

20^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),
Paris 17 Déc. 2007, p. C219.

TRANSFORMATION de KRAMERS-KRONIG d'IMPÉDANCES de SYSTÈMES INSTABLES

J.-P. DIARD¹, C. MONTELLA^{1,2}, A. SADKOWSKI³

*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

*3 Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences,
01-224 Warsaw, Poland*

Résumé

Les immittances (impédance ou admittance) des systèmes électrochimiques instables ne vérifient pas les relations de Kramers-Kronig (KK). Pour les systèmes instables en courant (resp. tension) et stables en tension (resp. courant) on sait qu'il est facile de surmonter la difficulté en vérifiant les relations KK de l'immittance stable. On présente une méthode permettant de vérifier les relations KK directement sur l'immittance instable.

1 Introduction

Les relations de Kramers-Kronig (KK) permettent de calculer la partie imaginaire à partir de la partie réelle d'une immittance (impédance ou admittance), et réciproquement, pourvu qu'un certain nombre de conditions sur le fonctionnement du système étudié soient remplies. Le système doit être causal, stable, linéaire, invariant dans le temps et l'impédance doit être finie lorsque $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$.

La partie imaginaire d'une impédance, par exemple, se calcule à partir des valeurs de la partie réelle à l'aide de la relation :

$$\text{Im } Z_{\text{KK}}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Re } Z(x) - \text{Re } Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1)$$

De manière analogue, la partie réelle se calcule à partir de la partie imaginaire selon :

$$\text{Re } Z_{\text{KK}}(\omega) = \text{Re } Z(\infty) - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x \text{Im } Z(x) - \omega \text{Im } Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2)$$

En comparant l'impédance $Z_{\text{KK}}(\omega)$ ainsi calculée au graphe expérimental, on peut juger de la validité des résultats expérimentaux.

2 Transformation KK de système instable en courant

Rappelons, pour commencer, le problème de la validation des spectres d'impédance de systèmes électrochimiques faisant intervenir des résistances négatives et instables pour une commande en courant, problème qui a fait l'objet de controverse [1]. Ce problème, revisité récemment [2, 3], est rappelé sur la Fig. 1.

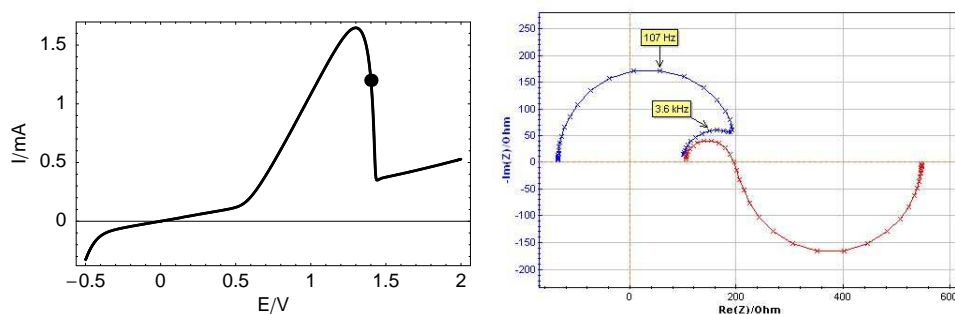


FIG. 1 – Courbe stationnaire I vs. E du circuit #3 de la boîte-test 3 de Bio-Logic et point de mesure du graphe d'impédance. Graphe d'impédance (courbe paramétrée) mesuré en mode potentiodynamique à l'aide d'un VSP et du logiciel EC-Lab de Bio-Logic et graphe calculé par transformation KK (courbe non-paramétrée, fonction Kramers-Kronig d'EC-Lab).

Le graphe d'impédance de la Fig. 1 a été mesuré à l'aide d'un potentiostat VSP pour le circuit #3 de la boîte test-3 de Bio-Logic, dont la courbe stationnaire I vs. E est donnée sur la Fig. 1.

Le graphe d'impédance Z_{KK} calculé par les relations KK est différent du graphe expérimental, il présente deux arcs. L'arc hautes fréquences (HF) est voisin de l'arc HF expérimental, l'arc basses fréquences (BF) semble symétrique par rapport au point 100Ω de l'axe réel.

La Fig. 2 présente le graphe d'admittance Y correspondant à l'impédance de la Fig. 1 ainsi que le graphe de l'admittance Y_{KK} calculé par transformation KK. Les graphes sont comparables. La fréquence de mesure f_{max} est insuffisante pour le graphe Y soit complet en HF ce qui provoque l'écart HF entre le graphe de Y et de Y_{KK} . La Fig. 2 présente aussi le graphe de Z_{KK} calculé par inversion de Y_{KK} . Le passage par l'admittance permet la vérification de la validité de mesure d'impédance effectuée pour une commande en tension sur un système instable pour une commande en courant.

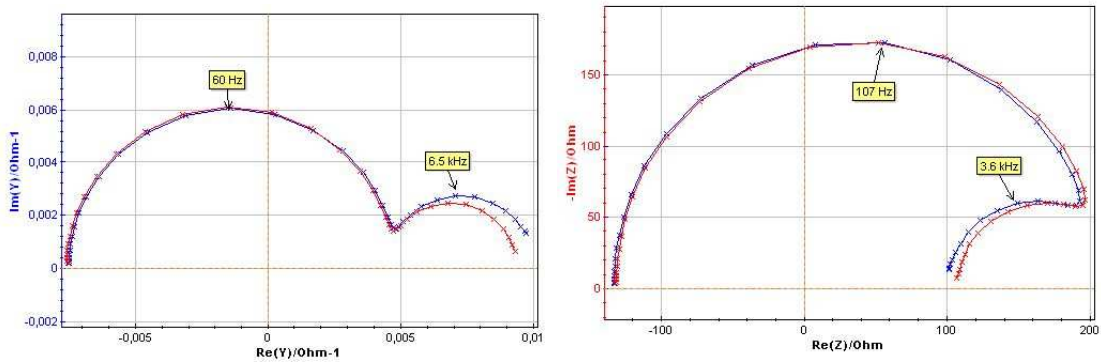


FIG. 2 – Gauche : graphe d'admittance (courbe paramétrée) et graphe calculé par transformation KK (courbe non-paramétrée), droite : graphes calculés par inversion des graphes de la figure de gauche [2, 3].

La Fig. 3 présente l'allure de la carte des pôles (racines du dénominateur d'une fonction de transfert) et des zéros (racines du numérateur d'une fonction de transfert), notée cpz par la suite. Cette cpz est calculée à partir des valeurs des composants d'un circuit électrique équivalent déterminés par identification paramétrique (Fig. 4). La cpz de Z présente un pôle à partie réelle positive. Le système est donc instable pour une commande en courant puisque, par définition, l'impédance est donnée par :

$$Z(p) = \frac{\mathcal{L} \Delta E(t)}{\mathcal{L} \Delta I(t)}, \quad (3)$$

où \mathcal{L} désigne la transformation de Laplace, et p est la variable de Laplace.

Cette impédance a été mesurée pour une commande en tension, ce n'est donc pas la fonction de transfert du système. La fonction de transfert pour une commande en tension est l'admittance $Y(p) = 1/Z(p)$ du système et non son impédance, même si les électrochimistes privilégient indûment la représentation du graphe de l'impédance.

Vérifier que le système suit les relations KK doit donc se faire, pour une commande en tension, sur le graphe de l'admittance et non sur celui de l'impédance. La cpz de l'admittance, obtenue simplement en intervertissant les pôles et les zéros de la cpz de l'impédance, est donnée dans la Fig. 3. Elle montre que le circuit #3 est stable pour une commande en tension et vérifie donc les relations KK comme le montre la Fig. 2.

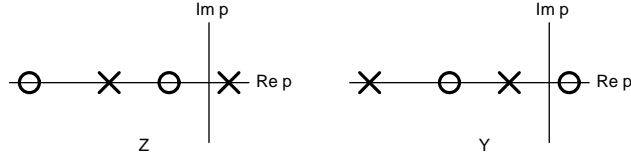


FIG. 3 – Carte des pôles et des zéros de l'impédance de la Fig. 1 et de son admittance. Croix : pôles, cercles : zéros.

3 Transformation KK analytiques

Le calcul analytique des transformations KK est possible pour des systèmes simples [4]. Considérons l'exemple d'un circuit électrique (R/C) parallèle dont l'impédance s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \tau i \omega}, \quad \tau = RC$$

Les parties réelles et imaginaires sont données par :

$$\operatorname{Re} Z(\omega) = \frac{R}{1 + \tau^2 \omega^2}, \quad \operatorname{Im} Z(\omega) = -\frac{\omega R \tau}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (4)$$

L'intégrande de la transformation de Kramers-Kronig pour l'obtention de la partie imaginaire s'écrit (Éq. 1) :

$$\frac{\operatorname{Re} Z(x) - \operatorname{Re} Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} = \frac{R}{1 + \tau^2 x^2} - \frac{R}{1 + \tau^2 \omega^2} = -\frac{R \tau^2}{(1 + \tau^2 x^2)(1 + \tau^2 \omega^2)}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} Z_{\text{KK}}(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \frac{R \tau^2}{1 + \tau^2 \omega^2} \int_0^\infty \frac{1}{1 + \tau^2 x^2} dx \\ \operatorname{Im} Z_{\text{KK}}(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \frac{R \tau^2}{1 + \tau^2 \omega^2} \left[\frac{1}{\tau} \arctan(x \tau) \right]_{x=0}^{x=\infty} = -\frac{\omega R \tau}{1 + \tau^2 \omega^2} \end{aligned}$$

qui est bien l'expression de la partie imaginaire de l'impédance d'un circuit (R/C) pour $\tau > 0$, condition implicite dans [4]. Pour $\tau < 0$ on obtient la partie imaginaire changée de signe. L'intégrande de la transformation de Kramers-Kronig pour l'obtention de la partie réelle s'écrit (Éq. 2) :

$$\frac{x \operatorname{Im} Z(x) - \omega \operatorname{Im} Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} = \frac{-\frac{R \tau x^2}{1 + \tau^2 x^2} + \frac{R \tau \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}}{x^2 - \omega^2} = -\frac{R \tau}{(1 + \tau^2 x^2)(1 + \tau^2 \omega^2)} \quad (5)$$

d'où l'on tire :

$$\operatorname{Re} Z_{\text{KK}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{R \tau}{1 + \tau^2 \omega^2} \int_0^\infty \frac{1}{1 + \tau^2 x^2} dx$$

puisque $\operatorname{Re} Z(\infty) = 0$ pour un circuit (R/C) parallèle, et :

$$\operatorname{Re} Z_{\text{KK}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{R \tau}{1 + \tau^2 \omega^2} \left[\frac{1}{\tau} \arctan(x \tau) \right]_{x=0}^{x=\infty} = \frac{R}{1 + \tau^2 \omega^2}$$

qui est bien l'expression de la partie réelle de l'impédance d'un circuit (R/C) pour $\tau > 0$, pour $\tau < 0$ on obtient la partie réelle changée de signe.

Pour $\tau < 0$, c'est-à-dire pour un système instable en tension, les transformations de KK mènent à $-Z(\omega)$ au lieu de $Z(\omega)$. Cette constatation suggère une méthode de vérification des relations KK ne nécessitant pas le calcul de l'admittance, en écrivant simplement que pour un système instable l'impédance calculée par transformation KK est donnée par :

$$Z_{KKu}(\omega) = -Z_{KK}(\omega) \quad (6)$$

4 Transformation KKu pour un système instable

La Fig. 4 montre le résultat de l'identification paramétrique du graphe d'impédance de la Fig. 1 à l'aide du circuit électrique présenté Fig. 4 choisi afin de pouvoir isoler le pôle instable. L'impédance de ce circuit s'écrit :

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 C_2 i \omega} + \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 i \omega}. \quad (7)$$

Les valeurs des composants du circuit, déterminés par identification paramétrique à l'aide de l'outil ZFit du logiciel EC-Lab sont : $R_1 = 100.3 \Omega$, $R_2 = 103.1 \Omega$, $C_2 = 0.447 \times 10^{-6} \text{ F}$, $R_3 = -337.5 \Omega$, $C_3 = 5.006 \times 10^{-6} \text{ F}$.

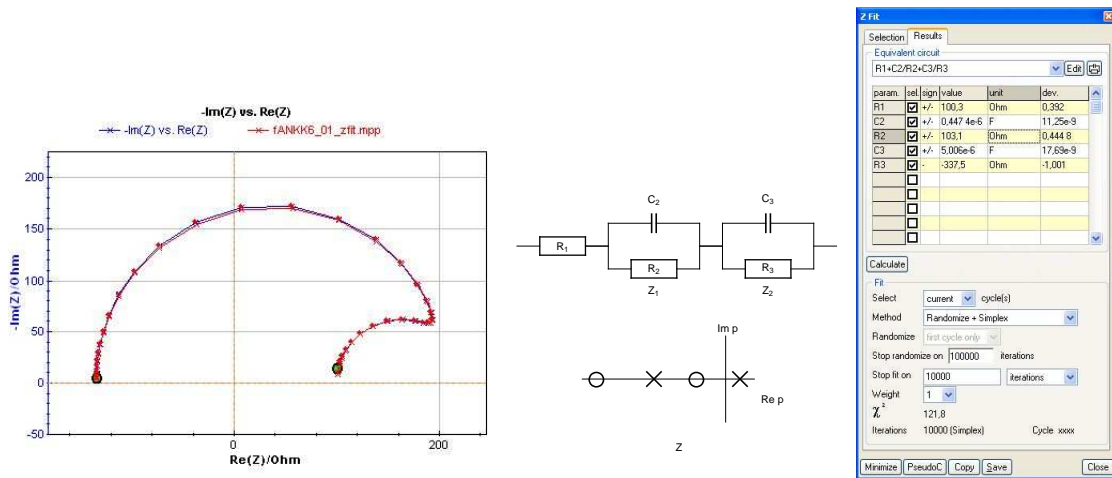


FIG. 4 – Circuit test-3 #3 de Bio-Logic. Graphe de Nyquist de l'impédance mesurée en mode potentiodynamique et courbe théorique ($Z = R_1 + Z_1 + Z_2$) obtenue par identification paramétrique (courbes pratiquement confondues, procédure ZFit d'EC-Lab).

Il est alors possible d'utiliser des données synthétiques calculées à l'aide de ce circuit pour vérifier les relations KK en isolant la contribution du circuit (R_3/C_3) parallèle dont le pôle est positif. En appelant Z_1 l'impédance du circuit $R_1+(R_2/C_2)$ et Z_2 celle du circuit (R_3/C_3) parallèle il suffira de changer le signe des parties réelles et imaginaires calculées par les relations KK, soit :

$$Z_{KK}(\omega) = Z_{1KK}(\omega) + Z_{2KKu}(\omega) = Z_{1KK}(\omega) - Z_{2KK}(\omega) \quad (8)$$

La Fig. 5 présente le résultat des transformations KK et KK_u sur le graphe théorique du circuit électrique de la Fig. 4. Les transformations KK ont été calculées en *Mathematica* [5, 6, 7]. Les relations de KK sont vérifiées directement sur l'impédance sans qu'il soit nécessaire de calculer l'admittance.

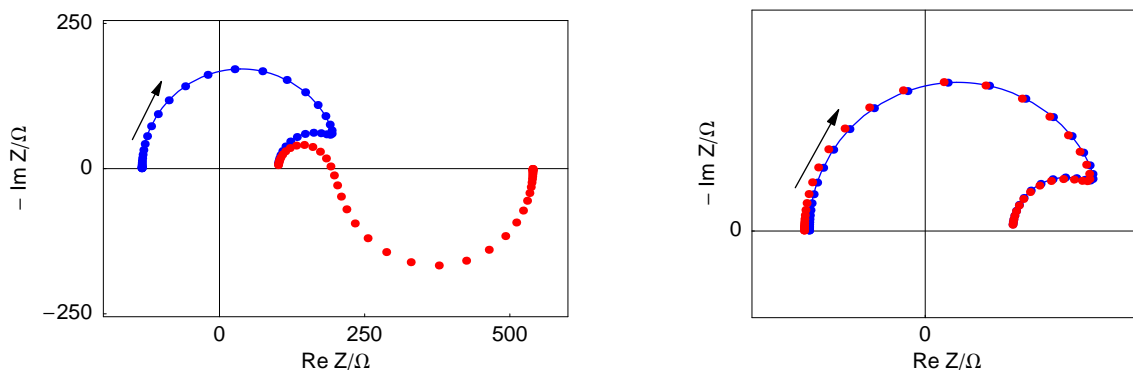


FIG. 5 – Circuit test-3 #3 de Bio-Logic. Gauche : graphe de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 4 (trait continu) et graphe obtenu par transformation KK ($Z_{KK} = R_1 + Z_{1KK} + Z_{2KK}$) (points gris), droite : graphe de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 3 (points noirs et courbe continue) et graphe obtenu par transformation KK_u ($Z_{KKu} = R_1 + Z_{1KK} - Z_{2KK}$) (points gris). Calculs effectués en *Mathematica*.

5 Système instable à pôles complexes Ni en milieu acide

Le comportement électrochimique d'une électrode de Ni dans une solution d' H_2SO_4 est étudié depuis longtemps [8, 9, 10]. La Fig. 6 présente l'allure classique du graphe d'impédance de l'électrode de Ni dans la zone de tension de transpassivité où l'électrode présente des oscillations de tension pour une commande en courant.

Le graphe d'impédance Z_{KK} calculé par les relation KK est différent du graphe expérimental, il présente deux arcs. L'arc HF, dont la forme est celle d'un demi-cercle, est voisin de l'arc HF expérimental, le cercle BF de Z_{KK} est pratiquement symétrique du cercle BF expérimental par rapport à un centre de symétrie situé sur l'axe des réels.

La Fig. 7 présente le graphe d'admittance Y correspondant à l'impédance de la Fig. 6 ainsi que le graphe de l'admittance Y_{KK} calculé par transformation KK. Les graphes sont comparables hormis la présence d'un écart sur les parties réelles dû à l'imprécision de la détermination du terme $Re Z(\infty)$ de la relation (2). Cet écart ne permet pas de retracer le graphe Z_{KK} comme dans la Fig. 2.

Le comportement du Ni en milieu acide est modélisable, en terme de circuit électrique, par le circuit électrique de la Fig. 8 avec $R_2 < 0$, où le condensateur C_1 n'a pas été mis en parallèle sur l'ensemble de l'analogie de l'impédance faradique afin de pouvoir isoler les pôles complexes instables.

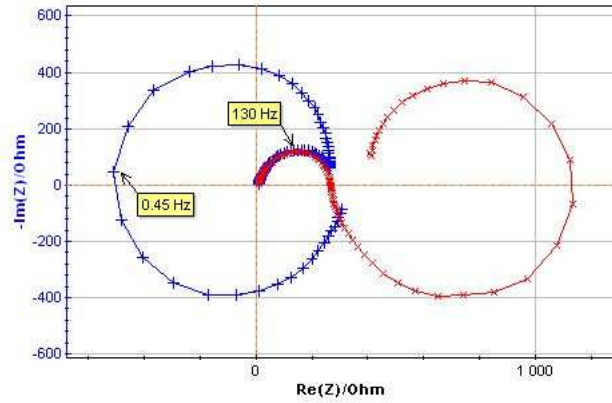


FIG. 6 – Électrode de Ni en milieu acide (H_2SO_4 1 mol L^{-1}). Graphe de Nyquist de l'impédance mesuré en mode potentiodynamique (courbe paramétrée) à l'aide d'un VSP et du logiciel EC-Lab de Bio-Logic et graphe calculé par transformation KK de l'impédance (courbe non-paramétrée, fonction Kramers-Kronig d'EC-Lab) [2, 3].

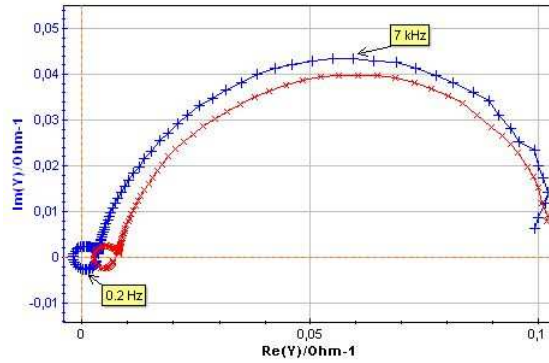


FIG. 7 – Électrode de Ni en milieu acide (H_2SO_4 1 mol L^{-1}). Graphe d'admittance déduit de l'impédance (courbe paramétrée) et graphe d'admittance calculé par transformation KK de l'admittance (courbe non-paramétrée).

La Fig. 8 montre le résultat de l'identification paramétrique du graphe d'impédance de la Fig. 7 à l'aide de ce circuit électrique et les valeurs des composants ainsi déterminées.

Il est alors possible, comme précédemment, d'utiliser des données synthétiques calculées à l'aide de ce circuit pour vérifier les relations KK en isolant la contribution du circuit dont les pôles sont positifs, avec :

$$Z_{KK}(\omega) = Z_{1KK}(\omega) + Z_{2KKu}(\omega) = Z_{1KK}(\omega) - Z_{2KK}(\omega) \quad (9)$$

La Fig. 9 présente le résultat des transformations KK et KKu sur le graphe théorique du circuit électrique de la Fig. 8. Les relations KK sont vérifiées directement sur l'impédance sans qu'il soit nécessaire de calculer l'admittance.

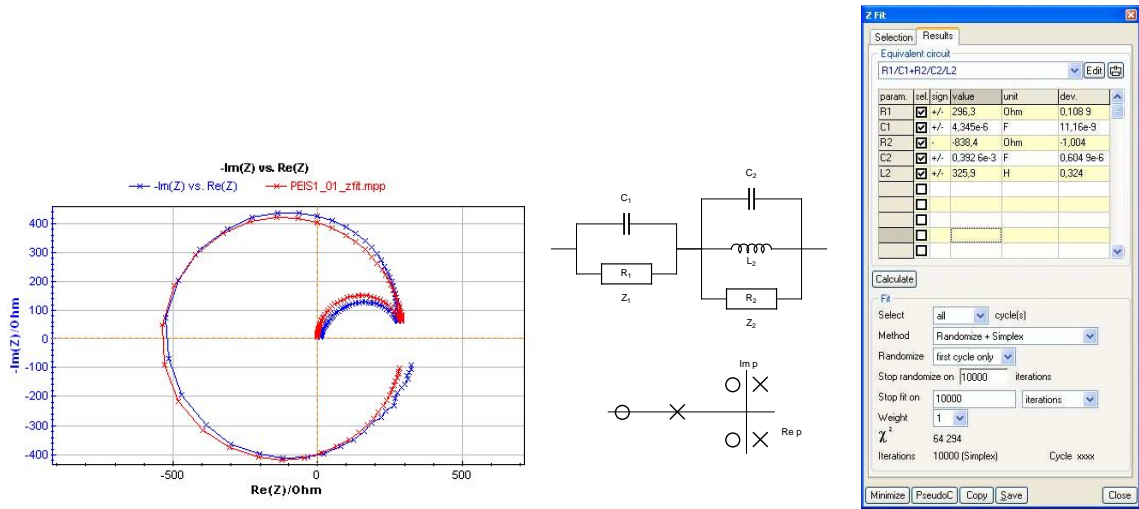


FIG. 8 – Électrode de Ni en milieu acide (H_2SO_4 1 mol L^{-1}). Graphe de Nyquist de l'impédance mesurée en mode potentiodynamique et courbe théorique ($Z = Z_1 + Z_2$) obtenue par identification paramétrique (procédure ZFit d'EC-Lab).

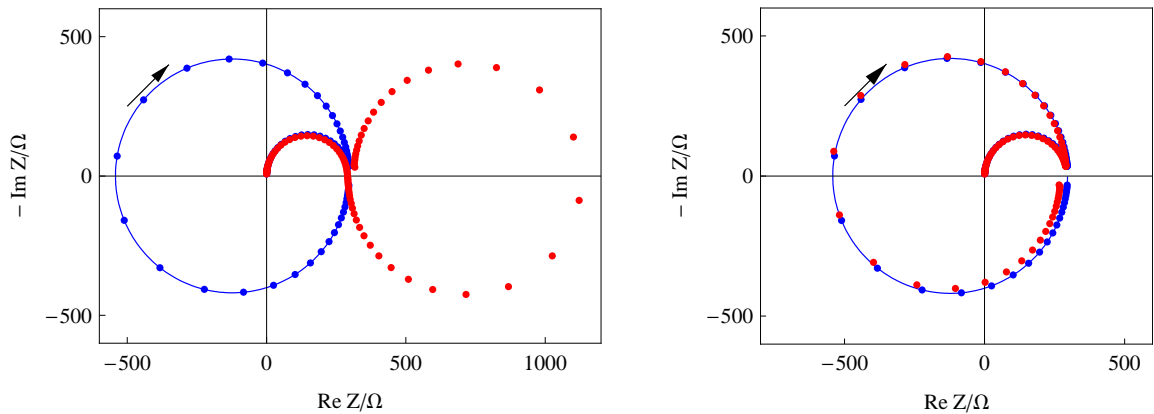


FIG. 9 – Électrode de Ni en milieu acide (H_2SO_4 1 mol L^{-1}). Gauche : graphe de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 8 (trait continu) et graphe obtenu par transformation KK ($Z_{\text{KK}} = Z_{1\text{KK}} + Z_{2\text{KK}}$), droite : graphe de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 8 (trait continu et points noirs) et graphe obtenu par transformation KK_u ($Z_{\text{KK}_u} = Z_{1\text{KK}} - Z_{2\text{KK}}$) (points gris). Calculs effectués en *Mathematica*.

6 Système instable en courant et tension

La méthode proposée peut s'appliquer à des cas plus compliqués comme ceux des systèmes à la fois instables pour des commandes en courant ou en tension d'électrode. Soit le graphe de Nyquist de la Fig. 10 correspondant à un hypothétique système instable en tension et en courant [11, 1] et calculé pour le circuit électrique de la Fig. 4 et les valeurs suivantes des composants $R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$, $C_2 = 10^{-5} \text{ F}$, $R_3 = 120 \Omega$, $C_3 = -10^{-4} \text{ F}$.

Les graphes calculés à l'aide des relations KK montrent que les points des graphes

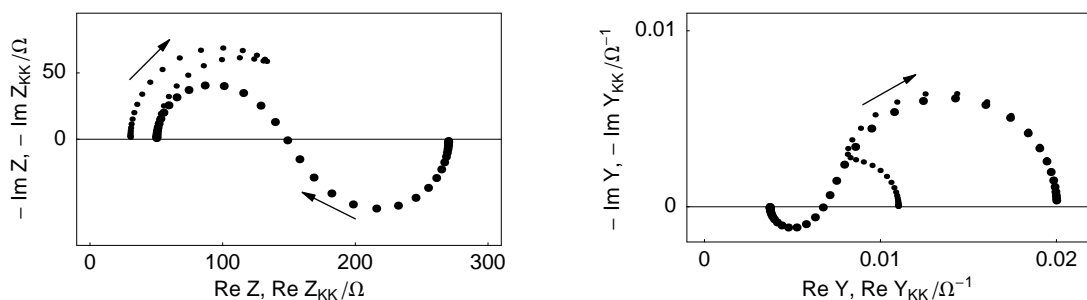


FIG. 10 – Graphes des immittances du circuit de la Fig. 4 (gros points) et graphes des immittances transformées selon les relations KK (petits points).

d'impédance et d'admittance ne vérifient pas ces relations. Les cpz de l'impédance et de l'admittance de la Fig. 11 présentent toutes les deux un pôle réel positif, et le circuit électrique est instable pour une commande en tension et une commande en courant.

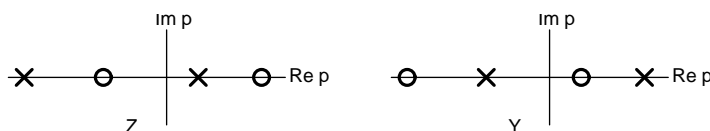


FIG. 11 – Carte des pôles et des zéros des immittances de la Fig. 10. Croix : pôles, cercles : zéros.

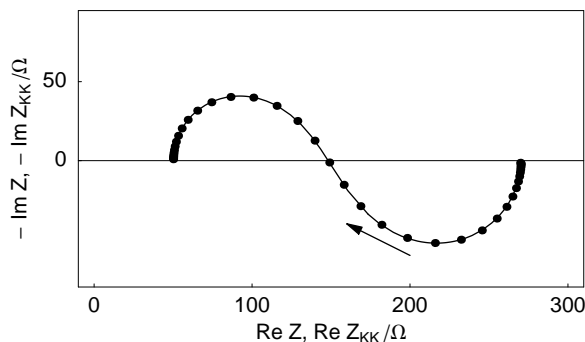


FIG. 12 – Graphe d'impédance du circuit de la Fig. 4 ($R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$, $C_2 = 10^{-5} \text{ F}$, $R_3 = 120 \Omega$, $C_3 = -10^{-4} \text{ F}$) (trait continu) et graphe d'impédance transformé selon la relation (9) (points).

La Fig. 12 montre que le graphe d'impédance du système instable en courant et en tension vérifie les relations KK modifiées.

7 Conclusion

Pour appliquer les relations KK à un système électrochimique instable dans un mode de commande et stable dans l'autre sans recourir à une inversion de l'immittance instable il suffit donc de :

- modéliser par un circuit électrique le graphe de l'immittance,
- déterminer les valeurs des composants du circuit par identification paramétrique,
- calculer des données synthétiques de l'immittance,
- isoler le, où les pôles instables,
- transformer par KK la partie stable du circuit et par KK modifié la partie instable du circuit,
- faire la somme des immittances transformées stables et instables,
- comparer avec les données expérimentales.

Références

- [1] C. Gabrielli, M. Keddam, and H. Takenouti. Les transformations de Kramers-Kronig et leur relation avec le mode de régulation de l'interface. In C. Gabrielli, editor, *Proceeding of the 5th Forum sur les Impédances Electrochimiques*, pages 3–14, Montrouge, 1991.
- [2] A. Sadkowsky. CNLS fits and Kramers-Kronig validation of resonant EIS data. *J. Electroanal. Chem.*, 573 :241–253, 2004.
- [3] A. Sadkowsky. Unusual electrochemical immittance spectra with negative resistance and their validation by Kramers-Kronig transformation. *Solid State Ionics*, 176 :1987–1996, 2005.
- [4] C. Montella, J.-P. Diard, and B. LeGorrec. *Exercices de cinétique électrochimique. II. Méthode d'impédance*. Hermann, Paris, 2005.
- [5] S. Wolfram. *The Mathematica Book, Fourth Edition*. Wolfram Media/Cambridge University Press, 1999.
- [6] J.-P. Diard, P. Landaud, B. LeGorrec, and C. Montella. Transformation de Kramers-Kronig vs. fonction de cohérence. In C. Gabrielli, editor, *Proceeding of the 6th Forum sur les Impédances Electrochimiques*, Montrouge, 1992.
- [7] J.-P. Diard, J.-M. LeCanut, B. LeGorrec, and C. Montella. Calcul d'impédance faradique à l'aide des relations de Kramers-Kronig. In C. Gabrielli, editor, *Proceeding of the 8th Forum sur les Impédances Electrochimiques*, Paris, 1994.
- [8] D. Schuhmann. Étude phénoménologique à l'aide de schémas réactionnels des impédances faradiques contenant des résistances négatives et des inductances. *J. Electroanal. Chem.*, 17 :45–59, 1968.
- [9] M. Keddam, H. Takenouti, and N. J. Yu. Transpassive dissolution of Ni in acidic sulfate media : a kinetic model. *J. Electrochem. Soc.*, 132 :2561, 1985.
- [10] F. Berthier, J.-P. Diard, B. LeGorrec, and C. Montella. Study of the forced Ni|1 M H₂SO₄ oscillator. *J. Electroanal. Chem.*, 572 :267–281, 2004.
- [11] C. Gabrielli. Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. *Métaux, Corrosion, Industrie*, 573 :223–244, 1973.