

DISCERNABILITÉ DE CIRCUITS ÉLECTRIQUES ÉQUIVALENTS CONTENANT DES CPE

F. BERTHIER¹, J.-P. DIARD²

1. *Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Équilibres,
Université Paris XI, 91405 Orsay,
Fabienne.Berthier@lemhe.u-psud.fr*

2. *UMR 5631 CNRS-INPG, associé à l'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*

Résumé

Les CPE (éléments à phase constant d'impédance $Z_{CPE} = 1/(Qs^{\alpha_f})$) sont largement utilisés pour interpréter les résultats expérimentaux de SIE en raison de la commercialisation de logiciels d'exploitation de données de SIE. Il est connu depuis longtemps que différents circuits électriques équivalents peuvent expliquer des données de SIE de la même manière puisqu'ils présentent des impédances identiques à toute fréquence (circuits électriques non-discernables). Des circuits électriques équivalents comprenant deux CPE sont considérés dans cette communication. On montre que des circuits non-discernables comprenant deux CPE d'exposants égaux peuvent devenir discernables, tout au moins théoriquement, lorsque les valeurs des exposants des CPE sont différents. On discute de la discernabilité expérimentales de ces circuits.

Introduction

Les circuits électriques équivalents sont très, voire trop, largement utilisés pour "expliquer" les données expérimentales de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) bien qu'il soit, selon certains, définitivement erroné d'analyser ces données en les ajustant seulement à un circuit électrique équivalent [1]. Il est en effet connu depuis longtemps que différents circuits électriques équivalents peuvent expliquer des données de SIE de la même façon puisqu'ils présentent des impédances identiques à toute fréquence. Ces circuits sont nommés circuits identiques [2], ambigus [3] ou dégénérés [4]. Nous les nommerions volontier "circuits équivalents équivalents", nous les appellerons de manière plus neutre circuits non-discernables [5]. Des méthodes mathématiques classiques permettent de déterminer systématiquement et de manière exhaustive les circuits électriques d'immittances données [6].

Les problèmes de choix de circuits électriques contenant des CPE dont l'impédance s'écrit [1, 7] :

$$Z_{CPE} = 1/(Qs^{\alpha_f}) \quad (1)$$

où Q est le paramètre du CPE, α_f l'exposant du CPE, $s = j\omega$ et ω la pulsation, ont rarement été abordés jusqu'à présent. On peut néanmoins citer une étude de corrosion [8], ou celle du Zirconium [9]. Des formules de transformation entre des paires de circuits non-discernables ont été données pour des circuits constitués de deux sortes d'éléments sélectionnés indépendamment parmi des résistances, condensateurs, inductances, éléments de Warburg ou éléments à phase constante (CPE) [4].

Les CPE correspondent à différents phénomènes électrochimiques : double couche, adsorption etc. On peut citer, de manière non exhaustive, comme exemple de circuits électriques équivalents comprenant au moins deux CPE d'exposants différents : les circuits électriques équivalents proposés lors de l'étude du dégagement d'hydrogène sur métal amorphe [10], celle d'électrode d'hydrure métallique [11] ou celle du couplage galvanique entre zinc et acier dans une solution alcaline [12], l'étude de l'oxydation d'alliages Ni-Co en sel fondu [13], celle de l'insertion du potassium dans des électrodes de KC_8 [14].

Les CPE sont largement utilisés en raison de la commercialisation de logiciels d'exploitation des données de SIE [15, 16]. Des circuits électriques équivalents comprenant deux CPE sont considérés dans cette communication. On montre que des circuits non-discernables comprenant deux CPE peuvent le devenir, tout au moins théoriquement, lorsque les valeurs des exposants des CPE sont différentes.

Discernabilité théorique

Considérons les deux circuits électriques équivalents de la Fig. 1 Le symbole des CPE est tiré de [17]. Les deux circuits sont non-discernables lorsque les CPE sont des

condensateurs ($\alpha_{fij} = 1$) [3, 4]. Les impédances des circuits 1.1 et 1.2 de la Fig. 1 sont donnés par :

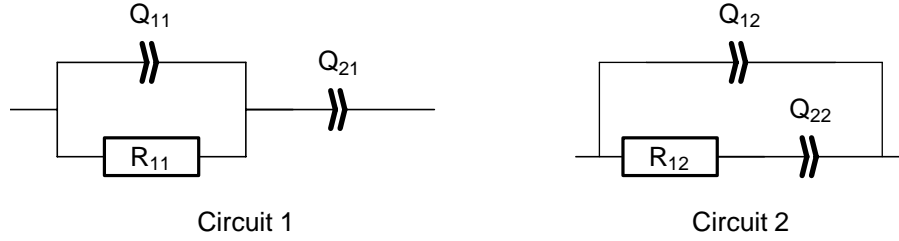


Figure 1: Circuits électriques équivalents contenant deux CPE.

$$Z_1 = \frac{1 + s^{\alpha_{f11}} Q_{11} R_{11} + s^{\alpha_{f21}} Q_{21} R_{11}}{s^{\alpha_{f21}} Q_{21} (1 + s^{\alpha_{f11}} Q_{11} R_{11})} \quad (2)$$

$$Z_2 = \frac{1 + s^{\alpha_{f22}} Q_{22} R_{12}}{s^{\alpha_{f12}} Q_{12} + s^{\alpha_{f22}} Q_{22} + s^{\alpha_{f12} + \alpha_{f22}} Q_{12} Q_{22} R_{12}} \quad (3)$$

Pour $\alpha_{f11} = \alpha_{f21} = \alpha_{f1}$ et $\alpha_{f12} = \alpha_{f22} = \alpha_{f2}$ on obtient :

$$Z_1 = \frac{s^{-\alpha_{f1}} + Q_{11} R_{11} + Q_{21} R_{11}}{Q_{21} (1 + s^{\alpha_{f1}} Q_{11} R_{11})} \quad (4)$$

$$Z_2 = \frac{s^{-\alpha_{f2}} + Q_{22} R_{12}}{Q_{22} + Q_{12} (1 + s^{\alpha_{f2}} Q_{22} R_{12})} \quad (5)$$

Les relations que doivent vérifier les valeurs des composants des deux circuits pour que ceux-ci soient non-discernables, c'est-à-dire tels que $Z_1 = Z_2$, quelle que soit la fréquence, s'obtient en mettant les Éq. (4) et (5) sous forme normalisée [5] puis en égalant les termes correspondants. Elles s'écrivent :

$$\alpha_{f1} = \alpha_{f2} \quad (6)$$

$$Q_{11} R_{11} + Q_{21} R_{11} = Q_{22} R_{12} \quad (7)$$

$$Q_{21} = Q_{12} + Q_{22} \quad (8)$$

$$Q_{11} R_{11} = \frac{Q_{12} Q_{22} R_{12}}{Q_{12} + Q_{22}} \quad (9)$$

Les Éq. (7), (8) et (9), sont les mêmes que celles que l'on obtient pour des condensateurs ($\alpha_{fij} = 1$). Les circuits 1.1 et 1.2 sont par conséquent non-discernables par SIE

pour des CPE d'exposants égaux comme le sont ces deux circuits lorsque les CPE sont remplacés par des condensateurs [18].

Les Éq. (7), (8) et (9) constituent un système non-linéaires de trois équations à trois inconnues. Les formules de transformation suivantes sont tirées par résolution de ce système à l'aide de la fonction Solve de Mathematica [19]. Elles s'écrivent :

circuit 1.2 → circuit 1.1

$$R_{11} = \frac{Q_{22}^2 R_{12}}{(Q_{12} + Q_{22})^2} \quad (10)$$

$$Q_{11} = Q_{12} + \frac{Q_{12}^2}{Q_{22}} \quad (11)$$

$$Q_{21} = Q_{12} + Q_{22} \quad (12)$$

circuit 1.1 → circuit 1.2

$$R_{12} = \frac{(Q_{11} + Q_{21})^2 R_{11}}{Q_{21}^2} \quad (13)$$

$$Q_{12} = \frac{Q_{11} Q_{21}}{Q_{11} + Q_{21}} \quad (14)$$

$$Q_{22} = \frac{Q_{21}^2}{Q_{11} + Q_{21}} \quad (15)$$

Les Éq. (13), (14) et (15) peuvent se déduire des formules de transformation données par Fletcher [4].

Lorsque les paramètres de dispersion α_{f1} et α_{f2} sont différents les deux circuits sont constitués de trois sortes de composants et les formules de transformation et (10), (11) et (12) et (13), (14) et (15) ne sont plus utilisables. Il n'est plus possible d'écrire un système d'équations tel que $Z_1 = Z_2$ quelle que soit la pulsation ω puisque les puissances de s des numérateurs et dénominateurs ne sont pas identiques dans les impédance Z_1 et Z_2 (Éq. (2) et (3)).

Discernabilité expérimentale

Une étude numérique a été effectuée afin d'étudier les conséquences de la discernabilité ou de l'indiscernabilité sur la possibilité de choix de circuits à partir de données expérimentales. Soit la Fig. 2 où sont présentés les graphes dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module) de l'impédance du circuit 1.1 calculée pour :

$$\frac{R_{11} = 1 \Omega; Q_{11} = 10^{-4} \text{u}_Q \text{ (}^1\text{)}; \alpha_{f11} = 0.8; Q_{21} = 10^{-2} \text{u}_Q; \alpha_{f21} = 0.8}{\text{}^1\text{u}_Q = \text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}}$$

c'est-à-dire pour des CPE dont les exposants sont égaux et des circuits 1.1 et 1.2 non-discernables.

Les points portés sur la Fig. 2 seront considérés par la suite comme des données expérimentales synthétiques. On se propose de déterminer les valeurs des paramètres des circuits électriques de la Fig. 1 à partir de ces données expérimentales synthétiques. Une méthode d'identification paramétrique du logarithme du module de Z (fonction NonlinearRegress de Mathematica [19]) a été utilisée. Les valeurs des paramètres des circuits sont déterminés par minimisation du critère quadratique χ^2 défini selon :

$$\chi^2 = \sum_i (\log |Z_{i,exp}| - \log |Z_{i,th}|)^2 \quad (16)$$

où les $Z_{i,exp}$ sont les valeurs expérimentales synthétiques et les $Z_{i,th}$ sont les valeurs théoriques calculées pour les circuits 1.1 et 1.2.

Circuits non-discernables

Les données synthétiques sont tout d'abord considérées comme exemptes d'erreur de mesure. Les résultats de l'identification ainsi que les précisions de détermination des paramètres, déterminées à partir de l'intervalle de confiance à 95 %, sont présentées dans le Tab. 1 en prenant successivement comme expression théorique l'impédance du circuit 1.1 puis celle du circuit 1.2. Les valeurs des χ^2 , très faibles dans les deux cas, présentent un écart important selon le circuit ($\approx 10^5$). Elle est plus élevée dans le cas du mauvais circuit. Les précisions de détermination des paramètres sont 10 fois plus mauvaises pour le circuit 1.2. Les Fig. 2 comparent les graphes théoriques et les données expérimentales synthétiques. Les courbes théoriques correspondantes aux deux circuits tracées dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode sont superposées. Les valeurs exactes des composants du circuit 1.1 sont déterminées (Tab. 1). Les valeurs obtenues par identification paramétrique pour le circuit 1.2 sont égales aux valeurs que l'on peut calculer avec les Éq. (13), (14) et (15) :

$$R_{12} = 1.0201 \Omega; Q_{12} = 0.990099 \cdot 10^{-4} u_Q; Q_{22} = 0.990099 \cdot 10^{-2} u_Q$$

Il n'est donc pas possible, même en tenant compte de l'écart des χ^2 observé pour les deux circuits, de déterminer si les données ont été obtenues à partir du circuit 1.1 ou 1.2, en accord avec leur non-discernabilité théorique.

Des données expérimentales ne sont jamais totalement exemptes de bruits expérimentaux et la présence de ces bruits relève le niveau minimal du χ^2 que l'on peut espérer atteindre par identification paramétrique [5]. Un bruit aléatoire de 5 % d'amplitude maximale a été ajouté à chaque fréquence à la partie réelle et imaginaire de l'impédance (Fig. 3) [17]. Les résultats obtenus (Tab. 1) montrent que la présence d'un bruit de mesure augmente considérablement la valeur du χ^2 pour les deux circuits électriques. Les χ^2 deviennent égaux pour les deux circuits. La précision de détermination des valeurs des paramètres diminue et devient équivalente pour les deux circuits. Les graphes des impédances théoriques sont superposés dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode

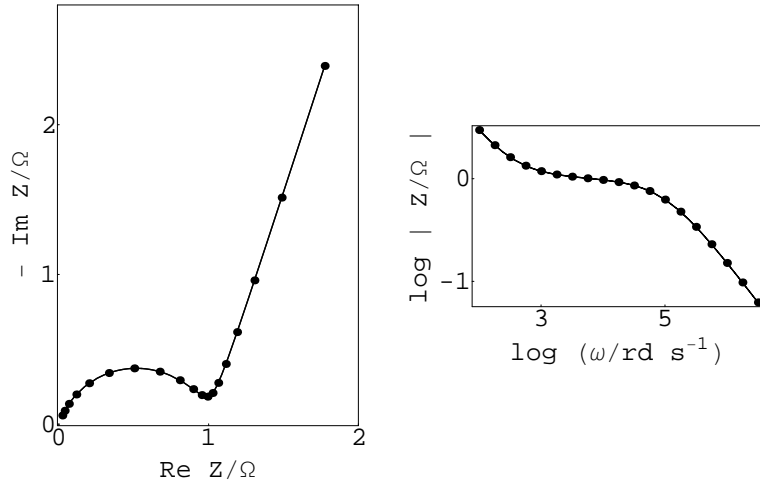


Figure 2: Circuits électriques 1.1 et 1.2 non-discernables ($\alpha_{f11} = \alpha_{f21}$). Graphes de l'impédance dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module). Points expérimentaux synthétiques non bruités (points) et meilleures courbes théoriques pour les circuits 1.1 et 1.2.

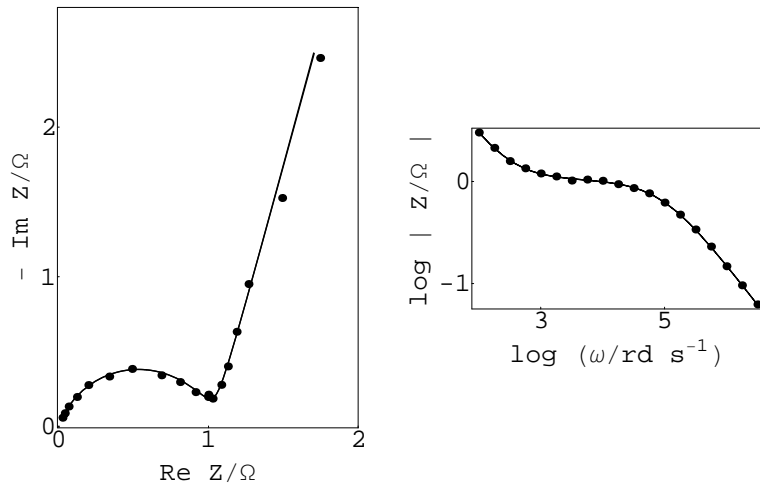


Figure 3: Circuits électriques 1.1 et 1.2 non-discernables ($\alpha_{f11} = \alpha_{f21}$). Graphes de l'impédance dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module). Points expérimentaux synthétiques bruités (points) et meilleures courbes théoriques pour les circuits 1.1 et 1.2.

Circuit 1.1						
Niveau du bruit/%	χ^2	R_{11}/Ω $\Delta R/R$	Q_{11}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f11} $\Delta\alpha/\alpha$	Q_{21}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f21} $\Delta\alpha/\alpha$
0	$2.6 \cdot 10^{-26}$	1.0 $1.6 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ $1.1 \cdot 10^{-10}$	0.8 $1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$ $1.3 \cdot 10^{-10}$	0.8 $2.9 \cdot 10^{-11}$
5	$5.2 \cdot 10^{-4}$	1.01 2.2	$0.93 \cdot 10^{-4}$ 15	0.81 1.4	$0.92 \cdot 10^{-2}$ 19	0.81 4.0
Circuit 1.2						
Niveau du bruit/%	χ^2	R_{12}/Ω $\Delta R/R$	Q_{12}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f12} $\Delta\alpha/\alpha$	Q_{22}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f22} $\Delta\alpha/\alpha$
0	$2.8 \cdot 10^{-21}$	1.0201 $5.0 \cdot 10^{-9}$	$0.99 \cdot 10^{-4}$ $3.6 \cdot 10^{-8}$	0.8 $3.9 \cdot 10^{-9}$	$0.99 \cdot 10^{-2}$ $4.3 \cdot 10^{-8}$	0.8 $0.9 \cdot 10^{-8}$
5	$5.2 \cdot 10^{-4}$	1.0 2.1	$0.92 \cdot 10^{-4}$ 2.1	0.81 16	$0.91 \cdot 10^{-2}$ 18	0.81 3.9

Table 1: Valeur des paramètres déterminées à partir des données expérimentales synthétiques pour des circuits théoriquement non-discernables. Les précisions $\Delta X/X/\%$ sont déterminées à partir de l'intervalle de confiance à 95 %.

Circuit 1.1						
Niveau du bruit/%	χ^2	R_{11}/Ω $\Delta R/R$	Q_{11}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f11} $\Delta\alpha/\alpha$	Q_{21}/u_Q $\Delta Q/R$	α_{f21} $\Delta\alpha/\alpha$
0	$2.6 \cdot 10^{-26}$	1.0 $1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ $1.9 \cdot 10^{-10}$	0.70 $2.0 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$ $1.7 \cdot 10^{-10}$	0.9 $3.2 \cdot 10^{-11}$
5	$2.6 \cdot 10^{-4}$	1.0 1.2	$0.91 \cdot 10^{-4}$ 21	0.71 2.1	$0.82 \cdot 10^{-2}$ 17	0.93 3.1
Circuit 1.2						
Niveau du bruit/%	χ^2	R_{12}/Ω $\Delta R/R$	Q_{12}/u_Q $\Delta Q/Q$	α_{f12} $\Delta\alpha/\alpha$	Q_{22}/u_Q $\Delta Q/R$	α_{f22} $\Delta\alpha/\alpha$
0	$2.6 \cdot 10^{-7}$	1.0 0.037	$1.0 \cdot 10^{-4}$ 0.7	0.69 0.07	$1.0 \cdot 10^{-2}$ 0.6	0.89 0.11
5	$2.6 \cdot 10^{-4}$	1.0 1.2	$0.92 \cdot 10^{-4}$ 21	0.71 2.1	$0.83 \cdot 10^{-2}$ 17	0.93 3.1

Table 2: Valeur des paramètres déterminés à partir des données expérimentales synthétiques pour des circuits théoriquement discernables. Les précisions $\Delta X/X/\%$ sont déterminées à partir de l'intervalle de confiance à 95 %.

(Fig. 3). Les deux circuits 1.1 et 1.2 sont donc bien expérimentalement non-discernables lorsque les exposants des CPE sont égaux.

Circuits discernables

Lorsque les paramètres de dispersion α_{f1} et α_{f2} sont différents les deux circuits sont constitués de trois sortes de composants. Il est alors possible d'essayer de déterminer quel est le bon circuit à partir de données expérimentales. Les graphes dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module) de l'impédance du circuit 1.1 calculée pour :

$$R_{11} = 1 \Omega; Q_{11} = 10^{-4} u_Q; \alpha_{f11} = 0.7; Q_{21} = 10^{-2} u_Q; \alpha_{f21} = 0.9$$

sont présentées sur la Fig. 4. Les deux paramètres de dispersion sont différents ce qui rend les circuits 1.1 et 1.2 théoriquement discernables.

La méthode de détermination des valeurs des paramètres précédemment décrite a été utilisée tout d'abord avec des données expérimentales idéales puis avec des données expérimentales synthétiques bruitées. Les valeurs obtenues et les précisions de détermination des paramètres sont données dans le Tab. 2 pour les deux circuits 1.1 et 1.2 considérés successivement. Les Fig. 4 et 5 comparent les graphes théoriques et les graphes expérimentaux. Les valeurs nominales sont déterminées exactement pour le circuit 1.1. L'accord entre les courbes théoriques et expérimentales est très bon. Pour des données idéales la valeur du χ^2 pour le circuit électrique 1.2 est 10^{19} plus grande que celle obtenue pour le circuit 1.1.

Mais les valeurs des paramètres obtenues permettent de tracer des courbes théoriques qui sont visuellement identiques aux courbes calculées avec le circuit 1.1. Les précisions sont aussi plus faibles pour le second circuit ($\approx 10^{10}$ fois plus grand). Ces résultats montrent que la discernabilité théorique des deux circuits se traduit par une discernabilité pratique pour des données non bruitées. L'accord visuel des courbes est analogue, mais la valeur du χ^2 est plus grande et la précision de détermination plus faible pour le mauvais circuit 1.2.

Les résultats de l'identification paramétrique sont présentés pour les deux circuits dans le Tab. 2 pour des données bruitées. Les deux valeurs de χ^2 deviennent égales ainsi que la précision de détermination des paramètres. Dans ces conditions en l'absence d'une information a priori sur la structure du circuit il ne sera pas possible de choisir l'un ou l'autre des deux circuits électriques. Les deux circuits sont donc en pratique non-discernables comme le montrent les deux graphes de la Fig. 5 qui se superposent.

Lorsque l'on remplace dans les circuits indiscernables 1.1 et 1.2 les condensateurs par des CPE la non-discernabilité est théoriquement levée. Cette discernabilité théorique n'évite pas tout risque de confusion lors de l'exploitation de données expérimentales. Lorsque ces données sont exemptes de bruit la comparaison des χ^2 ou des intervalles de confiance peuvent être employés comme critère de choix de circuit électrique équivalent mais l'accord visuel entre les deux courbes théoriques et les points expérimentaux est total. Lorsque les données expérimentales sont bruitées le χ^2 et la précision de détermination des paramètres ont alors des valeurs comparables et ne peuvent plus

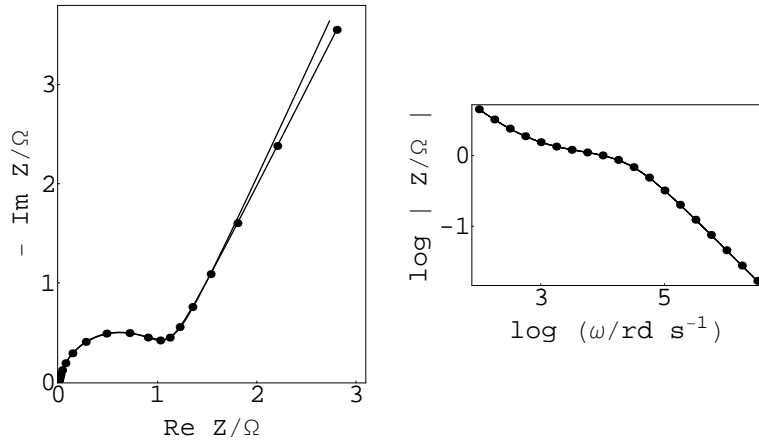


Figure 4: Circuits électriques 1.1 et 1. 2 discernables ($\alpha_{f11} \neq \alpha_{f21}$). Graphes de l'impédance dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module). Points expérimentaux synthétiques non bruités (points) et meilleures courbes théoriques pour les circuits 1.1 et 1.2.

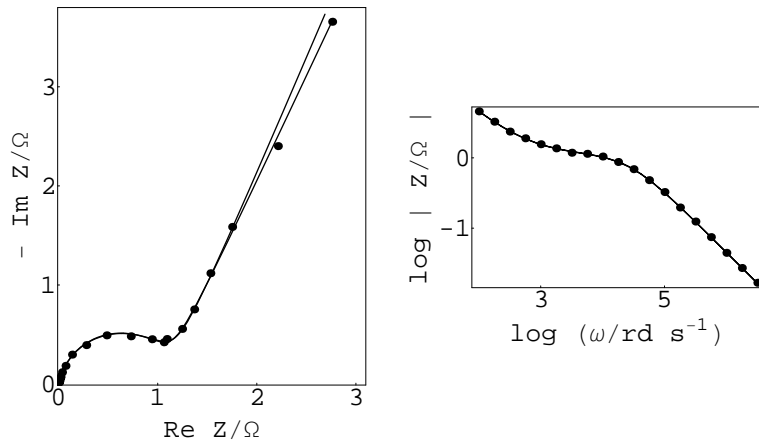


Figure 5: Circuits électriques 1.1 et 1.2 discernables ($\alpha_{f11} \neq \alpha_{f21}$). Graphes de l'impédance dans le plan de Nyquist et dans celui de Bode (module). Points expérimentaux synthétiques bruités (points) et meilleures courbes théoriques pour les circuits 1.1 et 1.2.

être utilisées comme critère de sélection de diagramme. L'accord visuel entre points expérimentaux et courbes théoriques n'est pas un critère suffisant de choix de circuit.

Conclusion

Lorsque l'on remplace dans des circuits non-discernables contenant au moins deux CPE d'exposants égaux (par exemple des condensateurs) par des CPE d'exposants différents, la non-discernabilité peut être théoriquement levée. Cette discernabilité théorique n'évite pas tout risque de confusion lors de l'exploitation de données expérimentales. Lorsque ces données sont exemptes de bruit la comparaison des χ^2 ou des intervalles de confiance peuvent être employés comme critère de choix de circuit électrique équivalent. Lorsque les données expérimentales sont bruitées le χ^2 et les intervalles de confiance des paramètres ont alors des valeurs analogues et ne peuvent plus être utilisées comme critère de sélection de circuit. Cet exemple montre que deux circuits électriques théoriquement discernables ne le sont pas forcément en pratique et peuvent être utilisés indifféremment pour expliquer des données expérimentales. Seules des données parfaites permettraient de distinguer entre les deux circuits.

La comparaison du résultats de l'identification de deux circuits électriques équivalents non-discernables nous semble une méthode rationnelle pour aborder le problème de caractérisation, c'est-à-dire de choix de modèle, lors de la procédure de modélisation d'une réaction électrochimique, étape rarement discutée dans la littérature.

References

- [1] M. Sluyters-Rehbach, *Pure & Appl. Chem.*, 66 (1994) 11831.
- [2] I. M. Novosel'skii, N. N. Gudina and Y. I. Fetistov, *Élektrokhimiya*, 8 (1972) 565.
- [3] *Impedance spectroscopy*, J. Ross Macdonald Ed., John Wiley & Sons, 1987.
- [4] S. Fletcher, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1823.
- [5] *Identification of parametric models from experimental data*, E. Walter and L. Pronzato, *Communications and Control Engineering Series*, Springer, London, 1997.
- [6] *Introduction to Circuits Synthesis and Design*, G. C. Theme and J. W. La Patra, McGraw-Hill, New-York, 1977.
- [7] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 149.
- [8] D. C. Silverman, *Corrosion*, 47 (1991) 87.
- [9] A. Frichet, P. Barberis, O. Neel, *Journées d'Électrochimie*, Montréal, 2-5 Juil. 97.
- [10] P. Ekdunge, K. Jüttner, G. Kreysa, T. Kessler, M. Ebert and W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2660.

- [11] G. Zheng, B. N. Popov, R. E. White, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1328.
- [12] J. H. O. J. Wijenberg, J. T. Stevels and J. H. W. de Wit, *Electrochim. Acta*, 43 (1997) 649.
- [13] B. Y. Yang and K. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2227.
- [14] R. Tossici, F. Croce, B. Scrosati and R. Marassi, *J. Electroanal.*, 474 (1999) 107-112.
- [15] B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit*, Twente University of Technology, Enschede, The Netherlands (1990).
- [16] *ZView for Windows, Impedance/Gain Phase Graphics and Analysis Software*, Scribner Associates, Charlottesville, VA, 1993.
- [17] R. Jansen and F. Beck, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 921.
- [18] *Cinétique électrochimique*, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, Paris, 1996.
- [19] S. Wolfram, *Mathematica Version 3*, Cambridge University Press, 1996.
- [20] T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 199.