

20<sup>ème</sup> Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),  
Paris 17 Déc. 2007, p. C209.

# MÉTHODE DE COMPENSATION DE DÉRIVE LORS D'UNE MESURE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

J.-P. DIARD<sup>1</sup>, B. PETRESCU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *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*

<sup>2</sup> *Bio-Logic SAS, 1, rue de l'Europe, 38640, Claix, France*

## Résumé

Pour mesurer correctement l'impédance d'un système il faut :

- que le comportement du système soit celui d'un système linéaire et invariant dans le temps (SLIT),
- que son état stationnaire de fonctionnement soit atteint.

Mesurer l'impédance d'un système qui n'a pas atteint son état stationnaire entraîne des erreurs de mesure notamment en basses fréquences. On présente une méthode de compensation de la mesure lorsque l'impédance est mesurée dans ces conditions par transformation de Fourier des signaux d'entrée et de sortie. Cette compensation permet de réduire considérablement le temps de mesure pour des systèmes à constantes de temps très grandes comme par exemple les batteries ou les systèmes à réaction électrochimique d'insertion.

# 1 Introduction

Pour mesurer l'impédance d'un système il faut :

- que le comportement du système soit celui d'un système et invariant dans le temps (SLIT),
- que son état stationnaire de fonctionnement soit atteint.

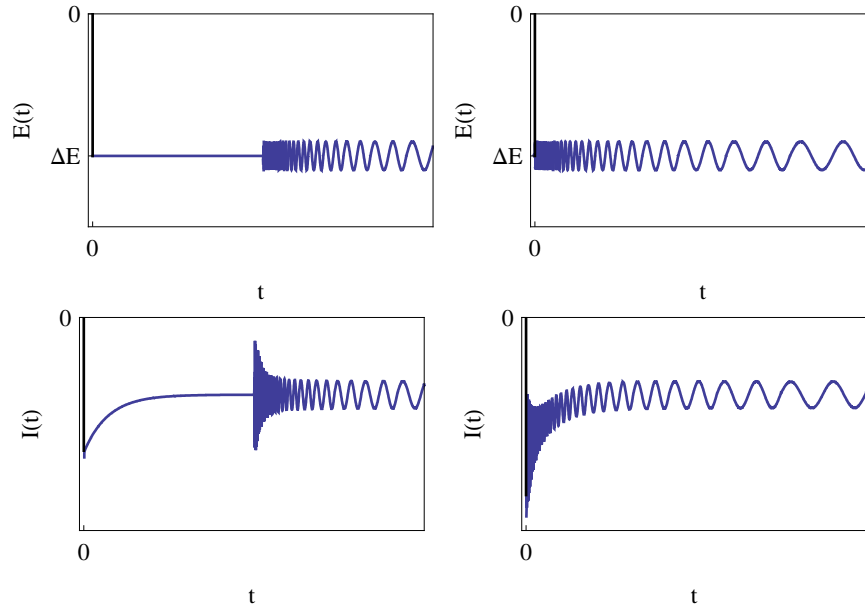


FIG. 1 – Exemple de réponse en courant d'un dipôle électrique auquel on impose la somme d'un échelon d'amplitude  $\Delta E$  et d'un train de sinusoïdes d'amplitude  $\delta E$ . Gauche : train de sinusoïdes démarrant lorsque le régime stationnaire est atteint, droite : train de sinusoïdes démarrant dès le début de l'imposition de l'échelon.

Mesurer l'impédance d'un système qui n'a pas atteint son état stationnaire entraîne des erreurs de mesure notamment en basses fréquences. La tranche de signal prélevé dans la réponse pour calculer le spectre de Fourier n'est plus périodique et la présence du transitoire dû à l'échelon d'excitation produit une contribution dans le spectre de la réponse qui va s'ajouter à la réponse à la sinusoïde de commande (Fig. 2).

On présente une méthode de compensation de la mesure lorsque l'impédance est mesurée dans ces conditions de dérive vers l'état stationnaire par transformation de Fourier des signaux d'entrée et de sortie. L'erreur de mesure est présentée sur un circuit électrique. Les possibilités de la méthode de compensation de dérive sont montrées en simulant numériquement une mesure d'impédance par transformée de Fourier. Des résultats de mesures réalisées sur un accumulateur Li-Ion, avec et sans compensation, sont ensuite comparés.

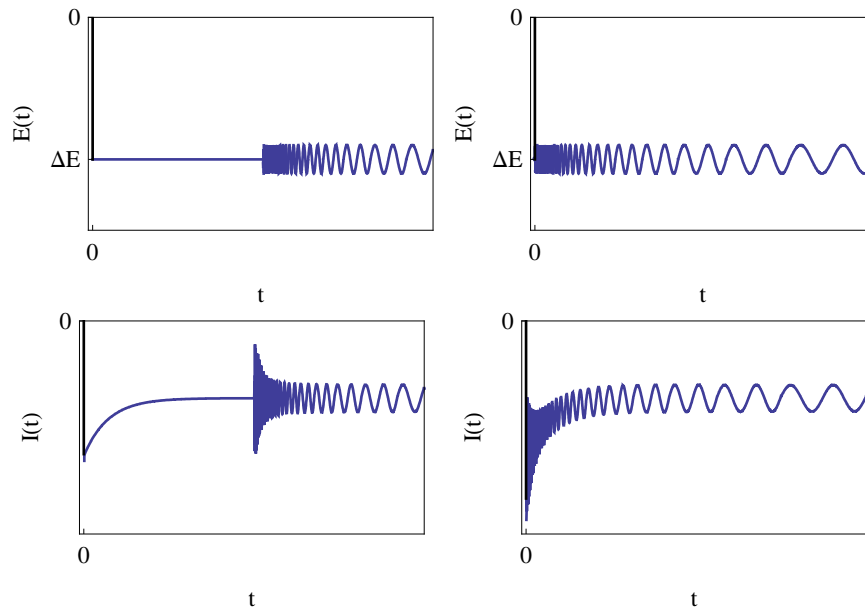


FIG. 2 – Exemple de réponse en courant d’un dipôle électrique auquel on impose la somme d’un échelon d’amplitude  $\Delta E$  et d’un train de sinusoïdes d’amplitude  $\delta E$ . Gauche : train de sinusoïdes démarrant lorsque le régime stationnaire est atteint, droite : train de sinusoïdes démarrant dès le début de l’imposition de l’échelon.

## 2 Mesure d’une impédance lors d’une dérive vers un état stationnaire

### 2.1 Circuit électrique de test

Soit le circuit électrique de la Fig. 3 constitué de trois condensateurs et deux résistances.

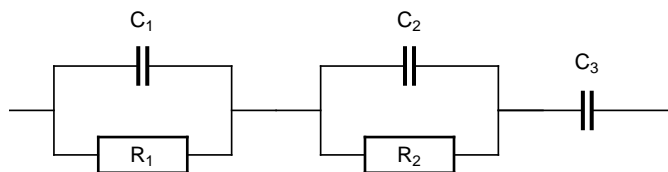


FIG. 3 – Circuit électrique de test.

Supposons que l’on désire mesurer l’impédance de ce circuit lorsque l’on impose un échelon de tension d’amplitude  $\Delta E$  à ses bornes, même si cette mesure n’apporte rien à la connaissance de ce circuit puisqu’il est linéaire et qu’il suffit pour caractériser le circuit électrique d’effectuer une mesure d’impédance à l’abandon [1].

La Fig. 4 a été obtenue ainsi que tous les résultats expérimentaux de cette communication à l’aide d’un VSP de Bio-Logic et du logiciel EC-Lab Express. Elle présente le transitoire de courant mesuré correspondant à la réponse du circuit à un échelon de

tension d'amplitude  $\Delta E = -10$  mV. On peut considérer que la valeur du courant est revenue à zéro au bout d'environ 2 mn. Pour mesurer l'impédance de ce circuit en régime stationnaire il est donc nécessaire d'attendre 2 mn avant de commencer la mesure.

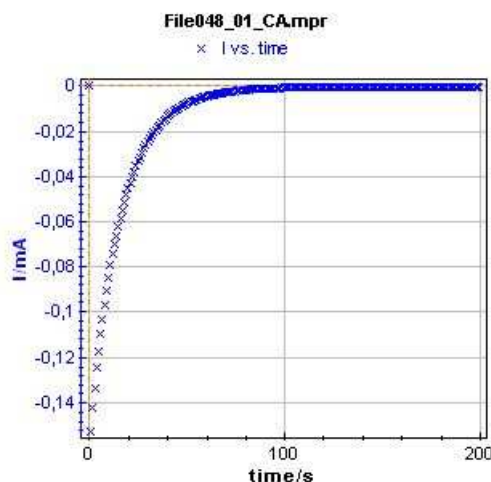


FIG. 4 – Réponse en courant du circuit électrique de la Fig. 3 à un échelon de tension pour une amplitude d'échelon  $\Delta E$  de la tension de  $-10$  mV. Procédure CA d'EC-Lab Express.

La Fig. 5 présente trois graphes de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 3. Ces trois graphes ont été mesurés successivement sans attendre que le régime stationnaire soit atteint. Les graphes présentent une différence dans la zone de fréquence médiane correspondant à l'arc de cercle observé dans les fréquences intermédiaires. Les deuxième et troisième graphes sont pratiquement identiques et correspondent au graphe qui serait mesuré au potentiel de circuit ouvert. La durée de mesure d'un graphe d'impédance est d'environ 8 mn et les deuxième et troisième graphes sont tracés dans des conditions pratiquement correctes de stationnarité, ce qui n'est pas le cas pour le premier.

La durée d'attente de l'état stationnaire peut devenir rédhibitoire si l'on doit effectuer un nombre élevé de mesures d'impédance pour caractériser le comportement d'un système non-linéaire, électrochimique ou non, comme par exemple dans le cas des systèmes faisant intervenir des réactions électrochimiques d'insertion ainsi que pour les batteries mettant en jeu de telles réactions d'électrode. Il est alors intéressant de pouvoir s'affranchir de ce temps d'attente de la stationnarité de fonctionnement.

## 2.2 Principe de la compensation de la dérive vers l'état stationnaire

Différentes méthodes de compensation de dérive sont proposés dans [2, 3]. Une méthode de mise en œuvre très simple, dont le principe est exposé dans [4, 5, 6], a été proposée plus récemment. La méthode de compensation concerne la mesure de l'impédance d'un système électrochimique par transformée de Fourier. Elle consiste à calculer les transformées de Fourier discrète de la tension et du courant et à effectuer une

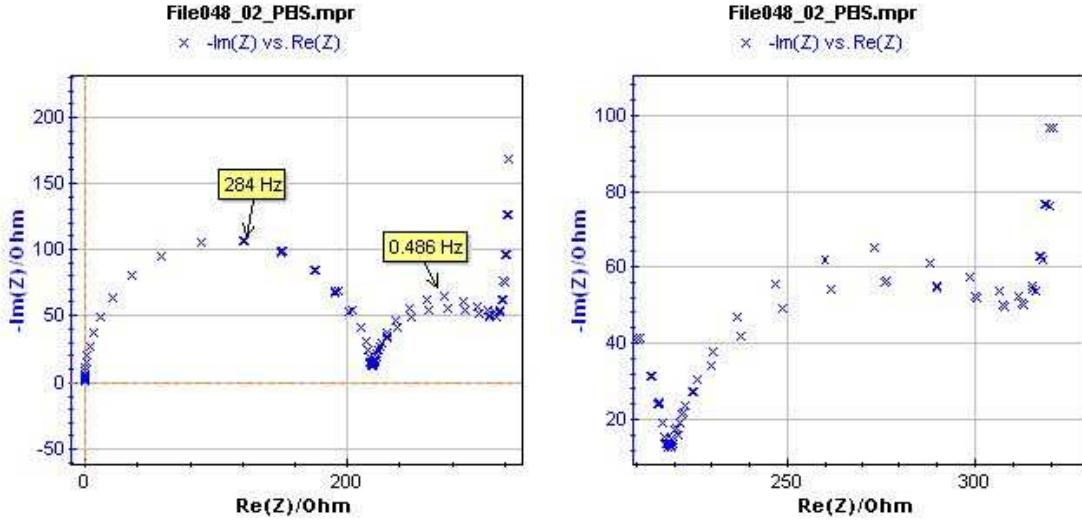


FIG. 5 – Trois graphes de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 3 mesurés successivement à partir de l'instant d'imposition de l'échelon de potentiel et agrandissement de la partie basse fréquence.  $f_{\min} = 20$  mHz,  $f_{\max} = 100$  kHz avec 51 point de mesure,  $\Delta E = 50$  mV,  $\delta E = 10$  mV. Procédure PEIS d'EC-Lab Express. Graphe paramétré : premier graphe tracé.

compensation en utilisant les valeurs du spectre de Fourier mesurées pour les fréquences  $f_{m-1}$  et  $f_{m+1}$  adjacentes à la fréquence de mesure  $f_m$ , selon les expressions :

$$\text{Re } I_{\text{cor}} = \text{Re } I(f_m) - \frac{\text{Re } I(f_{m+1}) + \text{Re } I(f_{m-1})}{2} \quad (1)$$

$$\text{Im } I_{\text{cor}} = \text{Im } I(f_m) - \frac{\text{Im } I(f_{m+1}) + \text{Im } I(f_{m-1})}{2} \quad (2)$$

Le principe de la compensation est présenté sur la Fig. 6. En absence de dérive les valeurs de  $\text{Re } I(f_{m+1})$ ,  $\text{Re } I(f_{m-1})$ ,  $\text{Im } I(f_{m+1})$  et  $\text{Im } I(f_{m-1})$  sont nulles et la compensation ne modifie pas la mesure.

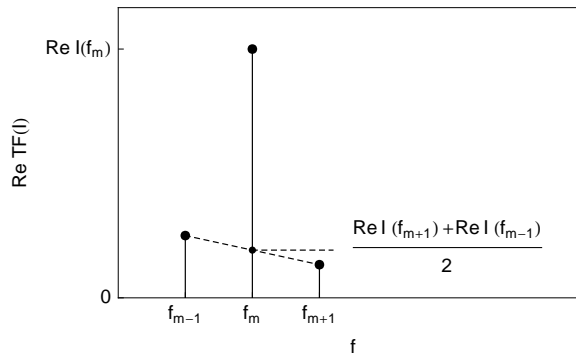


FIG. 6 – Principe de la méthode de compensation de la dérive vers l'état stationnaire pour une commande en tension. Exemple de détermination de la compensation pour la partie réelle du spectre de Fourier.

Les possibilités de la méthode de mesure sont démontrés en simulant numériquement la mesure de l'impédance du circuit de la Fig. 7.

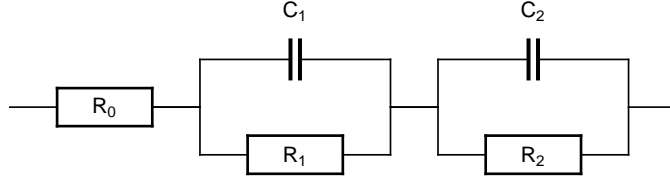


FIG. 7 – Circuit électrique utilisé pour la simulation de la méthode de compensation.

La simulation numérique est effectuée en utilisant la procédure NDSolve de *Mathematica*. Le systèmes d'équations différentielles qui décrit le comportement dynamique du circuit de la Fig. 7 s'écrit :

$$V(t) = I(t) R_0 + V_1(t) + V_2(t) \quad (3)$$

$$I(t) = C_1 \frac{dV_1(t)}{dt} + \frac{V_1(t)}{R_1} \quad (4)$$

$$I(t) = C_2 \frac{dV_2(t)}{dt} + \frac{V_2(t)}{R_2} \quad (5)$$

où  $V(t)$  est le signal d'entrée, train de sinusoïde ou somme d'un échelon de tension et du train de sinusoïde,  $V_1(t)$  et  $V_2(t)$  sont les tensions aux bornes des deux circuits RC parallèle et  $I(t)$  est le courant qui traverse le circuit. La réponse de circuit soumis à la somme d'un échelon de tension et d'un train de sinusoïdes est présentée sur la Fig. 8, lorsque l'on suppose que la mesure d'impédance débute au début de l'imposition de l'échelon.

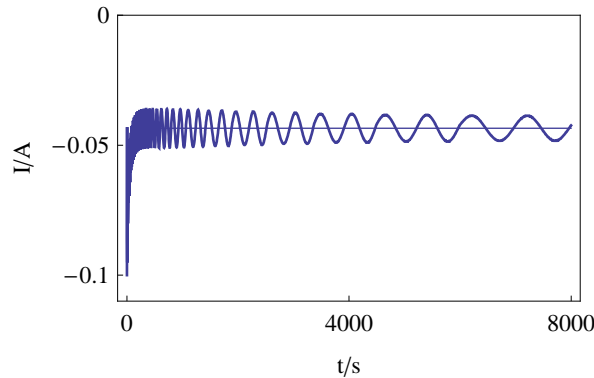


FIG. 8 – Réponse du circuit de la Fig. 7 à la somme d'un échelon de tension et d'un train de sinusoïdes et à un échelon de tension seul, calculée pour  $R_0 = 0.3 \Omega$ ,  $R_1 = 1 \Omega$ ,  $C_1 = 1 \text{ F}$ ,  $R_2 = 1 \Omega$ ,  $C_2 = 10 \text{ F}$ ,  $\Delta E = -10 \text{ mV}$  et  $\delta E = 10 \text{ mV}$ .

Sur la Fig. 9 est donné un exemple de spectre de Fourier calculé pour deux périodes de la sinusoïde de fréquence  $10^{-1} \text{ Hz}$ . La ligne de base du spectre correspondant à la

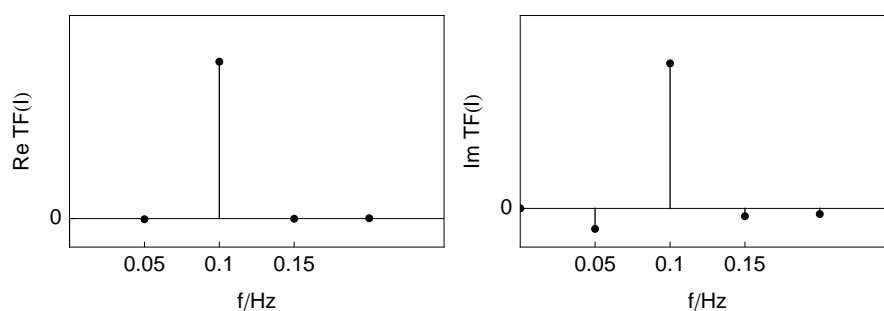


FIG. 9 – Premiers points du spectre de Fourier de la réponse en courant de la Fig. 8, calculé pour deux périodes de la sinusoïde à  $10^{-1}$  Hz.

contribution du régime transitoire est plus importante sur la partie imaginaire que sur la partie réelle.

La Fig. 10 présente le résultat de la simulation de la mesure d'impédance du circuit de la Fig. 7 par FFT lorsque la mesure de l'impédance est effectuée dès l'imposition de l'échelon de tension. La déformation de l'arc haute fréquence du graphe d'impédance de la Fig. 10 est analogue à celle observée sur la Fig. 5 lors de la mesure de l'impédance du circuit de la Fig. 7

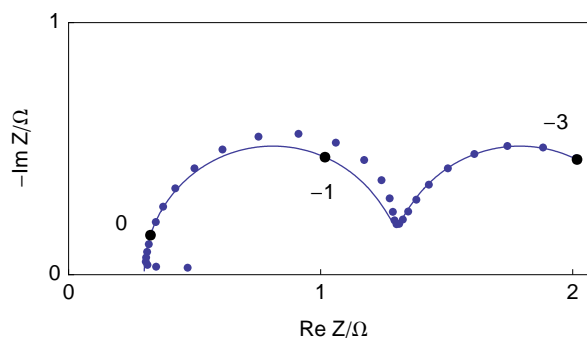


FIG. 10 – Graphe obtenu par simulation de la mesure de l'impédance du circuit de la Fig. 7 par FFT (points) et graphe théorique du circuit (trait continu). Graphe théorique paramétré en logarithme décimal de la fréquence.

La Fig. 11 présente le résultat de la simulation de la mesure en mettant en œuvre la compensation de dérive à l'aide des Éqs. (1) et (2). La courbe corrigée s'approche de la courbe théorique même si une légère surcompensation peut être notée.

### 2.3 Utilisation de la compensation de dérive vers l'état stationnaire

La Fig. 12 présente trois graphes de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 3 mesurés successivement à partir de l'instant d'imposition de l'échelon de potentiel, avec compensation de dérive. Les trois graphes sont pratiquement identiques et correspondent au résultat que l'on obtiendrait en circuit ouvert. Utiliser la compensation de dérive vers

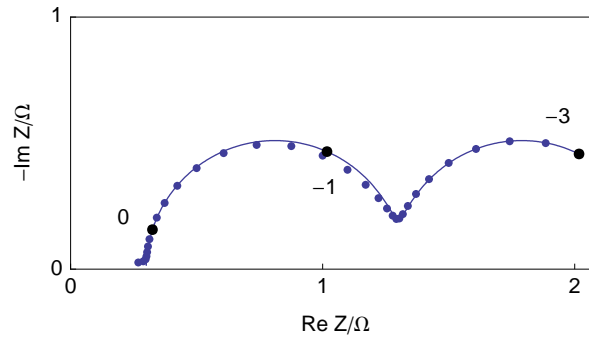


FIG. 11 – Graphe obtenu par simulation de la mesure de l'impédance du circuit de la Fig. 7 par FFT (points) et compensation de dérive et graphe théorique du circuit (trait continu). Graphe théorique paramétré en logarithme décimal de la fréquence.

l'état stationnaire permet donc de réduire le temps de mesure de l'impédance du circuit électrique soumis à un échelon de tension.

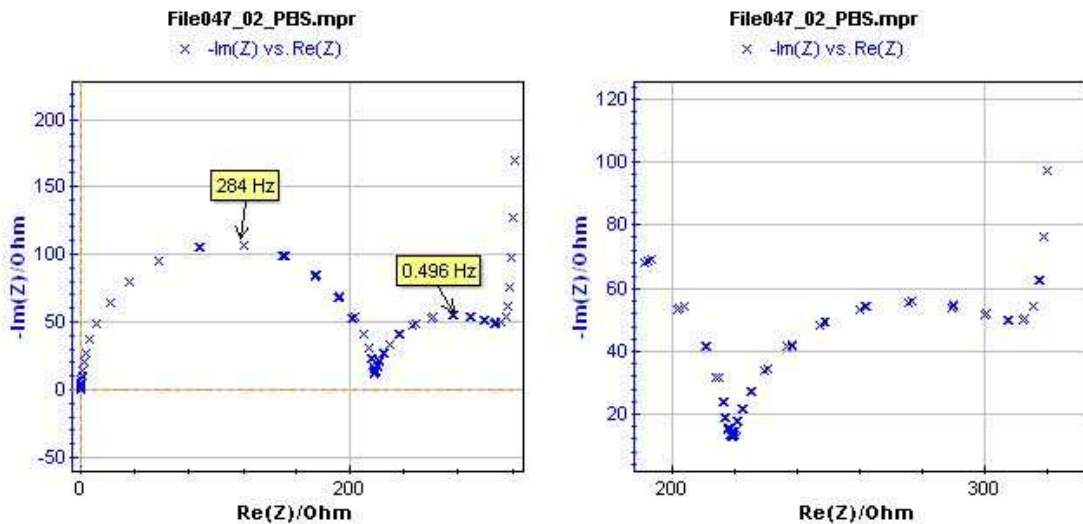


FIG. 12 – Trois graphes de Nyquist de l'impédance du circuit de la Fig. 3 mesurés successivement à partir de l'instant d'imposition de l'échelon de potentiel, avec compensation de dérive. Conditions de mesure comme pour Fig. 5. Procédure PEIS d'EC-Lab Express.

### 3 Étude d'une batterie Li-Ion

La méthode de compensation a été utilisée sur une batterie Sony Energytec Li-Ion 1.35 Ah. Une méthode de caractérisation des batteries mettant en jeu des réactions d'insertion consiste à effectuer des décharges ou recharges partielles en imposant un courant ou une tension pendant un certain temps, puis à laisser la batterie revenir vers son état d'équilibre en circuit ouvert. La durée de cette période de relaxation peut-être longue compte tenu de la faible valeur des coefficients de diffusion des espèces qui s'insèrent ou



se désinsèrent dans les matériaux hôtes et qui sont de l'ordre de  $10^{-12}$  mol cm<sup>-2</sup>.

### 3.1 Réponse indicielle

La Fig. 13 présente une réponse indicielle typique de la batterie à un échelon de tension de 10 mV. La réponse en courant montre qu'il faut attendre environ 1 h 30 pour que l'on puisse considérer que la batterie a atteint son nouvel état d'équilibre et qu'il devienne alors possible de mesurer son impédance.

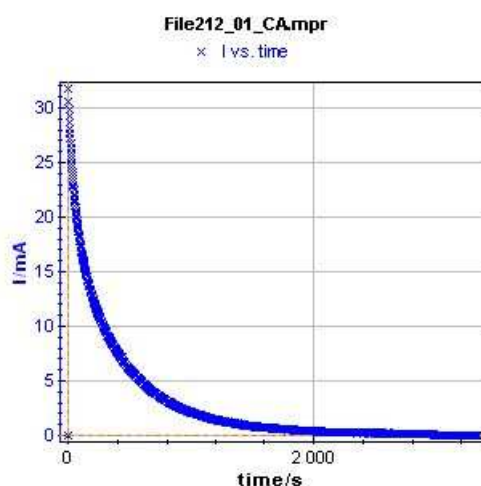


FIG. 13 – Réponse en courant de la batterie Li-Ion à un échelon de tension pour une amplitude d'échelon  $\Delta E$  de la tension de 10 mV.  $E_{OCV} = 3.09$  V.

### 3.2 Mesure sans compensation

La Fig. 14 présente deux graphes d'impédance de la batterie Li-Ion mesurés successivement en mode potentiodynamique (procédure PEIS d'EC-Lab Express) lorsqu'on applique un échelon de tension de 10 mV à partir de la tension d'abandon de la batterie et que l'on mesure son impédance dès le début de l'imposition de l'échelon de tension. La durée totale de la mesure des deux graphes d'impédance est d'environ 1 h 20 mn.

Les deux graphes présentent des différences observables aux basses fréquences comme le montre l'agrandissement du graphe d'impédance de la Fig. 14.

### 3.3 Mesure avec compensation

La Fig 15 présente le résultat de la mesure lorsque la compensation de dérive est activée. Les deux graphes d'impédance sont pratiquement superposés comme le montre l'agrandissement de la partie basse fréquence. La compensation permet de mesurer l'impédance de la pile avec un gain de temps de l'ordre de l'heure.

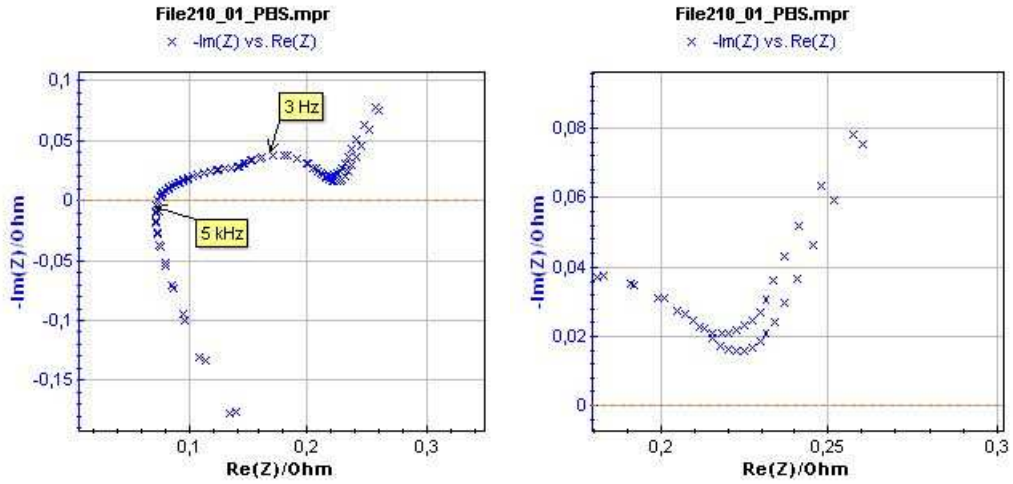


FIG. 14 – Graphes de Nyquist mesurés successivement de l'impédance d'une batterie Li-Ion et agrandissement basse fréquence.  $f_{min} = 5$  mHz,  $f_{max} = 100$  kHz avec 51 points de mesure, une amplitude d'échelon  $\Delta E = 10$  mV et une amplitude de modulation sinusoïdale  $\delta E = 3$  mV.  $E_{OCV} = 3.09$  V. Graphe paramétré : premier graphe mesuré.

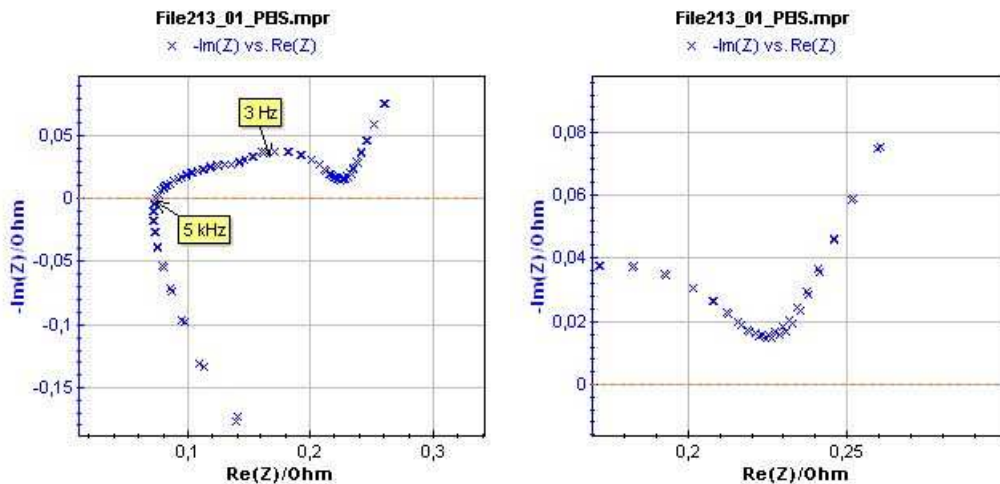


FIG. 15 – Graphes de Nyquist mesurés successivement de l'impédance d'une batterie Li-Ion et agrandissement basse fréquence, avec compensation de la dérive. Mêmes conditions de mesure que pour la Fig. 14.

### 3.4 Conclusion

La méthode de compensation proposée est de mise en œuvre très simple, elle ne nécessite que la mesure sur deux périodes de sinusoïde. Elle permet un gain de temps en rendant possible la mesure de l'impédance de systèmes qui n'ont pas atteint leur régime stationnaire.

La compensation peut être améliorée en augmentant le nombre de points du spectre de Fourier utilisés pour faire le calcul de la compensation. On peut par exemple envisager

de modéliser la ligne de base du spectre de Fourier de la réponse par un polynôme de degré deux ou plus.

De nombreux systèmes électrochimiques varient dans le temps, c'est le cas, par exemple, des électrodes siège d'un phénomène de corrosion et des générateurs électrochimiques dont on mesure l'impédance par méthode galvanodynamique au cours de leur fonctionnement, décharge ou charge. Cette non-stationnarité des systèmes entraîne des erreurs sur les graphes d'impédance mesurés. On peut supposer que la méthode de compensation apportera une amélioration dans le cas de l'étude de ces systèmes.

## Références

- [1] Bio-Logic AN#9, Linear vs. non-linear systems in impedance measurements, <http://www.bio-logic.info/potentiostat/notes.html>
- [2] A. S. Mc Cormack, J. O. Flower, K. R. Godfrey, The suppression of drift and transient effects for frequency-domain identification, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 43 (1994) 232-237.
- [3] R. Pintelon, J. Schoukens, *System Identification. A Frequency Domain Approach*, IEEE Press, New York, USA, 2001.
- [4] B. Petrescu, *Système électroanalytique flexible contrôlé par ordinateur*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Université "Politehnica" de Bucarest, 2002.
- [5] B. Petrescu, J.-P. Petit, J.-C. Poinet, Procédé de détermination de l'impédance d'un système électrochimique, Brevet français n° 02/08897
- [6] B. Petrescu, J.-P. Petit, J.-C. Poinet, Method of determining the impedance of an electrochemical system, US patent n° 2006/0091892 A1.