

IMPEDANCE DE GÉNÉRATEUR DÉBITANT SUR UNE CHARGE CONSTANTE

J.-P. DIARD¹, B. Le GORREC², C. MONTELLA³ et P. LANDAUD²

*1. Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
UMR 5631 CNRS-INPG, associée à l'UJF
Domaine Universitaire, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

- 2. Institut Universitaire de Technologie, Université Joseph Fourier de Grenoble, France*
- 3. Institut des Sciences et Techniques, Université Joseph Fourier de Grenoble, France*

Résumé

Une méthode expérimentale de mesure de l'impédance de générateur en cours de décharge est proposée. Elle utilise un dispositif classique de mesure d'impédance qui commande en régime intensiodynamique sinusoïdal un générateur qui se décharge dans un récepteur. Des mesures d'impédance effectuées sur des accumulateurs Nickel-Cadmium de capacité 0.65 Ah, en utilisant la méthode classique de courant modulé et la nouvelle méthode proposée, sont comparées lorsque les deux méthodes sont utilisables. Des mesures d'impédance, effectuées avec la nouvelle méthode de mesure sur un accumulateur au plomb de capacité 25 Ah, dans le cas où le courant de décharge de l'accumulateur est supérieur au courant maximum que peut fournir la régulation, sont présentées. Ces mesures montrent que la méthode proposée permet d'utiliser les dispositifs classiques de mesure d'impédance pour le test en cours de décharge d'accumulateurs de forte capacité et de faible impédance.

1- Introduction

Les dispositifs classiques de mesure d'impédance qui utilisent une régulation électrochimique et un analyseur de réponse en fréquence, permettent la mesure de l'impédance de générateurs électrochimiques en circuit ouvert ou au cours d'une décharge forcée effectuée à courant moyen constant. En circuit ouvert, le générateur ne débite pas au cours de l'expérience. On peut ainsi étudier en régime potentiodynamique ou intensiodynamique [1-7] des générateurs ou des éléments de générateurs de faible ou forte capacité pour différents états de leur charge ou décharge. Par ailleurs, les mesures d'impédance de générateurs en cours de charge ou de décharge utilisent un courant modulé d'amplitude inférieure à la valeur maximale, en général 2 Ampères, de débit de la régulation. Ceci explique que cette méthode ait été utilisée pour la mesure de l'impédance d'accumulateurs en fonctionnement de faible capacité [8]. Des mesures d'impédance sur une batterie d'accumulateurs de télécommunication ont été effectuées en analysant par transformée de Fourier le bruit induit par le fonctionnement des accumulateurs [9].

Nous proposons une méthode expérimentale de mesure de l'impédance de générateurs en cours de décharge. Elle utilise un dispositif classique de mesure d'impédance qui commande, en régime intensiodynamique sinusoïdal, un générateur qui se décharge dans un récepteur. Dans ce cas le courant moyen qui traverse le générateur varie au cours du temps mais l'amplitude de la modulation du courant utilisé pour la mesure d'impédance, qui est imposée par la régulation électrochimique, reste constante.

Des exemples de mesures d'impédance effectuées sur un accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah et un accumulateur au plomb Hawker cyclon type BC 2 V 25 Ah, en utilisant la méthode du courant modulé et la nouvelle méthode proposée, sont présentés. Les résultats obtenus sont comparés pour le générateur de faible capacité pour lesquels les deux méthodes sont utilisables. Des mesures d'impédance effectuées avec la nouvelle méthode, lorsque le courant de décharge de l'accumulateur est supérieur au courant maximum que peut fournir la régulation, sont présentés pour le générateurs de plus forte capacité.

2- Méthode expérimentale

Les accumulateurs testés ont subi au moins 5 cycles de charge-décharge lors de leur mise en service. Ces accumulateurs sont chargés selon les recommandations du constructeur. La décharge du générateur est effectuée jusqu'à une d.d.p. de 0.9 V pour l'accumulateur de type Nickel-Cadmium et 1.8 V pour l'accumulateur au plomb.

Les mesures d'impédance ont été réalisées en utilisant le logiciel SAMDIE [10] qui commande un dispositif composé d'une régulation électrochimique Interface pour Elec-

trochimie Solartron 1286 et d'un analyseur de réponse en fréquence Solartron FRA 1250. Les résultats obtenus ont été traités en utilisant le logiciel Mathematica™ [11].

L'impédance des générateurs a été mesurée dans la bande de fréquence [6500 Hz - 50 mHz] ou [650 Hz - 50 mHz] selon la gamme de mesure du courant utilisée, dans le sens des fréquences décroissantes, en mode de balayage automatique et à raison de 8 intervalles par décade logarithmique. La régulation a été utilisée en mode intensiodynamique dans un montage à deux électrodes (Fig. 1).

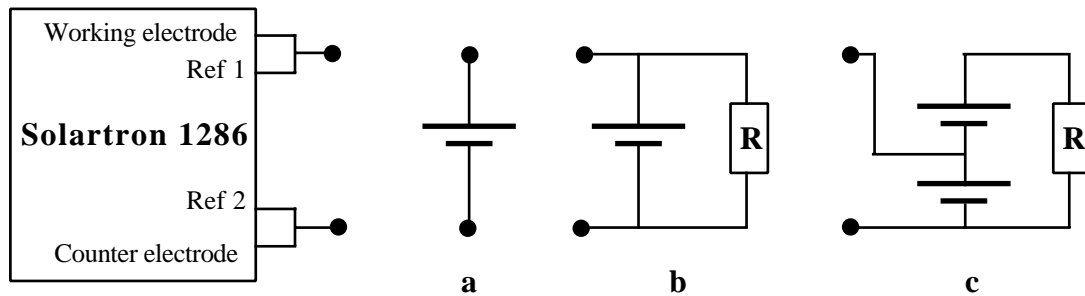


Figure 1 : Connexions utilisées pour l'étude par EIS de la décharge de générateurs à courant constant (a), à charge résistive constante (b), ou de la décharge d'un élément de générateur sur résistance (c).

3- Etude comparée de l'impédance de générateurs de faible capacité au cours de leur décharge à courant constant et à charge résistive constante.

Cette étude a été réalisée sur des générateurs de faible capacité afin de valider la nouvelle méthode de mesure en la comparant à la méthode classique.

Un accumulateur peut être caractérisé par l'évolution temporelle de sa d.d.p. à courant de décharge imposé. Une autre représentation utilisée est celle de la variation de la d.d.p. aux bornes du générateur en fonction de son état de décharge exprimé en pourcentage de la capacité nominale. Nous avons utilisé cette dernière représentation pour comparer la décharge d'accumulateurs à courant constant et à charge résistive constante.

La décharge d'un générateur sur une résistance R s'effectue avec un courant $I(t)$ qui varie avec sa d.d.p. $U(t)$. Le courant moyen de décharge I_{moy} est défini par :

$$I_{\text{moy}} = [1 / (Rt)] \int_0^t U(\tau) d\tau \quad (1)$$

et l'évolution temporelle de la capacité $Q(t)$ utilisée est calculée selon :

$$Q(t) = (1 / R) \int_0^t U(\tau) d\tau \quad (2)$$

soit $Q(t) = I t$ dans le cas d'un décharge effectuée à courant I constant.

Nous avons représenté sur la figure 2 l'évolution de la d.d.p. U aux bornes d'un accumulateur Nickel-Cadmium type Mazda NCR6 0.65 Ah déchargé sur une résistance de 30Ω , l'évolution du courant de décharge du générateur et sa valeur moyenne I_{moy} en fonction de la profondeur de décharge du générateur exprimée en pourcentage de sa capacité nominale. Cette évolution est identique à celle obtenue en régime intensiostatique en utilisant un courant égal à I_{moy} (Fig. 3)

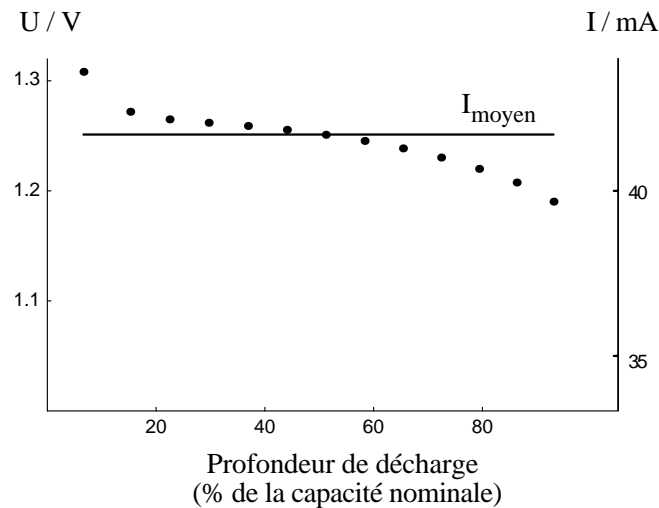


Figure 2 : Décharge d'un accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah sur résistance de 30Ω . Evolution de la d.d.p. aux bornes du générateur et du courant de décharge en fonction de la profondeur de décharge. Le courant moyen de décharge est représenté en trait plein.

L'impédance des générateurs en mode intensiodynamique a été étudiée au cours de décharges effectuées avec un courant voisin de $C / 10$. Dans le cas d'une décharge à courant moyen constant, le courant imposé par la régulation est la somme d'un courant constant I et d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔI . À l'inverse la régulation impose seulement le courant sinusoïdal d'amplitude ΔI lorsque l'impédance du générateur est mesurée au cours d'une décharge effectuée à charge résistive constante.

Les mesures d'impédance ont été effectuées toutes les heures, après une décharge d'environ 8% de la capacité nominale du générateur. L'intégration des signaux correspondant au courant et à la d.d.p. est effectuée par le FRA en mode automatique, intégration longue, avec un maximum de 60 cycles sur le canal de mesure de la d.d.p. aux bornes du générateur. Dans ces conditions, le temps d'acquisition d'un diagramme d'impédance dans l'intervalle de fréquence utilisé est d'environ 7 minutes. La mesure de la d.d.p. aux bornes du générateur avant et après tracé d'un diagramme d'impédance permet de juger du fonctionnement quasi stationnaire du générateur au cours du tracé. Nous avons ainsi constaté que la variation de la d.d.p. aux bornes du générateur était inférieure à 4 mV dans les

conditions expérimentales utilisées, pour un pourcentage de capacité nominale déchargée compris entre 10 et 90%.

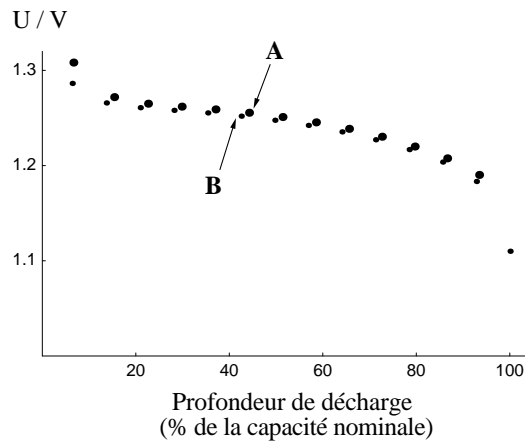


Figure 3 : Evolution de la tension aux bornes du générateur avec la profondeur de sa décharge. Accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah déchargé sur une résistance de 30Ω (●) ou à courant constant d'intensité $I = 42 \text{ mA}$ (•). Les points A et B correspondent aux diagrammes d'impédance de la figure 6.

Les diagrammes d'impédance obtenus présentent aux hautes fréquences un comportement inductif caractéristique du dispositif de mesure utilisé. La partie haute fréquence des diagrammes a été corrigée en considérant que les diagrammes mesurés étaient dus à l'association de l'impédance du générateur en série avec une inductance ou un circuit formé de l'association en parallèle d'une inductance et d'une résistance [4, 10, 11].

Nous avons représenté sur la figure 4 les diagrammes d'impédance obtenus pour l'accumulateur Nickel Cadmium type Mazda NCR6 0.65 Ah se déchargeant sur une résistance de 30Ω en fonction de la profondeur de décharge. Les graphes d'impédance, corrigés de leur partie inductive HF sont composés de deux arcs capacitifs coalescents. Le module de l'impédance de l'accumulateur augmente avec la profondeur de décharge.

L'impédance du générateur peut être représentée en première approximation par l'association de la résistance R_c des câbles de connexions qui lient le générateur à la régulation, de la résistance interne R_i du générateur et des impédances des électrodes qui dépendent de l'état de charge-décharge du générateur. La valeur de la somme $R_c + R_i$, à peu près constante au cours de la décharge, augmente en fin de décharge (Fig. 5).

Cette évolution caractéristique du générateur est reproductible. Cependant une valeur précise de la résistance interne R_i du générateur ne peut être déterminée par cette méthode en raison de la valeur non reproductible des résistances R_c de connexion lorsque le générateur est déconnecté puis reconnecté entre plusieurs expériences identiques (variation des résistances de contact).

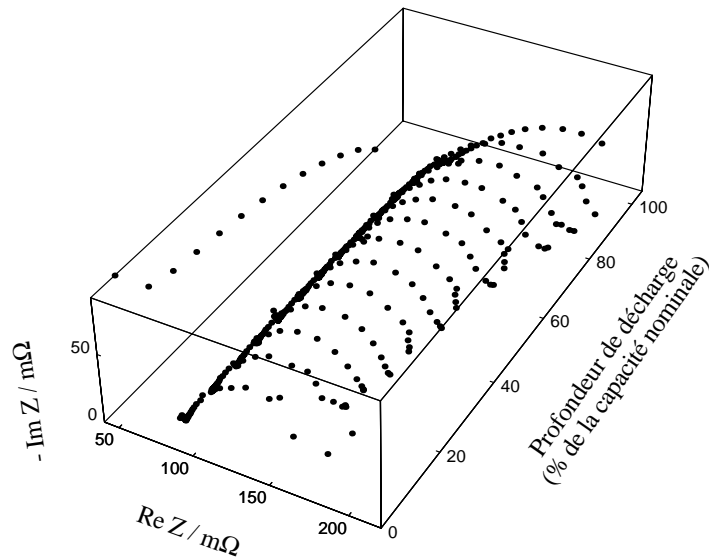


Figure 4 : Evolution du graphe de Nyquist de l'impédance d'un accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah avec sa profondeur de décharge. Graphes corrigés de la partie inductive HF. Décharge effectuée sur résistance de 30Ω . $\Delta I = 2 \text{ mA}$, $v \in [6500 \text{ Hz}, 50 \text{ mHz}]$. La tension aux bornes du générateur en fonction de la profondeur de décharge est représentée dans le plan de profil.

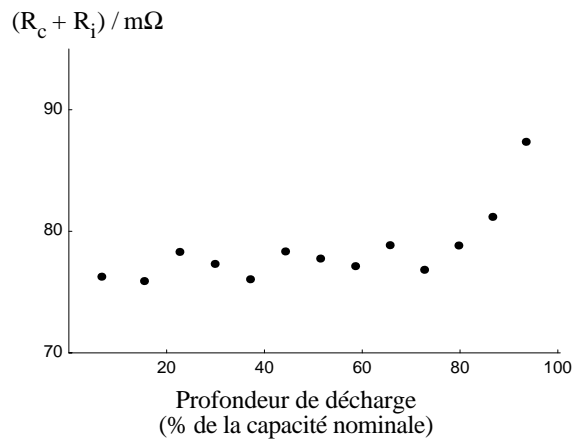


Figure 5 : Evolution de la somme $R_c + R_i$ de la résistance interne et des résistances de connexion d'un accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah avec sa profondeur de décharge. Décharge effectuée sur résistance de 30Ω .

Les graphes d'impédance obtenus par les deux méthodes (décharge à courant constant ou à charge résistive constante) et corrigés du terme $R_c + R_i$ sont pratiquement identiques comme le montre l'exemple la figure 6 (mesures d'impédance effectuées aux points A et B de la figure 3).

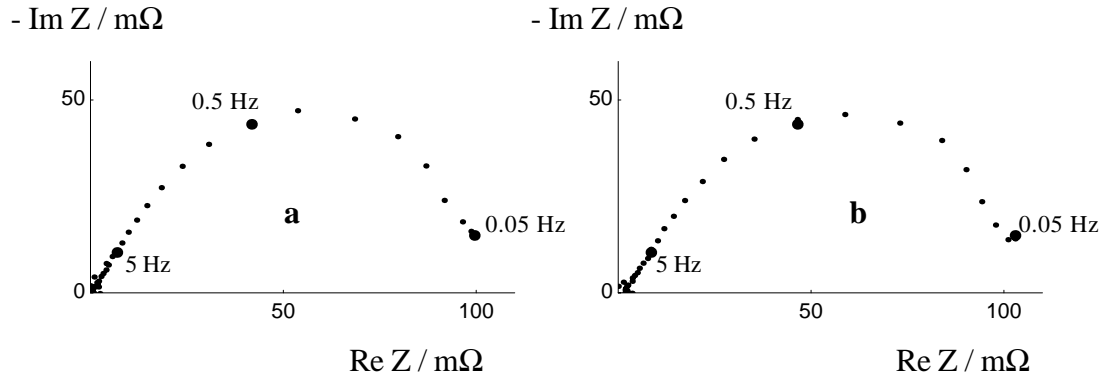


Figure 6 : Graphes de Nyquist de l'impédance d'un accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah corrigé des parties inductives et résistives HF :

- (a) au point A de la figure 3 (décharge effectuée sur résistance de 30 Ω),
 - (b) au point B de la figure 3 (décharge effectuée à courant constant de 42 mA),
- $\Delta I = 2 \text{ mA}$; $\nu \in [6500 \text{ Hz}, 50 \text{ mHz}]$. Paramétrage en fréquence des graphes.

Dans le cas d'une décharge effectuée sur résistance constante, l'impédance mesurée $Z(\nu)$ est celle de l'association en parallèle de l'impédance du générateur $Z_G(\nu)$ avec celle $Z_R(\nu)$ du récepteur dans lequel il débite avec :

$$Z(\nu) = Z_G(\nu) Z_R(\nu) / [Z_G(\nu) + Z_R(\nu)] \quad (3)$$

et lorsque :

$$Z_G(\nu) \ll Z_R(\nu) \forall \nu \in [\nu_{\min}, \nu_{\max}] \Rightarrow Z(\nu) \approx Z_G(\nu) \quad (4)$$

ce qui est vérifié dans le cas des résistances utilisées. L'impédance mesurée est donc bien celle du générateur en décharge.

L'étude comparative précédente montre que les diagrammes d'impédance de générateurs obtenus lors de décharges sur résistance R constante sont identiques à ceux obtenus lors de décharges effectuées avec un courant constant de valeur égale à U_{moy} / R ou U_{moy} est la d.d.p. moyenne du générateur au cours de sa décharge naturelle. Cette étude valide donc la nouvelle méthode de mesure d'impédance d'un générateur au cours de sa décharge sur résistance constante.

4- Impédance d'un générateur de forte capacité au cours d'une décharge sur résistance.

Nous avons mesuré l'impédance d'un accumulateur au plomb Hawker Cyclon type BC cell 2 V 25 Ah lors de sa décharge sur une résistance de 1 Ω pour laquelle le courant initial de décharge, d'intensité 2.3 A, est supérieur à la valeur maximale, 2 A, que peut délivrer la régulation. La méthode de mesure à courant constant est donc impossible à mettre en oeuvre avec le dispositif utilisé pour un tel courant. Nous avons représenté sur la figure 7 les

évolutions de la d.d.p. aux bornes du générateur et de son courant de décharge en fonction du pourcentage de capacité nominale déchargée.

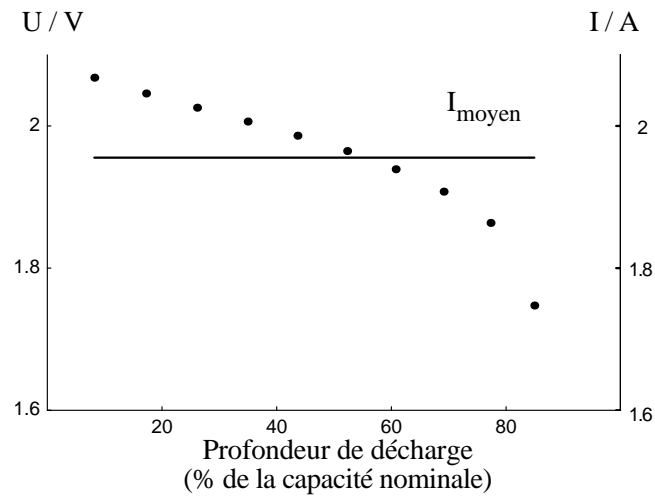


Figure 7 : Evolution de la d.d.p. aux bornes et du courant en fonction de la profondeur de décharge. Accumulateur Hawker Cyclon type BC cell 2 V 25 Ah déchargé sur une résistance de 1 Ω . Le courant moyen de décharge est représenté en trait plein.

Les diagrammes d'impédance ont été tracés toutes les heures avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude $\Delta I = 60$ mA. Les conditions d'acquisition des diagrammes sont identiques à celles définies précédemment pour l'accumulateur Nickel-Cadmium. La mesure de la tension aux bornes du générateur avant puis après tracé du diagramme permet de juger de la quasi-stationnarité du fonctionnement de l'accumulateur au cours du tracé (Fig.8).

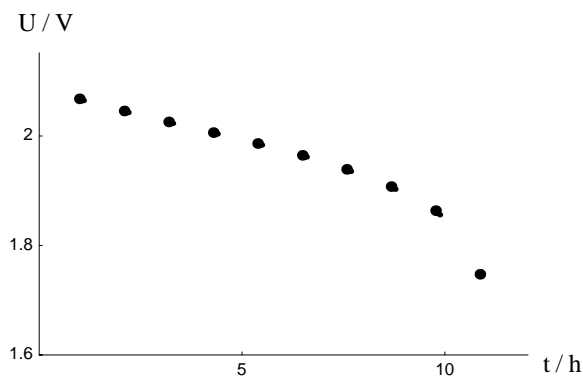


Figure 8 : D.d.p. aux bornes d'un accumulateur Hawker Cyclon type BC cell 2 V 25 Ah avant (●) et après (•) tracé des diagrammes d'impédance. Décharge effectuée sur une résistance de 1 Ω . $\Delta I = 60$ mA, $\nu \in [650$ Hz, 50 mHz].

Les diagrammes obtenus, corrigés de leur partie inductive haute fréquence, sont composés de deux arcs capacitifs dans la bande de fréquence [650 Hz, 50 mHz]. La valeur de l'impédance BF du générateur augmente avec la profondeur de décharge (Fig 9).

Comme dans le cas des accumulateurs Nickel-Cadmium, la valeur de la somme $R_c + R_i$, obtenue par extrapolation de l'arc haute fréquence, est pratiquement constante au cours de la décharge de l'accumulateur au plomb et augmente en fin de décharge (Fig 10).

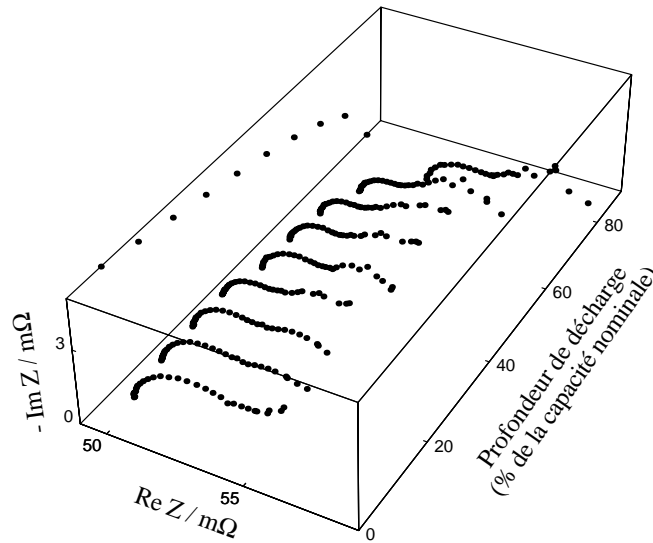


Figure 9 : Représentation 3D de l'évolution des diagrammes d'impédance de Nyquist en fonction de la profondeur de décharge pour l'accumulateur Hawker Cyclon type BC cell 2 V 25 Ah. Graphes corrigés de la partie inductive haute fréquence. Résistance de 1Ω . $\Delta I = 60 \text{ mA}$, $\nu \in [650 \text{ Hz}, 50 \text{ mHz}]$. La tension aux bornes du générateur en fonction de la profondeur de décharge est représentée dans le plan de profil.

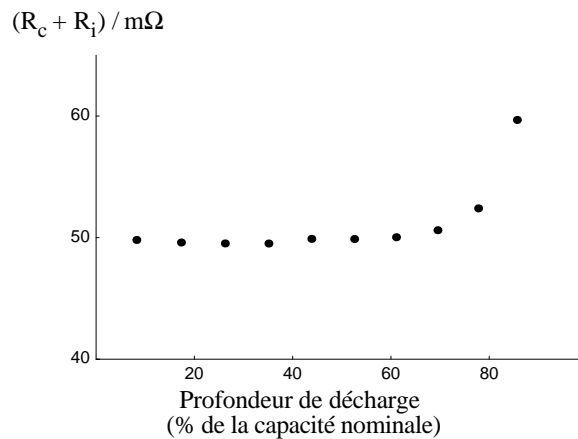


Figure 10 : Evolution de $R_c + R_i$ en fonction de la profondeur de décharge. Accumulateur Hawker Cyclon type BC cell 2 V 25 Ah déchargé dans une résistance de 1Ω .

5- Conclusion

Une nouvelle méthode expérimentale de mesure de l'impédance de générateurs électrochimiques en cours de décharge a été proposée et testée. Elle utilise un dispositif classique de mesure d'impédance qui commande en régime intensiodynamique sinusoïdal l'association en parallèle du générateur et d'un récepteur dans lequel il se décharge.

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur accumulateur Nickel-Cadmium Mazda type NCR6 0.65 Ah en utilisant la méthode classique de courant modulé et la nouvelle méthode proposée. Les résultats obtenus montrent que les diagrammes d'impédance de générateurs obtenus lors de décharges effectuées sur résistance R sont identiques à ceux obtenus lors de décharges effectuées avec un courant constant de valeur égale à U_{moy} / R ou U_{moy} est la tension moyenne du générateur au cours de sa décharge naturelle. Ces mesures comparatives valident la méthode de mesure proposée.

Des mesures d'impédance ont été effectuées avec la nouvelle méthode de mesure sur un accumulateur au plomb Hawker cyclon type BC cell 2 V 25 Ah se déchargeant sur une résistance de 1Ω , dans des conditions où le courant de décharge de l'accumulateur est supérieur au courant maximum, 2 A, que peut débiter la régulation et où la méthode d'étude à courant constant est donc impossible à mettre en oeuvre. L'amplitude du signal sinusoïdal (60 mA) utilisée lors de cette étude représente 2% de la valeur moyenne du courant de décharge. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible, grâce à la méthode proposée dans cet article, d'étudier avec un dispositif de mesure classique l'impédance de générateurs de forte puissance et de faible impédance au cours de leur décharge sur charge résistive constante.

REFERENCES

1. C. Gabrielli, Technical Report. Intro Elect. Imp. Tech./CSB/ A01 (1990)
Edt. Schlumberger Technologies Instrument Division Farnborough, Hampshire, England.
2. M. Hughes, S. A. G. R. Karunathilaka and N. A. Hampson,
J. Appl. Electrochem., **13** (1983) 217.
3. M. Hughes, S. A. G. R. Karunathilaka and N. A. Hampson, J. Appl. Electrochem., **14** (1984) 47.
4. S. Sathyanarayana, S. Venugopalan and M. L. Gopikanth, J. Appl. Electrochem., **9** (1979) 125.
5. S. A. G. R. Karunathilaka, R. Barton, M. Hughes and N. A. Hampson,
J. Appl. Electrochem., **15** (1985) 251.
6. J. Jindra, M. Musilová and J. Mrha, J. Power Sources, **37** (1992) 403.
7. D. Lahav and J. Appelbaum, J. Power Sources, **38** (1992) 295.
8. Ph. Blanchard, J. Appl. Electrochem., **22** (1992) 1121.
9. R.S. Robinson, J. Power Sources, **42** (1993) 381.
10. J.-P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella,
5ème Forum sur les impédances électrochimiques Montrouge, France, Ed. C. Gabrielli., (1991)145.
11. S. Wolfram, "Mathematica", Addison Wesley, Redwood City, (1988).
12. B. Savova-Stoynov and Z. Stoynov, J. Appl. Electrochem., **17** (1987) 1150.