

19^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),
Paris 11 Déc. 2006, p. C-213-C-223.

NON-DISCERNABILITÉ D'IMPÉDANCES DISCERNABLES

J.-P. DIARD¹, C. MONTELLA^{1,2}

*1 UMR 5631 CNRS-INPG-UJF,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de
Grenoble, Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des
Matériaux et Interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402
Saint Martin d'Hères, France. erase@lepmi.inpg.fr*

2 Membre de Polytech' Grenoble

Résumé

Les circuits équivalents qui ont pour structure celle du circuit de Randles où le condensateur de double couche est branché sur l'ensemble de l'impédance faradique et celui de Randles modifié où le condensateur de double couche n'est branché que sur la résistance de transfert sont comparés. On étudie les circuits dans différents cas de transport de matière. On définit un critère quantitatif de confusion des graphes qui permet de tracer des diagrammes de zones de discernabilité pratique des circuits. Les conditions d'identité des graphes des deux sortes de circuit sont étudiées.

1 Introduction

On sait que différents circuits électriques équivalents peuvent expliquer des résultats de SIE de manière équivalente, c'est-à-dire qu'ils présentent les mêmes graphes d'impédance quelle que soit la fréquence. Ces circuits sont appelés circuits identiques [1], ambigus [2], dégénérés[3], non-distinguables ou non-discernables [4]. Un referee a suggéré d'utiliser en anglais l'expression two-terminal non-distinguishable (TTND) circuits [5]. Pour de tels circuits, connaissant les valeurs des composants de l'un, il est possible de calculer les valeurs des composants de l'autre de telle sorte que les impédances des deux circuits soient égales à toute fréquence. Des méthodes de calcul permettent d'ailleurs de déterminer de façon exhaustive l'ensemble des CE non-discernables à partir de l'expression de leur immittance, impédance ou admittance [6].

Étudier les conditions telles que les impédances de circuits théoriquement discernables, c'est-à-dire de structures différentes, ne le soient pas en pratique est un autre problème abordé ci-dessous.

Le problème de comparaison des graphes d'impédance des circuits de la Fig. 1 a été évoqué par Ferloni et al. [7] lors de l'étude de polymères conducteurs électroniques. Les auteurs écrivent : “*When the time scale of the ion diffusion process differs from that of the charge-transfer phenomena the electrical response of circuit of Fig. 1.1 is the same as that of Fig. 1.2*”.

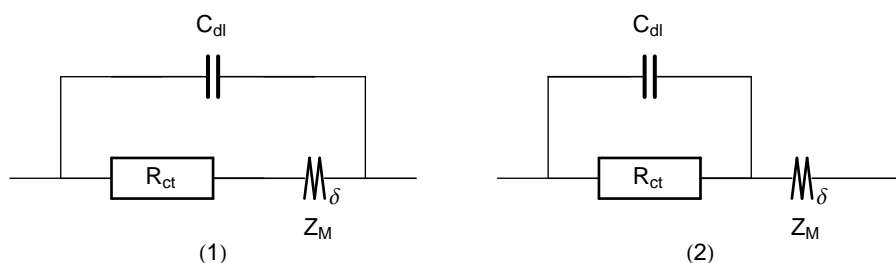


FIG. 1 – Circuit de Randles et circuit de Randles modifié pour les conditions de diffusion restreinte.

Montella a montré dans le cas des réactions d'insertion en une ou deux étapes que les impédances théoriquement discernables pouvaient ne pas l'être expérimentalement pour certaines valeurs des paramètres des réactions [8].

Les graphes d'impédance des circuits 1.1 and 1.2 sont comparés sur la Fig. 2 pour des constantes de temps de diffusion (τ_d) et de transfert de charge (τ_f) très différentes ($T = \tau_f/\tau_d = 10^{-3}$) et différentes valeurs du rapport des résistances de transfert de charge et de diffusion, $\rho = R_{ct}/R_d$ (Éqs. (14)-(18)).

Les deux circuits discernables de la Fig. 1 présentent, pour certaines valeurs des paramètres du circuit, les “mêmes” graphes d'impédance et, donc, deviennent expérimentalement

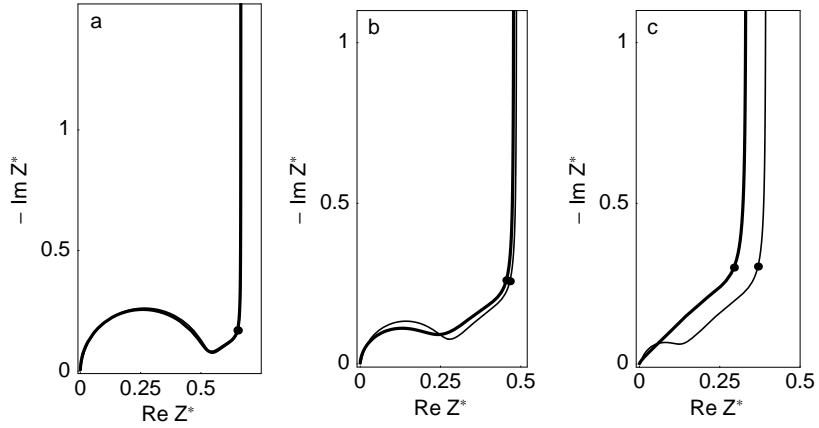


FIG. 2 – Graphes de Nyquist des impédances réduites ($Z^* = Z/(R_{tc} + R_d)$) des circuits de Randles (courbe en trait épais) et Randles modifié (courbe en trait fin) pour la diffusion restreinte. $T = 10^{-3}$, $\rho = 1$ (a), 0.3 (b), 10^{-1} (c), Point : $u_c = \omega \tau_d = 3.88$.

indiscernables à l'aide de mesures d'impédance. La Fig. 2 montre les limites de l'affirmation de Ferloni et al. [7]. Les graphes de Nyquist sont identiques pour des valeurs égales des résistances de diffusion et de transfert d'électrons ($\rho = 1$), ils sont voisins pour $\rho = 0.3$ et différents pour $\rho = 10^{-1}$. L'affirmation de Ferloni est donc fautive pour des valeurs petites de ρ , même lorsque le rapport entre les deux constantes de temps τ_d/τ_f est égal à 10^3 .

Afin de comparer quantitativement les graphes de deux impédances Z_1 et Z_2 , il est possible d'utiliser un critère de type χ^2 analogue à celui utilisé lors de l'identification paramétrique de graphes d'impédance expérimentaux. Nous avons choisi un critère quadratique classique utilisé pour l'identification de résultats expérimentaux à l'aide de circuits électriques équivalents [5] :

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Z_1(u_i) - Z_2(u_i)}{Z_1(u_i)} \right|^2 \quad (1)$$

où $|Z|$ désigne le module de l'impédance et n le nombre de points de calcul. Ce critère est successivement appliqué aux circuits électriques de Randles et Randles modifié dans le cas de la diffusion semi-infinie, diffusion-convection et diffusion restreinte.

2 Circuit de Randles pour la diffusion semi-infinie

Le circuit équivalent de la Fig. 3.1 a été initialement proposé par Randles [9] dans le cas de la diffusion semi-infinie. L'impédance du circuit de Randles 3.1 s'écrit pour la

diffusion semi-infinie :

$$Z_1(u) = \frac{1}{i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{(1-i)\sigma}{\sqrt{\omega}}}} \quad (2)$$

et celle du circuit modifié 3.2 :

$$Z_2(u) = \frac{R_{ct}}{1 + R_{ct} C_{dl} \omega} + \frac{(1-i)\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (3)$$

Les structures des impédances données par les Éqs. (2) et (3) sont différentes et les deux circuits 3.1 et 3.2 sont par conséquent discernables.

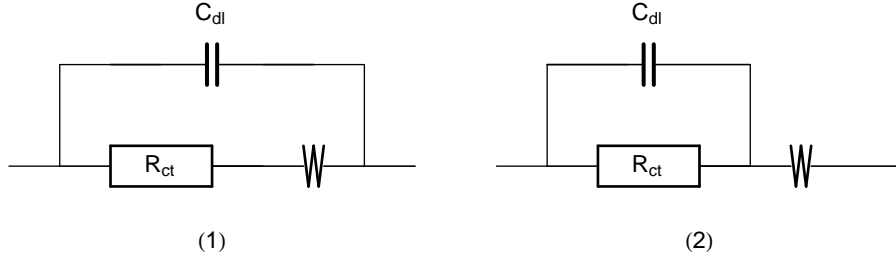


FIG. 3 – Circuit de Randles (1) et Randles modifié (2) pour la diffusion semi-infinie.

Les impédances adimensionnelles, ou réduites, sont données pour les deux circuits par :

$$Z_1^*(u) = \frac{Z_1(u)}{R_{ct}} = \frac{1}{iT u + \frac{1}{1 + \frac{1-i}{\sqrt{u}}}} \quad (4)$$

$$Z_2^*(u) = \frac{Z_2(u)}{R_{ct}} = \frac{1}{1 + iT u} + \frac{1-i}{\sqrt{u}} \quad (5)$$

où $u = \omega R_{ct}^2 / \sigma^2$ et $T = C_{dl} \sigma^2 / R_{ct}$. Les deux impédances ne dépendent que de la variable T qui définit la pulsation caractéristique $u_c = 1/T$. Cette pulsation caractéristique est voisine de la fréquence du sommet de l'arc haute fréquence, lorsque celui-ci existe, comme le montre la Fig. 4. L'évolution de $\log \chi^2$ avec $\log T$, tracée pour :

$$u \in [u_c / 10^3, 10^2 u_c] \quad (6)$$

avec 8 points par décade de fréquence est présentée sur la Fig. 5. La condition que doit remplir T pour que l'écart entre les deux graphes soit inférieur à une valeur donnée se déduit de la Fig. 5. La condition $T < 5 \times 10^{-3}$ (lignes en pointillé de la Fig. 5) assure que $\chi^2 < 1\%$.

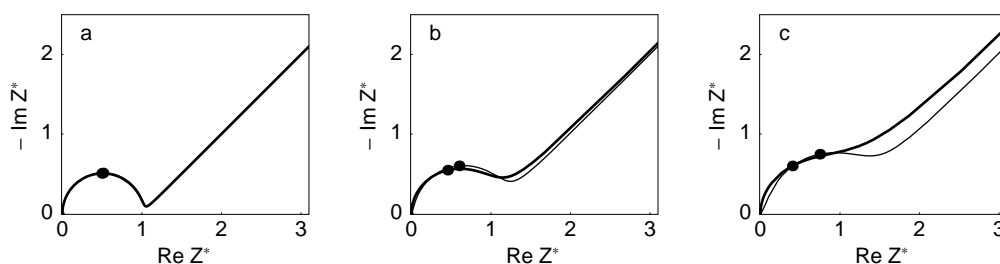


FIG. 4 – Graphes de Nyquist des impédances réduites des circuits de Randles (courbe en trait épais) et Randles modifié (courbe en trait fin) pour la diffusion semi-infinie. $T = 10^{-4}$, (a), 10^{-2} (b), 6×10^{-2} (c), Points : $u_c = 1/T$.

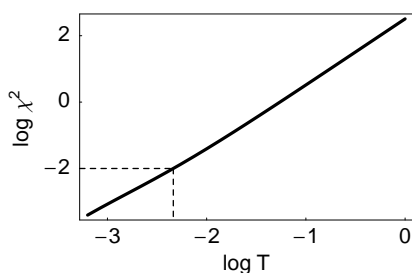


FIG. 5 – Évolution de $\log \chi^2$ avec $\log T$ pour les impédances des deux circuits de la Fig. 3.

3 Circuit de Randles pour la diffusion-convection

Le circuit de Randles de la Fig. 6 est largement utilisé pour décrire de nombreuses réactions électrochimiques, telles que les réactions étudiées sur électrode à disque tournant, en remplaçant l'impédance de diffusion semi-infinie par l'impédance de diffusion-convection, dérivée en premier by Llopis [11], puis par Sluyters [12], Yzermans [13], Drosbach et Schultz [14], et Schuhmann [15, 16]. L'impédance du circuit 6.1 s'écrit :

$$Z_1(u) = \frac{R_{ct} + \frac{R_d \operatorname{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}}}{1 + i (u/\tau_d) C_{dl} \left(R_{ct} + \frac{R_d \operatorname{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} \right)}, \quad u = \tau_d \omega, \quad \tau_d = \delta^2/D \quad (7)$$

et pour le circuit de Randles modifié 6.2 :

$$Z_2(u) = \frac{R_{ct}}{1 + i (u/\tau_d) C_{dl} R_{ct}} + \frac{R_d \operatorname{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} \quad (8)$$

Les structures des impédances (Éqs. (7) et (8)) sont différentes et les deux circuits 6.1 et 6.2 sont donc théoriquement discernables. Les impédances adimensionnelles des

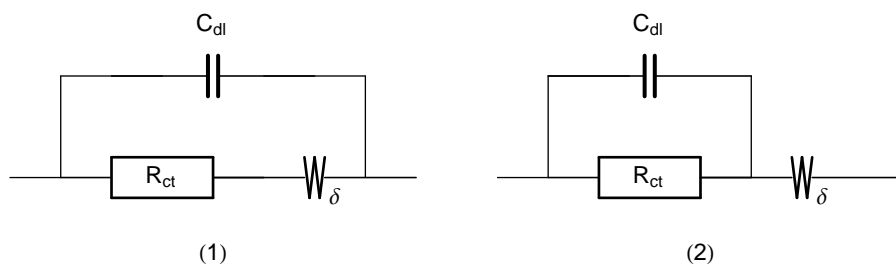


FIG. 6 – Circuit de Randles (1) et Randles modifié (2) pour la diffusion-convection.

deux circuits sont données par :

$$Z_1^*(u) = \frac{Z_1(u)}{R_{ct} + R_d} = \frac{1 + \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\rho \sqrt{i u}}}{\left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \left(1 + i u T + i u \frac{T}{\rho} \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\rho \sqrt{i u}}\right)} \quad (9)$$

$$Z_2^*(u) = \frac{Z_2(u)}{R_{ct} + R_d} = \frac{1}{1 + \rho} \left(\frac{\rho}{1 + i u T} + \frac{\text{th} \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} \right) \quad (10)$$

avec :

$$\rho = R_{ct}/R_d, \quad T = \tau_f/\tau_d, \quad \tau_f = R_{ct} C_{dl} \quad (11)$$

Les différents graphes d'impédance pour le circuit de Randles pour la diffusion-convection et le circuit de Randles modifié sont présentés sur la Fig. 7.

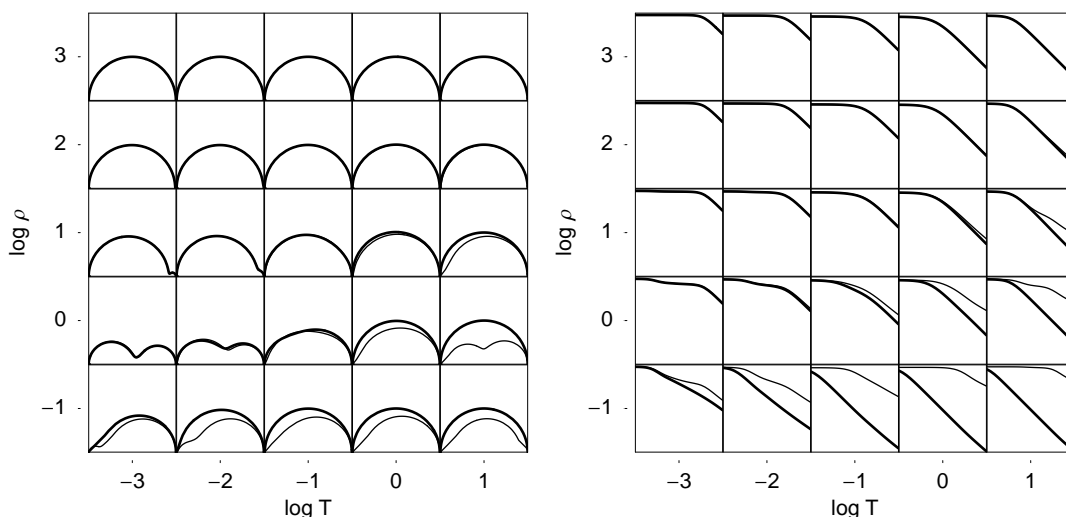


FIG. 7 – Tableaux des graphes de Nyquist et de Bode en module des impédances du circuit de Randles 6.1 (traits épais) et du circuit de Randles modifié 6.2 (traits fins) pour l'impédance de diffusion-convection.

Les graphes d'impédance sont identiques lorsque la valeur de ρ est suffisamment élevée et celle de T suffisamment petite. Plus T est grand, plus ρ doit l'être pour que

les graphes soient semblables comme le montre les graphes des Figs. 7. Le critère χ^2 (Eq. 1) dépend des valeurs des constantes de temps τ_f et τ_d , de la plage de pulsation de comparaison et du nombre de points de calcul. Les deux pulsations caractéristiques pour l'impédance Z_2 (Eq. 10) sont données par :

$$u_{c1} = \tau_d/\tau_f = 1/T, \quad u_{c2} = 2.54 \quad (12)$$

où u_{c2} est la pulsation adimensionnelle au sommet de l'arc d'équation $\text{th} \sqrt{i u}/\sqrt{i u}$. Il est possible de tracer l'évolution du critère χ^2 avec ρ and γ dans une représentation tri-dimensionnelle ou de tracer une courbe de contour, lieu de même valeur d'une fonction, pour une valeur de χ^2 donnée (Fig. 8). La plage de pulsation de calcul est définie par :

$$u \in [\min(u_{c1}, u_{c2})/10^2, 10^2 \max(u_{c1}, u_{c2})] \quad (13)$$

afin d'encadrer de deux décades les deux fréquences caractéristiques.

La courbe de contour est assimilable à une droite de pente 1/2 pour $T < 1$ et de pente unitaire pour $T > 1$.

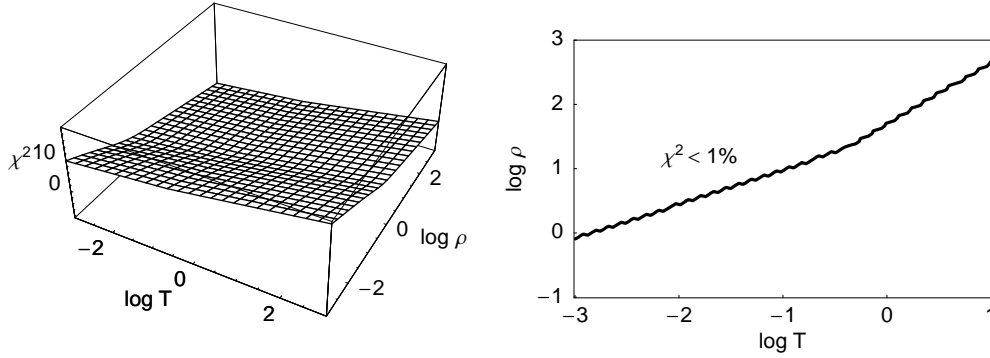


FIG. 8 – Représentation tri-dimensionnelle de l'évolution du critère χ^2 et zone de non-discernabilité pratique entre les circuits de Randles 6.1 et Randles modifié 6.2 pour l'impédance de diffusion-convection, calculée pour $\chi^2 < 1\%$.

4 Circuit de Randles pour la diffusion restreinte

Soient les deux circuits de la Fig. 1 dont les impédances sont données par :

$$Z_1(u) = \frac{R_{ct} + \frac{R_d \coth \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}}}{1 + i(u/\tau_d) C_{dl} \left(R_{ct} + \frac{R_d \coth \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} \right)}, \quad u = \tau_d \omega, \quad \tau_d = \delta^2/D \quad (14)$$

$$Z_2(u) = \frac{R_{ct}}{1 + i(u/\tau_d) C_{dl} R_{ct}} + \frac{R_d \coth \sqrt{i u}}{\sqrt{i u}} \quad (15)$$

Les structures des Éqs. (14) et (15) sont différentes et les deux circuits de la Fig. 1 sont donc théoriquement discernables. Les impédances adimensionnelles de ces circuits s'écrivent :

$$Z_1^*(u) = \frac{Z_1(u)}{R_{ct} + R_d} = \frac{1 + \frac{\coth \sqrt{i} u}{\rho \sqrt{i} u}}{\left(1 + \frac{1}{\rho}\right) \left(1 + i u T + i u \frac{T}{\rho} \frac{\coth \sqrt{i} u}{\rho \sqrt{i} u}\right)} \quad (16)$$

$$Z_2^*(u) = \frac{Z_2(u)}{R_{ct} + R_d} = \frac{1}{1 + \rho} \left(\frac{\rho}{1 + i u T} + \frac{\coth \sqrt{i} u}{\sqrt{i} u} \right) \quad (17)$$

où :

$$\rho = R_{ct}/R_d, \quad T = \tau_f/\tau_d, \quad \tau_f = R_{ct} C_{dl} \quad (18)$$

L'étude des formes de graphes a été effectuée précédemment [8]. Ils sont présentés sur la Fig. 9. Les graphes d'impédance sont identiques, comme pour une impédance de diffusion-convection, lorsque la valeur de ρ est suffisamment élevée et celle de T suffisamment petite.

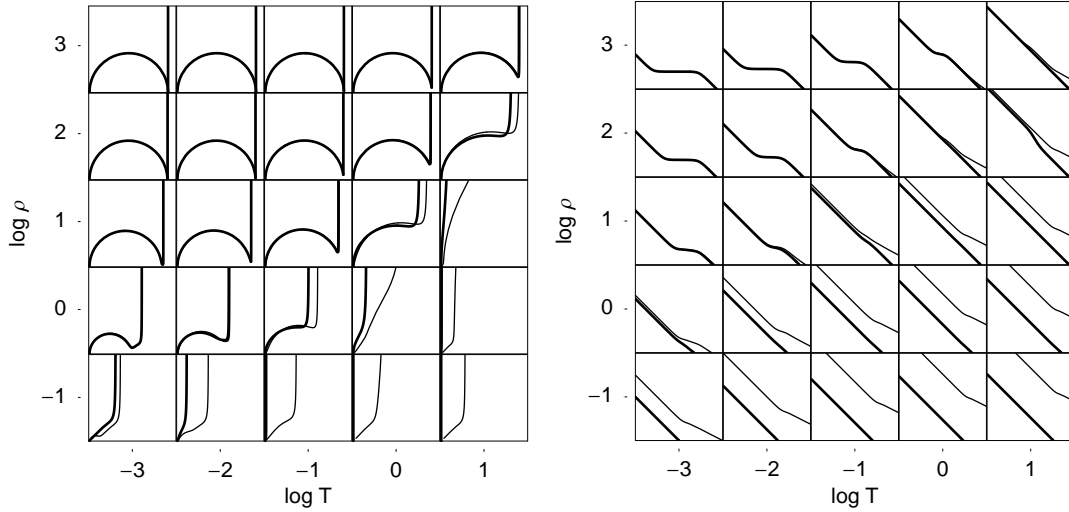


FIG. 9 – Tableaux des graphes de Nyquist et de Bode en module des impédances du circuit de Randles 1.1 (traits épais) et du circuit de Randles modifié 1.2 (traits fins) pour l'impédance de diffusion restreinte.

Les deux pulsations caractéristiques pour l'impédance Z_2 (Eq. 17) sont données par :

$$u_{c1} = \tau_d/\tau_f = 1/T, \quad u_{c2} = 3.88 \quad (19)$$

où u_{c2} est la pulsation caractéristique définie selon $-\text{Im } Z_d = \lim_{u \rightarrow 0} \text{Re } Z_d = R_d/3$ [17]. Les évolutions du critère χ^2 avec ρ et γ et la courbe de contour tracée pour $\chi^2 = 1\%$ ont été tracées (Fig. 10). L'analogie entre les courbes des Figs. 10 et 8 peut être remarquée.

Sur la Fig. 10 ont été reportés les points représentatifs des graphes des impédances de la Fig.2. Seul le cas (a) est dans la zone de confusion des graphes d'impédance.

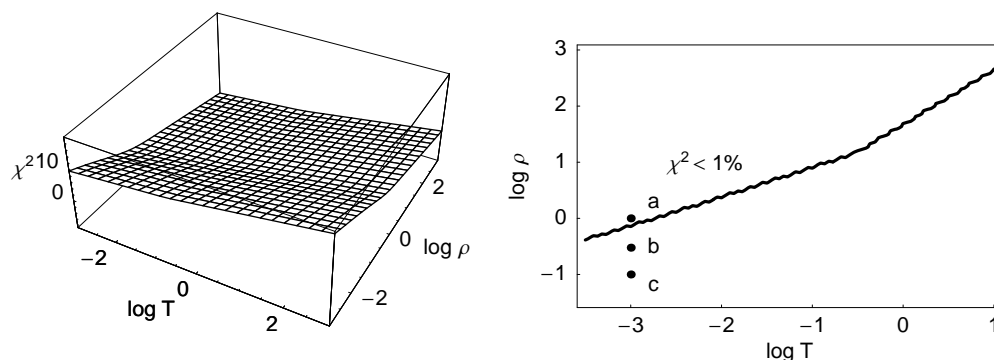


FIG. 10 – Représentation tri-dimensionnelle de l'évolution du critère χ^2 et zone de non-discernabilité pratique entre les circuits de Randles pour l'impédance de diffusion restreinte, calculée pour $\chi^2 < 1\%$.

5 Conclusion

On a montré que deux circuits électriques, de structures d'impédance différentes (donc discernables du point de vue théorique), pouvaient avoir des graphes d'impédance non discernables en pratique. Les circuits étudiés ont pour structures celle du circuit électrique de Randles où le condensateur de double couche est branché sur l'ensemble de l'impédance faradique et celui de Randles modifié où le condensateur de double couche n'est branché que sur la résistance de transfert. Les circuits ont été étudiés dans le cas d'une impédance de diffusion semi-infinie, diffusion-convection et diffusion restreinte. Un critère de comparaison des graphes d'impédance, analogue aux critères quadratiques utilisés en identification paramétrique, a été introduit. Les conditions d'identité des graphes (c.-à-d. d'indiscernabilité pratique) des deux types de circuit ont été étudiées.

Une telle étude, bien sûr plus ou moins difficile selon les cas, reste à faire pour toutes les impédances faradiques des réactions électrochimiques candidates à l'interprétation de résultats expérimentaux.

Références

- [1] I. M. Novosel'skii, N. N. Gudina, and Y. I. Fetistov. *Élektrokhimiya*, 8 :565, 1972.
- [2] J. Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons, 1987.
- [3] S. Fletcher. *J. Electrochem. Soc.*, 141 :1823, 1994.
- [4] E. Walter and L. Pronzato. *Identification of parametric models from experimental data*. Communications and Control Engineering Series. Springer, London, 1997.
- [5] F. Berthier, J.-P. Diard, and C. Montella. Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs. I. Theoretical part. *J. Electroanal. Chem.*, 510 :1–11, 2001.

- [6] G. C. Temes and J. W. LaPatra. *Introduction to Circuits Synthesis and Design*. McGraw-Hill, New-York, 1977.
- [7] P. Ferloni, M. Mastragostino, and L. Meneghello. Impedance analysis of electronically conducting polymers. *Electrochim. Acta*, 41 :27–33, 1996.
- [8] C. Montella. EIS study of hydrogen insertion under restricted diffusion conditions. I. Two-step insertion reaction. *J. Electroanal. Chem.*, 497 :3–17, 2001.
- [9] J. E. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1 :11, 1947.
- [10] T. J. VanderNoot. Limitations in the analysis of ac impedance data with poorly separated faradaic and diffusional processes. *J. Electroanal. Chem.*, 300 :199–210, 1991.
- [11] J. Llopis and F. Colon. In *Proceedings of the Eighth Meeting of the C.I.T.C.E.*, page 144, London, 1958. C.I.T.C.E., Butterworths.
- [12] J. H. Sluyters. PhD thesis, Utrecht, 1956.
- [13] A. B. Yzermans. PhD thesis, Utrecht, 1965.
- [14] P. Drossbach and J. Schultz. *Electrochim. Acta*, 11 :1391, 1964.
- [15] D. Schuhmann. *Compt. rend.*, 262 :1125, 1966.
- [16] R. D. Armstrong, M. F. Bell, and A. A. Metcalfe. The A. C. impedance of complex electrochemical reactions. In *Electrochemistry*, volume 6, chapter 3, pages 98–127. The Chemical Society, Burlington House, London, 1978.
- [17] R. Cabanel, G. Barral, J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy : application to the H/H_xNb₂O₅ system. *J. Applied Electrochem.*, 23 :93–97, 1993.