

# ***Evolution de l'impédance d'un générateur en fonction de son état de charge: application au système $V_2O_5/LiClO_4 + C.P./Li$***

R. MAUGER, M. ELKORDI, J. C. PARIAUD

*Laboratoire d'Electrochimie et Physico-Chimie des Solutions, Domaine Universitaire, BP 75-38402 - Saint Martin d'Hères Cedex, France*

F. DALARD, D. DEROO

*Laboratoire d'Energétique Electrochimique, Laboratoire associé au CNRS No. 265, Domaine Universitaire, BP 75-38402 - Saint Martin d'Hères Cedex, France*

Received 7 April 1983

La durée de vie en cyclage d'un accumulateur constitue l'un des critères principaux de l'intérêt que l'on peut lui porter. Il est donc très utile de pouvoir l'évaluer rapidement. Nous avons étudié l'évolution, en fonction de son état de charge, de l'impédance d'un générateur au lithium soumis à des cycles décharge-charge dans le but d'analyser, dans un premier temps, les variations des grandeurs caractéristiques de cette impédance en espérant apporter, par cette technique de mesure, des éléments d'évaluation de sa durée de vie.

Battery systems based on a lithium anode and a lithium intercalation cathode show considerable promise for high density storage batteries. Studies of rechargeability of such systems are very important but, at the same time, are very tedious and lack rapidity.

This paper describes the evolution of the a.c. impedance of the cell  $Li/LiClO_4$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) in propylene carbonate/ $V_2O_5$  measured at room temperature as a function of frequency from  $10^{-3}$  Hz to  $10^6$  Hz at various states of charge when an alternative discharge-rest-charge-rest procedure is applied to the system.

It is hoped that such a procedure may successfully be employed to rapidly estimate the life duration of batteries.

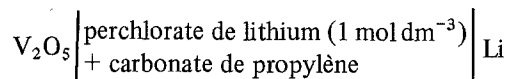
## **1. Introduction**

L'étude de l'insertion d'atomes ou d'ions dans une structure d'accueil suscite, depuis quelques années, l'intérêt de nombreux chercheurs préoccupés par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.

Les générateurs au lithium fondés sur la mise en œuvre de cette technique présentent, même pour des matériaux cathodiques identiques, des durées de vie en cyclage extrêmement variables [1-3]. Il est par conséquent primordial, pour pouvoir juger des performances d'un accumulateur donné, de connaître ces durées de vie. Malheureusement, leur détermination est longue et fastidieuse; il paraît donc intéressant, *a priori*, d'essayer de la minimiser.

Ceci est possible [4] en utilisant un mode de cyclage à intensité constante, qui permet de connaître, à chaque instant, l'état de charge de l'accumulateur étudié en fonction des paramètres granulométrie, densité de courant, coefficient de diffusion et nombre de cycles. On peut alors, en effectuant un petit nombre de cycles à régime de décharge élevé, situer les possibilités théoriques de l'accumulateur indépendamment de l'évolution du matériau ou de l'électrolyte.

Nous avons pensé qu'il pourrait être utile, dans le même ordre d'idée, d'étudier l'évolution de l'impédance des générateurs en fonction de leur état de charge. En effet, l'étude de l'impédance des systèmes électrochimiques, dans une large gamme de fréquence, permet d'accéder aux propriétés de conductivité de l'électrolyte, aux données relatives au transfert de charge à l'interface et aux phénomènes de diffusion dans la structure d'accueil. Nous nous sommes proposés d'analyser les variations de chacun ces paramètres lorsque l'on soumet le générateur suivant

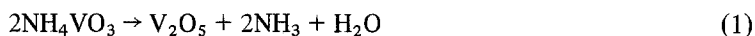


à des cycles successifs décharge-charge en espérant tirer de cette étude des critères d'évaluation rapide des possibilités théoriques des accumulateurs dès la fin de leur fabrication, et ceci, indépendamment de toute décharge.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Préparation de $\text{V}_2\text{O}_5$

Elle est effectuée par calcination du métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  [5, 6] qui se décompose suivant la réaction



Pour cela, on utilise une solution  $0.04 \text{ m l}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  dans l'eau et contenant, pour assurer l'adhérence du  $\text{V}_2\text{O}_5$  sur son support, un alcool polyvinylique  $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$  en quantité telle que la masse de carbone résiduelle, après calcination de l'ensemble, n'excède pas 20% de la masse de  $\text{V}_2\text{O}_5$  obtenue. La calcination est effectuée à  $500^\circ \text{C}$  pendant 4 heures. Le produit résultant est contrôlé à l'aide des rayons X.

Cette méthode de préparation conduit à un dépôt de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sous forme de couche mince, ce qui permet d'éviter les problèmes posés par le matériau cathodique lorsqu'il est utilisé sous forme de poudre.

### 2.2. Description de la cellule

Les cellules électrochimiques ont été réalisées dans des boîtiers de type 'bouton' de 11 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur.

L'électrode positive est obtenue en déposant, sur un disque de titane, un volume déterminé de la solution de métavanadate d'ammonium précédente. Ce volume doit être connu avec précision car l'épaisseur de la couche de  $\text{V}_2\text{O}_5$  résultant de la calcination et, par suite, la capacité de la cellule, en dépendent.

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium d'environ 1.5 mm d'épaisseur maintenu au contact du collecteur de courant formant couvercle du boîtier.

L'électrolyte est une solution ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de perchlorate de lithium anhydre dans du carbonate de propylène. On utilise du papier séparateur pour le cloisonnement des deux parties de la cellule.

Le montage et le sertissage de l'ensemble sont effectués en boîte à gants.

### 2.3. Mesures effectuées

Après préparation, les accumulateurs sont laissés au repos pendant 24 heures. On effectue alors les mesures d'impédance. Ils sont ensuite déchargés à  $C/100$  jusqu'à la tension de coupure, puis laissés au repos jusqu'à ce que leur tension se stabilise. On effectue alors les mesures d'impédance sur l'accumulateur déchargé. Celles-ci sont suivies d'une recharge à  $C/100$ , d'une stabilisation de tension et

Tableau 1. Caractéristiques des piles étudiées

No. pile	Surface cathode ( $cm^2$ )	Volume $NH_4VO_3$ ( $\mu l$ )	Epaisseur $V_2O_5$ ( $\mu$ )	Masse $V_2O_5$ ( $mg$ )	Capacité ( $\mu A h$ )	Capacité ( $A h kg^{-1}$ )	Courant charge/décharge ( $\mu A$ )	Tension initiale à l'équilibre ( $V$ )
1	0.50	50	6	0.185	30	162	6 = C/5	2.75
2	0.87	100	7	0.37	60	162	3 = C/20	2.92
3	0.87	200	14	0.74	120	162	3 = C/40	2.86
4	0.87	250	17.5	0.925	150	162	1.5 = C/100	2.90
5	0.87	300	21	1.13	180	162	3 = C/60	2.65
6	0.87	500	35	1.85	300	162	3 = C/100	3.00
7	0.87	750	52.5	2.78	450	162	4.5 = C/100	3.05
8	0.87	1000	70	3.70	600	162	3 = C/200	3.18

de mesures d'impédance sur l'accumulateur chargé. Le même cycle d'opérations est poursuivi jusqu'à ce que le générateur soit hors d'usage.

Nous avons préparé des accumulateurs ayant plusieurs capacités différentes (Tableau 1). Les cycles décharge-charge sont réalisés, à intensité constante, à l'aide d'un potentiostat 'Princeton applied research' modèle 363.

Les mesures d'impédance sont effectuées sur des systèmes en équilibre, ce qui nécessite l'imposition d'une contre tension de valeur égale à la tension initiale du générateur. Nous avons utilisé un ensemble entièrement automatisé d'appareils de mesures dont la base est un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1172.

### 3. Résultats expérimentaux

Les diagrammes d'impédance obtenus présentent, d'une manière générale, l'allure de la courbe tracée Fig. 1. On observe ainsi l'existence d'une partie rectiligne en basse fréquence et de deux arcs de cercle, à fréquence élevée. Le premier d'entre eux correspond à l'impédance de l'électrolyte, tandis que le second se rapporte aux réactions se produisant sur l'ensemble des deux électrodes. On constate qu'ils sont tous deux décentrés, de manière plus ou moins importante, par rapport à l'axe des réels.

Dans le but de déterminer les parts respectives de chaque électrode dans l'impédance représentée par ce second cercle, et par conséquent d'évaluer l'impédance de l'électrode au lithium, nous avons réalisé la cellule symétrique suivante

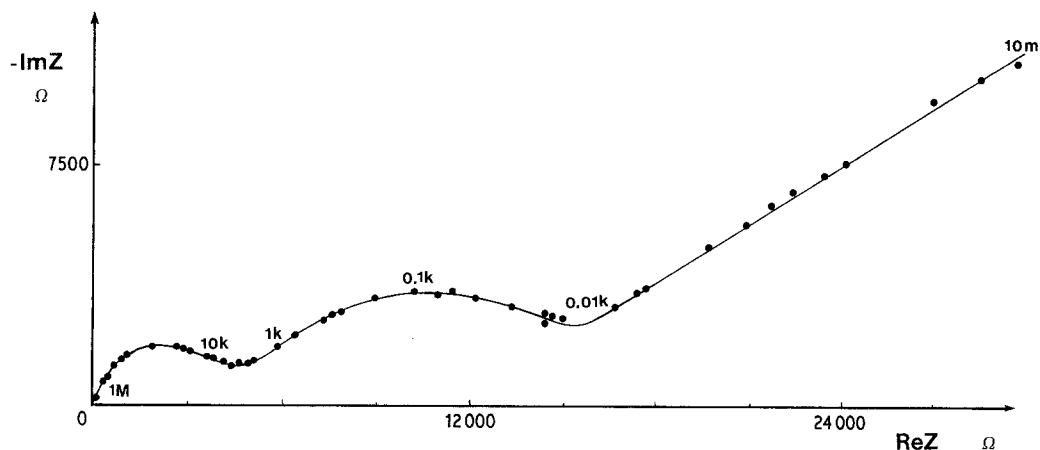


Fig. 1. Allure générale des diagrammes d'impédance.

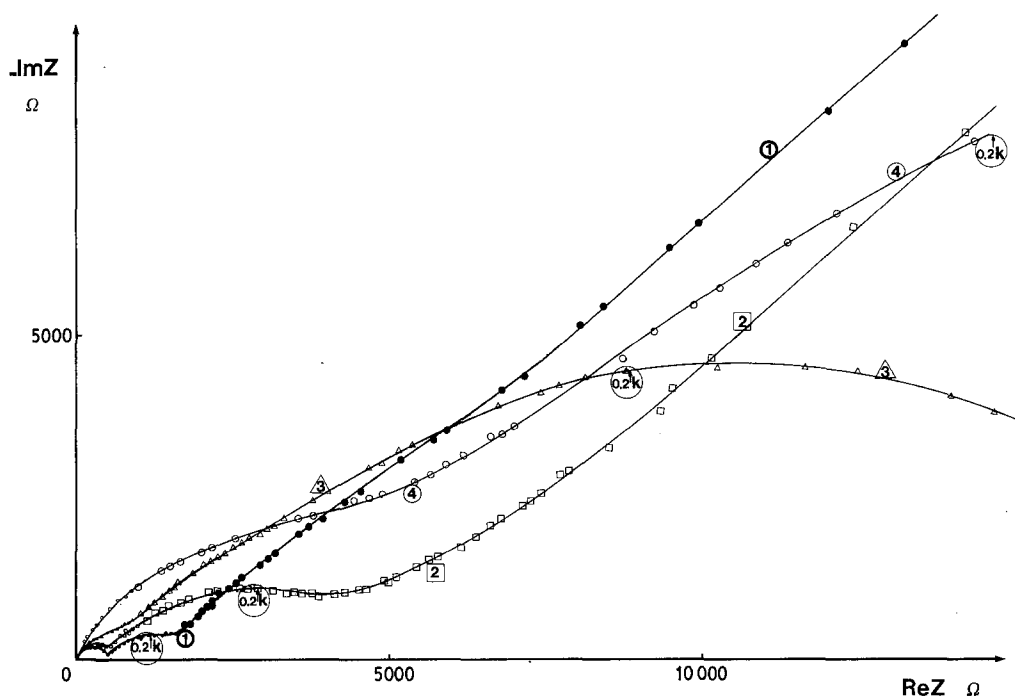
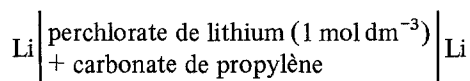


Fig. 2. Evolution des diagrammes d'impédance au cours de cycles décharge-charge (décharges successives).



En effet, dans la plupart des électrolytes aprotiques, la surface de l'électrode au lithium est recouverte d'une couche passivante constituée par une membrane poreuse due généralement à la décomposition du solvant organique [7-10]. L'impédance de la cellule complète dépend de l'impédance de l'électrode au lithium et par suite de l'épaisseur de cette couche passivante, elle même liée aux valeurs de densités de charge et de courant imposées à la cellule.

La cellule étudiée fait apparaître une impédance de 650  $\Omega$  pour chaque électrode de lithium, déduction faite de l'impédance de l'électrolyte. Nous en tiendrons compte dans nos résultats.

L'examen des diagrammes d'impédance obtenus au cours des cycles décharge-charge (Figs. 2 et 3) nous amène aux constatations suivantes:

il est indispensable, pour effectuer une comparaison valable des différents diagrammes, de séparer ceux obtenus après une décharge (Fig. 2) de ceux consécutifs à une charge (Fig. 3).

pour chacun de ces groupes, on constate *a priori* que l'arc de cercle correspondant à l'impédance de l'électrolyte et celui correspondant au transfert de charge voient leur rayon grandir au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Conjointement, on observe, entre ces deux arcs de cercle, une interaction grandissante. Au départ, on a affaire à un processus rapide contrôlé par le transfert de masse; ce processus devient ensuite de plus en plus lent avec le nombre de cycles, puisque la résistance de transfert croît.

la pente de la partie rectiligne observée en basse fréquence varie suivant l'état de surface de la positive. Une électrode plane devrait donner une pente idéale de  $45^\circ$ , tandis qu'une électrode poreuse est caractérisée par une pente de  $22.5^\circ$  [11].

L'interprétation de ces résultats nous conduit à rechercher un modèle des propriétés de l'interface électrochimique. Celui-ci est déduit des équations exprimant le caractère non linéaire des processus

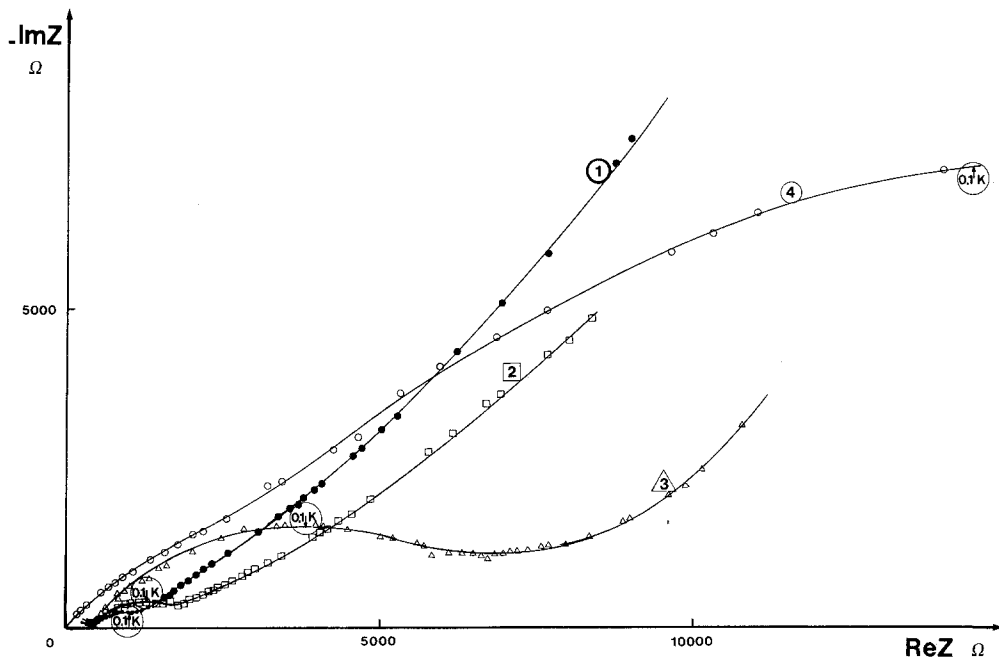


Fig. 3. Evolution des diagrammes d'impédance au cours de cycles décharge-charge (charges successives).

impliqués, qui, compte tenu de l'application d'une perturbation de faible amplitude, peuvent être linéarisés.

Généralement, on assimile un système électrochimique à un circuit  $R-C$  dont l'impédance est représentée par un arc de cercle centré sur l'axe des réels. Compte tenu du décentrage observé expérimentalement, il nous faut remplacer les capacités du circuit  $R-C$  par des 'pseudo-capacités' [12, 13], et admettre ainsi pour l'accumulateur, le schéma équivalent représenté Fig. 4, dans lequel  $Z_{pc}$  est l'impédance de la pseudo-capacité, exprimée par la relation :

$$Z_{pc} = \frac{1}{K(j\omega)^\alpha} \tag{2}$$

où  $K$  est un paramètre s'exprimant en Farad  $s^{(\alpha-1)}$  et  $\alpha$  est un second paramètre lié à l'angle de décentrage  $\theta$  (Fig. 5) par la relation

$$\theta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \Rightarrow \alpha = 1 - \frac{2\theta}{\pi} \tag{3}$$

Lorsque cette pseudo-capacité intervient dans un circuit  $R-C$ , en parallèle avec une résistance  $R$ , l'impédance de ce circuit est égale à

$$Z = \frac{R}{1 + RK(j\omega)^\alpha} \tag{4}$$

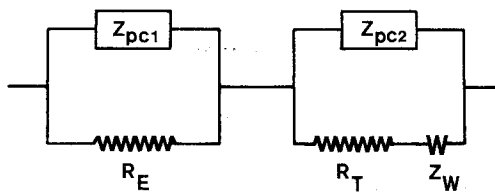


Fig. 4. Circuit équivalent.

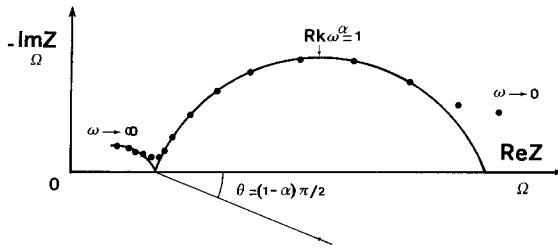


Fig. 5. Angle de décentrage.

La fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'arc de cercle vérifie la relation

$$RK(2\pi f)^\alpha = 1 \quad (5)$$

On obtient ainsi, avec les notations de la Fig. 5, l'expression de l'impédance  $Z$  du circuit équivalent (Fig. 4)

$$Z = \frac{1}{K_1(j\omega)^{\alpha_1} + (1/R_E)} + \frac{1}{K_2(j\omega)^{\alpha_2} + (1/Z_F)} \quad (6)$$

avec  $Z_F = R_T + Z_W$ ,  $Z_W = k\omega^{-1/2}(1-j)$  et  $k =$  coefficient de Warburg, ce qui nous donne, puisque

$$j^\alpha = [\exp j(\pi/2)]^\alpha = \cos(\alpha\pi/2) + j \sin(\alpha\pi/2) \quad (7)$$

$$Z = \text{Re}Z + j\text{Im}Z = \frac{A_1}{D_1} + \frac{A_2}{D_2} + j \left( \frac{B_1}{D_1} + \frac{B_2}{D_2} \right) \quad (8)$$

avec

$$A_1 = R_E + R_E^2 K_1 \omega^{\alpha_1} \cos(\alpha_1 \pi/2) \quad (9a)$$

$$B_1 = -R_E^2 K_1 \omega^{\alpha_1} \sin(\alpha_1 \pi/2) \quad (9b)$$

$$D_1 = 1 + 2R_E K_1 \omega^{\alpha_1} \cos(\alpha_1 \pi/2) + R_E^2 K_1^2 \omega^{2\alpha_1} \quad (9c)$$

$$A_2 = R_T + k\omega^{-1/2} + K_2 \omega^{\alpha_2} [(R_T + k\omega^{-1/2})^2 + k^2 \omega] \cos(\alpha_2 \pi/2) \quad (9d)$$

$$B_2 = -k\omega^{-1/2} - K_2 \omega^{\alpha_2} [(R_T + k\omega^{-1/2})^2 + k^2 \omega] \sin(\alpha_2 \pi/2) \quad (9e)$$

$$D_2 = 1 + K_2 \omega^{2\alpha_2} [(R_T + k\omega^{-1/2})^2 + k^2 \omega] + 2K_2 \omega^{\alpha_2} (R_T + k\omega^{-1/2}) \cos(\alpha_2 \pi/2) + 2kK_2 \omega^{(\alpha_2 - 1/2)} \sin(\alpha_2 \pi/2) \quad (9f)$$

La méthode préconisée par Randles [14] pour la détermination de  $k$  ne peut s'appliquer à cette équation. En effet  $\text{Re}Z$  et  $\text{Im}Z$  ne sont pas fonction uniquement de  $\omega^{-1/2}$ , mais également de  $\omega$ ,  $\omega^{\alpha_1}$ ,  $\omega^{\alpha_2}$ ,  $\omega^{2\alpha_1}$  et  $\omega^{2\alpha_2}$ .

Les courbes représentatives de  $\text{Re}Z = f(\omega^{-1/2})$  et  $\text{Im}Z = f(\omega^{-1/2})$  ne sont donc pas des droites.

On peut modifier cette méthode en écrivant

$$\text{Re}Z - \frac{A_1}{D_1} - \frac{R_T + k\omega^{-1/2}}{D_2} = \frac{K_2 \omega^{\alpha_2} [(R_T + k\omega^{-1/2})^2 + k^2 \omega] \cos(\alpha_2 \pi/2)}{D_2} \quad (10)$$

$$-\text{Im}Z + \frac{B_1}{D_1} - \frac{k\omega^{-1/2}}{D_2} = \frac{K_2 \omega^{\alpha_2} [(R_T + k\omega^{-1/2})^2 + k^2 \omega] \sin(\alpha_2 \pi/2)}{D_2} \quad (11)$$

On en déduit

$$\left( \text{Im}Z - \frac{B_1}{D_1} \right) \frac{1}{\text{tg}(\alpha_2 \pi/2)} + \text{Re}Z - \frac{A_1}{D_1} = \frac{R_T}{D_2} + \frac{k}{D_2} \left[ 1 - \frac{1}{\text{tg}(\alpha_2 \pi/2)} \right] \omega^{-1/2} \quad (12)$$

Dans la mesure où  $D_2$  est constant, ce qui est vérifié à partir d'une valeur de fréquence à préciser, la courbe représentative de la quantité

Tableau 2. Caractéristiques de la pile 1

Etat de la pile	R <sub>E</sub> (Ω)	K <sub>1</sub> (F s <sup>(α-1)</sup> )	α <sub>1</sub>	R <sub>T</sub> (Ω)	K <sub>2</sub> (F s <sup>(α-1)</sup> )	α <sub>2</sub>	k (Ω Hz <sup>1/2</sup> )
chargée	368	8.3 · 10 <sup>-9</sup>	0.87	1 256	1.4 · 10 <sup>-5</sup>	0.61	20 100
déchargée	477	8.7 · 10 <sup>-9</sup>	0.84	2 170	3.0 · 10 <sup>-5</sup>	0.23	9 030
chargée	442	8.9 · 10 <sup>-9</sup>	0.84	1 610	5.8 · 10 <sup>-6</sup>	0.63	13 350
déchargée	544	1.7 · 10 <sup>-8</sup>	0.81	4 774	6.6 · 10 <sup>-6</sup>	0.55	36 080
chargée	446	3.1 · 10 <sup>-8</sup>	0.77	6 994	4.1 · 10 <sup>-6</sup>	0.57	18 410
déchargée	2223	6.2 · 10 <sup>-7</sup>	0.61	16 862	1.0 · 10 <sup>-6</sup>	0.65	23 380
chargée	8895	1.7 · 10 <sup>-6</sup>	0.53	24 764	5.6 · 10 <sup>-7</sup>	0.70	13 970
déchargée	9055	2.6 · 10 <sup>-7</sup>	0.60	24 572	3.1 · 10 <sup>-7</sup>	0.85	7 200

$$Y = \left( ImZ - \frac{B_1}{D_1} \right) \frac{1}{tg(\alpha_2 \pi/2)} + ReZ - \frac{A_1}{D_1} \tag{13}$$

en fonction de ω<sup>-1/2</sup> est une droite de pente (k/D<sub>2</sub>) {1 - [1/tg(α<sub>2</sub>π/2)]} et d'ordonnée à l'origine (R<sub>T</sub>/D<sub>2</sub>).

La détermination de k, coefficient de Warburg, est donc possible à l'aide du tracé de la courbe Y = f(ω<sup>-1/2</sup>) après que les autres caractéristiques du circuit aient été déterminées de manière classique.

Nous avons appliqué aux valeurs expérimentales de Z la méthode des moindres carrés, pour déterminer d'une part la position exacte des centres des arcs de cercles observés, et d'autre part la pente des droites Y = f(ω<sup>-1/2</sup>) (Equation 12) qui permet d'accéder au coefficient de Warburg.

Nous ne donnerons pas l'ensemble des résultats obtenus sur toutes les piles étudiées, mais simplement les plus significatifs (pile 1) (Tableau 2). La Fig. 6 est un exemple de courbe Y = f(ω<sup>-1/2</sup>) permettant l'évaluation du coefficient k.

L'analyse de ces résultats permet de confirmer, en ce qui concerne le transfert de charge, les

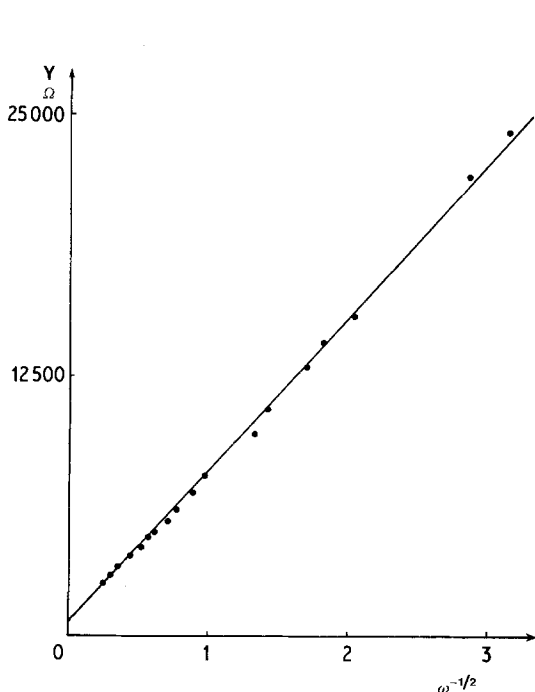


Fig. 6. Courbe Y = f(ω<sup>-1/2</sup>) (Equation 13).

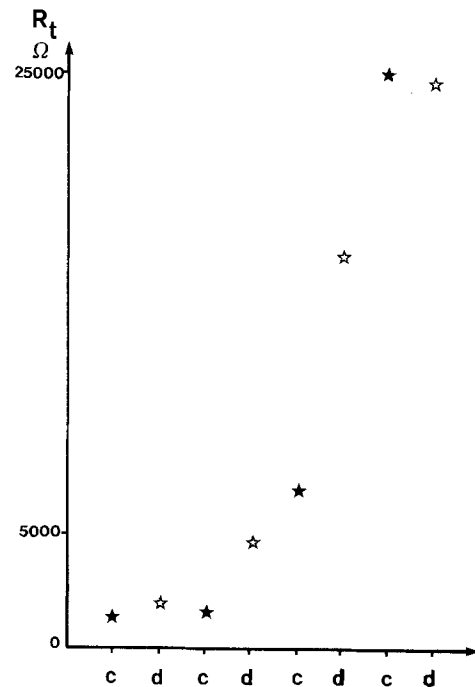


Fig. 7. Variation de R<sub>T</sub> au cours du cycle décharge-charge.

Tableau 3. Valeurs de  $k$  pour les piles 3 et 5

Etat de la pile	Valeurs de $k$	
	Pile no. 3	Pile no. 5
chargée	2 300	6 940
déchargée	15 540	10 540
chargée	21 670	24 330
déchargée	37 250	99 820
chargée	37 500	1075 850
déchargée		655 900

conclusions tirées du simple examen des diagrammes d'impédance, puisque l'on retrouve par le calcul l'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge, en considérant séparément, comme précédemment, les valeurs obtenues après une charge et celles consécutives à une décharge. Par contre, dans le cas du premier cercle, correspondant à l'impédance de l'électrolyte, il faut être très prudent dans l'interprétation des diagrammes obtenus. En effet, si l'on observe, d'un point de vue strictement mathématique, l'évolution des paramètres  $K_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $K_2$ ,  $\alpha_2$  et  $k$  (Tableau 2), on constate que les valeurs de  $K_1$  augmentent, tandis que celles de  $K_2$  diminuent, qu'il s'agisse d'une succession de charges ou d'une succession de décharges. Les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , qui caractérisent le décentrage des arcs de cercle correspondants, varient en sens inverse par rapport à  $K_1$  et  $K_2$ . On constate également (Fig. 7) que les valeurs de  $R_T$  augmentent sans cesse, aussi bien pour les charges que pour les décharges successives. Par contre, en ce qui concerne la résistance de l'électrolyte, on observe, après plusieurs cycles, une brusque augmentation de  $R_E$  (Fig. 8) qui paraît surprenante: en effet, il n'existe pas de raisons valables pour que cette grandeur varie puisque ni l'électrolyte ni les caractéristiques géométriques de la cellule n'ont changé. En fait, les courbes observées résultent de l'interaction, signalée précédemment, du second cercle, qui devient très important, sur le premier, attribué à l'électrolyte. Cette interaction est très marquée pour les trois derniers points. En éliminant, dans ces conditions, les valeurs de  $R_E$  et  $K_1$  correspondant à ces mesures, on constate que ces quantités restent approximativement constantes (Fig. 8 et 9).

L'évolution des paramètres  $K_2$  (Fig. 10) et  $\alpha_2$  montre qu'il se produit, au cours du cyclage, une diminution de la capacité du second circuit  $R-C$  représentatif du transfert de charge (Fig. 4), couplée à une diminution de l'angle de décentrage (quand  $\alpha$  augmente, l'angle de décentrage diminue puisque l'on a la relation  $\theta = [1 - \alpha] \pi/2$  et à une augmentation de  $R_T$ .

Quant aux variations de  $k$ , coefficient de Warburg, elles semblent extrêmement aléatoires dans le cas de la pile 1 (Fig. 11), mais les valeurs relatives aux piles 3 et 5 semblent suivre le même type de variation que toutes les autres grandeurs caractéristiques de la pile. Le Tableau 3 en témoigne.

Comment expliquer ces variations aléatoires du coefficient  $k$ ? Eh bien, revenons à l'Equation 13 qui permet, par le tracé de la droite  $Y = f(\omega^{-1/2})$ , d'accéder à la valeur de  $k$ .

$$Y = \left( ImZ - \frac{B_1}{D_1} \right) \frac{1}{tg \alpha_2(\pi/2)} + ReZ - \frac{A_1}{D_1} = \frac{R_T}{D_2} + \frac{k}{D_2} \left[ 1 - \frac{1}{tg(\alpha_2 \pi/2)} \right] \omega^{-1/2} \quad (13)$$

La fonction  $Y = f(\omega^{-1/2})$  est représentée par une droite de pente  $\lambda$ . On en déduit

$$k = \lambda \cdot D_2 / [1 - 1/tg(\alpha_2 \pi/2)] \quad (14)$$

Examinons quelle est l'influence de  $\alpha_2$  sur le coefficient  $k$ : pour fixer les idées, prenons  $\lambda = 5000 \Omega \text{ Hz}^{1/2}$  et calculons  $k$  pour différentes valeurs de  $\alpha_2$ :



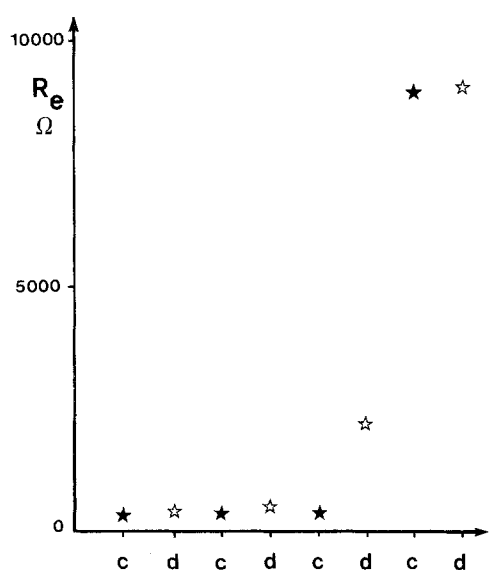


Fig. 8. Variation de  $R_e$  au cours du cycle décharge-charge.

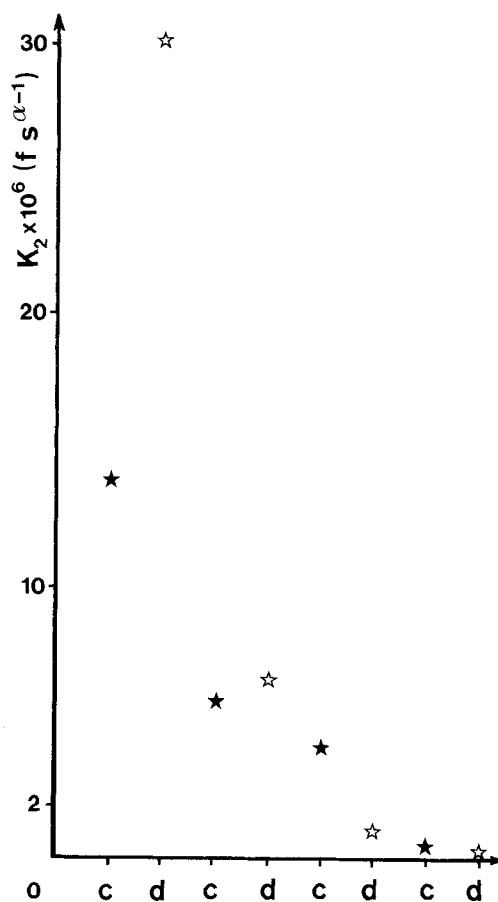


Fig. 10. Variation de  $K_2$  au cours du cycle décharge-charge.

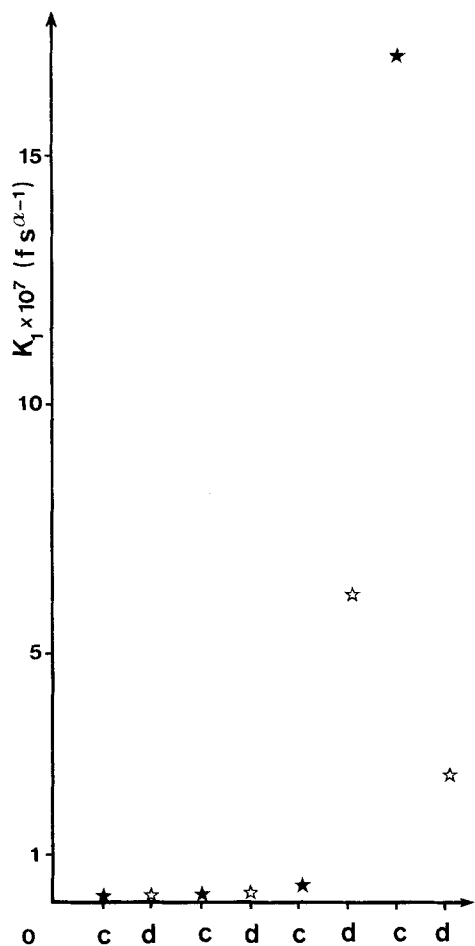


Fig. 9. Variation de  $K_1$  au cours du cycle décharge-charge.

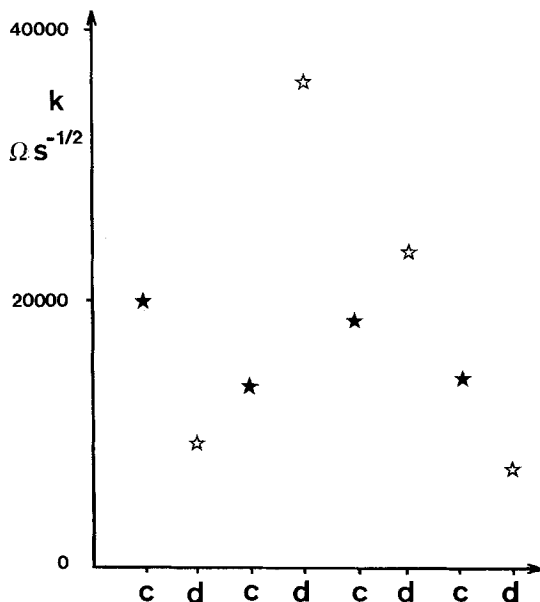


Fig. 11. Variation de  $k$  au cours du cycle décharge-charge.

Tableau 4. Variations de  $k$  avec  $\alpha_2$  ( $\lambda$  constant)

$\alpha_2$	$k$ ( $\Omega \text{ Hz}^{1/2}$ )
0.9	5 941
0.8	7 407
0.7	10 194
0.65	12 913
0.6	18 285
0.58	22 290
0.56	28 948
0.54	42 238
0.52	80 060
0.48	- 77 044

On constate ainsi l'influence énorme du paramètre  $\alpha_2$  sur la valeur de  $k$ . Lorsqu'on passe de  $\alpha_2 = 0.54$  à  $\alpha_2 = 0.52$ , on observe que  $k$  varie environ du simple au double. Il est donc indispensable d'évaluer  $\alpha_2$  avec le maximum de précision. Or,  $\alpha_2$  étant lié à l'angle de décentrage de l'arc de cercle relatif au transfert de charge, on constate qu'il est extrêmement important de déterminer la position du centre de ce cercle de manière aussi exacte que possible.

Ce problème est particulièrement aigu pour  $\alpha_2 = 0.5$  c'est à dire pour un angle de décentrage  $\theta_2 = \pi/4$ , puisqu'on observe alors une discontinuité. Pour  $\theta_2 > \pi/4$ , les valeurs de  $k$  deviennent négatives, ce qui n'a aucun sens. Nous n'avons pas trouvé d'explication physique à l'existence de cette valeur limite de l'angle de décentrage.

#### 4. Conclusion

Cette étude de l'évolution de l'impédance d'un générateur en fonction de son état de charge, lorsqu'il est soumis à des cycles successifs décharge-charge, nous permet de mettre en évidence une variation progressive de la résistance  $R_T$  et des paramètres  $K_2$  et  $\alpha_2$  caractéristiques du transfert de charge, à condition de considérer séparément ces processus de charge et de décharge.

La résistance  $R_E$ , ainsi que les paramètres  $K_1$  et  $\alpha_1$ , relatifs à l'impédance de l'électrolyte, restent constants. Cependant, après un certain nombre de cycles, on observe un couplage très marqué entre le cercle représentatif de l'impédance de l'électrolyte et celui du transfert de charge. Ce couplage empêche toute détermination précise de ces derniers paramètres.

Le coefficient de Warburg  $k$ , quant à lui, ne peut être obtenu qu'avec une incertitude élevée, en particulier lorsque l'angle de décentrage  $\theta_2$  est proche de  $\pi/4$ .

La constatation de l'évolution de ces grandeurs et paramètres ne représente qu'une partie de la réponse au problème posé, à savoir la mise au point, par mesures d'impédance, d'une méthode d'évaluation rapide des possibilités théoriques d'un générateur. Pour compléter cette étude il nous faut envisager, à présent, de soumettre les générateurs à des régimes de décharge (ou de charge) intermittente. En effet, les cycles décharge-charge présentent l'inconvénient de placer le générateur, après chaque décharge (ou charge) complète, dans un nouvel état initial différent du précédent. Cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

Il n'en reste pas moins vrai que les grandeurs telles que la résistance de transfert de charge et le paramètre  $K_1$  présentent tous deux, lorsque l'accumulateur devient hors d'usage, une augmentation très importante par rapport à leur valeur initiale. Il est possible, dans ces conditions, en traçant, pour un accumulateur de type déterminé, des diagrammes de référence correspondant aux variations de ces deux grandeurs, de savoir si un nouvel accumulateur du même type aura une durée de vie plus longue ou plus courte que celle de l'accumulateur de référence. Ceci, bien sûr, ne présente un intérêt que dans le cadre limité de fabrications répétitives.

---

**Bibliographie**

- [1] B. M. L. Rao, D. S. Eustace and J. A. Shropshire, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 75.
- [2] G. L. Holleck and J. R. Driscoll, *Electrochim. Acta* **22** (1977) 647.
- [3] B. Scrosati, *ibid.* **26** (1981) 1559.
- [4] F. Dalard, D. Deroo and R. Mauger, *J. Power Sources* **9** (1983) 321.
- [5] G. Brauer, 'Handbook of Preparative Inorganic Chemistry', Academic Press, New York (1965) p. 1270.
- [6] D. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2054.
- [7] J. O. Besenhard and G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **68** (1976) 1.
- [8] M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin and D. Warin, *J. Microsc. Spectrosc. Electr.* **4** (1979) 111.
- [9] C. Clairret, M. Garreau and J. Thevenin, *C. R. Acad. Sci. Fr. Série C*, **284** (1977) 557.
- [10] J. Thevenin, *C. R. Acad. Sci. Fr. Série II*, **295** (1982) 971.
- [11] H. Kaiser, K. D. Beccu and M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 539.
- [12] A. Chabli, PhD, Grenoble (1980).
- [13] A. Chabli, T. Diaco and J. P. Diard, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 661.
- [14] J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.* **1** (1947) 11.