunathilaka, N. A. Hampson, R. Leek and T. J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 799.
- [7] T. Diaco, PhD thesis, Grenoble (1981).
- [8] R. J. Brodd and H. J. Dewane, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1091.
- [9] J. Lifermann, 'Les Systèmes Discrets', Masson, Paris (1972).
- [10] A. Angot, 'Compléments de Mathématiques', Masson, Paris (1965).
- [11] M. R. Spiegel, 'Variables Complexes', McGraw-Hill, New York (1973).
- [12] J. Lifermann, 'Systèmes Linéaires, Variables d'État', Masson, Paris (1972).
- [13] J. Richalet, A. Rault and P. Pouliquen, 'Identification des Processus par la Méthode du Modèle', Gordon and Breach, London (1971).
- [14] P. de Larminat and Y. Thomas, 'Automatique des Systèmes Linéaires', Vol. 2, Flammarion Sciences, Paris (1976).