

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MENTOURI  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE:  
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER  
EN PHYSIQUE DES SOLIDES

THEME

**IMPEDANCE A ANGLE DE PHASE CONSTANT DES ELECTRODES  
CAPACITIVES : DEPENDANCE DE LA CONSTANTE DE PHASE EN  
FONCTION DE LA RESISTIVITE DE LIQUIDE.**

OPTION:

SEMI-CONDUCTEUR

Par : M. BORDJIBA Tarik

Soutenue le : 19/10/2000

Devant le jury :

Président:	C. KENZAI	Prof	Univ. MENTOURI
Rapporteur:	A. HAMMADI	M.C.	Univ. MENTOURI
Examineurs:	B. BENNACER	M.C.	C.U. GUELMA
	K. H. KHIREDINE	M.C.	Univ. MENTOURI
	A. ZAMOUCHE	M.C.	Univ. MENTOURI

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE DE MENTOURI  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THESE:  
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER  
EN PHYSIQUE DES SOLIDES

THEME

**IMPEDANCE A ANGLE DE PHASE CONSTANT DES ELECTRODES  
CAPACITIVES : DEPENDANCE DE LA CONSTANCE DE PHASE EN  
FONCTION DE LA RESISTIVITE DE LIQUIDE.**

OPTION:

SEMI-CONDUCTEUR

Par : M. BORDJIBA Tarik

Soutenu le : / /2000

Devant le jury :

Président:	C. KENZAI	Prof	Univ. MENTOURI
Rapporteur:	A. HAMMADI	M.C.	Univ. MENTOURI
Examineurs:	B. BENNACER	M.C	C.U. GUELMA
	K. H. KHIREDINE	M.C	Univ. MENTOURI
	A. ZAMOUCHE	M.C	Univ. MENTOURI

## **RÈMERCIMENTS**

*Le présent travail a été réalisé au département de physique de la faculté des sciences de l'université de Mentouri.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse monsieur Abdelhamid HAMMADI, maître de conférences à l'université de Mentouri qui m'a initié à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et lui doit beaucoup pour les précieux conseils qu'il ma donné, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit*

*Je suis très honoré que Madame C. KENZAI, professeur à l'université de Mentouri d'avoir accepter de présidé mon jury.*

*Je suis sensible à l'honneur que me feront monsieur B. BENNACER maître de conférence au centre universitaire de Guelma, monsieur K. KIHREDDINE, maître de conférence à l'université de Mentouri et monsieur A. ZAMOUCHE maître de conférence à l'université de Mentouri, en acceptant de participer au jury, je leur adresse mes remerciements.*

*Je remercie aussi tous mes collègues les étudiants de post graduation de département de physique ainsi que tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Liste des symboles et abréviations

$A$  : coupure microscopique.

$A_s$  : surface bidimensionnelle d'électrode.

$\Delta A$  : surface élémentaire de l'électrode.

$A_2, B_2$  : parties, réelle est imaginaire, déterminées par l'analyseur.

$b$  : facteur de dilatation.

$C$  : capacité

$c$  : concentration d'électrolyte.

$\Delta C$  : contribution à la capacité d'une surface élémentaire.

$C_A$  : capacité par unité de surface.

$C_D$  : pseudo-capacité liée à la capacité spécifique réelle de la surface d'électrode.

$C_{dl}$  : capacité de la double couche.

$C_{GC}$  : capacité de Gouy-Chapman.

$C_H$  : capacité de Helmholtz.

$C_j$  : combinaison inconnue des éléments réelles  $\Delta C$

$C_m$  : capacité totale mesurée

$C_{pl}$  : forme équivalente parallèle de capacité.

$C_{pf}$  : capacité de film de revêtement

$C_s$  : forme équivalente série de capacité.

$C(\omega)$  : dispersion capacitive. ou l'impédance d'élément à angle de phase constant.

$C_0$  : capacité entre deux électrodes .

$C_1$  : constante sans dimension

$C_2$  : capacité spécifique conventionnelle.

$\frac{d^{\frac{1}{d}-1}}{dt^{\frac{1}{d}-1}}$  : opérateur de dérivation fractionnaire.

$D$  : dimension d'objet.

$D_T$  : dimension topologique.

$d(E)$  : dimension de l'objet  $E$ .

$\text{diam } V_i$  : diamètre de boule.

$\text{dim}(E)$  : dimension de Hausdorff.

$d, d_f$  : dimension fractale.

$\Delta(E)$  : Dimension de Bouligand-Minkowski

$\Delta E$  : différence du potentiel entre le métal et l'électrolyte.

$\delta E$  : dimension de Bouligon Minkovski.

$E^{\text{Eld}}$  : potentiel électrique à la surface d'électrode.

$E^{\text{El}}$  : potentiel électrique à la surface d'électrolyte.

$\Delta E_{\text{GC}}$  : différence du potentiel entre le métal et l'électrolyte. due la couche GC.

$\Delta E_{\text{H}}$  : différence du potentiel entre le métal et l'électrolyte due la couche d'Helmoltz

$E(t)$  : signal perturbateur (tension).

$F$  : constante de Faraday.

$f$  : fréquence du signal appliqué.

$\Delta f$  : gamme de fréquence où l'élément CPE fait son apparition. ( $\Delta f = f_2 - f_1$ ).

$f_c$  : fréquence limite entre les régions des basses et hautes fréquences.

$f_{\text{Im max}}$  : fréquence ou la valeur Im est maximale.

$f_h, f_l$  : points de haute et de basse fréquences où  $\theta = -45^\circ$ .

$f_{\theta \text{ max}}$  : fréquence où la valeur de  $\theta$  est maximale.

$f_1, f_2$  : limite inférieure et supérieure de la gamme de fréquence  $\Delta f$ .

$G_v, G_i$  : gain des amplificateur de voltage et de courant.

$H(\omega), H_{1,2}$  : fonction de transfert.

$I(t)$  : réponse du système au signal perturbateur  $E(t)$ .

$\text{Im}(Z)$  : partie imaginaire de l'impédance totale  $Z(\omega)$ .

$j$  : unité imaginaire  $\sqrt{j} = -1$ .

$J_i$  : flux des espèces  $i$ .

$J(t)$  : flux macroscopique transitoire à l'électrode

$K$  : coefficient d'élément CPE

$k$  : facteur d'échelle.

$K'$  : coefficient d'élément CPE qui correspond à  $\langle \alpha \rangle$

$K_0$  : nombre des objets par itération.

$L$  : distance entre les électrodes.

$L_{\text{GC}}$  : distance entre les deux plans constituant la double couche de Guy-Chapman.

$L_{\text{H}}$  : distance entre les deux plans constituant la double couche d'Helmoltz.

$L_{ij}$  : coefficient d'échange.

$L_n$  : taille de l'objet à l'itération  $n$ .

$L_0$  : taille de l'objet.

$M$  : mesure géométrique de l'objet.

$m$  : masse de l'objet.

$m^{\theta}(E)$  : la  $\theta$ - mesure de recouvrement.

$N$  : nombre de pavé.

$\langle N \rangle$  : la valeur moyenne de  $N$ .

$N(y)$  : fonction de densité d'électrons à la surface d'électrode.

$Q$  : paramètre spécifique à un type particulier d'interface Métal/Electrolyte.

$q$  : densité de charge.

$q^{\text{Eld}}$  : charge portée par l'électrode.

$q^{\text{Elt}}$  : charge portée par l'électrolyte.

$R$  : résistance.

$r$  : facteur d'agrandissement.

$\Delta R$  : résistance d'un volume élémentaire de l'électrolyte.

$Re(Z)$  : partie réelle de l'impédance totale  $Z(\omega)$ .

$R_F$  : résistance de transfert de charge.

$R'_F$  : résistance de retour.

$R_j$  : combinaison inconnue des éléments réels  $\Delta R$ .

$R_m$  : résistance totale mesurée.

$R_p$  : résistance de polarisation du métal.

$R_{pl}$  : forme équivalente en parallèle de résistance.

$R_{pf}$  : résistance du film de revêtement.

$R_s$  : forme équivalente en série de résistance.

$R_0$  : la chute ohmique dans l'électrolyte.

$S_{Re}, S_{im}$  : parties réelles et imaginaires de  $S(t)$ .

$S(t)$  : réponse du système.

$T$  : température absolue.

$X_j$  : force généralisée responsable à l'entraînement des espèces  $i$ .

$\Delta V_{\max}$  : amplitude maximale au delà de laquelle une distorsion non linéaire apparaît.

$\Delta V_{\min}$  : amplitude minimale déterminée par le bruit parasite du dispositif de mesure.

$X(t)$  : signal perturbateur.

$X(\omega), Y(\omega)$  : transformés de Fourier des signaux  $x(t)$  et  $y(t)$ .

$Y(\omega)$  : l'admittance.

$Z$  : module d'impédance.

$z$  : charge ionique.

$Z_F$  : impédance faradique.

$Z_W$  : impédance de Warburg.

$Z(\omega)$  : impédance totale du système.

$Z_0$  : impédance totale du système pour une fréquence  $f_1 = 1 \text{ Hz}$

$Z_{0\max}$  : valeur du module  $Z$  à la fréquence  $f_{0\max}$ .

$\alpha$  : exposant d'élément à angle de phase constant.

$\langle \alpha \rangle$  : valeur moyenne de  $\alpha$ .

$\beta$  : exposant de détermination du dimension d'objet

$\delta$  : dimension fractale d'interface électrochimique dans le modèle de Liu.

$\varepsilon$  : constante diélectrique du milieu.

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide.

$\phi(t)$  : densité du flux.

$\tau$  : temps de relaxation.

$\Lambda$  : coupure macroscopique

$\mu$  : unité de mesure.

$\theta$  : l'angle de phase

$\rho$  : résistivité de l'électrolyte.

$\sigma$  : coefficient de diffusion de Warburg.

$\tau_m$  : constante du temps du métal.

$\tau_{pf}$  : constante du temps du film de revêtement.

$\omega$  : fréquence angulaire.

$\xi$  : étalent de mesure.

# SOMMAIRE

Introduction	1
<b>1- Interface Métal/Electrolyte : développement théorique</b>	
1.1- Structure de l'interface Métal/Electrolyte	8
1.2- Modèle classique de la double couche électrique	13
1.3- Modèle électrique équivalent de l'interface	16
1.4- Dispersion capacitive : explication basée sur des aspects structuraux	19
1.4.1- Description fractale de la surface rugueuse	20
1.4.1.1- Notion de dimension	21
1.4.1.2- Propriétés métriques	22
1.4.1.3- Propriété d'invariance d'échelle	23
1.4.1.4- Détermination de la dimension fractale	25
1.4.1.5- Courbe de Von-Koch	25
1.4.1.6- Ensemble de Contor	26
1.4.2- Impédance des électrodes bloquantes fractales: théorie CPE	26
1.4.2.1- Modèle TEISl	29
1.4.2.2- Modèle par réseau électrique	32
1.4.2.3- Modèle à l'aide d'argument d'échelle	35
1.5- Dispersion capacitive : explication basée sur l'aspect interfacial	39
<b>2- Modèles proposés et méthode d'analyse théorique</b>	
2.1- Introduction	41
2.2- Premier modèle de circuit équivalent	41
2.2.1- Analyse théorique du modèle à basses fréquences	42
2.2.2- Analyse théorique du modèle à hautes fréquences	45
2.3- Deuxième circuit électrique équivalent	46



<b>3- Méthodes de traçage des diagrammes de Nyquist et de Bode</b>	
3.1- Introduction	49
3.2- Modèle de circuit électrique équivalent simple	49
3.3- Modèle de circuit électrique équivalent d'un métal non-revêtu	53
3.4- Modèle de circuit électrique équivalent d'un métal revêtu	56
3.5- Inclusion de l'impédance de diffusion	57
3.6- Autres méthodes de traçage	62
3.6.1- Méthode de Randles et de conversion série/parallèle	62
3.6.2- Méthode de $Re$ en fonction - $Im(Z)/\omega$ ou en fonction de	
- $Im(Z)\omega$	64
3.6.3- Méthode d'impédance tangentielle	66
3.6.4- Méthode d'intégration	66
3.6.5- Méthode des moindres carrés	66
3.6.3- Méthode d'admittance	67
<b>4- Technique d'impédance en courant alternatif : revue théorique</b>	
4.1- Introduction	69
4.2- Caractères généraux de la méthode d'impédance	72
4.3- Système linéaire et fonction de transfert	72
4.4- Linéarisation des systèmes non-linéaire	74
4.5- Développement instrumental	79
4.6- Principe de corrélation dans les mesures d'impédance	83
<b>5- Méthode expérimentale, équipements et matériaux</b>	
5.1- Cellule électrochimique et matériaux utilisés	87
5.2- Technique d'impédance et arrangement expérimental	89
5.3- Circuit électrique et mesure d'impédance	90
<b>6- Résultats et discussions</b>	
6.1- Comportement CPE de l'interface	94
6.2- Dépendance de $K$ en fonction de la résistivité du liquide $\rho$	105
<b>Conclusion</b>	112
<b>Références</b>	114

## INTRODUCTION

Les études intensives des phénomènes aux électrodes sont d'un grand intérêt pour une meilleure compréhension des processus électrochimiques fondamentaux et la recherche dans des domaines plus appliqués tels que la corrosion. De ce fait, ce thème de recherche, qui s'insère dans le domaine de la physico-chimie, intègre parfaitement les problèmes de surface et d'interface et constitue un pôle d'intérêt évident en particulier pour les chercheurs orientés vers la physique de l'état solide. De telles études sont rendues favorables grâce à l'existence d'évidences expérimentales, d'une littérature théorique très sélective et d'un équipement de mesures accessible.

L'étude des mécanismes réactionnels survenant à l'interface Métal/Liquide constitue un problème de grande actualité et à l'heure actuelle un certain nombre d'hypothèses guident les chercheurs dans l'établissement de modèles visant à la description des phénomènes interfaciaux. Le modèle théorique d'Helmholtz, puis ceux améliorés de Gouy-Chapman et de Stern, élaborés pour décrire les propriétés de la double couche électrique, restent insuffisants pour expliquer tous les phénomènes expérimentaux. En particulier, le dernier modèle, celui de Stern, ne permet pas d'expliquer l'influence de l'orientation cristalline sur la capacité de la double couche, en principe possible par les nouveaux modèles d'interface basés sur la mécanique quantique, qui eux-mêmes n'apportent pas d'éclaircissement sur les différents effets chimiques. Le problème est en effet d'une grande complexité et nécessite de procéder par étape par simplification des processus ayant lieu aux électrodes. C'est le cas des électrodes bloquantes pour lesquelles on essaye de modéliser une interface où les réactions électrochimiques sont exclues (pas de processus Faradiques ni de diffusion, pas de corrosion).

D'après les principes bien établis d'électrochimie, l'interface Métal/Liquide, en l'absence des réactions Faradiques, possède le comportement électrique d'une capacité pure  $C_{dl}$  qui représente la capacité de la double couche électrique de l'interface résultant de la juxtaposition de phases physico-chimiques distinctes et de l'accumulation de charges due à la différence de nature du type de conducteurs, qui sont le milieu à conduction ionique (électrolyte) et le milieu à conduction électronique (électrode). La figure (1) illustre ce comportement. Ce comportement idéal peut, en effet, être observé avec des

électrodes en mercure liquide ou bien avec des électrodes métalliques monocristallines. Cependant, avec des électrodes solides polycristallines, l'impédance a souvent une forme fonctionnelle plus compliquée comme si la capacité de la double couche dépendait de la fréquence.

Plusieurs approches basées sur les circuits électriques équivalents sont proposées pour décrire ce comportement dispersif, exemplifiés par le circuit de Randles (Randles, 1947). Tous ces circuits, donnent une image incomplète des réactions d'électrode car ils ne tiennent pas compte, ni des phénomènes d'adsorption, ni de l'état de surface de l'électrode qui induit d'autres complications lorsque les sites de réaction ne sont pas uniformément distribués.

Ce comportement complexe de l'interface, bien qu'observé depuis plus d'un demi-siècle reste toujours au stade d'hypothèses. Faute d'interprétation satisfaisante on fait souvent appel à une représentation par des lois empiriques de type distributions de Cole et Cole [1] ou Davidson et Cole [2] qui décrivent formellement des situations analogues dans la plupart des phénomènes de relaxation au sein de la matière condensée. Parallèlement, de nombreux travaux [3-6] ont montré que l'invariant fondamental qui caractérise la dispersion a pour origine la géométrie. Si la géométrie joue un rôle primordial dans les facteurs de dispersion, la valeur des paramètres qui la caractérise doit pouvoir être retrouvée en changeant totalement la cinétique à la condition que les longueurs caractéristiques soient conservées.

Les études intensives faites ces dernières vingtaines années attribuent cette complexité des spectres d'impédances à la nature fractale de l'interface c'est-à-dire à la propriété géométrique que la surface rugueuse présente un domaine de similitude interne [7]. On rappelle que conçue par le mathématicien B. Mandelbrot la géométrie fractale est la géométrie des espaces de métriques non entières et de courbes continues localement non différentiables. Les quelques exemples analysés et commentés suggèrent donc l'existence d'une relation entre la dispersion en fréquences et une propriété à établir liée à la géométrie interfaciale du milieu. Ce comportement de "fractance" à été proposé pour la première fois par le Méhauté [8, 9] qui a observé en Microscope Electronique

A Balayage (MEB) qu'un grand nombre d'électrodes industrielles utilisées pour assurer le stockage d'énergie, présentent une propriété texturale fondamentale qui est la similitude interne de l'interface d'échange. Elles peuvent dès lors être qualifiées de fractales et il existe un paramètre, la dimension fractale, qui doit influencer la cinétique de transfert sur l'interface, à la condition impérative que celle-ci ne soit pas contrôlée par le transport d'espèces. Cette idée que certaines interfaces électrochimiques peuvent être qualifiées de fractales, est confortée par d'autres analyses plus récentes comme en témoignent la multitude de travaux publiés ces dernières années dont on ne cite que quelques articles de références [10-26] car il n'est guère possible de suivre la littérature scientifique originale dans son ensemble. Toutes ces théories montrent que l'impédance d'électrodes est de type Impédance à élément "Angle de Phase Constant" (CPE) si les irrégularités (quel que soit leur forme ou structure) sont caractérisées par une sorte de symétrie moyenne et donc peuvent être décrites par la géométrie fractale. Le point commun entre toutes ces théories, dans le cas de surfaces à structures self similaires, est que l'exposant du CPE peut être calculé comme fonction de la dimension fractale de l'interface qui caractérise les propriétés de self similarité du milieu hétérogène.

Cette théorie des fractales considère l'impédance complexe entre deux phases conductrices séparées par une frontière de géométrie fractale comme un "Elément de Constante de Phase" plus connu sous l'appellation "Constant Phase Angle" ou (CPE) tel que :

$$C(\omega) = k (j\omega)^{-\alpha} \quad (1)$$

Où  $\omega$  est la fréquence angulaire du signal,  $j$  l'unité imaginaire,  $\alpha$  et  $K$  sont des constantes. La figure (2) illustre ce comportement.

Tous les modèles fractals existants prédisent que  $\alpha$  est associé à l'état de surface du matériau (topographie des surfaces métalliques) cependant parmi ces théories existent celles [6, 12] qui assument que l'autre paramètre  $K$  doit varier proportionnellement à  $\rho^{1-\alpha}$  de telle sorte que l'équation de la constante de phase devient :

$$C(\omega) \propto \frac{\rho^{1-\alpha}}{A_s C_D^\alpha} (j\omega)^{-\alpha} \quad (2)$$

Où  $\rho$  est la résistivité de l'électrolyte,  $A_s$  la surface bidimensionnelle de l'électrode et  $C_D$  est une pseudo-capacité liée à la capacité spécifique réelle de la surface. Si l'applicabilité du modèle CPE est vérifiée pour les électrodes solides, l'équation (2) offre de grande possibilité pour tester les prévisions des théories classiques de la double couche même quand l'impédance mesurée est de type fractal au lieu d'une capacité pure.

La modélisation des interfaces Métal/Liquide passe aujourd'hui par l'étude de la topographie des surfaces métalliques. En fait, les surfaces solides polycristallines ne sont jamais parfaites. Elles comportent deux niveaux topographiques : microscopiques et atomiques. Elles ne sont planes, ni à l'échelle atomique à cause entre autres des dislocations, ni sur une échelle plus large à cause de l'existence de rainures, ondulations, éraflures, etc. Ceci est particulièrement vrai pour une électrode mécaniquement finie. Il faut alors distinguer entre ces deux types d'irrégularités et on dénote les imperfections à l'échelle atomique comme "désordre de surface" qui réfère à la présence à la fois d'inhomogénéités géométriques et énergétiques qui dépendent de l'orientation et des défauts cristallins ; Par contre, le terme "rugosité" est utilisé exclusivement pour les imperfections géométriques d'épaisseurs caractéristiques de l'ordre de 10 nm. Le désordre de surface et la rugosité sont souvent mutuellement liés : les surfaces mécaniquement rugueuses portent un grand nombre de dislocations.

Pour traiter ce phénomène de dispersion de la capacité nous utilisons la méthode exclusivement suivie durant les quinze dernières années, qui est de négliger les hétérogénéités à l'échelle atomique et de considérer seulement que l'origine de la dispersion en fréquences des spectres d'impédances des électrodes solides, était les modèles "fractales". Bien que ces théories de l'élément CPE existent maintenant depuis presque une vingtaine d'années, ils ne sont suivis que par un nombre limité d'études expérimentales et donc on a besoin de beaucoup plus d'analyses basées sur l'expérience pour une meilleure clarification de cette question importante de l'origine de la dispersion en fréquences de l'impédance. D'où l'importance de ce travail qui est une contribution supplémentaire à l'étude des électrodes bloquantes pour lesquelles on essaye de modéliser une interface en acier inoxydable où les réactions électrochimiques sont exclues.

La matière présentée dans ce mémoire est structurée en six chapitres. Le premier chapitre contient dans sa première partie une brève description structurale et électrique de l'interface Métal/Electrolyte basée sur les principes bien établis d'électrochimie suivi ensuite par d'autres approches, basées sur une théorie purement mathématique : La théorie des "fractales", qui établissent un rapprochement entre la dispersion en fréquences observée et le caractère fractal de la surface rugueuse de l'électrode et qui permettent surtout de calculer l'impédance d'électrodes fractales self similaires. Parmi ces théories nous citons, en particulier, le schéma développé par Le Méhauté [8, 27], ou encore le modèle TEISI (Transport d'Energie sur Interface à Similitude Interne) élaboré pour des besoins industriels et qui a permis d'interpréter la dépendance entre la dispersion en fréquences et la géométrie fractale comme propriété métrique. Le fait important mis en évidence par le modèle TEISI est que le facteur  $d_f$  (dimension fractale) est dans le cas des électrodes et électrolytes solides pour accumulateurs, et d'électrodes poreuses, le plus souvent indépendant de la cinétique interfaciale et sous la seule dépendance de la géométrie d'électrode. Ensuite nous citons le modèle par réseau électrique développé par Liu [10] qui suggère comme modèle de géométrie fractale l'ensemble de Cantor, et enfin la méthode de modélisation à l'aide d'arguments d'échelle de Pajkossy et Nykios [12] qui sur la base du modèle de Von Koch d'une courbe (ou d'une surface) montre que l'impédance résultante est une impédance fractionnaire de l'impédance locale à l'échelle de la coupure inférieure des propriétés fractales. Une autre interprétation de la dispersion capacitive basée sur un aspect interfacial est aussi donnée dans ce chapitre.

Un schéma équivalent adéquat du processus interfacial constitué généralement à partir d'éléments simples tels que les capacités et les résistances et d'éléments sans sens physiques explicite comme le CPE est nécessaire pour établir un lien entre les impédances expérimentales et les propriétés électrochimiques de l'interphase à travers laquelle le courant électrique passe. Ceci fait l'objet du chapitre deux. Les représentations graphiques les plus simples d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences sont les diagrammes de Nyquist et de Bode, et le chapitre trois contient une revue théorique de la méthode de traçage de ces diagrammes dans le cas de plusieurs spectres d'impédances obtenus sur différents systèmes électrochimiques. Une revue théorique du développement instrumental de la méthode

expérimentale de mesures d'impédance complexes appelée parfois "spectroscopie d'impédance" et qui consiste à déterminer la fonction de transfert ou impédance complexe à différentes fréquences, fait l'objet du chapitre quatre. L'application de cette technique moderne à l'étude d'électrodes solides fait le contenu du chapitre cinq. Dans le sixième chapitre nous rappelons nos résultats expérimentaux, et les analysons dans le cadre du modèle de circuit électrique équivalent proposé.

# CHAPITRE 1

## INTERFACE METAL/ELECTROLYTE : DEVELOPPEMENT THEORIQUE

### 1.1. STRUCTURE DE L'INTERFACE ELECTRODE/ ELECTROLYTE

Lors de l'étude du comportement électrique d'une cellule électrochimique, la région la plus importante et la plus complexe est l'interface Métal/Electrolyte, car c'est le lieu de tous les processus électrochimiques (transfert de charges, migration, corrosion, ...etc.). Cette région devient encore plus complexe quand la surface des métaux solides présente de nombreux défauts ponctuels et linéaires qui compliquent l'étude des propriétés de la double couche. Avant de donner le plus de détails sur cette l'interface Métal/Electrolyte, il serait très intéressant de donner un court rappelle sur la distribution des charges électriques dans l'électrode et dans l'électrolyte avant et ensuite après la jonction Electrode /Electrolyte.

Une électrode est un cristal métallique conducteur d'électricité qui peut être représentée suivant le modèle d'électrons presque libres, par un composé d'ions positifs occupant les positions du réseau et d'électrons mobiles qui se comportent comme un gaz. L'ensemble du cristal est électriquement neutre, autrement dit le nombre de charges positives et négatives est identique. Malgré leur énergie cinétique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nm du cristal, car les charges positives exercent une force d'attraction. La figure (1.1) représente la distribution des électrons à la surface d'un métal dans le vide. Une zone mince adjacente au solide, comporte une charge négative, alors qu'une fine couche située sous la surface possède une charge positive. La mécanique quantique propose une description plus réaliste du comportement. A la surface du métal une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière pour se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du métal dépend des propriétés électroniques du métal et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

L'électrolyte est un liquide conducteur de l'électricité. Il est formé d'anions et de cations hydratés dissout dans un solvant constitué par des molécules polaires tel que les molécules d'eau. Chacune de ces molécules à un vecteur de moment du dipôle, mais la



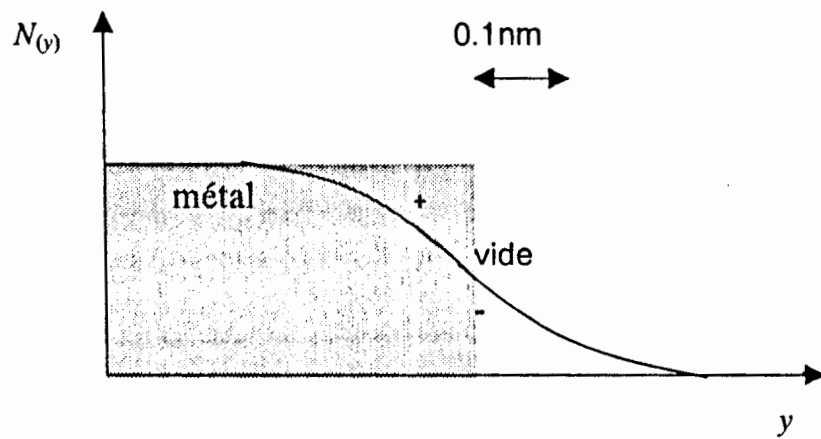


Figure 1.1. variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.

distribution de ces vecteurs est aléatoire, ce que veut dire que leur résultante dans cette région est nulle, et il n'y a aucune direction préférée des vecteurs de moment du dipôle, c'est une isotropie parfaite (Figure 1.2). Les ions hydratés positifs et négatifs étant également répartis au sein d'électrolyte, ce qui lui rend un milieu électriquement neutre. Tout volume élémentaire au sein d'électrolyte a une charge électrique nulle, donc il n'y a pas un gradient de potentiel et la charge totale est zéro (Figure 1.3). L'isotropie parfaite, et l'homogénéité sont des conditions assurées à sein de l'électrolyte.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, la zone de l'électrolyte adjacente au solide, chargée négativement et la couche fine située sous la surface du métal chargée positivement, brisent l'isotropie parfaite (Figure 1.4) et l'homogénéité de l'électrolyte (Figure 1.5). La portion liquide proche de l'interface sera une zone chargée d'une manière totalement différente de la portion liquide au sein de l'électrolyte (qui est une zone électriquement neutre), à cause du réarrangement des dipôles du solvant et la répartition inégale des ions chargés. Cette accumulation de charges sur la partie liquide de l'interface va à son tour influencer la distribution de charges dans la partie solide de l'interface, où il aura une accumulation de charges opposées. L'arrangement des particules dans l'interface est un compromis entre la structure demandée par les deux phases. Il existe alors une orientation nette des dipôles du solvant et un excès de charges sur la portion d'électrolyte parallèle et proche de l'électrode plane (Figure 1.6). L'accumulation de charges électriques de part et d'autre de l'interface est la conséquence de l'existence dans les deux phases en contact de porteurs de charges mobiles et d'une différence de potentiel électrique d'interface ( $\Delta E = E^{Eld} - E^{El}$ ). La charge accumulée d'un côté de l'interface est contrebalancée par celle accumulée de l'autre côté :  $q^{Eld} = -q^{El}$ . La charge portée par l'électrode ( $q^{Eld}$ ) est constituée, soit par un excès d'électrons (charge négative), soit par un déficit d'électrons (charge positive), selon le signe de la différence de potentiel  $\Delta E$ . La charge compensatrice du côté liquide de l'interface est due soit, à un excédent de cations sur les anions, pour  $\Delta E < 0$  (cas où l'électrode est chargée négativement), soit à un excédent d'anions, pour  $\Delta E > 0$  (cas où l'électrode est chargée positivement). Cette distribution des charges à l'interface provoque la création d'une zone appelée 'double couche' électrique, qui est la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte.

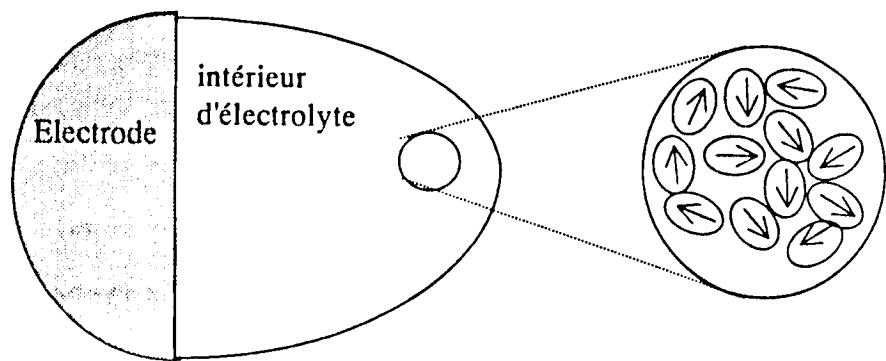


Figure 1.2. Représentation schématique de l'orientation aléatoire des dipôles d'eau à l'intérieur de l'électrolyte.

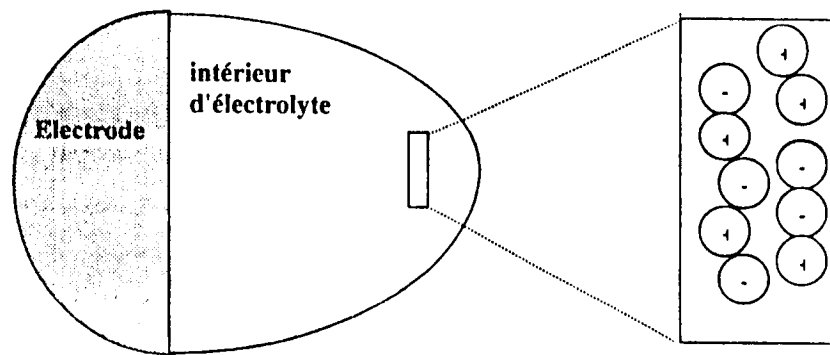
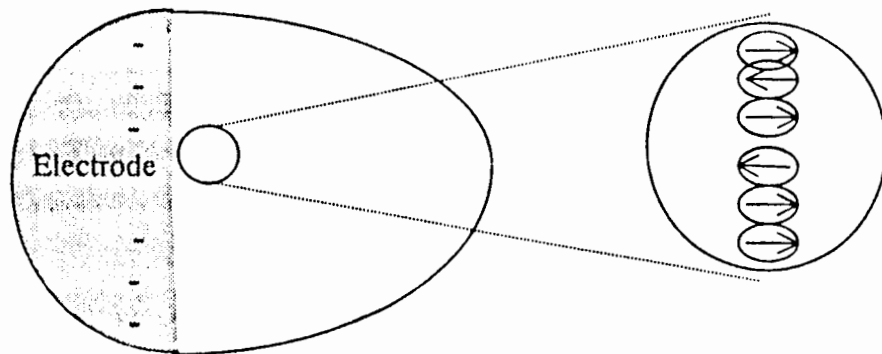
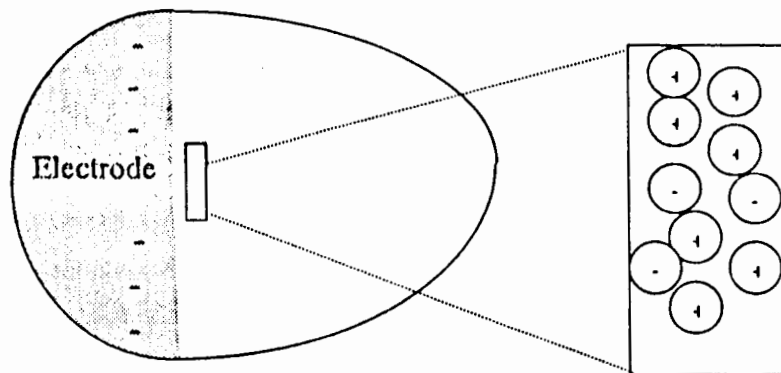


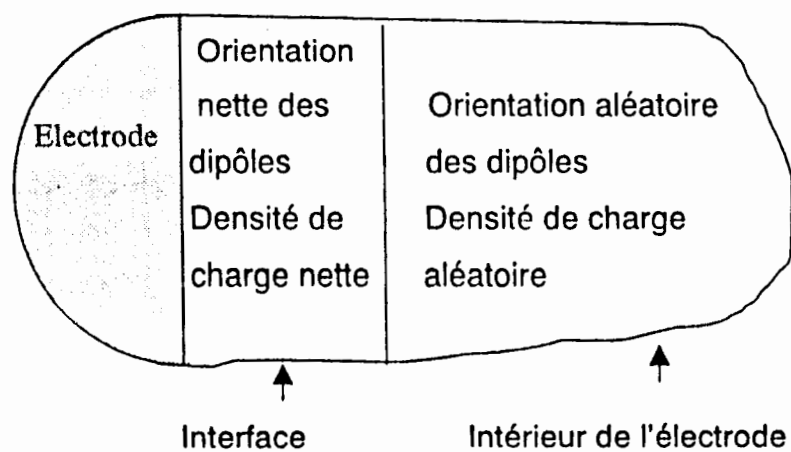
Figure 1.3. Représentation schématique de l'électroneutralité



**Figure 1.4.** Orientation des dipôles à l'interface



**Figure 1.5.** Excès de charges à l'interface



**Figure 1.6.** Diagramme schématique illustrant l'existence dans la région d'interface d'une orientation nette de dipôles et d'un excès net de charges.

Pour résumer, le terme double couche est utilisé pour décrire l'arrangement des charges et des dipôles orientés qui constituent la région de l'électrolyte à la limite de phase. Ce terme est hérité d'un raisonnement antérieur où l'interface était considérée seulement comme deux couches de charges l'une positive et l'autre négative. Mais on sait maintenant que la situation est plus complexe, bien que le terme double couche est encore utilisé comme un proche synonyme de l'interface électrolytique où la structure de l'interface est celle d'un condensateur plan. Cette image de l'interface est une version simplifiée de la théorie de la double couche présentée dans les livres standards [28-30].

## 1.2. MODELE CLASSIQUE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE :

Différents modèles théoriques classiques ont été élaborés pour décrire les propriétés électriques de la double couche. Le plus simple revenant à Helmholtz (Figure 1.7), suppose que les ions excédentaires (cations ou anions) composant l'électrolyte restent localisés dans un plan appelé plan externe de Helmholtz qui est situé parallèlement à la surface d'électrode contenant des charges opposées. Cette structure s'apparente à celle d'un condensateur à plaques parallèles caractérisé par une capacité indépendante du potentiel, et de la concentration de l'électrolyte. La capacité différentielle de Helmholtz est donnée par la relation :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta E} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_H} \quad (1.1)$$

Où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $L_H$  la distance entre les deux plans de la double couche,  $q$  la densité de charge et  $\Delta E$  la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte. La faiblesse de ce modèle apparaît immédiatement à partir de la relation (1.1) qui prévoit  $C_H$  constante, or on sait que  $C_H$  est complexe pour les systèmes réels.

Le modèle qui suit est celui de Guy-Chapman (Figure 1.8) suppose que lorsqu'elle est faible, la concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche. Ce comportement, en contradiction avec celui de Helmholtz, résulte de l'agitation thermique des ions. La concentration la plus importante de l'excès de charges se situe au voisinage immédiat du métal ; région où les forces électrostatiques sont les plus aptes à dominer les effets thermiques et progressivement on rencontre des concentrations plus faibles à de plus grandes distances, lorsque ces forces

s'atténuent. Ainsi la distance moyenne de séparation de charges remplace  $L_H$  dans l'expression (1.1). Cette distance moyenne dépend du potentiel et de la concentration de l'électrolyte. La capacité de la double couche proposée par Guy-Chapman est donnée par la relation:

$$C_{GC} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_{GC}} \cosh\left(\frac{zF\Delta\varphi}{2RT}\right) \quad (1.2)$$

Où  $z$  représente la charge ionique,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante de gaz et  $T$  la température. La faiblesse de ce modèle réside dans la taille des ions de l'électrolyte. En effet, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher arbitrairement très près de la surface du métal, donc à polarisation élevée la distance efficace qui sépare les zones chargées diminue jusqu'à s'annuler. Ainsi la croissance de la capacité différentielle est illimitée. Ce point de vue n'est pas réaliste parce qu'en réalité la capacité est finie et les ions aussi ont une taille finie et ne peuvent donc s'approcher de la surface qu'à une distance inférieure au rayon ionique. De plus, les études montrent la capacité de la double couche, beaucoup plus faible que la valeur prédit par ce modèle.

Le modèle suivant de Stern (Figure 1.9) est une combinaison de la thèse de Helmholtz de la couche d'ions en contact avec l'électrode et l'antithèse de Guy-Chapman des ions éparpillés vers l'intérieur de l'électrolyte. Ce modèle donne une image d'ions collés à l'électrode (couche compacte de Helmholtz) et le reste éparpillés sous forme d'un nuage vers l'intérieur de la solution (couche diffuse). La relation de la double couche devient :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.3)$$

Il est clair que  $C_H$  correspond à la capacité des charges portées par le plan externe de Helmholtz et  $C_{GC}$  est la capacité de la charge réellement diffuse. Ce modèle de Stern de la double couche, bien qu'il donne une description plus réaliste, reste toutefois insuffisant et n'explique pas tous les résultats expérimentaux.

En conclusion toutes ces théories classiques élaborées pour décrire les propriétés de la double couche électrique restent insuffisantes pour expliquer tous les phénomènes expérimentaux. Ces théories prédisent une capacité pure comme représentation de la double couche alors que la réalité est beaucoup plus complexe.

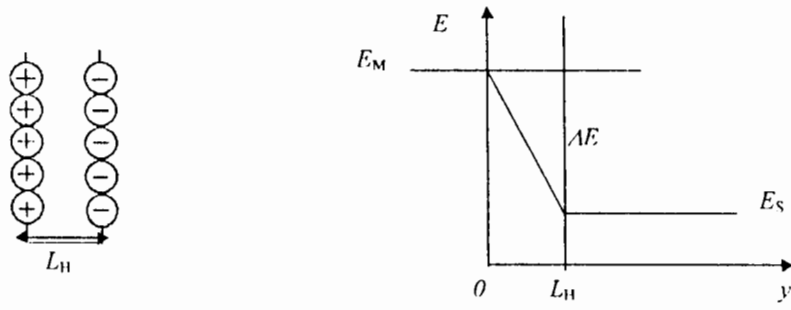


Figure 1.7. Modèle de Helmholtz de la double couche.

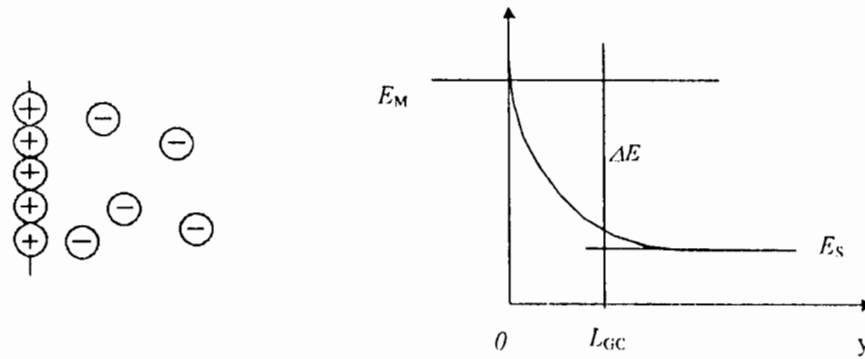


Figure 1.8. Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

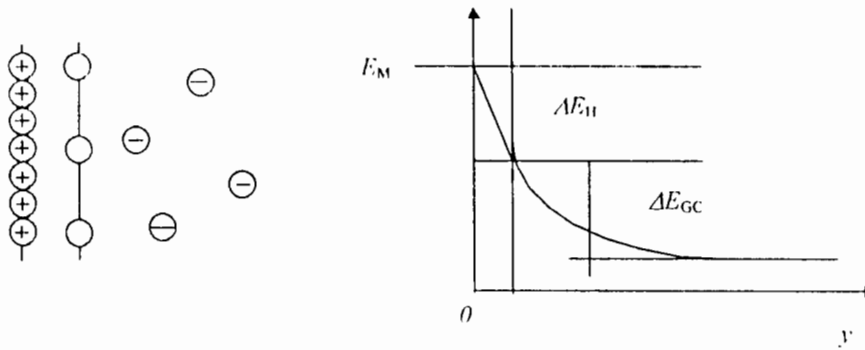


Figure 1.9. Modèle de Stern de la double couche

### 1.3. MODELE ELECTRIQUE EQUIVALENT DE L'INTERFACE

Le circuit électrique équivalent est un outil pratique et efficace de visualisation et de caractérisation du comportement électrique d'un système électrochimique. Il est constitué d'éléments en relation avec les processus physico-chimiques qui existent à l'interface.

Plusieurs approches sont présentées dans la littérature. En l'absence de réaction de transfert de charges sur l'électrode (résistance d'une électrode idéalement polarisable étant infinie), le circuit équivalent s'apparente simplement à une simple capacité. L'influence d'une quelconque réaction électrochimique sur l'électrode se manifeste par une impédance faradique  $Z_F$  composée d'une résistance de transfert de charge,  $R_F$ , due au transfert de charges à travers la double couche et d'une impédance de Warburg,  $Z_W$ , qui caractérise la diffusion des ions d'où vers l'interface Métal/Electrolyte. Il est possible de minimiser cette impédance par une instrumentation adéquate (choix judicieux du type de matériau utilisé comme électrode). Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance  $R_0$  en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte. L'impédance totale d'une telle électrode équivaut à celle du circuit équivalent de Randles (Figure 1.10) dont l'impédance est tel que :

$$Z = R_c + \frac{Z_f}{1 + jC_{dl}\omega Z_f} \quad (1.4)$$

Le diagramme de Nyquist correspondant (Figure 1.11) comporte deux domaines distincts : aux fréquences élevées, un demi-cercle montre que la résistance de transfert dicte l'impédance, alors qu'aux basses fréquences, les phénomènes liés à la diffusion dominant et l'on observe une droite de pente  $45^\circ$  qui représente l'impédance de Warburg.

Souvent, l'état de surface des électrodes induits d'autres complications et le circuit équivalent de Randles ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.



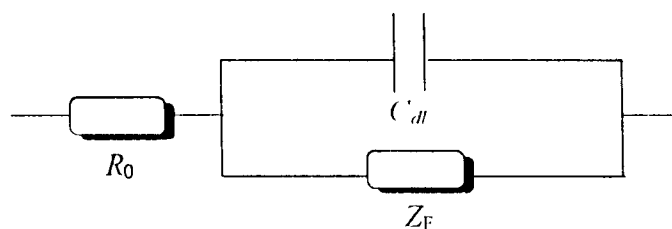


Figure 1.10. Circuit équivalent de Randles

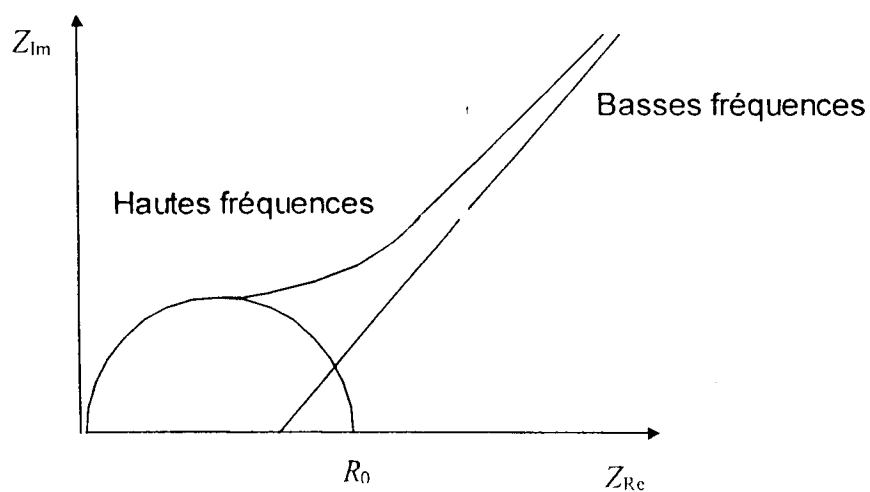


Figure 1.11. Diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles

Probablement, la complication la plus évidente qui sévèrement limite l'utilité de l'analyse de l'impédance par les circuits classiques est la présence dans les spectres mesurés d'éléments qui dépendent de la fréquence. Dans plusieurs cas, faute d'interprétations satisfaisantes, ce comportement dispersif de l'électrode est mieux décrit par des équations empiriques du genre fonction de relaxation de type Cole et Cole [1] ou l'on imagine la relaxation de l'électrode constitué de phénomènes simultanés à savoir, un phénomène de pertes diélectriques, caractérisé par un angle  $\phi$ , et un phénomène de dispersion en fréquences, caractérisé par une loi d'échelle en  $\alpha$  sur le paramètre  $\omega$  ; soit encore :

$$C(\omega) = 1 / \{1 + (j\omega t)^{1-\alpha}\} \quad (1.5)$$

Où  $t$  est un temps de relaxation et  $\alpha$  un facteur purement empirique, pour décrire l'apparence des courbes expérimentales de Cole et Cole, qui n'a aucun sens physique. Le Méhauté et collaborateurs [27] ont utilisés ce type de relaxation de Cole et Cole dans diverses modalités de relaxation des électrodes poreuses, essentiellement des électrodes de Nickel (polies, et dépolies). Il est montré dans de très nombreux cas que l'invariant qui caractérise la dispersion et les pertes, est un invariant qui a pour origine la géométrie. Les quelques exemples analysés et commentés suggèrent donc l'existence d'une relation entre la dispersion en fréquences et une propriété à établir liée à la géométrie interfaciale du milieu. Pour savoir de quel type de propriété il s'agit, ces auteurs ont développé un modèle TEISI permettant d'interpréter la dépendance entre ces deux grandeurs comme propriété métrique. Ils ont fait intervenir dans l'équation (1.5) via le facteur  $1-\alpha$  des propriétés d'échelles entre l'impédance et la fréquence, propriétés qui portent soit sur l'espace temps soit sur l'espace des fréquences. Or ces propriétés d'échelles sont connues comme associées le plus souvent aux propriétés de l'hétérogène et du chaotique, et susceptibles de donner lieu aux techniques de rénormalisation, et percolation dans le cadre de la géométrie fractale. La conjecture posée dès 1979 dans le cadre de ces recherches industrielles a consistée à supposer pour des raisons qui seront explicitées ultérieurement (section suivante) que le facteur  $1-\alpha$  est relié à l'inverse de la dimension fractale  $d_f$  dans le plan du champ de force macroscopique. Or cette dimension caractérise les propriétés de self similarité du milieu hétérogène. Ces nouveaux modèles d'interface Electrode/Electrolyte basés sur la théorie des fractales permettent en principe d'expliquer l'influence de la géométrie

interfaciale sur la dispersion en fréquences observées sur des électrodes solides et par conséquent l'origine de l'élément CPE.

Dans plusieurs cas ce comportement dispersif est mieux décrit sur une large gamme de fréquences par l'équation empirique suivante :

$$C(\omega) = K/(j\omega)^\alpha \quad (1.6)$$

Où l'exposant fractionnaire  $\alpha$  satisfait  $0 < \alpha < 1$ . Les paramètres  $K$  et  $\alpha$  dépendent respectivement de la morphologie de la surface de l'électrode, et de la nature de l'électrolyte. Aux extrémités, lorsque  $\alpha = 0$ , l'élément CPE est purement résistif, tandis que lorsque  $\alpha = 1$ , le comportement de l'élément CPE varie entre celui d'une résistance et celui d'une capacité, ce qui est un concept inhabituel. On rappelle que pour un élément décrit par l'équation précédente, le rapport entre les admittances complexes à différentes fréquences  $\omega$  et  $n\omega$  est un nombre réel pour n'importe quel facteur de multiplication  $n$  tel que :

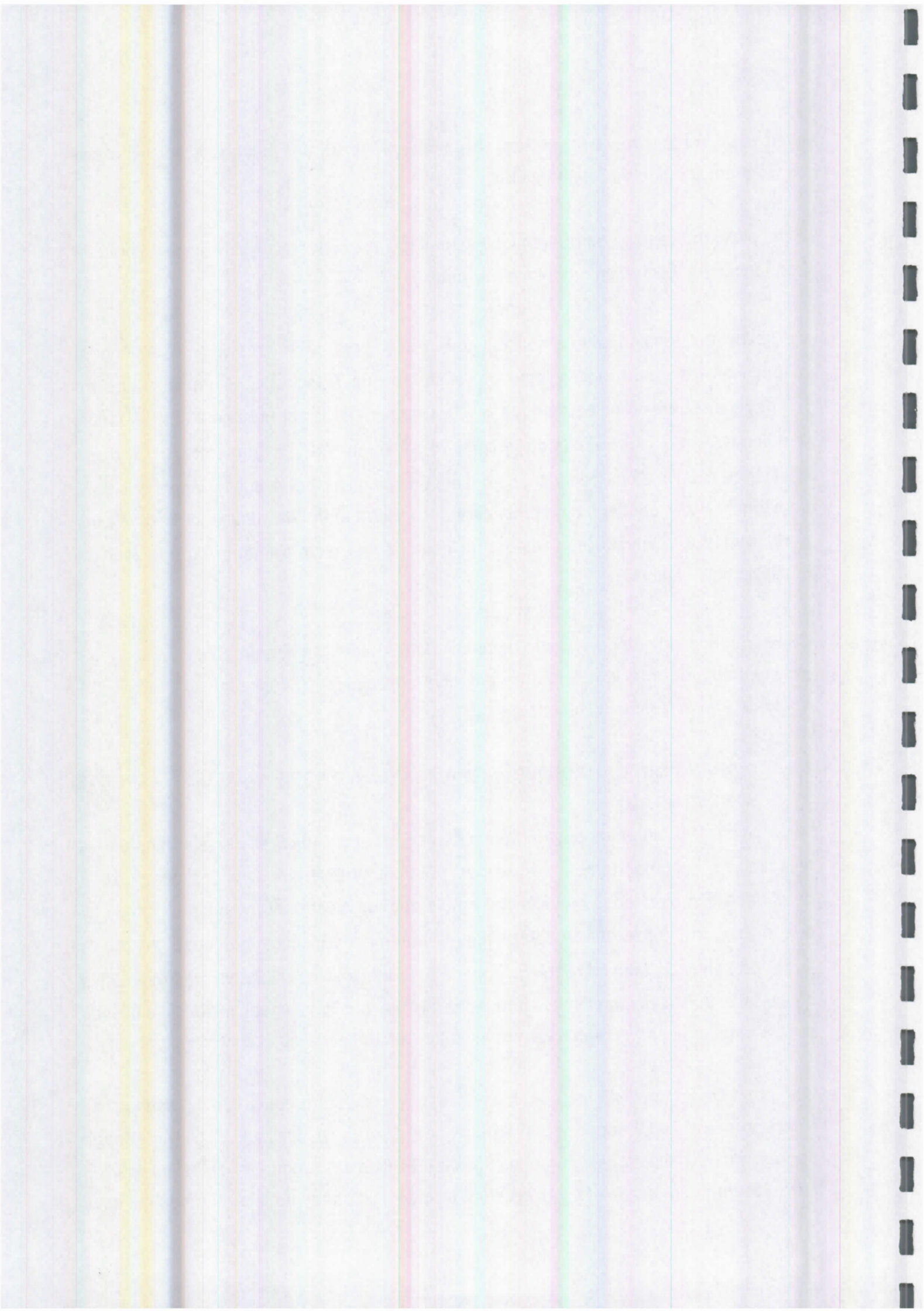
$$Y(n\omega)/Y(\omega) = K^\alpha \quad (1.7)$$

Cette équation indique que l'angle de phase de l'élément représenté par l'équation (1.4) est indépendant de la fréquence du potentiel appliqué, d'où l'appellation " Élément à Angle de Phase Constant" ou encore CPE.

#### 1.4. DISPERSION CAPACITIVE : EXPLICATION BASEE SUR DES ASPECTS STRUCTURAUX

Nous avons vu dans la section précédente que pour des électrodes idéalement polarisables, le comportement dispersif est souvent attribué aux complications de l'état de surface des électrodes métalliques, tandis que les électrodes en métaux liquide tel que le mercure liquide ont un comportement purement capacitif caractérisé par  $\alpha = 1$ , due à l'absence de toutes irrégularités sur leurs surfaces. Si l'influence des irrégularités de surface sur la dispersion en fréquences à été qualitativement mise en évidence depuis longtemps, sa détermination quantitative fait toujours l'objet d'intenses débats.

Les premières tentatives pour calculer les effets de la rugosité de la surface de l'électrode sur l'impédance sont l'œuvre de De Levie [5] qui a utilisé comme approximation d'électrodes poreuses, des pores fins de longueurs finies où infinies immergé dans un électrolyte. L'équivalent électrique d'un tel modèle de pores est celui

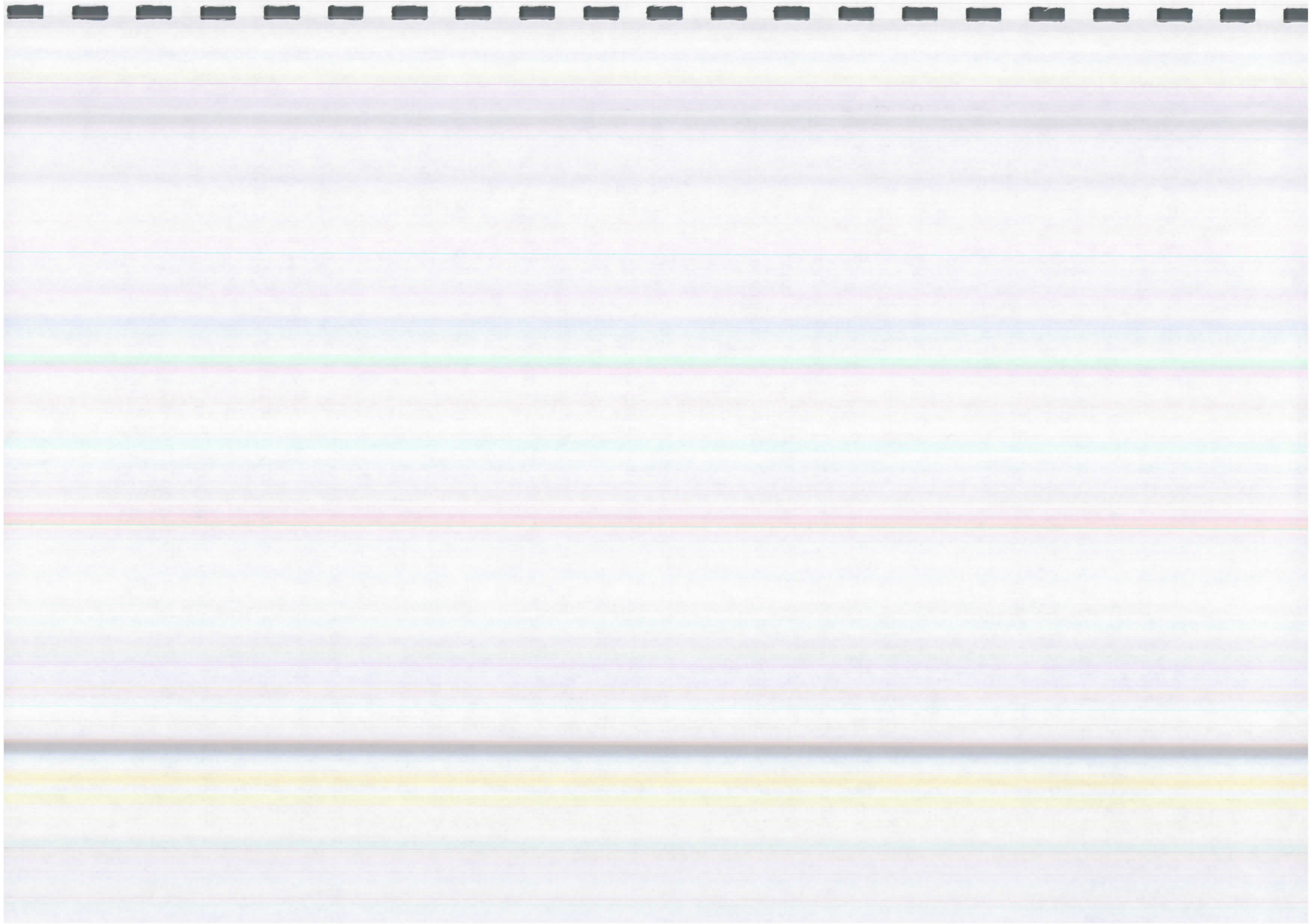


d'un réseau fini ou infini de résistances et de capacités (circuit R-C) et dont l'impédance est de type CPE avec  $\alpha = 1/2$ . Bien que cette valeur est analytiquement équivalente à celle de l'impédance de Warburg, ce comportement n'est pas lié à la diffusion, mais a comme origine le couplage inséparable entre la résistance de l'électrolyte et la capacité de la double couche. Ceci est montré dans l'excellent travail de Scheider [6] qui a montré par une méthode d'analyse dimensionnelle conventionnelle, que l'impédance est d'origine structurale et a la forme de l'équation (1.6) et si elle provient du couplage entre la résistance de l'électrolyte et la capacité de la double couche alors le coefficient  $K$  est proportionnel  $\rho^{1-\alpha}$ , où  $\rho$  est la résistivité d'électrolyte. Il a en effet observé un comportement dispersif pour des électrodes en or plongées généralement dans des solutions qui contiennent des ions de chlorures avec  $\alpha = 0.8$ , et a aussi expérimentalement montré que  $K \sim \rho^{1-\alpha}$ . Sluyters et collaborateurs [31] ont développé une autre différente approche qui suppose que la dispersion est une propriété inhérente de la couche de Helmholtz et par conséquent, la résistivité de l'électrolyte n'a aucune influence sur les paramètres de l'élément CPE. Une autre approche intéressante est celle de Tomkiewicz [32] qui a calculé l'impédance d'électrodes poreuses à l'aide d'un modèle de réseau aléatoire et qui a résolu numériquement la série résultante des équations de Kirchhoff.

Plusieurs autres approches plus récentes qui se basent sur la théorie des fractales [7-33-34] ont été développées par plusieurs auteurs. Le mérite comme nous l'avons vu dans la section précédente revient à Le Méhauté qui le premier (et ensuite d'autres auteurs), a introduit le concept des fractales comme possible outil mathématique pour calculer l'impédance de l'électrode. C'est ce concept que nous allons vérifier par une approche expérimentale dans cette étude.

#### 1.4.1. DESCRIPTION FRACATL DE LA SURFACE RUGUEUSE

Le concept de l'objet fractal est introduit par Benoît Mandelbrot en 1975 dans le but d'étudier les processus et les formes irrégulières ou/et fragmentées que l'on trouve dans la nature (éponges, nuages, trous du fromage de gruyère, etc.), ou en mathématique (courbe de Peano, ensemble de Cantor, courbe de Van-Koch, etc.). Si on mesure la longueur d'un contour (par exemple une cote) sur une carte d'échelle donnée et sur la même carte à des échelles de plus en plus fines on trouve des



longueurs différentes. En poussant ce procédé à la limite, on est amené à remettre en cause les notions classiques de longueur, d'aire, de volume et de dimension. Cette étude conduit à introduire notamment une notion d'ensemble fractal et de dimension fractale de certains objets qui n'est pas nécessairement un nombre entier (celle d'une courbe de Von-Koch est 1.2618). La géométrie fractale est un complément de la géométrie euclidienne. Selon Mandelbrot, les nuages ne sont pas des sphères, les montagnes ne sont pas des cônes, ni les îles des cercles et leur description nécessite une géométrie adaptée. Cette géométrie fractale semble être plus adaptée pour décrire plusieurs structures désordonnées macroscopiques telles que, la distribution des galaxies, relief montagneux, fractures, etc., ou microscopiques comme, les métaux et matériaux composites, les polymères, les gels, etc.

Le terme fractal du latin "fractus" dérivé du verbe "frangere", (briser) signifie être fractionné à l'infini [33]. Il est défini comme un ensemble qui présente des irrégularités à toutes les échelles. Cette self similarité entraîne une forme très irrégulière de la fractale d'où l'impossibilité de la dessiner en ces moindres nuances. Cet objet fractal, est si complexe qu'il échappe à toute visualisation, tout ce qui est permis de faire est de donner les premières étapes de la construction d'une fractale et laisser ensuite voguer l'imagination. Ainsi la caractéristique fondamentale d'une fractale est que chaque partie est semblable au tout ; aussi petite soit-elle, elle est la même "de près ou de loin". On appelle cette propriété l'invariance d'échelle.

#### 1.4.1.1. Notion de dimension

La mesure d'une longueur, une surface, ou un volume, se fait par le recouvrement de ces ensembles par des pavés dont la longueur, la surface ou le volume sont pris comme unité de mesure. C'est le même principe lorsqu'on calcule ces grandeurs au moyen d'intégrales multiples. La mesure de grandeurs est donnée par la relation :

$$M = N\varepsilon^d = N\mu \quad (1.8)$$

Où  $\varepsilon$  est le coté (étalon de longueur) de pavé,  $\mu$  est l'unité de mesure, et  $N$  est le nombre de pavés.

#### 1.1.4.2. Propriétés métriques

Diverses définitions de la dimension fractale ont été proposées. Pour une structure fractale donnée elles fournissent la plupart du temps la même valeur pour la dimension fractale, mais ce n'est pas toujours le cas. Certaines de ces définitions peuvent cependant s'avérer plus commodes ou plus précises que d'autres pour le calcul, ou plus pointues pour caractériser une propriété physique. On remarque que pour déterminer la dimension d'une structure, il y a toujours un passage à la limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Pour la détermination concrète de la dimension fractale, on est tout naturellement conduit à discrétiser (utiliser des longueurs élémentaires  $\varepsilon$  finies), la précision du calcul dépend alors de la longueur relative de la longueur élémentaire  $\varepsilon$ , comparée à celle du système.

#### Dimension Topologique $D_T$

Un objet géométrique constitué d'un ensemble de points possède une dimension topologique  $D_T = 0$ , s'il est constitué d'éléments de courbes  $D_T = 1$ , d'éléments de surface  $D_T = 2, \dots$  etc. Une structure fractale possède une dimension fractale strictement supérieure à sa dimension topologique. En plus de la dimension topologique, les mathématiciens définissent plusieurs concepts de dimensions généralisées tel que la dimension de Hausdorff-Besicovitch, et la dimension de Bouligand-Minkowski.

#### Dimension de Hausdorff-Besicovitch ou dimension de recouvrement

Pour calculer la dimension d'un objet, on le couvre par des pavés de mesure  $\mu = \varepsilon^{d(E)}$  où  $d(E)$  est la dimension de l'objet, mais lorsque  $d(E)$  est a priori inconnu, une solution consiste à faire des essais en prenant des unités de mesure  $\mu = \varepsilon^\beta$  avec un exposant  $\beta$ , la mesure est donnée par :

$$M = N\varepsilon^\beta \quad (1.9)$$

Le fait que cette méthode puisse s'appliquer pour  $\beta$  réel quelconque est très intéressant car ceci permet sa généralisation aux dimensions non entières. Les objets qui ont une forme quelconque ne peuvent pas être recouverts par des pavés identiques de cote  $\varepsilon$ . Mais on peut faire le recouvrement d'un objet  $E$  avec des boules  $V_i$  dont le diamètre ( $\text{diam } V_i$ ) est inférieur ou égal à  $\varepsilon$ . Ceci offre plus de souplesse mais impose de prendre la limite inférieure de la somme des mesures élémentaires  $\mu = (\text{diam } V_i)^\beta$ . La mesure de recouvrement est donnée par la relation :



$$m^\beta(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \inf \{ \sum (\text{diam } V_i)^\beta : \cup V_i \supset E, \text{diam } V_i \leq \epsilon \} \quad (1.10)$$

et on définit la dimension de Hausdorff-Besicovitch  $\dim E$  par :

$$\dim E = \inf \{ \beta \mid m^\beta(E) < \infty \} = \sup \{ \beta \mid m^\beta(E) > 0 \} \quad (1.11)$$

La dimension de Hausdorff-Besicovitch est la valeur de  $\beta$  pour laquelle la mesure fait un saut de zéro à l'infini. Pour la valeur  $\beta = \dim E$ , cette valeur peut être quelconque entre zéro à l'infini.

### Dimension de Bouligand-Minkowski

On peut également définir une dimension dite de Bouligand-Minkowski, que l'on note  $\Delta(E)$ . Ils existent plusieurs méthodes (Figure 1.12) pour calculer  $\Delta(E)$  : la méthode des boîtes, la méthode des boules disjointes, la méthode de compas, la saucisse de Minkowski et toutes ces méthodes utilisent la relation suivante pour calculer  $\Delta(E)$  :

$$\Delta(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} (\ln N(\epsilon) / \ln \epsilon) \quad (1.12)$$

#### 1.4.1.3. PROPRIÉTÉ D'INVARIANCE D'ÉCHELLE

Les structures fractales apparaissent semblables à elles-mêmes de près comme de loin, quelle que soit l'échelle d'agrandissement. Cette propriété d'invariance d'échelle dite aussi invariance par homothétie, ou similitude interne, ou encore invariance par dilatation est l'une des plus importantes propriétés des objets fractals. Elle est formulée mathématiquement par la relation :

$$M(bL) = \lambda M(L) \quad (1.13)$$

Cette relation signifie que si l'on considère la masse de matière dans un volume dont les dimensions linéaires  $L$  sont dilatées d'un facteur  $b$ , alors la masse est multipliée par un facteur  $\lambda$ . Pour des surfaces ou des volumes ordinaires  $\lambda = b^d$ , où  $d$  est la dimension de l'objet. Le cas général de la relation est :

$$M(bL) = b^d M(L) \quad (1.14)$$

Pour des structures fractales réelles, l'invariance d'échelle n'existe que dans une gamme limitée de distance  $r$  ( $A \ll r \ll \Lambda$ ),  $\Lambda$  étant la coupure macroscopique due à la taille de l'échantillon, à la longueur de corrélation, à des effets de gradients, etc., et  $A$  la coupure à une distance microscopique due au pas du réseau, aux tailles moléculaires, ...etc. L'invariance peut d'autre part n'être vérifiée qu'asymptotiquement ( $r$  très grand).

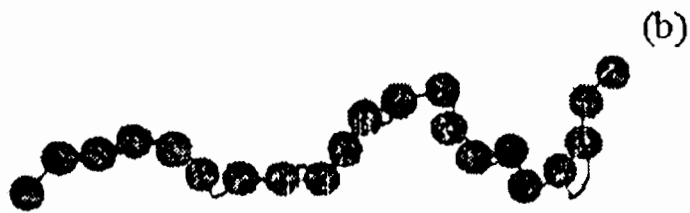
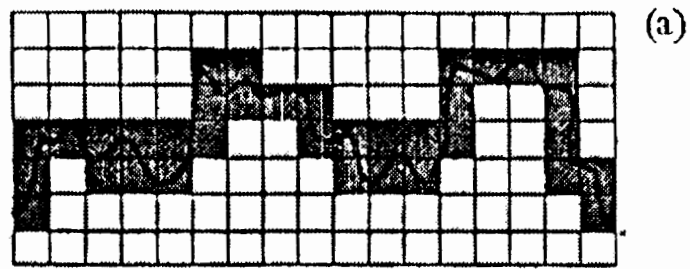


Figure 1.12. Mesure de la dimension d'une courbe.

- a) la méthode des boîtes.
- b) la méthode des boules disjointes.
- c) la méthode du compas.
- d) la saucisse de Minkowki

#### 1.4.1.4. DETERMINATION DE LA DIMENSION FRACTALE

La propriété d'invariance d'échelle permet de déterminer directement la dimension fractale sur une seule itération. Si une structure fractale de taille  $L$  dont la masse est  $M(L) = A(L) L^D$ , donne par itération  $k$  éléments de taille  $L/h$  ; on a alors une relation implicite en  $D$  :

$$M(L) = k M(L/h), \text{ soit : } A(L) L^D = k A(L/h) (L/h)^D \quad (1.15)$$

$D$  est ainsi déterminé asymptotiquement ( $L \rightarrow \infty$ ).

En remarque que :

$$A(L/h) / A(L) \rightarrow 1, \text{ quand } L \rightarrow \infty.$$

D'où

$$k(1/h)^D = 1 \quad (1.16)$$

De là on peut déterminer la dimension  $D$ .

Pour des fractales multi-échelles qui donnent à chaque itération  $k_i$  éléments de tailles  $L/h_i$  ( $i = 1 \dots n$ ), la dimension  $D$  est donnée par la relation :

$$M(L) = k_1 M(L/h_1) + k_2 M(L/h_2) + \dots + k_n M(L/h_n)$$

et donc :

$$k_1(1/h_1)^D + k_2(1/h_2)^D + \dots + k_n(1/h_n)^D = 1 \quad (1.17)$$

Si la détermination de la dimension fractale des structures fractales mathématiques dites aussi déterministes est simple, la situation est plus complexe pour les systèmes réels qui ont généralement un caractère fractal statistique. Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer la dimension fractale de tels systèmes par exemple : par analyse des images microscopiques optiques ou électroniques, et par la dispersion des rayons X (X-ray scattering) [34].

#### 1.4.1.5. COURBE TRIADIQUE DE VAN-KOCH

Une structure fractale est construite par un processus récurrent composé d'un initiateur (l'état initial) et d'un générateur (l'opération de récurrence). L'état initial de la courbe de Van-Koch (Figure 1.13) est un segment de longueur  $L$  ( $L$  est l'objet à l'itération 0 ou initiateur), et son générateur est une ligne brisée formée de 4 segments de longueur  $\varepsilon_1 = L/3$ , qui représente aussi la première itération. A la seconde itération chaque segment est à nouveau remplacé par le générateur et les nouveaux segments auront comme longueur  $\varepsilon_2 = L/3^2$ , puis  $\varepsilon_3 = L/3^3$  à la troisième itération et ainsi de suite. A l'itération  $n$ ,  $\varepsilon_n = L/3^n$ , la longueur de la courbe est donnée par la relation  $\kappa_n = 4^n \varepsilon_n$ .

Ainsi on trouve ;

$$\kappa_n = L^D (\epsilon_n)^{1-D}$$

avec

$$D = \ln 4 / \ln 3 = 1.2618 \quad (1.18)$$

On remarque que la dimension fractale peut être un nombre non-entier, ce qui est un concept inhabituel pour la notion de dimension classique.

On peut également construire des courbes généralisant la courbe de Koch (figure 1.14) avec une dimension fractale donnée par la relation :

$$D = \ln 4 / \ln \{2 + 2 \sin(\theta/2)\} \quad (1.19)$$

Plusieurs structures fractales peuvent être dérivées de la structure de Van-Koch (Figures 1.15 et 1.16). Des courbes généralisant la courbe de Koch peuvent être construites en variant simplement le générateur.

#### 1.4.1.6 Ensemble de Cantor

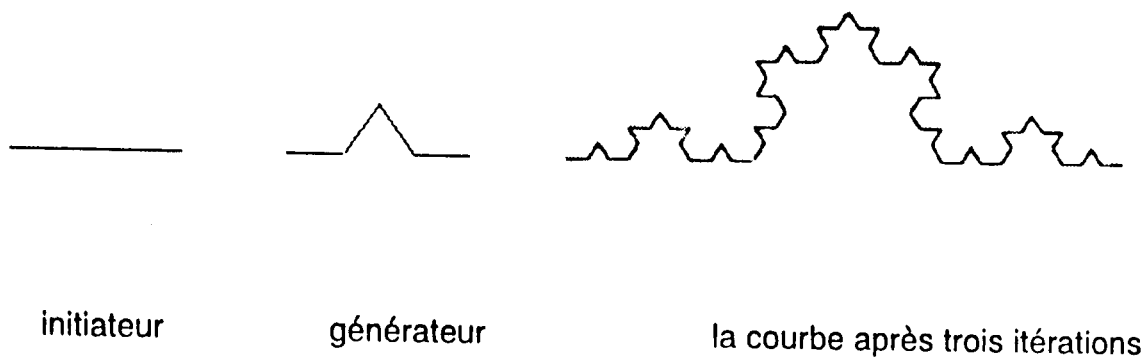
Cet ensemble a été étudié bien avant l'introduction de la théorie des fractales. Il est obtenu par une élimination itérative du tiers central de chaque segment (Figure 1.17a), La dimension fractale de cet ensemble est :

$$D = \ln 2 / \ln 3 = 0.6309 \quad (1.20)$$

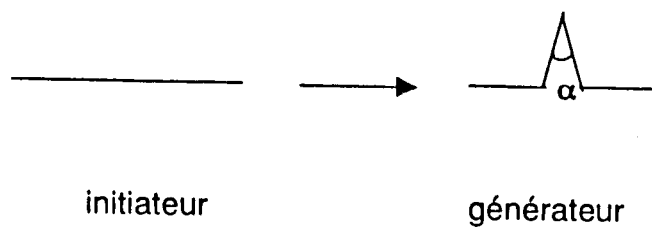
Pour mettre en évidence le fait que la dimension fractale ne caractérise pas à elle seul l'objet, construisons maintenant un second ensemble de Cantor ayant la même dimension fractale mais une structure spatiale différente (Figure 1.17b). A chaque itération, chaque élément est divisé en quatre segments de longueur 1/9, ce qui revient à répartir uniformément les éléments de la seconde itération de l'ensemble précédent. En fait ces deux ensembles (Figure 17a, et b) diffèrent par leur linéarité, c'est-à-dire par la répartition des régions vides.

#### 1.4.2. IMPEDANCE DES ELECTRODES FRACTALES BLOQUANTES : THEORIE CPE

Le concept des fractales développé par Mandelbrot a représenté une révolution substantielle dans des domaines variés de la physique. La géométrie fractale fournit en effet un cadre solide pour l'analyse de nombreux processus physiques. Durant ces dernières années les impédances électriques d'un nombre de circuits électriques basés sur les fractales ont été examinées généralement comme modèles à des problèmes



**Figure 1.13.** Courbe triadique de Von-Koch



**Figure 1.14.** Autre forme de la courbe triadique de Von-Koch

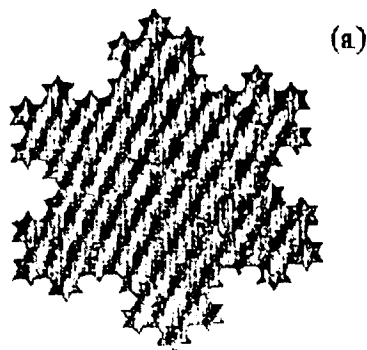


Figure 1.15. Ile de Von-Koch après  
Seulement trois itérations.  
Sa côte est fractale mais  
l'île elle-même est de  
dimension 2.

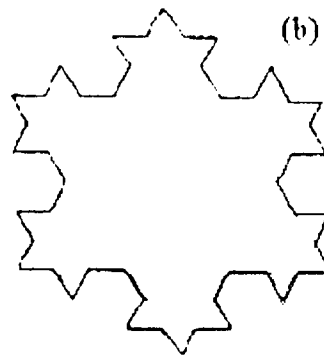


Figure 1.16. La courbe de Von-Koch

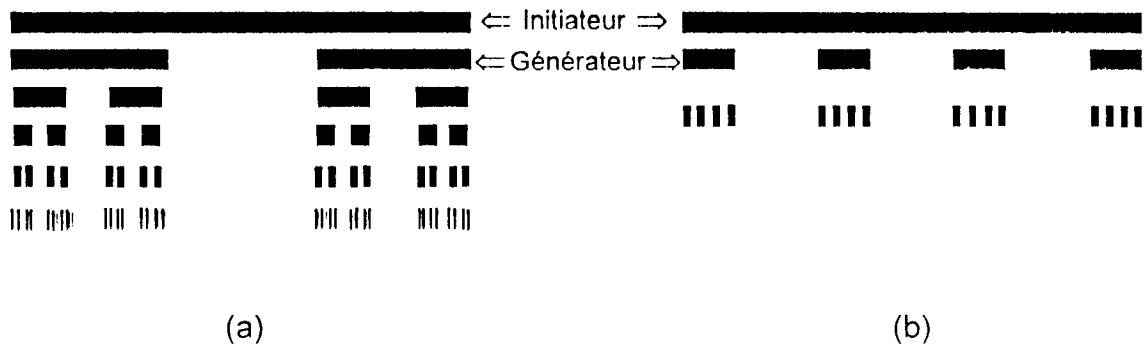


Figure 1.17. Construction des itérations de deux ensembles de Cantor  
ayant la même dimension fractale  $d = \text{Log}2/\text{log}3 = 0,6309$

physiques spécifiques. Un exemple est l'étude de l'interface Métal/Electrolyte.

Toutes les théories existantes, expliquent le phénomène de l'élément de constante de phase par une présumée similitude-interne de la structure de l'interface Métal/Electrolyte, bien que l'équation représentant la relation entre l'exposant  $\alpha$  et la dimension fractale diffère d'un modèle à l'autre.

#### 1.4.2.1. MODELE TEISI

Les détails des processus chimiques et physiques qui se déroulent à l'interface Métal/Solution à l'échelle microscopique sont expérimentalement inaccessibles. La micro-cinétique des processus locaux doit nécessairement être inférée des observations macroscopiques et des résultats obtenus des modèles expérimentaux idéalisés. Ces modèles insuffisants tiennent compte d'un ensemble de paramètres caractérisant le milieu, et de plusieurs autres suppositions concernant les relations entre ces paramètres et les propriétés physico-chimiques des systèmes électrochimiques. Comme la rugosité de la surface joue un rôle essentiel à la réponse en fréquences et pour mieux déterminer les processus réactionnels à l'échelle microscopique, une description adéquate, qui fait intervenir les moindres détails géométriques de l'interface est indispensable. Aussi le développement des connaissances sur les milieux poreux à caractère hétérogène de texture souvent aléatoire, a amené le chercheur Le Méhauté à reconnaître dans un grand nombre de cas le caractère fractal des interfaces, et donc à envisager les échanges de matière et d'énergie, non plus sur des interfaces planes, mais sur des interfaces fractales. Il a introduit, pour la première fois, le concept des fractales en électrochimie en 1979.

Il faut rappeler que l'échange élémentaire d'énergie et de matière, s'il se développe sur une interface plane, est le plus souvent régi au voisinage d'un point de fonctionnement stationnaire, par une relation phénoménologique à caractère linéaire dans laquelle les flux sont proportionnels aux forces qui les conduisent. Le flux  $J_i$  des espèces  $i$  et alors relié aux forces généralisées  $X_j$  par l'intermédiaire de coefficients d'échanges ou de transports  $L_{ij}$  sous la forme [27]

$$j_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1.22)$$

L'étude des équations de bilans matière ou/et énergie, écrites dans la géométrie fractale et celle du couplage espace-temps qui se produit alors au sein du milieu dans l'hypothèse restrictive d'un stockage dans le contenant fractale, et d'une dissipation de puissance limitée à ce dernier, a conduit les auteurs à proposer le modèle TEISI (Transfert sur Interface à Similitude Interne) dont la conclusion principale est l'extension de la relation flux/force sous la forme :

$$\frac{d^{\alpha-1}}{dt^{\alpha-1}} J(t) = \frac{d^{\frac{1}{d}-1}}{dt^{\frac{1}{d}-1}} J(t) = L X(t) \quad (1.23)$$

où  $J(t)$  est le flux macroscopique transitoire à l'électrode,  $\frac{d^{\frac{1}{d}-1}}{dt^{\frac{1}{d}-1}}$  est un opérateur de dérivation fractionnaire,  $X$  est la force généralisée locale assurant le transfert,  $d$  est un scalaire ayant pour valeur la dimension fractale de l'interface d'échange dans le plan perpendiculaire à l'électrode si le processus local n'est pas limité par le transport, il a par contre le double de cette valeur si le transfert est contrôlé par la diffusion.

Il faut noter ici que, en élaborant le modèle TEISI, les auteurs ont supposé que le processus de transfert à l'interface fractale est de type  $\delta$ -transfert linéaire.

Un processus  $\delta$ -transfert est un processus où le phénomène réactionnel est contrôlé par une force d'entraînement (résultante d'une grandeur thermodynamique expérimentalement accessible) uniformément localisée sur l'interface elle-même (Figures 1.18 et 1.19). Cela signifie les hypothèses suivantes :

- i) La cinétique de transfert d'une quantité extensive  $m_0$  à travers l'interface  $A$  est contrôlée par la différence d'énergie libre  $\Delta X(t)$  qui est une variable intensive.
- ii) La considération du cas où la relation entre la force motrice  $\Delta X(t)$  et la densité du flux  $\phi(t)$  est linéaire [9]

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau} \Delta X(t) \quad (1.24)$$

$1/\tau$  est une constante cinétique dérivée des propriétés des molécules gouvernant le transfert.

Il faut noter aussi, que le modèle TEISI concerne les interfaces caractérisées par une dimension fractale au sens d'Hausdorff-Mandelbrot  $d$  et que l'équation (1.25) relie



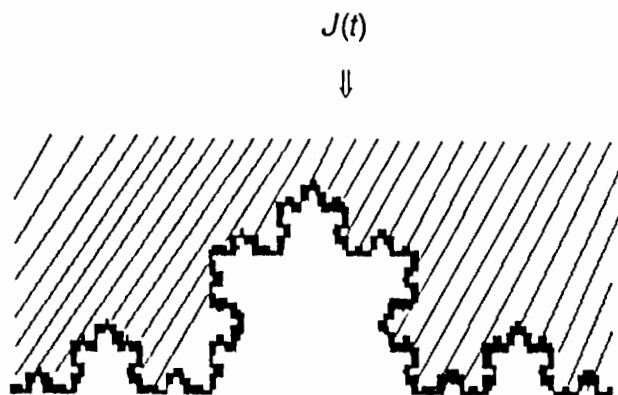


Figure 1.18.  $\delta$ - Transfert à travers une interface fractale.

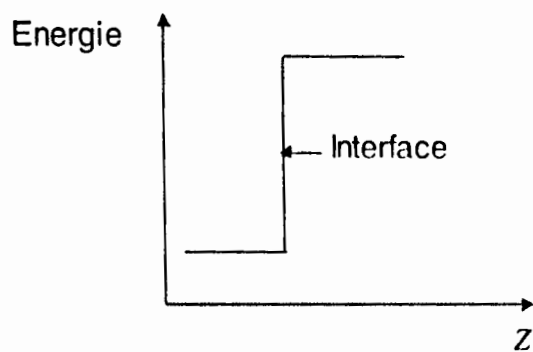


Figure 1.19. Distribution d'énergie dans l'espace

directement la dépendance en fréquences de l'impédance à un paramètre purement géométrique (la dimension fractale  $d$ ). Si la dissipation est distribuée dans le voisinage de l'interface et, par ailleurs cette distribution de la force a un caractère diffusionnel,  $\alpha$  n'est plus donnée par  $1/d$  mais par la fonction suivante

$$\alpha = (2-d_f)/2 d_f \quad (1.25)$$

Cette formule est, elle-même, généralisée et prend la forme :

$$\alpha = \frac{(d + d_f) - d \cdot d_f}{d \cdot d_f} \quad (1.26)$$

Les équations (1.25) et (1.26) décrivent le transfert à travers une interface fractale de dimension  $d$  régi par un processus complexe. Ce dernier est contrôlé par une géométrie de dimension  $d_f$  plongée dans un milieu fractal de dimension  $d$ .

Finalement, le modèle TEISI représente une généralisation aux espaces fractales des relations phénoménologiques qui régissent les échanges de matières et d'énergies, et permet aussi de déterminer la relation entre les irrégularités d'interface et le comportement dispersif observé expérimentalement via la relation entre  $\alpha$  et  $d$ .

#### 1.4.2.2. MODELE PAR RESEAU ELECTRIQUE

Le modèle par réseau électrique élaboré par Lui en 1984 [10], a pour but aussi d'expliquer l'origine de l'élément CPE. L'auteur considère l'interface Electrode/Electrolyte de nature fractale dont la coupe transversale est modélisée par l'ensemble de Cantor (Figure 1.20). L'électrolyte est représenté en noir, les rainures de l'électrode sont en blanc. Chaque rainure est self similaire, car elle est constituée de deux branches ayant la propriété d'être similaire à la branche "mère", avec l'exception que leurs tailles sont réduites d'un facteur  $f$ , ( $f > 2$ ). Ce modèle interfacial repose sur la barre de Cantor et la dimension fractale est calculée à partir de la réduction de substance à chaque itération. La dimension fractale de cette interface est donnée par :

$$\delta = \ln 2 / \ln f < 1 \quad (1.27)$$

Le modèle peut être généralisé à  $N$  rainures, chacune subdivisée en  $N$  branches à chaque itération. Pour respecter la propriété de self similarité le facteur d'échelle  $f$  doit satisfaire  $f > N$

$$\delta = \ln N / \ln f \quad (1.28)$$

Le circuit électrique analogue de cette interface a la structure donnée par la figure (1.21). La résistance  $R$  croit d'un facteur  $f$  à chaque itération à cause de la réduction de la surface de section transversale. La capacité  $C$  représente la capacité des deux faces latérales de chaque branche. Puisque ces faces latérales sont supposées de même taille à chaque itération, la capacité  $C$  reste constante. La contribution des faces horizontales est négligeable car leur surface se réduit à chaque itération.

L'impédance totale du circuit équivalent de l'interface schématisée sur la figure (1.21) est donnée par la relation :

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = R + \frac{1}{j\frac{\omega}{k}C + \frac{2}{kR + \frac{1}{j\omega C + \frac{2}{k^2R + \dots}}}} \quad (1.29)$$

Après un nombre d'itérations suffisant avec,  $f > 2$  et  $\omega RC \ll 1$ , l'auteur est arrivé à la relation suivante

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = \frac{1}{2} k Z(\omega) \quad (1.30)$$

La solution de cette équation est:

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = k.R.(j\omega)^{-\alpha} \quad (1.31)$$

Où  $k$  est un scalaire et  $\alpha = 1 - \delta$

La dimension fractale d'une surface rugueuse est déterminée en mesurant son aire sur différentes échelles. Pour le modèle d'interface choisi, l'auteur trouve une dimension fractale

$$d_s = 2 + \delta$$

ou encore

$$\alpha = 3 - d_s \quad (1.32)$$

Cette relation décrit quantitativement la connexion entre l'exposant  $\alpha$  de l'élément CPE et la dimension fractale, en d'autres termes, la connexion entre la dispersion capacitive et la rugosité de l'interface.

Une surface lisse, n'a que peu de rainures ( $N$  très petit), et chaque branche doit avoir un large taux de réduction de la surface ( $f$  très grand) et par conséquent  $\bar{d}$  est très petit et  $d_s \approx 2$ , donc  $\alpha$  est proche à l'unité. L'interface a alors un comportement purement capacitif. Dans le cas opposé où la surface est très rugueuse ( $N$  très grand et  $f$  très petit)  $\bar{d}$  va à être proche de l'unité et  $d_s \approx 3$ , donc  $\alpha$  tend vers zéro. Donc  $0 < \alpha < 1$ . A basses fréquences le signal traverse la partie résistive du circuit avant d'être dispersé à travers la capacité intercalée. Comme la partie résistive du réseau représente l'irrégularité de l'interface, alors la dispersion affecte plus le signal à basses fréquences que le signal à hautes fréquences, ce qui explique l'apparition de l'élément CPE à basses fréquences.

Kaplan et Gray [11], ont introduit l'effet du désordre dans le modèle par réseau électrique de Liu [10]. Ils ont supposé que le nombre des branches par itération varie d'une itération à l'autre, et que les tailles des branches dans la même itération sont différentes. Ils ont montré que l'admittance moyenne exhibe un comportement CPE et que l'exposant  $\alpha$  dépend de la dimension fractale par la même équation que celle de Liu :

$$\alpha = 3 - d_s$$

avec cette fois-ci

$$d = 2 + \frac{\ln \langle N \rangle}{\ln a} \quad (1.33)$$

Où  $\langle N \rangle$  est la valeur moyenne du nombre de branches.

#### 1.4.2.3. MODELE A L'AIDE D'ARGUMENT D'EHELLE

Ce modèle proposé en 1985 par Nyikos et Pajkossy [12] pour le cas d'un contact bloquant suppose que la taille de la plus grande des irrégularités (coupure supérieure) reste petite devant celle de l'électrode. Par conséquent, l'électrode est macroscopiquement à deux dimensions. Puisque l'influence de la couche diffuse sur la capacité totale est généralement petite, on néglige sa contribution et on considère seulement la couche de Helmholtz. Il suppose en plus, que la taille de la plus petite des irrégularités (coupure inférieure) est très grande devant l'épaisseur de la couche de Helmholtz.

Les auteurs ont modélisé l'interface sur la base de la courbe de Von Koch. Un segment de l'électrode dont le réseau électrique, près d'une surface irrégulière, est schématisé sur la figure (1.22). Ce réseau repose sur une procédure de différence finie, où  $\Delta R$  représente la résistance d'un volume élémentaire de l'électrolyte et  $\Delta C$  la contribution à la capacité, d'une petite (mais finie) surface de deux dimensions  $\Delta A_2$  :

$$\Delta C = C_2 \Delta A_2 \quad (1.34)$$

$C_2$  étant la capacité spécifique conventionnelle. Même si les calculs peuvent être effectués (ce qui n'est pas le cas), ils conduisent à des valeurs limitées, puisqu'on doit les refaire pour chaque nouvelle surface. Cette approche montre clairement que la géométrie de surface est complexe, par contre les aspects physiques sont simples. Afin de contourner ces difficultés, les auteurs ont proposé une description fractale de la surface qui est la suivante. Ils ont supposé que la surface de l'électrode est caractérisée, à l'échelle microscopique, par une dimension fractale  $d > 2$  entre les deux coupures mentionnées, ainsi au lieu d'utiliser plusieurs conditions aux limites compliquées, un seul facteur  $d$  est utilisé pour caractériser la surface.

Puisqu'il est pratiquement impossible de calculer l'impédance du réseau illustré sur la figure (1.22) les auteurs ont suivi la procédure suivante. Tous d'abord ils ont considéré que cette quantité inconnue peut être écrite sous la forme :

$$Y = \sum_j \frac{j\omega C_j}{1 + j\omega R_j C_j} \quad (1.35)$$

Les valeurs de  $R_j$  et  $C_j$  sont des combinaisons inconnues des scalaires  $\Delta R$  et  $\Delta C$ . Considérons maintenant un agrandissement de la totalité du système par un facteur de  $r$ , et regardons les lois d'échelle qui gouvernent  $Y$ ,  $R_j$  et  $C_j$ . Puisque  $Y$  est une quantité macroscopique, et l'électrode est dans un point de vue macroscopique ont deux dimensions,  $Y$  obéit à la relation suivante :

$$Y(r, 1, \omega) = r^2 Y(1, \omega) \quad (1.36)$$

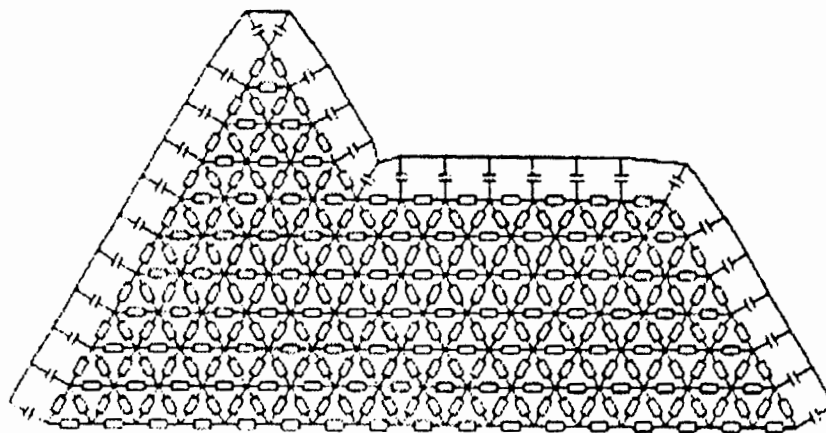
Où le premier argument indique la taille du système.

Puisque la capacité est proportionnelle à la surface même à l'échelle microscopique, et la surface se multiplie par  $r^d$ , la loi d'échelle prend la forme :

$$C_j(r, 1) = r^d C_j(1) \quad (1.37)$$

Finalement les éléments  $R_j$  suivent la loi:

$$R_j(r, 1) = r^{-1} R_j(1) \quad (1.38)$$



**Figure 1.22** : Portion d'impédance à l'interface bloquante modélisée par la méthode de différence finie pour calculer numériquement l'impédance totale de l'électrode.

En comparant ces équations, on arrive à :

$$\begin{aligned}
 Y(r, \omega) &= \sum_i \frac{j\omega C_i(r)}{1 + j\omega R_i(r)C_i(r)} \\
 &= r \sum_i \frac{j(\omega r^{d-1})C_i(1)}{1 + j(\omega r^{d-1})R_iC_i(1)} \\
 &= r Y(1, \omega r^{d-1})
 \end{aligned}
 \tag{1.39}$$

On a donc :

$$\frac{Y(1, r^{d-1}\omega)}{Y(1, \omega)} = r
 \tag{1.40}$$

Ainsi le rapport des admittances à différentes fréquences est une constante, et par conséquent l'angle de phase est indépendant de la fréquence, et l'admittance d'une électrode fractale a la forme de celle d'un élément CPE. Une simple comparaison entre (1.7) et (1.40) donne:

$$\alpha = 1/d-1
 \tag{1.41}$$

Cette dernière expression indique que  $\alpha$  est une mesure directe du degré de la rugosité de la surface.

Dans cette approche, et pour pouvoir expliquer l'apparence de l'élément CPE les auteurs n'ont eu recours qu'à des suppositions très générales qui sont la symétrie, et les arguments analytiques de dimension. D'après l'équation 1.41, dans le cas d'une électrode parfaitement lisse  $d = 2$  (électrodes en métaux liquide par exemple),  $\alpha = 1$ , et donc l'impédance a un comportement purement capacitif. Pour des électrodes très rugueuses  $d = 3$ ,  $\alpha = 1/2$ . On a alors

$$1/2 < \alpha < 1.$$

L'autre paramètre empirique  $k$  de l'élément CPE (Equation 1.6) peut aussi être interpréter simplement par l'utilisation de la même procédure d'interprétation de l'exposant  $\alpha$ . Les auteurs ont supposé que  $k$  est relié à la résistivité spécifique d'électrolyte par un facteur de puissance indéterminé  $\nu$ , et ont proposé la relation suivante:

$$Y(r\rho, \omega)/Y(\rho, \omega) = r^\nu
 \tag{1.42}$$

Si on change la résistivité spécifique d'électrolyte de  $\rho$  par  $r\rho$ , la valeur  $R_i$  change à  $r R$  et on aura:

$$\begin{aligned}
Y(r\rho, \omega) &= \sum_i \frac{j\omega C_i}{1 + j\omega r R_i C_i} & (1.43) \\
&= r^{-1} Y(\rho, r\omega) \\
&= r^{\alpha-1} Y(\rho, \omega)
\end{aligned}$$

A partir de ces relations, ils ont obtenu une relation de proportionnalité entre  $k$  et  $\alpha$  tel que

$$k \propto \rho^{\alpha-1} \quad (1.44)$$

Cette relation est une confirmation des résultats expérimentaux de Scheider [6]. Par une approche similaire à celle de dessus, les auteurs ont déduit la relation ;

$$k \propto C_d^\alpha \quad (1.45)$$

ou  $C_d$ , est la capacité spécifique d'une surface avec dimension fractale  $d$ . La relation de proportionnalité entre l'admittance macroscopique et la surface macroscopique à deux dimensions  $A_d$ , donne l'admittance  $Y$  sous la forme:

$$Y = k' A_d C_d^\alpha \rho^{\alpha-1} (j\omega)^\alpha \quad (1.46)$$

Avec  $\alpha = 1/d-1$ .  $k'$  est un scalaire sans dimension. Ce modèle a été vérifié expérimentalement par les mêmes auteurs, pour le cas d'électrodes en cuivre de dimensions fractales connues, 2.50 et 2.73, immergé dans un électrolyte indifférent de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Finalement plusieurs travaux [16-26] plus récents montrent de manière indiscutable la forte relation entre la dispersion en fréquences, la rugosité de la surface et la dimension fractale.

#### 1.4. DISPERSION CAPACITIVE : EXPLICATION BASEE SUR UN ASPECT INTERFACIAL

Ils existent d'autres points additionnels qui peuvent avoir une influence sur le degré de déviation de la capacité d'un comportement idéal. Par exemple, une distribution convenable des paramètres de relaxation dans les surfaces planes peut contribuer à l'apparition du comportement CPE [25, 26]. L'adsorption lente des ions peut provoquer une dispersion capacitive à basses fréquences [26,35]. La dispersion capacitive peut aussi être due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode du point de vue désordre cristallin c'est-à-dire aux irrégularités avec une taille caractéristique inférieure à 10 nm.



Au-dessus de cette valeur l'irrégularité devient une rugosité [36]. La hiérarchie géométrique et les autres facteurs peuvent exister simultanément dans les systèmes réels, mais nous nous sommes intéressés dans cette étude qu'au rôle de la géométrie de surface d'électrode métallique sur la dispersion de la capacité.

## CHAPITRE 2

### MODELES PROPOSES ET METHODE D'ANALYSE THEORIQUE

#### 2.1. INTRODUCTION

L'interprétation théorique des mesures d'impédance de l'interface Electrode/Electrolyte doit s'appuyer sur des modèles réactionnels et les équations du modèle permettent alors de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et des mesures expérimentales confirme ou infirme la validité d'un modèle.

Dans plusieurs cas l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs comme les résistances, les capacités...etc. Dans certains cas l'introduction des éléments sans sens physique tel que l'élément de constante de phase (CPE) permet de mieux caractériser le comportement électrique de la cellule électrochimique. Un circuit équivalent ne remplace pas un modèle physique, mais son utilisation présente un outil pratique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode. Le choix du matériau utilisé dans la fabrication de nos cellules (inertie chimique de l'acier inoxydable et sa non-agressivité par les solutions alcalines utilisées) permet l'élimination des différents phénomènes liés aux réactions d'électrodes (transfert de charges, diffusion, migration...etc.).

#### 2.2. PREMIER MODELE DE CIRCUIT EQUIVALENT

Dans le premier modèle (Figure 2.1) que nous proposons pour décrire le comportement électrique d'une cellule électrochimique à interface bloquante (absence de tous processus faradiques : transfert de charge, diffusion, migration, etc.), se trouve une combinaison parallèle de  $R_0$  et  $C_0$ , en série avec l'élément de constante de phase où  $C_0$  est la capacité entre les deux électrodes avec comme milieu diélectrique la solution saline et  $R_0$  est la chute ohmique dans l'électrolyte ( $R_0$  est proportionnelle à la résistivité de l'électrolyte et dépend de la géométrie de la cellule).  $C_0$  et  $R_0$  sont supposés idéales (purement réelles et indépendantes de la fréquence). L'influence sur la

dispersion de la capacité due à la rugosité de surface des électrodes métallique est représentée par  $C(\omega)$ . Elle décrit le comportement électrique des deux interfaces Electrode/Electrolyte de type CPE à la place de la capacité pure  $C_{dl}$  généralement utilisé pour décrire le comportement des interfaces à électrodes en métaux liquide.

- La théorie de courant alternatif pour le modèle du circuit équivalent de la figure 2.1 nous donne l'impédance totale  $Z$  :

$$Z = \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + \frac{K}{\omega^\alpha} \cos(\alpha\pi / 2) - j \left[ \frac{R_0 (\omega R_0 C_0)}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + \frac{K}{\omega^\alpha} \sin(\alpha\pi / 2) \right] \quad (2.1)$$

Après séparation, on obtient les équations suivantes qui décrivent les composantes  $Z$ -réelle et  $Z$ -imaginaire de l'impédance complexe en termes de  $C_0, R_0, K, \alpha$ , et  $\omega$ :

$$ReZ = \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + \frac{K}{\omega^\alpha} \cos(\alpha\pi / 2) \quad (2.2a)$$

$$-ImZ = \frac{R_0 (\omega R_0 C_0)}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + \frac{K}{\omega^\alpha} \sin(\alpha\pi / 2) \quad (2.2b)$$

La figure (2.2) illustre le diagramme de Nyquist représentatif de la réponse en fréquences du circuit de la figure (2.1). Ce que l'on peut observer de cette courbe théorique est que l'impédance  $Z$  décrit une courbe constituée de deux parties : un demi-cercle de diamètre  $R_0$ , correspondant aux hautes fréquences et dont le centre se situe sur l'axe des réels et une droite associée aux basses fréquences de pente  $\alpha\pi/2$  coupant l'axe des réels en  $R_0$ . L'estimation des paramètres du modèle s'obtient graphiquement à partir des plans de courbes de la figure (2.2) par la procédure d'analyse suivante.

### 2.2.1 ANALYSE THEORIQUE DU MODELE EN BASSES FREQUENCES

Dans la région des basses fréquences (BF), la partie linéaire de la courbe (Figure 2.2) représente la constante de phase (CPE). Le courant qui traverse la capacité  $C_0$  est négligeable et le circuit électrique équivalent proposé se réduit à une combinaison en série  $R_0$ -CPE (Figure 2.3A). On faisant des approximations on obtient de l'équation (2.2a)

$$\omega^\alpha = \frac{k \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{ReZ - \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2}} \quad (2.3)$$

En substituant l'équation (2.3) dans l'équation (2.2b) on trouve :

$$\begin{aligned} -ImZ &= \frac{C_0 R_0^2 \omega}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + \frac{\sin \frac{\alpha\pi}{2}}{\cos \frac{\alpha\pi}{2}} \left( ReZ - \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} \right) \\ &= \frac{C_0 R_0^2 \omega}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} + tg \frac{\alpha\pi}{2} \left( ReZ - \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

aux faibles fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ), le courant qui traverse la capacité  $C_0$  est négligeable.

En simplifiant dans l'équation (2.4) on obtient:

$$\frac{-ImZ}{R_0} = \left( \frac{ReZ}{R_0} - 1 \right) \tan \alpha\pi / 2$$

ou bien

$$-ImZ = (ReZ - R_0) \tan(\alpha\pi / 2) \quad (2.5)$$

L'équation (2.5) montre la relation de linéarité entre les composantes réelle et imaginaire de l'impédance qui confirme la présence de l'élément CPE. Un 'fit' par la méthode des moindres carrés des données expérimentales à BF permet de déterminer  $R_0$  comme point d'intersection de la droite avec l'axe des réels. Toujours à basses fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ) on a

$$Re(Z) = R_0 + \frac{K}{\omega^\alpha} \cos(\alpha\pi / 2) \quad (2.6)$$

$$-Im(Z) = \frac{K}{\omega^\alpha} \sin(\alpha\pi / 2) \quad (2.7)$$

et le module  $|Z - R_0|$  est :

$$|Z - R_0| = \sqrt{(ReZ - R_0)^2 + (ImZ)^2} \quad (2.8)$$

ou bien

$$|Z - R_0| = K\omega^{-\alpha} \quad (2.9)$$

Si on défini

$$Z_1 = |Z - R_0| \quad (2.10)$$

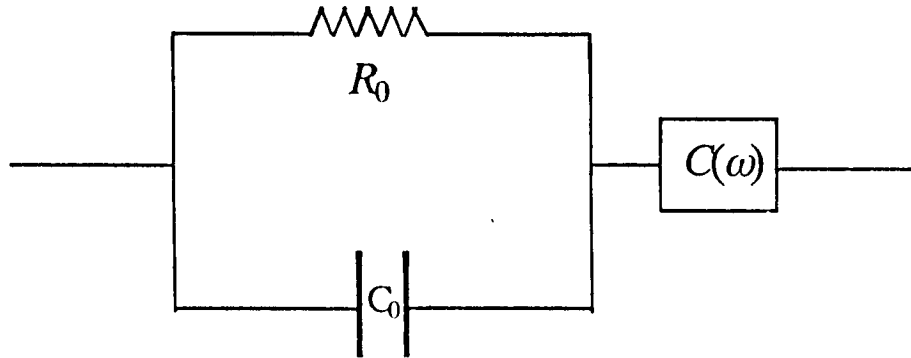


Figure 2.1. Premier circuit électrique équivalent proposé.

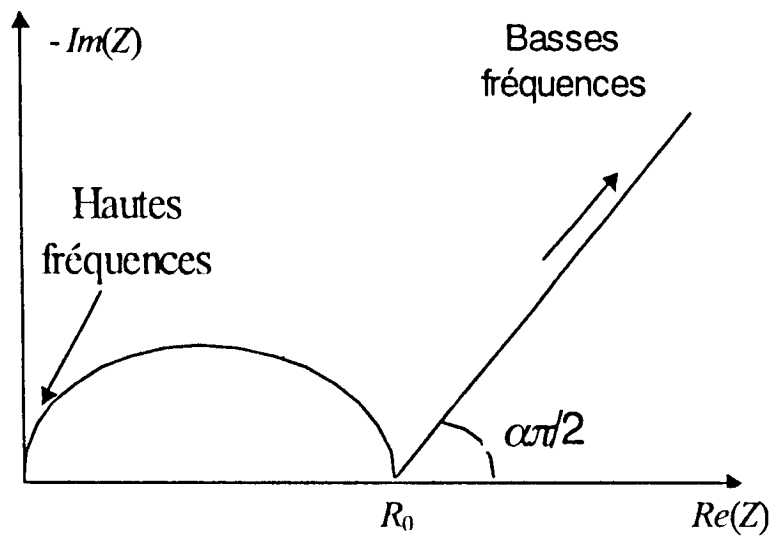


Figure 2.2. Représentation de Nyquist de la réponse du circuit électrique équivalent proposé

On aura

$$\text{Log } Z_1 = \text{Log } K - \alpha \text{Log } \omega \quad (2.11)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  peut donc aussi être représentée dans un diagramme de Bode, indiquant le logarithme du module  $|Z|$  en fonction de la pulsation  $\omega$ . L'équation (2.11) prédit une relation linéaire entre  $\text{Log } Z_1$  et  $\text{Log } \omega$  dans un diagramme de Bode.  $R_0$  étant déjà obtenu on peut déduire  $\alpha$  et  $K$  de l'équation de la droite, respectivement comme pente de la droite ( $-\alpha$ ) et ordonnée à l'origine ( $\text{Log } K$ ).

### 2.2.2. ANALYSE THEORIQUE DU MODELE A HAUTES FREQUENCES

A hautes fréquences, les effets de l'interface contribuent faiblement à l'impédance totale de la cellule électrochimique et se sont les effets dus à la résistance de l'électrolyte qui dominant, par conséquent, le diagramme de Nyquist a la forme d'une portion de demi-cercle centré en un point  $(R_0/2, 0)$ . Cette représentation décrit l'impédance dans le plan complexe d'un circuit composé de la capacité  $C_0$  et la résistance  $R_0$  branchées en parallèle (Figure 2.3B). L'impédance totale de la cellule en hautes fréquences (HF) se réduit à :

$$Z_{\text{HF}} = \frac{R_0}{1 + (C_0 \omega R_0)^2} - j \frac{R_0^2 C_0 \omega}{1 + (C_0 \omega R_0)^2} \quad (2.12)$$

Les parties réelles  $Re(Z)$  et imaginaires  $Im(Z)$  de l'impédance en HF sont données par les relations :

$$Re(Z) = \frac{R_0}{1 + (C_0 \omega R_0)^2} \quad (2.13)$$

$$-Im(Z) = -\frac{R_0^2 C_0 \omega}{1 + (C_0 \omega R_0)^2} \quad (2.14)$$

De ces deux équations on obtient :

$$R_0 C_0 \omega = Im(Z) / Re(Z) \quad (2.15)$$

En substituant (2.15) dans (2.13) on obtient :

$$\left(ReZ - \frac{R_0}{2}\right)^2 + (ImZ)^2 = \frac{R_0^2}{4} \quad (2.16)$$

Cette équation est celle d'un demi-cercle centré en un point  $(R_0/2, 0)$ . La résistance de l'électrolyte  $R_0$  peut aussi être obtenue à partir de la valeur  $Re(Z)$  à l'intersection de l'arc semi-circulaire avec l'axe des parties réelles. Dans certains cas le demi-cercle est

totalemment ou partiellement absent à cause principalement de l'utilisation d'électrolytes à faibles résistivité.

L'identification des paramètres  $R_0$ ,  $K$ , et  $\alpha$  à partir des spectres expérimentaux à basses fréquences permet de déterminer la valeur de  $C_0$  qui donne le meilleur 'fit' de nos mesures expérimentales dans un diagramme de Bode à hautes fréquences. Le module  $|Z|$  de l'impédance à hautes fréquence étant :

$$|Z| = R_0 \left(1 - \frac{1}{2} R_0^2 C_0^2 \omega^2\right) \quad (2.17)$$

on peut facilement calculer la valeur de  $C_0$  à partir du diagramme de Bode à hautes fréquences :

$$C_0 = \sqrt{\frac{\left(\frac{R_0}{|Z_{HF}|}\right)^2 - 1}{\omega R_0}} \quad (2.18)$$

### 2.3. DEUXIEME MODELE

Le deuxième modèle comporte une combinaison en série  $R_0$ - $C(\omega)$ , en parallèle avec la capacité  $C_0$  (Figure 2.4). Ce modèle est celui donné par Randles sauf qu'en l'absence de réactions Faradiques la capacité  $C_{dl}$  est remplacé par la constante de phase  $C(\omega)$ .

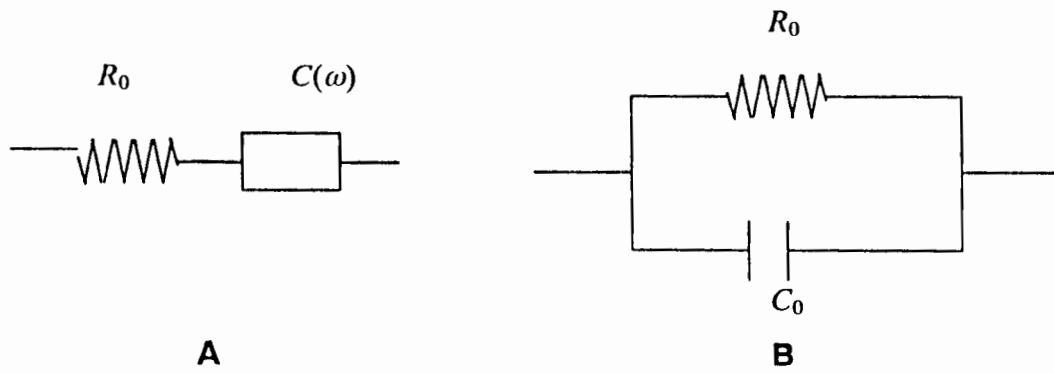
La théorie de courant alternatif pour le modèle du circuit équivalent de la figure (2.4) nous donne après séparation, les équations suivantes qui décrivent les composantes Z-réelle et Z-imaginaire de l'impédance complexe en termes de  $C_0$ ,  $R_0$ ,  $K$ ,  $\alpha$ , et  $\omega$  :

$$Re(Z) = \frac{R_0 + K\omega^{-\alpha} \cos(\alpha \frac{\pi}{2})}{[1 + C_0 K \omega^{-\alpha+1} \sin(\alpha \frac{\pi}{2})]^2 + [R_0 C_0 \omega + C_0 K \omega^{-\alpha+1} \cos(\alpha \frac{\pi}{2})]^2} \quad (2.17a)$$

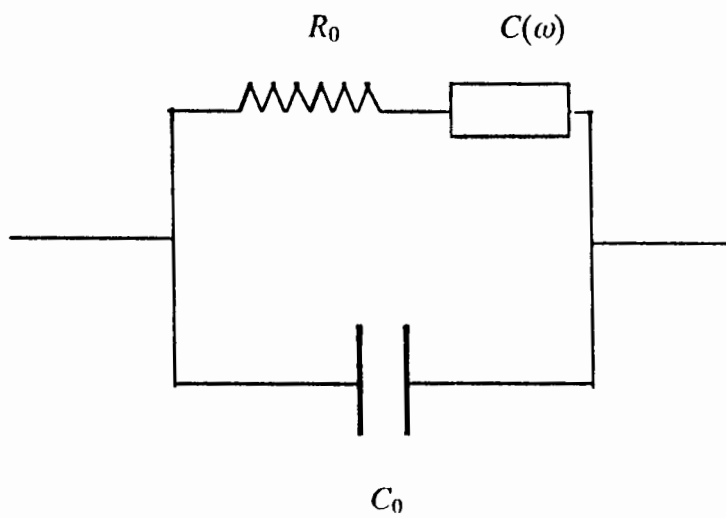
$$-Im(Z) = \frac{R_0 C_0 \omega (R_0 + 2K R_0 \omega^{-\alpha} \cos(\alpha \frac{\pi}{2}) + K \omega^{-\alpha}) + K \omega^{-\alpha} \sin(\alpha \frac{\pi}{2})}{[1 + C_0 K \omega^{-\alpha+1} \sin(\alpha \frac{\pi}{2})]^2 + [R_0 C_0 \omega + C_0 K \omega^{-\alpha+1} \cos(\alpha \frac{\pi}{2})]^2} \quad (2.17b)$$

En basses fréquences ( $\omega \rightarrow 0$ ), les équations (2.17a) et (2.17b) deviennent :

$$Re(Z) \approx R_0 + K \omega^{-\alpha} \cos(\alpha \pi / 2) \quad (2.18a)$$



**Figure 2.3.** Circuit électrique équivalent :  
 A: basses fréquences.  
 B: hautes fréquences.



**Figure 2.4.** Deuxième circuit électrique équivalent proposé.



$$- \operatorname{Im}(Z) = K\omega^{-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) \quad (2.18b)$$

Ces approximations sont exactement les mêmes que celles obtenues pour le premier modèle en basses fréquences (Equations 2.7 et 2.8) et en hautes fréquences (Equations 2.13 et 2.14). Les deux modèles de circuit équivalent proposés sont donc identiques avec les mêmes représentations de l'impédance totale dans un diagramme de Bode et de Nyquist.

## CHAPITRE 3

### METHODES DE TRAÇAGE DES DIAGRAMMES DE NYQUIST ET DE BODE

#### 3.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous résumons les différentes méthodes d'analyse des spectres d'impédance disponibles ainsi que leur applicabilité sur les systèmes électrochimiques.

Il existe plusieurs méthodes de représentation dans le plan complexe des spectres d'impédance [37] dont les deux principales sont les diagrammes de Nyquist et de Bode. Le diagramme de Nyquist est une représentation de la partie imaginaire  $Im(Z)$ , qui est la composante réactive de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle  $Re(Z)$  ou composante résistive. En électrochimie, on préfère représenter  $-Im(Z)$  sur l'axe des ordonnées plutôt que  $Im(Z)$  pour que le demi-cercle s'inscrit dans le premier cadran du système de coordonnées. Le diagramme de Bode est une représentation de l'impédance de l'électrode indiquant le logarithme de module de l'impédance et l'angle de déphasage  $\theta$  en fonction de la fréquence  $f$  ou la pulsation  $\omega = 2\pi f$ . Les relations de l'impédance sont schématisées sur la figure (3.1), en forme cartésienne, et polaire. Le but de ces méthodes est non seulement de prédire le modèle de circuit électrique équivalent qui représente le comportement électrique d'un système électrochimique, mais aussi de déterminer les composantes individuelles du modèle proposé.

#### 3.2. MODELE DE CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT SIMPLE

Une résistance pure est représentée par un point sur l'axe des parties réelles dans le diagramme de Nyquist, et par une ligne droite parallèle à l'axe  $\ln f$ , qui coupe l'axe  $\ln Z$  en la valeur de la résistance  $R$  dans le diagramme de Bode. La ligne droite indique que l'impédance est indépendante de la fréquence, et qu'elle n'a pas une composante réactive. L'angle de phase est nulle pour toutes les fréquences.

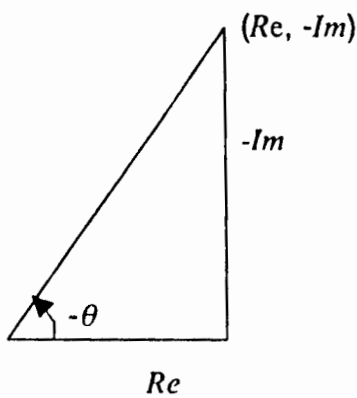
Le diagramme de Nyquist pour une capacité pure est une ligne droite verticale sur l'axe des parties réelles en  $Re(Z) = 0$ , qui indique que la composante résistive est nulle, et la

Coordonnées cartésiennes

Impédance  $Z = Re - j Im$

Composantes résistives  $Re = r \cos \theta$

Composantes réactives  $Im = r \sin \theta$



Coordonnées polaires

Module d'impédance  $r = |Z| = (Re^2 + Im^2)^{1/2}$

Angle de phase  $\theta = \arctan (-Im/Re)$

Module d'impédance  $r = |Z| = (Re^2 + Im^2)^{1/2}$

**Figure 3.1.** Définitions des relations d'impédances dans les coordonnées cartésiennes  $(Re, -Im)$ , et les coordonnées polaires  $(|Z|, \theta)$ . Le signe de  $Im$  et de  $\theta$  est positif pour les composantes inductives et négatives pour les composantes capacitives.

composante réactive est inversement proportionnel a la fréquence. Dans le diagramme de Bode, la capacité pure est représentée par une ligne droite de pente -1, et la valeur de l'angle de phase  $\theta$  est  $-90^\circ$  à toutes les fréquences.

Dans le cas des systèmes a simple combinaison de résistances, et de capacités, chacune des composantes contribue avec ces caractéristiques dans les diagrammes de Nyquist, et de Bode. L'analyse de ces diagrammes permet non seulement la détermination des valeurs individuelles des composantes, mais aussi indique leur façon de se combiner. Par exemple une combinaison en série résistance/capacité (Figure 3.2) donne des diagrammes totalement différents de ceux d'une combinaison en parallèle (Figure 3.3). Les valeurs des composantes (résistances, et capacités) dans les figures (3.2a), et (3.3a) peuvent être respectivement déterminées par l'utilisation de la méthode illustrée sur les figures (3.2b, c) et (3.3b, c).

La valeur de la résistance  $R$  dans la figure (3.2a), est obtenu à partir du diagramme de Nyquist (Figure 3.2b). Elle est le point d'intersection de la ligne verticale avec l'axe des parties réelles. A partir du diagramme de Bode (Figure 3.2c) la valeur  $R$  est obtenue par extrapolation de la ligne horizontale indépendante de la fréquence jusqu'à l'axe  $\ln Z$ . La valeur de la capacité  $C$  (Figure 3.2a) peut être déterminer à partir du diagramme de Nyquist (Figure 3.2b) par la lecture de la valeur  $-Im_i$  à toute fréquence  $f_i$ , et par l'application de l'équation :

$$C = 1/(2\pi f_i(-Im_i)) \quad (3.1)$$

La valeur  $C$  peut être extraite du diagramme de Bode (Figure 3.2c), à partir de la valeur  $\ln Z_i$  à toute fréquence  $f_i$ , où la pente de courbe est -1. Dans ce cas :

$$C = 1/(2\pi f_i(\ln Z_i)) \quad (3.2)$$

Pour le cas spécial où  $f_i = 1\text{Hz}$ ,  $\ln Z_i = \ln Z_0$  on peut utiliser l'équation suivante pour déterminer  $C$ .

$$C = 1/(2\pi(\ln Z_0)) \quad (3.3)$$

Les méthodes de calcul des composantes de la figure (3.3a) seront décrites ultérieurement dans le prochain paragraphe.

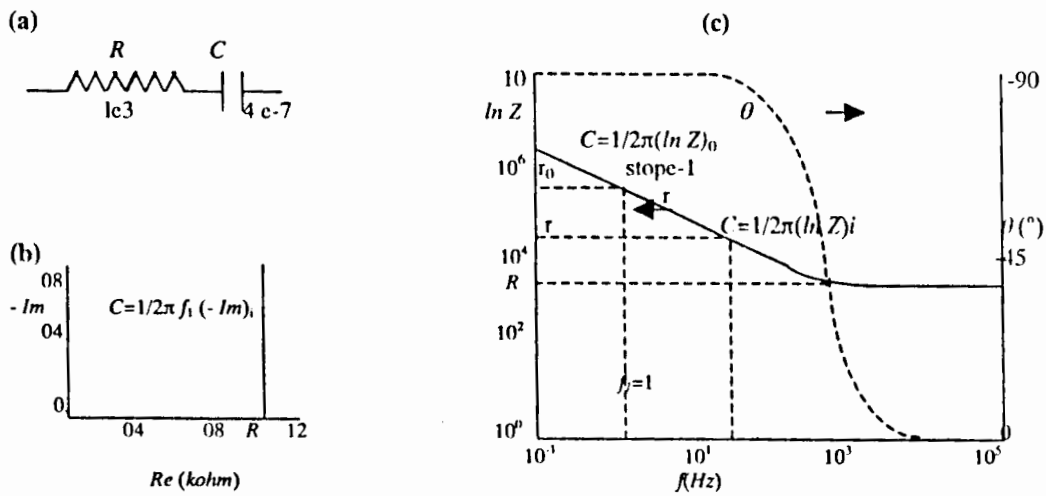


Figure 3.2

- (a) Combinaison en série d'une résistance  $R$  et une capacité  $C$
- (b) Diagramme de Nyquist
- (c) Diagramme de Bode

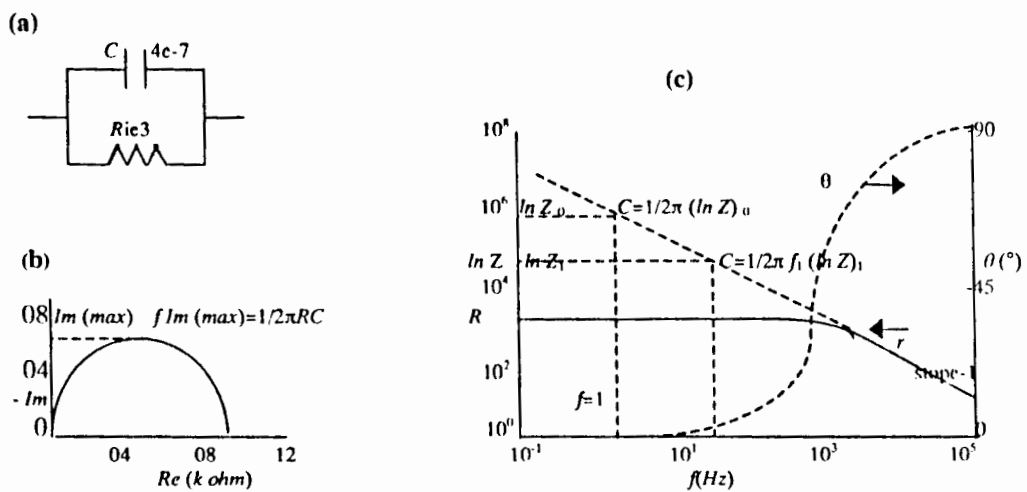


Figure 3.3.

- (a) Combinaison en parallèle d'une résistance  $R$  et une capacité  $C$
- (b) Diagramme de Nyquist
- (c) Diagramme de Bode

### 3.3. MODELE DE CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT D'UN METAL NON-REJETUS

Un circuit classique représentant l'interface Métal/Solution est schématisé sur la figure (3.4). Son impédance est donnée par la relation :

$$Z = Re - j Im \quad (3.4)$$

avec

$$Re = R_0 + (1/R_F) / (1/R_F^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \quad (3.4a)$$

$$-Im = \omega C_{dl} / (1/R_F^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \quad (3.4b)$$

Le terme  $(1/R_F^2 + \omega^2 C_{dl}^2)$  peut être éliminé des équations (3.4a) et (3.4b) pour donner

$$\omega = -Im / (Re - R_0)$$

qui peut être substituée dans l'équation (3.4a), pour donner la relation suivante :

$$(Re - R_0 - R_F/2)^2 + (-Im)^2 = (R_F/2)^2 \quad (3.5)$$

Ceci est l'équation d'un cercle de diamètre  $R_F/2$ , et de centre  $(R_0 + R_F/2, 0)$ , et qui explique l'apparition du demi-cercle ( $Re > 0, -Im > 0$ ) sur le diagramme de Nyquist (Figure 3.4b), résultant de la combinaison en parallèle de  $R_F$  et  $C_{dl}$ .

La courbe correspondante du module de l'impédance dans le diagramme de Bode (la courbe pleine dans la figure 3.4c) est formée de deux lignes horizontales indépendantes des fréquences à hautes et à basses fréquences. L'intersection de ces deux lignes avec l'axe des modules de l'impédance permet de déterminer  $R_0$  et  $R_0 + R_F$ . Dans la région des fréquences intermédiaires, la courbe est une droite de pente -1 et qui pour origine la capacité  $C_{dl}$ .

La courbe de l'angle déphasage  $\theta$  dans le diagramme de Bode (la courbe pointillée dans la figure 3.4c) montre l'angle  $\theta$  proche de zéro dans les régions des hautes et basses fréquences, et montre le comportement résistif de  $R_0$  et  $R_0 + R_F$ . Dans la région des fréquences intermédiaires  $\theta$  augmente vers la valeur  $-90^\circ$ , ce qui correspond au comportement capacitif de  $C_{dl}$ .

Les valeurs des composantes du circuit de la figure (3.4a) peuvent être déterminées par l'utilisation de diagramme de Nyquist ou de Bode des figures (3.4b) ou (3.4c). Les deux points d'intersection du demi-cercle avec l'axe des parties réelles en hautes et en

basses fréquences permettent la détermination des valeurs  $R_0$  et  $R_0+R_F$ . Alternativement  $R_0$  et  $R_0+R_F$  peuvent être obtenus à partir des portions horizontales indépendantes des fréquences dans la courbe de Bode (Figure 3.4c) en basses et en hautes fréquences.

La valeur  $C_{dl}$  peut être déterminée à partir diagramme de Nyquist ou de Bode. Dans le plan complexe de Nyquist (Figure 3.4b), on détermine  $C_{dl}$  on utilisant  $f_{im\ max}$  dans laquelle la composante réactive est en valeur maximale,  $-Im_{\ max}$ , donc :

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{im\ max} R_F \quad (3.5)$$

Dans le diagramme de Bode  $C_{dl}$  peut être déterminée à partir des deux points caractéristiques  $f_h$  et  $f_l$ , respectivement en hautes et basses fréquences. Les valeurs  $f_h$  et  $f_l$  sont déterminées dans la figure (3.4c a) à partir de l'intersection des deux lignes horizontales en hautes et basses fréquences avec la portion de la ligne droite centrale du diagramme de Bode de pente -1. Les valeurs  $f_h$  et  $f_l$  peuvent être aussi identifiées par la fréquence où l'angle de phase est de  $45^\circ$ . La valeur  $C_{dl}$  est déterminée par les deux équations :

$$C_{dl} = 1/2\pi f_h R_F \quad (3.6)$$

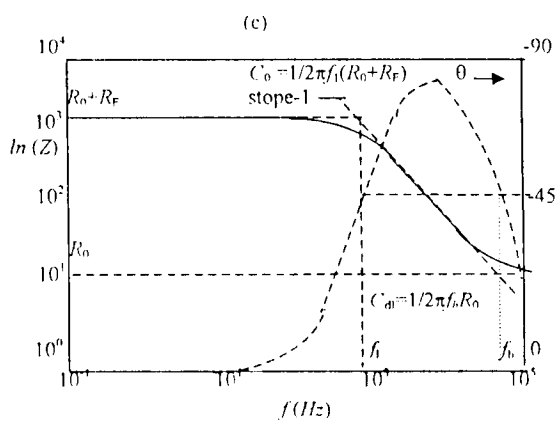
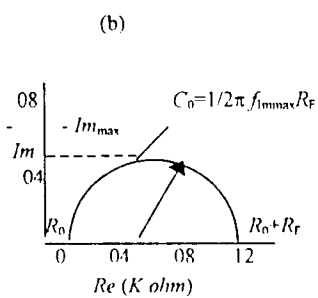
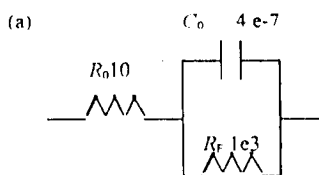
$$C_{dl} = 1/2\pi f_l (R_0+R_F) \quad (3.7)$$

Une méthode alternative pour calculer  $C_{dl}$  à partir du diagramme de Bode consiste à extrapoler la portion de la droite centrale de pente  $-1$  correspondant à l'impédance  $C_{dl}$ , à une fréquence donnée,  $f_i$ , et d'obtenir la valeur  $\ln Z_i$ . On aura donc la valeur  $C_{dl}$  qui est donnée par la relation:

$$C_{dl} = 1/2\pi f_i \ln Z_i \quad (3.8)$$

Cette méthode est pratique lorsque les fréquences ne sont pas suffisamment étendues en basses et en hautes fréquences d'une façon qui nous permet d'appliquer les équations (3.6) et (3.7).

Le circuit de la figure (3.4) est un circuit électrique équivalent utilisé souvent pour représenter l'interface Métal/Solution.  $R_0$  représente la chute ohmique d'électrolyte,  $R_F$  est la résistance de transfert de charge et représente la résistance de corrosion d'un métal en absence des processus de diffusion et d'adsorption, et  $C_{dl}$  est la capacité de la double couche électrique de l'interface Métal/Solution.



**Figure 3.4:**

- (a) circuit électrique équivalent utilisé pour représenter métal non-revêtus.
- (b) Digramme de Nyquist.
- (c) Digramme de Bode.



### 3.4. MODELE DE CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT D'UN METAL REVETUS

Un modèle de circuit électrique équivalent utilisé pour représenter une interface Métal/Solution non-revêtue est schématisé par la figure (3.4). Avec l'introduction des paramètres de film revêtus, le circuit équivalent est celui de la figure (3.5a). La résistance  $R_{pf}$  est interprétée comme étant une résistance de pore due à la pénétration de l'électrolyte et à la surface endommagée du film. La capacité  $C_{pf}$  est la capacité électrique entre le métal et l'électrolyte avec le film revêtu comme diélectrique. Les autres paramètres de ce circuit ont la même définition de ceux du circuit de la figure (3.4a).

La courbe de Nyquist (Figure 3.5a) de ce circuit est constituée de deux demi-cercles avec des constantes de temps (unité en seconde) pour le film revêtu  $\tau_{pf}$ , et le métal  $\tau_m$  qui sont données par les relations suivantes:

$$\tau_{pf} = R_{pf} C_{pf} \quad (3.9a)$$

$$\tau_m = R_F C_{dl} \quad (3.9b)$$

Le demi-cercle dans la région des hautes fréquences est causé par le film revêtu si  $\tau_{pf} > \tau_m$ , ce qui est souvent le cas. La forme de la courbe doit apparaître comme deux demi-cercles distincts, si les deux critères suivants sont satisfaits :

$$0.2 \leq (R_F / R_{pf}) \leq 5 \quad (3.10a)$$

$$\tau_m / \tau_{pf} \geq 20 \quad (3.10b)$$

Le premier critère implique que les diamètres des demi-cercles ne doivent pas être différents l'un de l'autre, le second critère implique que la valeur  $f_{-lm \max}$  ( $f_{-lm \max} = 1/2\pi\tau$ ) pour chaque demi-cercle ne doit pas être très proche l'une de l'autre. Si ces critères ne sont pas satisfaits, il y a une interférence des deux demi-cercles, ce qui cause des difficultés de séparation des composantes de circuit électrique équivalent. Les figures (3.5b) et (3.5c) montrent un exemple de la nette séparation des deux demi-cercles et où on a les deux critères satisfaits (Figure 3.5b). Le diagramme de Bode correspondant (Figure 3.4c) montre une nette séparation mise en évidence par l'apparition d'une réduction dans la pente de la région des fréquences moyennes de la courbe des modules d'impédance résultant de la combinaison  $R_0 + R_F$ , et par les deux maximums d'angles de phases. En effet les courbes de diagramme de Bode se sont désintégrées en deux sections, une en hautes fréquences qui souvent caractérise le film de revêtement, et une en basses fréquences qui contient des informations sur le substrat.

Si les deux critères des équations (3.10 a, et b) ne sont pas satisfaits, on observe un changement de la pente de la portion de ligne droite de la région des fréquences moyennes (Figure 3.6c), et les deux maxima  $\theta_{\max(l)}$  et  $\theta_{\max(h)}$ , interfèrent (Figure 3.6c).

Les irrégularités dans la forme des diagrammes de Nyquist et de Bode des systèmes expérimentaux réels doivent être analysées minutieusement parce qu'elles peuvent être une indication de la présence d'autres composants dans le modèle de circuit électrique équivalent. Si le diagramme de Nyquist est analysé comme étant seulement un demi-cercle alors qu'il y a en effet une combinaison de deux demi-cercles interférés, alors des valeurs incorrectes des composantes sont obtenues. La courbe de phase du diagramme de Bode (Figure 3.6c) est plus sensible pour identifier la présence des irrégularités dans la forme des courbes.

Quand une nette séparation dans les diagrammes de Nyquist et de Bode entre les deux constantes de temps (représentant les composantes du film de revêtement, et le métal) est observée, les valeurs des composantes peuvent être déterminées par le traitement de chaque constante de temps séparément. Ceci implique qu'une analyse séparée des deux demi-cercles dans le diagramme de Nyquist ou les deux demi-sections dans le diagramme de Bode (Figures 3.5) est nécessaire. S'il y a une interférence entre les deux constantes de temps on utilise d'autres techniques pour déterminer les valeurs des composantes du circuit.

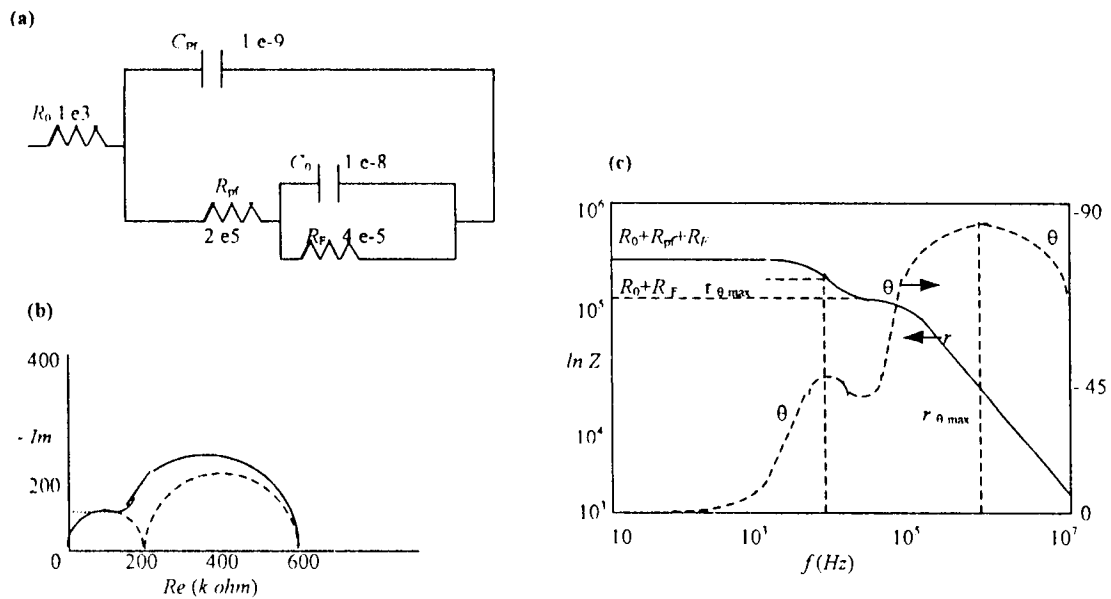
### 3.5. INCLUSION DE L'IMPEDANCE DE DIFFUSION

Dans plusieurs cas le circuit de la figure (3.5a) ne donne pas une description adéquate de l'interface Métal/Solution revêtue et on modifie le circuit par l'addition d'une impédance de Warburg  $Z_w$  qui représente le processus de diffusion. Cette impédance  $Z_w$  placée dans le circuit en série avec  $R_F$ , ou  $Z_w$  est tel que

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \quad (3.11)$$

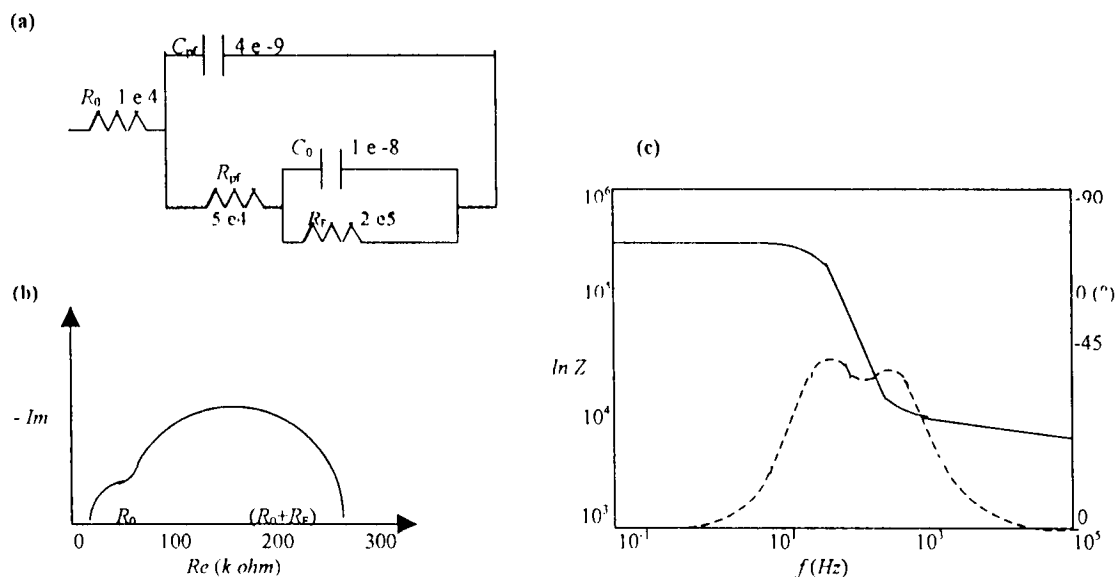
Où  $\sigma$  est le coefficient de l'impédance de Warburg d'unité [ohm s<sup>1/2</sup>], et  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode du circuit électrique équivalent de la figure (3.7a) sont schématisés sur les figures (3.7b-d). Les valeurs des composantes sont identiques à ceux de la figure (3.6a) (où il y a interférence des deux demi-cercles), à



**Figure 3.5**

- (a) Modèle de circuit électrique équivalent d'une interface Métal/Solution revêtue en absence de diffusion (cas d'une nette séparation des composantes du film revêtu ( $R_{pf}$ ,  $C_{pf}$ ), et du métal ( $R_F$ ,  $C_{dl}$ )).
- (b) Diagramme de Nyquist.
- (c) Diagramme de Bode.



**Figure 3.6**

- (a) Modèle de circuit électrique équivalent d'une interface Métal/Solution revêtue en absence de diffusion (cas d'une interférence des composantes du film revêtu ( $R_{pf}$ ,  $C_{pf}$ ), et du métal ( $R_F$ ,  $C_{dl}$ )).
- (b) Diagramme de Nyquist.
- (c) Diagramme de Bode.

mais à des valeurs plus élevées de  $\sigma$  (Courbe 2) où une 'queue' de diffusion attachée au deuxième demi-cercle commence à apparaître en basses fréquences. Quand la l'exception que  $Z_w$  a une valeur de  $\sigma$  qui variée de 0 a  $10^7$ . Le diagramme de Nyquist de la courbe 1 dans la figure (3.7b) avec  $\sigma = 0$  est identique a celui de la figure (3.6b), valeur  $\sigma$  est presque égale à  $R_F$ , la queue de diffusion devient progressivement une extension du deuxième demi-cercle (Courbe3), et constitue un angle de  $45^\circ$  avec l'axe de parties réelles. Avec l'augmentation de  $\sigma$  (Courbe 4), cette extension devient plus sévère, mais l'angle de la queue de diffusion reste toujours  $45^\circ$  en basses fréquences. Finalement, quand  $\sigma$  est très grand par rapport à  $R_F$  (le processus de diffusion est plus lent que la réaction de transfert de charge du métal), la queue de diffusion distord complètement la forme de demi-cercle (Courbe 5), et forme un angle supérieur à  $45^\circ$  avec l'axe des parties réelles et qui diminue progressivement jusqu'au atteindre  $45^\circ$  en basses fréquences. Cette forme de courbes dans les diagrammes de Nyquist (Figure 3.7b) est observée expérimentalement pour des métaux revêtus.

En absence de l'impédance de diffusion  $\sigma = 0$ , la portion de courbe de  $\ln Z$  du diagramme de Bode (Figure 3.7c, Courbe 1) est une ligne horizontale par rapport à l'axe des fréquences, ce qui indique une valeur purement resistive du module de l'impédance, équivalente à  $(R_0+R_F+R_{pf})$ , et l'angle de phase (Figure 3.7d, Courbe 1) est proche à zéro. Si la valeur de  $\sigma$  augmente, la ligne de  $\ln Z$  ne reste pas horizontale à basses fréquences, et devient une courbe de pente  $-1/2$  a des valeurs élevées de  $\sigma$  (Figure 3.7d, Courbe 4). La portion de courbe de l'angle de phase correspondant aux basses fréquences (Figure 3.7d, Courbe 1-4) montre que l'angle de phase  $\theta$  diminue de  $0^\circ$  à  $-45^\circ$ . Si la valeur de  $\sigma$  est très grande par rapport à la valeur  $R_F$  (Figure 3.7c, Courbe 5) la pente de  $-1/2$  est approchée en basses fréquences autour de 0.3 Hz, mais la pente est plus élevée en hautes fréquences autour de 30 Hz. La courbe de phase correspondante (Figure 3.7d, Courbe 5) montre que  $\theta$  s'approche de  $-45^\circ$  en 0.1Hz. D'après la définition de  $Z_w$  dans l'équation (3. 11), le module  $Z$  est donné par la relation :

$$Z = (R_e^2 + I_m^2)^{1/2} = (2\sigma\omega)^{1/2} \quad (3.12).$$

Ce donne l'équation

$$\ln Z = \ln (\sigma/\sqrt{\pi}) - (1/2) \ln f \quad (3.13).$$

Ceci prédit que dans le diagramme de Bode, la courbe de  $\ln Z$  en fonction de  $\ln f$  de l'impédance de Warburg  $Z_w$ , doit être caractérisée en basses fréquences par une droite de pente  $-1/2$ , coupant l'axe  $\ln Z$  en  $\sigma/\sqrt{\pi}$ , à  $f = 1\text{Hz}$ . Il est plus pratique d'utiliser le diagramme de Nyquist que celui de Bode pour l'identification et l'analyse des valeurs de l'impédance de diffusion de Warburg. La valeur de  $\sigma$  s'obtient après la détermination de la région des basses fréquences dans le diagramme de Nyquist (Figure 3.7b, Courbe 4) ou la queue de diffusion est inclinée de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des parties réelles. Dans cette région  $\sigma$  peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$-Im = \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.14)$$

Le calcul de la valeur  $\sigma$  peut aussi être fait à partir de la courbe  $\ln Z$  du diagramme de Bode dans la région des basses fréquences où la pente est  $-1/2$  (Figure 3.7c, Courbes 4 ou 5) par extrapolation de la valeur  $\ln Z$  à la fréquence 1Hz, égale à  $\sigma/\sqrt{\pi}$ , de là on peut trouver  $\sigma$ .

Ces méthodes directes rapides de la détermination de  $\sigma$  ne mènent pas toujours à des valeurs précises.

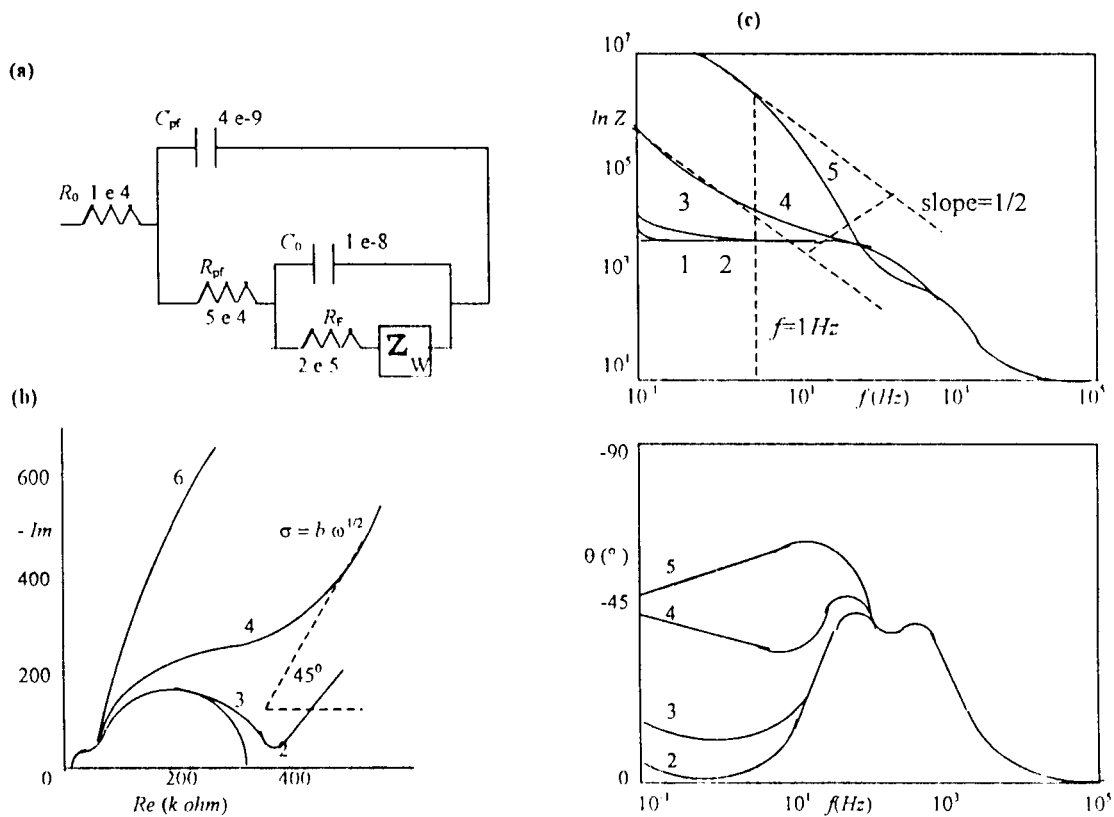


Figure 3.7

(a) Modèle de circuit électrique équivalent en présence de diffusion.

(b) Diagramme de Nyquist.

(c) Diagramme de Bode (courbe du module).

(d) Diagramme de Bode (courbe de phase).

L'effet de variation du coefficient de diffusion  $\sigma$ : courbe 1,  $\sigma = 0$ . courbe 2,  $\sigma = 10^4$ . courbe 3,  $\sigma = 10^5$ . courbe 4,  $\sigma = 10^6$ . Courbe 5,  $\sigma = 10^7$ .

### 3.6. AUTRES METHODES DE TRAÇAGE

Ils existent d'autres méthodes de traçage que celles de Nyquist et de Bode que l'on peut utiliser pour déterminer les valeurs des composantes du circuit électrique équivalent dans les cas où les données de l'impédance ne sont pas toutes disponibles à basses fréquences, dans le cas aussi où les méthodes et les instruments sont plus simples ou bien lorsqu'il y a des difficultés d'utilisation des diagrammes de Nyquist et de Bode. Nous présentons une brève description de quelques une de ces méthodes.

#### 3.6.1. METHODE DE RANDLES ET CONVERSION SERIE/PARALLELE

Cette méthode utilisée pour déterminer les paramètres de diffusion  $\sigma$ , et  $R_F$ , est basée sur le circuit équivalent de Randles (Figure 3.8a). L'impédance faradique  $Z_F$  de ce circuit peut être divisée en partie réelle  $Re(Z_F)$  et imaginaire  $-Im(Z_F)$ .

$$\begin{aligned} Z_F &= R_F + Z_w = R_F + \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \\ &= R_F + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \\ &= Re(Z_F) - j Im(Z_F) \\ &= R_s + j/\omega C_s \end{aligned} \quad (3.15)$$

La méthode de Randles implique le traçage de la partie réelle  $Re(Z_F)$  et imaginaire  $-Im(Z_F)$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$  comme le montre la figure (3.8b), d'où on peut déterminer les valeurs de  $R_F$  et  $\sigma$ .

On peut éliminer  $C_{dl}$  par une conversion de l'impédance faradique en série  $Z_f$  de la figure (3.78a) à une combinaison en parallèle (Figure 3.9) et on utilise les équations :

$$R_s = R_{pl} [1/(1 + \omega^2 R_{pl}^2 C_{pl}^2)] \quad (3.16)$$

$$C_s = C_{pl} [1 + (1/\omega^2 R_{pl}^2 C_{pl}^2)] \quad (3.17)$$

On utilise la conversion obtenue de l'équation (3.15) :

$$R_s = Re(Z_F) = R_F + \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.17)$$

$$1/C_s \omega = Im(Z_F) = \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.18)$$

on substituant (3.17) et (3.18) dans (3.16) et (3.17) nous aurons la forme équivalente parallèle suivante :

$$R_{pl} = R_F + \sigma \omega^{-1/2} [1 + \{\sigma \omega^{-1/2} / (\sigma \omega^{-1/2} + R_F)\}] \quad (3.19)$$

$$C_{pl} = 1/\sigma \omega^{-1/2} [1/\{1 + (1 + \sigma \omega^{-1/2})^2\}] \quad (3.20)$$

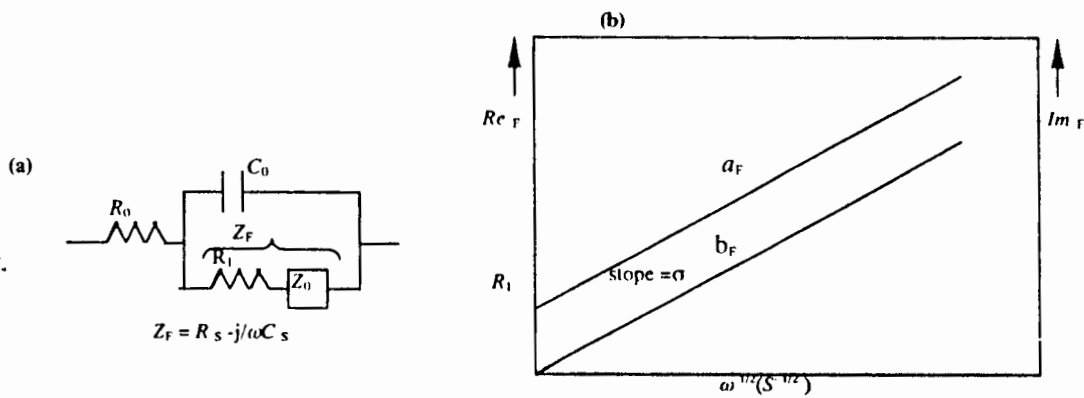


Figure 3.8: Méthode de Randles pour tracer les composantes résistives et réactives de l'impédance Faradique  $Z_F$  en fonction de  $\omega^{-1/2}$ ,

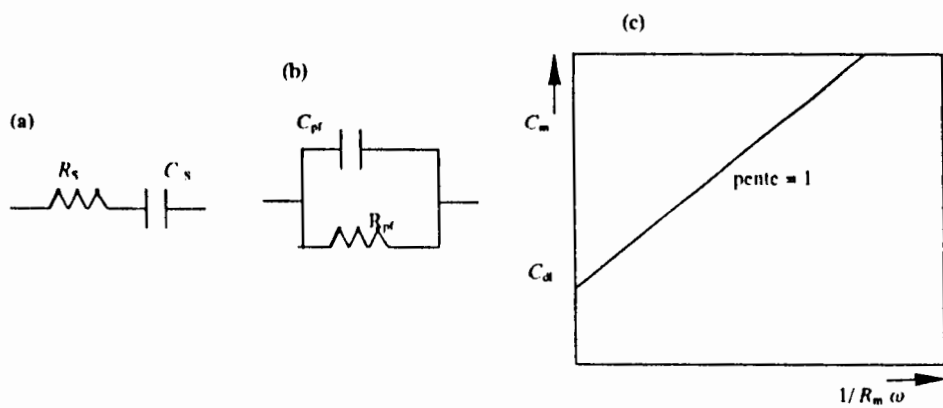


Figure 3.9

- (a) Circuit formé d'une combinaison en série d'une résistance  $R_s$ , et une capacité  $C_s$ .
- (b) Combinaison en parallèle de  $R_{pf}$ ,  $C_{pf}$ .
- (c) Cas où  $R_F$  est petite,  $C_{dl}$  peut être défini en traçant  $C_m$  en fonction de  $1/R_m \omega$ .  $C_m$ ,  $R_m$ , sont respectivement la capacité et la résistance totales mesurées.



Vu qu'en forme parallèle, la capacité est additive, la mesure de la capacité totale  $C_m$  pour le circuit de la figure (3.8a) est simplement  $C_m = C_{pl} + C_{dl}$ .  $C_{dl}$  peut être déterminée par plusieurs méthodes de traçage. Le cas le plus simple est quand la valeur de  $R_F$  est petite. Dans ce cas la courbe de  $C_m$  en fonction de  $(\omega R_m)^{-1}$  schématisée sur la figure (3.9c) est une droite de pente 1, qui peut être extrapolée à  $C_m = C_{dl}$  quand  $(\omega R_m)^{-1}$  s'approche de zéro (très hautes fréquences),  $R_m$  est la résistance totale mesurée, et elle est équivalente à  $R_{pl}$ . Ceci devient plus compliqué lorsque la valeur de  $R_F$  est élevée.

### 3.6.2- METHODES DE $R_e(Z)$ FONCTION DE $-I_m(Z)/\omega$ OU EN FONCTION DE $-I_m(Z)\omega$

Les courbes de  $R_e$  en fonction de  $-I_m/\omega$ , ou  $R_e$  en fonction de  $-I_m \omega$ , permettent de déterminer les valeurs des composantes du circuit équivalent  $R_0$ ,  $R_F$ , et  $C_{dl}$ , dans le cas où il est difficile de tracer le demi-cercle de Nyquist à partir des données expérimentales. L'équation (3.21) prédit que la courbe  $R_e$  en fonction de  $-I_m / \omega$  (Figure 3.10, Courbe 1) une droite de pente  $1/ R_F C_{dl}$ , et l'axe  $R_e$  est intercepté en  $R_0$ . Ceci est en accord avec le circuit de la figure (3.10a) avec l'absence de la composante de la diffusion  $\sigma = 0$ .

$$R_e = R_0 + I_m / \omega R_F C_{dl} \quad (3.21)$$

$$R_e = R_0 + R_F - R_F C_{dl} \omega I_m \quad (3.22)$$

La courbe de  $R_e$  en fonction  $\omega I_m$  (Figure 3.10, Courbe 1) est une droite de pente  $- R_F C_{dl}$  et qui intercepte l'axe  $R_e$  dans  $R_0 + R_F$ , ceci est en accord aussi avec la figure (3.10a) avec  $\sigma = 0$ . L'introduction d'autres composantes dans le modèle de circuit équivalent, exemple l'impédance de Warburg, dans la figure (3.10a) peut limiter sévèrement l'utilisation de ces méthodes. Les figures (3.10b) et (3.10c), montre respectivement l'effet de l'augmentation de coefficient de diffusion  $\sigma$  dans les courbes de  $R_e$  en fonction de  $-I_m / \omega$ , et  $R_e$  en fonction de  $-I_m \omega$ .

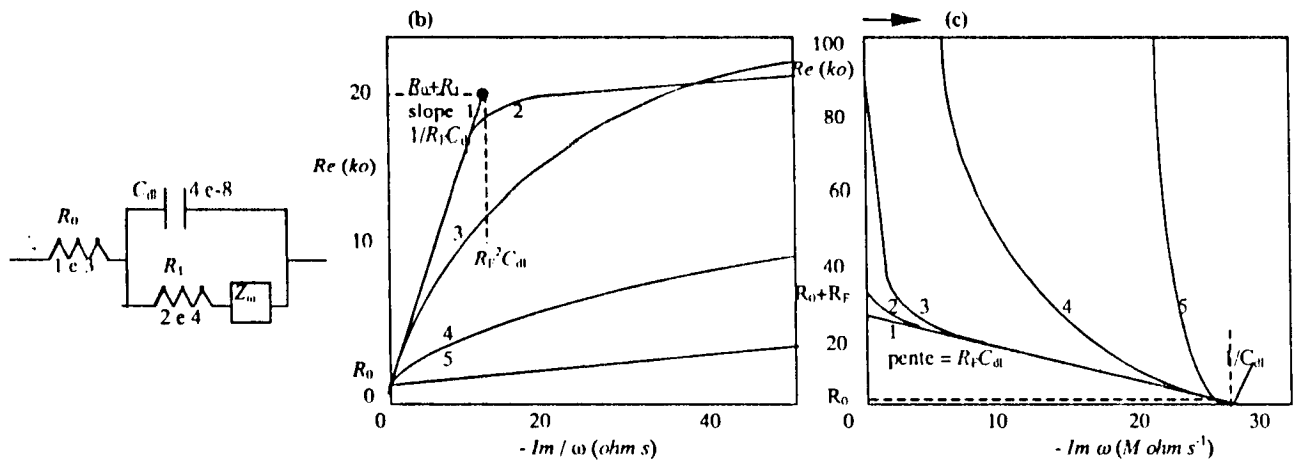


Figure 3.10

- (a) Modèle de circuit électrique équivalent
- (b) Tracé de  $Re$  en fonction de  $Im/\omega$ .
- (c) Tracé de  $Re$  en fonction de  $\omega Im$ .

Pour la courbe 1,  $\sigma = 0$ . Courbe 2,  $\sigma = 10^4$ . Courbe 3,  $\sigma = 10^5$ . Courbe 4,  $\sigma = 10^6$ .

Courbe 5,  $\sigma = 10^7$ . Les autres valeurs des paramètres sont les mêmes pour toutes les courbes.

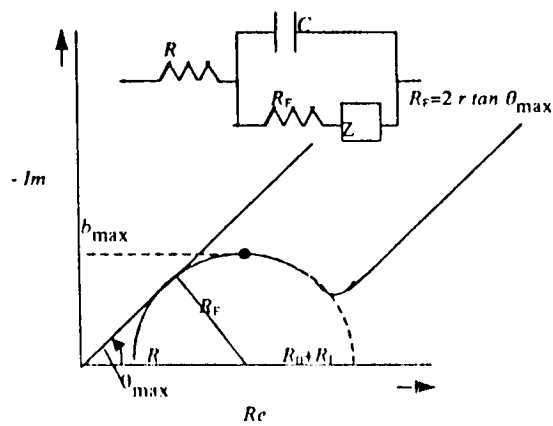


Figure 3.11. Détermination de  $R_F$  pour le circuit schématisé par la méthode d'impédance tangentiel.

### 3.6.3. METHODE D'IMPEDANCE TANGENTIEL

Plusieurs autres méthodes sont disponibles pour déterminer la résistance de polarisation  $R_p$  ou la résistance de transfert de charge  $R_F$ . La technique d'impédance tangentielle détermine  $R_F$  de la figure (3.11) à partir de la valeur du module  $Z$  calculée comme une tangente du demi-cercle du plan complexe de l'origine à la valeur maximale de l'angle de phase,  $\theta$ . L'avantage de cette technique est qu'il n'est pas nécessaire de connaître la résistance ohmique, et peut être utilisée dans le cas où le demi-cercle n'est pas complet.

### 3.6.4. METHODE D'INTEGRATION

La résistance de polarisation  $R_p$  peut être déterminée par la relation :

$$R_p \cong \frac{4}{\pi} \int_0^{\ln \omega_m} I_m(\omega) d \ln \omega$$

Cette équation assume que la courbe  $- \text{Im}$  en fonction de  $\log \omega$  est symétrique par rapport à la valeur de la fréquence radiale maximale  $\omega_m$  (Figure 3.12). L'évaluation de  $R_p$  peut être obtenue par la détermination de l'aire sous la portion des hautes fréquences (l'aire hachurée) de la figure (3.12). Cette méthode ne nécessite pas la connaissance de la résistance de solution  $R_0$ . La méthode d'intégration, comme la méthode d'impédance tangentielle ne peuvent déterminer que  $R_0$  ou  $R_p$ .

### 3.6.5 METHODE DES MOINDRES CARRES

Cette méthode a été développée pour évaluer la résistance de polarisation  $R_p$ , ainsi que les autres composantes  $R_0$ ,  $C_{dl}$ ,...etc. Cette méthode d'analyse ne nécessite pas la présence du demi-cercle complet. Les données sont tracées dans le plan complexe de Nyquist dans un cercle de centre situé au-dessous de l'axe des parties réelles et une minimisation de la somme des carrés de la différence radiale entre les données d'impédance observées et calculées est faite. L'analyse des moindres carrés non linéaires est une méthode mathématique classique utilisée pour l'analyse des données d'impédances ou d'admittance.

### 3.6.6. METHODE D'ADMITTANCE

Dans les cas où il existe des difficultés d'interprétation des données d'impédance, il est préférable de représenter les données en mode d'admittance. Les composantes en série d'un circuit électrique équivalent sont mieux représentées en mode impédance vu que l'impédance en courant alternatif joue un rôle similaire à la résistance ohmique en courant continu et l'impédance totale d'un circuit électrique composé d'éléments passifs en série est donc la somme des impédances des composantes séparées.

$Z_t = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots$  etc. Par contre les composantes en parallèles sont mieux représentées en mode admittance vu que l'admittance totale  $Y_t = 1/Z_t$ , est la somme des admittances des composantes séparées,  $Y_t = Y_1 + Y_2 + Y_3, \dots$  etc.

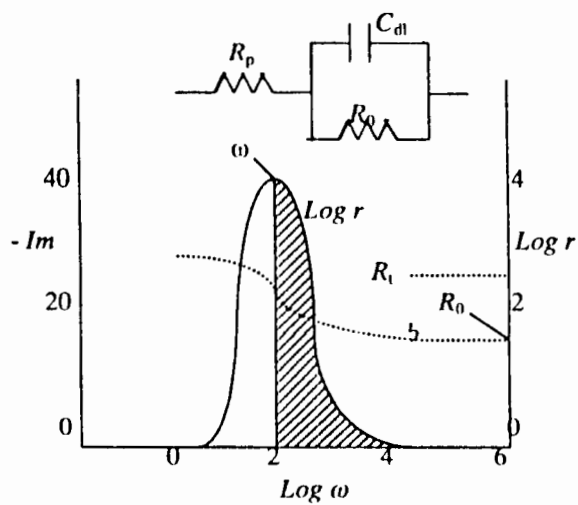


Figure 3.12. Détermination de  $R_p$  d'un circuit par la méthode d'intégration.

## CHAPITRE 4

### TECHNIQUE D'IMPEDANCE EN COURANT ALTERNATIF: REVUE THEORIQUE

#### 4.1. INTRODUCTION

L'objet d'une étude électrochimique est soit d'établir un mécanisme réactionnel, c'est à dire tester un modèle ou bien de déterminer les paramètres cinétiques d'un mécanisme connu ou du moins supposé tel. Souvent, les mesures sont effectuées durant le déroulement du processus électrochimique. Il faut donc utiliser une technique capable d'extraire des informations in situ.

Une partie des techniques font appel au rayonnement électromagnétique (Elepsométrie, Rayons X,...etc.) et commencent à être employées pour l'étude des interfaces, mais se heurtent à de grandes difficultés dès qu'une altération (dissolution, dépôt, ...etc.) de la surface intervient. D'autres techniques pouvant caractériser l'état de la surface où les espèces adsorbées à l'interface nécessitent une mise sous vide de l'électrode (Diffraction d'Electrons Lents, Spectroscopie d'Electrons Auger,...etc.); elles aussi sont à écarter pour une étude in situ.

De ce faite, les techniques électriques sont les seules utilisables pour une étude in situ de l'interface. En agissant sur les vitesses de réactions électrochimiques, l'utilisation des grandeurs électriques autorise une étude cinétique qui permet de dissocier les couplages entre les divers phénomènes élémentaires. En plus des techniques stationnaires qui permettent d'étudier les processus les plus simples, les techniques non-stationnaires sont nécessaires pour l'analyse des systèmes électrochimiques plus complexes. Une perturbation du système déplace les réactions de leur état stationnaire et comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysée afin de disséquer le processus électrochimique global.

Le choix d'une technique dépend du but que l'on poursuit, soit tester un modèle, ou bien déterminer les paramètres cinétiques d'un mécanisme connu. A cause de leur efficacité les techniques non-stationnaires ou encore techniques transitoires sont les plus

utilisées pour l'étude des systèmes électrochimiques. Ils consistent à imposer une variation de tension ou de courant puis étudier la réponse de système. Le tableau (4.1) résume les méthodes les plus courantes [29].

Dans certains cas très favorables, plusieurs de ces techniques transitoires (technique d'impulsion potentiostatique, galvanostatique, voltamétrie à balayage linéaire, à balayage cyclique) peuvent être d'efficacité comparable. Cependant, quand des réactions hétérogènes complexes interagissent avec le transport de matière, une analyse fréquentielle est alors plus efficace. Aussi, un développement très large de l'utilisation des mesures d'impédances sur de large gamme de fréquences, à l'aide d'un signal sinusoïdal et une instrumentation de plus en plus sophistiquée est constaté.

Durant ces dernières années, la technique d'impédance en courant alternatif ou encore spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a connu un succès de plus en plus grandissant pour l'étude des systèmes électrochimiques. Son emploi présente l'avantage de séparer les différentes réactions dont l'électrode est le siège. Son effet non destructeur durant les essais ainsi que la rapidité à obtenir des résultats précis dans un laps de temps très court sont à l'origine de ce franc succès.

En général, l'étude par la méthode d'impédance se fait en deux étapes. La première concerne l'enregistrement du spectre d'impédances, et la deuxième consiste à analyser les données expérimentales en se basant sur des modèles de circuits électriques équivalents, modèles, au vu des diagrammes d'impédances représentent l'image la plus fidèle du comportement de l'électrode.

Variable contrôlée	Forme du signal appliqué	Quantité déterminée	Nom de la méthode
$E$	Saut	$I = f(t)$	Méthode d'impulsion potentiostatique
$I$	Saut	$E = f(t)$	Méthode d'impulsion Galvanostatique
$E, dE/dt$	Rampe	$I = f(E, dE/dt)$	Voltamétrie à balayage linéaire
$E, dE/dt$	Rampe triangulaire	$I = f(E, dE/dt)$	Voltamétrie cyclique
$\Delta E =  \Delta E  \sin(\omega t)$	sinus	$Z = f(\omega)$	Méthode d'impédance

**Tableau 4.1. Méthodes transitoires**



## 4.2. CARACTERES GENERAUX DE LA METHODE D'IMPEDANCE

La mesure d'impédance d'une cellule électrochimique nécessite de prendre quelques précautions afin d'éviter diverses causes de falsification de la réponse du système. Avant d'introduire le concept de l'impédance électrochimique, une classification des termes suivants s'avère nécessaire.

1. stabilité: la cellule électrochimique est stable si elle n'est pas irréversiblement changée par la perturbation et revient à son état d'origine après la suppression de la perturbation
2. linéarité: les conditions de linéarité sont respectées si l'impédance ne dépend pas de l'amplitude de la perturbation.
3. Temps d'invariance : les paramètres du système ayant rapport avec les mesures de l'impédance sont constants durant les mesures.
4. Causalité : le signal de sortie mesuré, c'est-à-dire la réponse du système étudié doit être déterminée uniquement par la perturbation.

Il faut noter ici que ces mesures d'impédance n'ont un sens que si les conditions de stabilité, linéarité, invariance de temps, et causalité sont respectées.

## 4.3. SYSTEME LINEAIRE EST FONCTION DE TRANSFERT

En régime sinusoïdal, la relation entre le courant qui traverse un circuit et la tension appliquée aux bornes de la cellule peut s'exprimer par le rapport  $Z$  entre les valeurs efficaces de la tension et du courant et du déphasage entre les vecteurs qui représentent la tension  $V$  et le courant  $I$ . A ces grandeurs, on peut donner la signification de module et de phase d'un vecteur  $Z$  représentable comme un nombre complexe. Si ce circuit est linéaire, cette quantité est indépendante de la tension  $V$ , ou du courant  $I$ , mais dépend seulement de leur rapport. On peut exprimer une tension sinusoïdale sous la forme :

$$E(t) = |E(t)| \sin(\omega t)$$

où  $\omega = 2\pi f$  désigne la pulsation. Si cette modulation est appliquée à un système électrochimique, elle induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle  $\Delta\varphi$ .

$$\begin{aligned} I(t) &= |I(t)| \sin(\omega t - \varphi) \\ &= |I(t)| \sin(\omega t - \varphi) \end{aligned}$$

où  $\varphi = \omega(t - t')$ .

Le rapport  $Z = |E(t)|/|I(t)|$ , représente l'impédance électrochimique qui est un nombre complexe. Cette impédance peut être représentée dans le plan complexe, soit en coordonnée polaire ( $|Z|, \varphi$ ), soit en coordonnée cartésienne ( $Z_{Re}, Z_{Im}$ ) :

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z| \exp(j \varphi) \\ &= Z_{Re} + j Z_{Im} \end{aligned}$$

les relations entre ces quantités sont d'une part :

$$|Z|^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \text{ et } \varphi = \arctg Z_{Im} / Z_{Re}$$

Et d'autre part :

$$\begin{aligned} Z_{Re} &= |Z| \cos \varphi \\ Z_{Im} &= |Z| \sin \varphi \end{aligned}$$

Si cette impédance est une quantité indépendante de la tension  $E$  et du courant  $I$ , mais dépend seulement de leur rapport on dit que le système est linéaire. C'est le cas des circuits élémentaires constitués de résistance et de capacités en série ou en parallèle.

D'une façon générale, un système linéaire est un système qui satisfait aux principes de superposition, c'est à dire, sa réponse à une entrée  $x(t)$  agissant à l'instant  $t$  est la même que sa réponse à la même entrée décalée dans le temps. Elle est déterminée par l'équation différentielle du  $n^{\text{ème}}$  ordre :

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n y(t) = a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m x(t) \quad (4.1)$$

Si le signal d'entrée est  $x(t)$  et la réponse est  $y(t)$ , on peut définir une fonction de transfert par :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (4.2)$$

où  $Y(\omega)$  et  $X(\omega)$  sont les transformés de Fourier  $F[y(t)]$  et  $F[x(t)]$  de  $y(t)$  et  $x(t)$  tel que par exemple :

$$Y(\omega) = F[y(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} y(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (4.3)$$

Si  $x(t)$  est un courant et  $y(t)$  une tension,  $H(\omega)$  est une impédance.

D'après l'équation (3.1) si  $x(t)$  est un signal sinusoïdal (tension) :

$$x(t) = |x(t)| \sin(\omega t) \quad (4.4)$$

la réponse  $y(t)$  est toujours un signal sinusoïdal (courant) :

$$y(t) = |y(t)| \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.5)$$

et la fonction de transfert  $H(\omega)$  est donnée par :

$$H(\omega) = |H(\omega)| e^{j\varphi} \quad (4.6)$$

où

$$H(\omega) = |y(t)| / |x(t)|$$

$|H(\omega)|$  et  $\varphi$  sont le module et le déphasage de la fonction de transfert, qui représente dans ce cas l'impédance du système excité.

Bien que, la réponse d'un système linéaire à une perturbation  $x(t)$  est déterminée par l'équation (4.1) ou par un ensemble de  $n$  équations différentielles du premier ordre, certains systèmes linéaires plus complexes peuvent également être gouvernés par des équations aux dérivées partielles linéaires.

A titre d'exemples, le comportement d'une interface électrochimique dont le courant est limité à la fois par la vitesse des réactions électrochimiques et par le transport de matière est décrit par un système comprenant des équations différentielles ordinaires décrivant la cinétique des réactions et des équations aux dérivées partielles décrivant le transport de matière. Cependant, la majorité des systèmes électrochimiques présentent un comportement complexe non linéaire. La linéarisation de ces systèmes fait l'objet de la section suivante.

### 3.4. LINEARISATION DES SYSTEMES NON-LINEAIRES

La réponse  $y(t)$  d'un système linéaire à une perturbation  $x(t)$  est déterminée par une équation différentielle du  $n^{\text{ième}}$  ordre en  $y(t)$  ou par un ensemble de  $n$  équations différentielles de premier ordre. Cependant, certains systèmes linéaires plus complexes peuvent également être gouvernés par des équations aux dérivées partielles linéaires. Généralement le comportement d'une interface électrochimique, dont le courant est limité à la fois par la vitesse des réactions électrochimiques et par le transport de matière, est décrit par un système comprenant des équations différentielles ordinaires décrivant la cinétique des réactions et des équations aux dérivées partielles décrivant le transport de matière.

Quand une interface est éloignée de son équilibre au moyen d'une source d'énergie externe, un flux permanent de charge et de matière s'établit. Cela est dû à l'existence de réactions électrochimiques qui permettent le transfert de charges électriques entre le

conducteur électronique (électrode métallique) et le conducteur ionique (électrolyte liquide). D'autre part, les gradients de potentiels électriques et chimiques permettent le transport des espèces réactives entre la partie interne de la solution électrolytique et la zone interfaciale réactionnelle. Les lois élémentaires qui gouvernent la cinétique du transport de matière et les diverses réactions électrochimiques, ainsi que les couplages complexes entre ces processus élémentaires imposent à la majorité des systèmes électrochimiques un comportement non linéaire qui peut être très prononcé. D'un point de vue expérimental, il y a de nombreux exemples de comportement non linéaire. A titre d'exemple nous citons : la courbe courant-tension en forme exponentielle, la courbe en forme de  $N$ , la courbe en forme  $S$  et en forme de  $Z$  (Figure 4.2).

L'analyse en grands signaux (de l'ordre de plusieurs centaines de mV) d'un tel système à l'aide d'un balayage linéaire de potentiel ou d'un signal sinusoïdal de grande amplitude, donne souvent des résultats difficiles à interpréter. Cependant, les systèmes linéaires peuvent être linéarisés et on peut montrer que le comportement d'un système non linéaire peut être défini en termes linéaires si les équations linéaires équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire (Figure 4.3). l'analyse locale de ce système non linéaire peut alors se limiter à la théorie des systèmes linéaires.

Si l'on considère le développement en série de Taylor du courant au voisinage d'un point de polarisation stationnaire ( $V_s, I_s$ ), on a :

$$\Delta I = \left( \frac{dI}{dV} \right)_{V_s, I_s} \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \dots \text{etc.} \quad (4.7)$$

Afin de se limiter à une approximation linéaire, l'amplitude du signal de perturbation  $\Delta V$  doit être telle que la somme des termes d'ordre supérieur

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \dots \quad \text{etc.} \quad (4.8)$$

Soit négligeable devant le premier terme, qui, dans une analyse sinusoïdale, est le terme fondamental à la fréquence de perturbation donnant l'impédance.

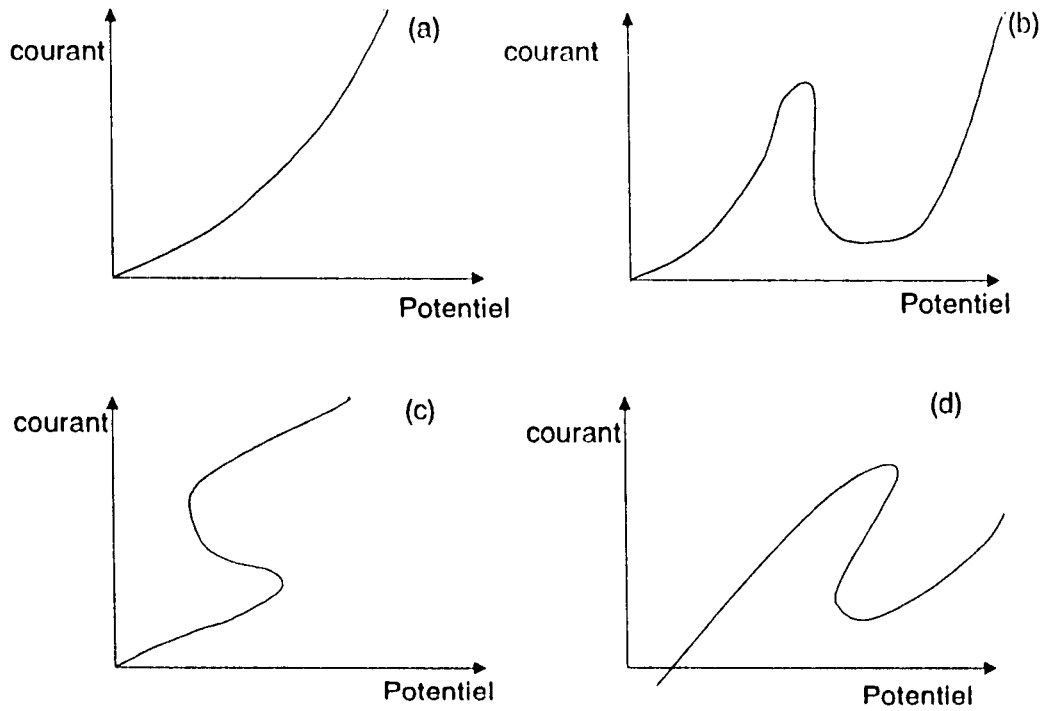


Figure. 4.2. Exemple de courbes courant-tension des systèmes non linéaires [38].

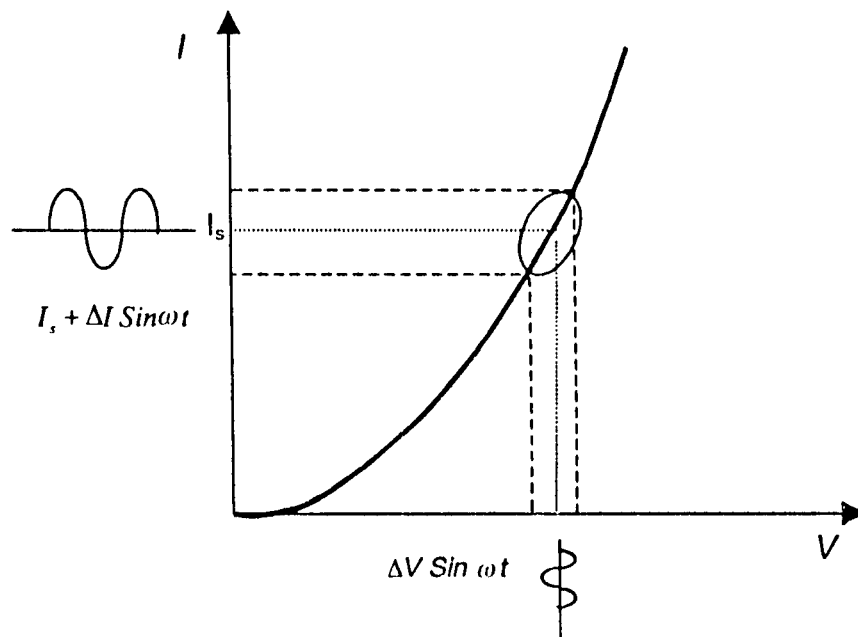
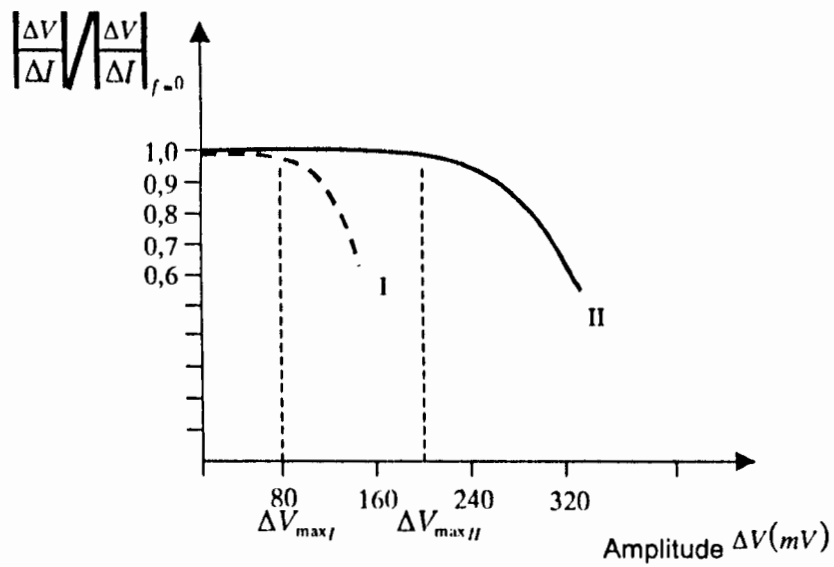


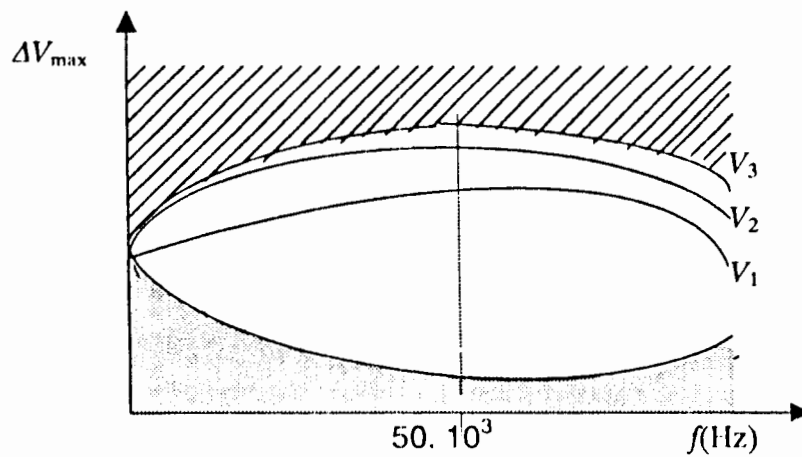
Figure 4.3. Principe d'analyse en petits signaux d'un système non linéaire [38].

Cela permet de définir une amplitude maximale  $\Delta V_{\max}$  au-delà de laquelle une distorsion non linéaire apparaît. Pour cela, on trace le module ou la phase qui est plus sensible en fonction de l'amplitude du signal d'analyse à une fréquence donnée (Figure 4.4a). On constate qu'au-delà d'une certaine valeur  $\Delta V_{\max}$  la quantité testée diffère de  $\varepsilon$  % de la valeur à niveau très faible. Le tracé de  $\Delta V_{\max}$  en fonction de la fréquence définit un domaine de linéarité (Figure 4.4b) où la mesure d'impédance a un sens. La valeur  $\Delta V_{\min}$  étant déterminée par le bruit parasite du dispositif de mesure (zone grise sur la figure). Ainsi l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire peut être considérée comme étant en régime linéaire.

D'un point de vue expérimental, il est donc suffisant de mesurer l'impédance d'une cellule électrochimique en utilisant un signal perturbateur très faible ( $\leq 10$  mV) tout au long de la courbe courant-tension, et il n'est pas donc nécessaire de connaître son allure sur de grands domaines de surtension.



(a)



(b)

Figure 4.4. Définition et vérification du régime linéaire.

(a) Variation du module de l'impédance en fonction de l'amplitude du signal de perturbation.

I- Fer en milieu sulfurique à 10 Hz.

II- Nickel passive en milieu sulfurique à 40 Hz.

(b) Domaine de linéarité pour différents points de polarisation  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  [38].

### 3.5 DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL

Avec l'avancé de la technologie, l'appareillage utilisé pour les mesures d'impédances ainsi que la technique ont connu un développement progressif durant les dernières décennies. Plusieurs techniques basées sur les principes de la méthode d'impédance ont été développées afin de déterminer l'impédance électrique d'une cellule électrochimique. Nous citons quelques techniques avec leurs dispositifs instrumentaux tel que, le pont de mesure en courant alternatif, Ellipse de Lissajous (LF), Tracé simultané du courant et du voltage (SPCV), Détection Sensible de Phase (PSD).

#### Pont de mesure en courant alternatif

La technique des ponts en courant alternatif, héritée des mesures de la conductivité d'électrolyte, ont été longtemps utilisées pour mesurer les impédances électrochimiques. La figure (4.5) montre un pont de mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique. Cette dernière est introduite comme impédance inconnue dans la branche du pont de mesure qu'on équilibre en ajustant les résistances et les capacités sur la branche opposée, et à l'équilibre on a :

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3 \quad (4.9)$$

Ces ponts ont été améliorés afin d'être compatibles avec les cellules électrochimiques. Cependant, cette méthode bien que précise, son utilisation nécessite beaucoup de temps et de calculs intermédiaires, et la détermination des diagrammes d'impédance peut durer plusieurs heures. De plus, le domaine d'utilisation des fréquences permise ( $f \geq 10$  Hz) est très limité pour plusieurs études électrochimiques.

Des améliorations sensibles de la technique d'impédances ont vu le jour ces dernières décennies et des techniques plus rapides de mesures d'impédance directes se sont développées. On peut citer entre autres, la méthode des ellipses de Lissajous (figure 4.6), la méthode de courbes simultanées de courant et de voltage (figure 4.7), et la technique de détection de phase (figure 4.8).



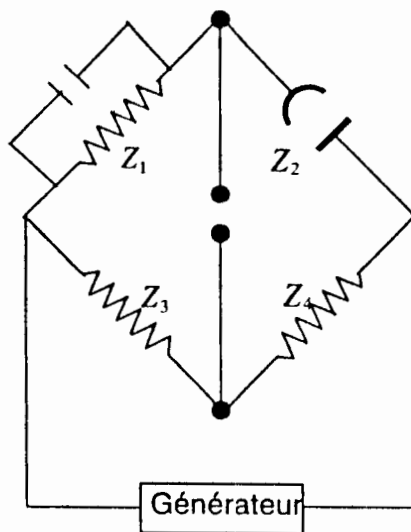


Figure 4.5. Pont de mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique

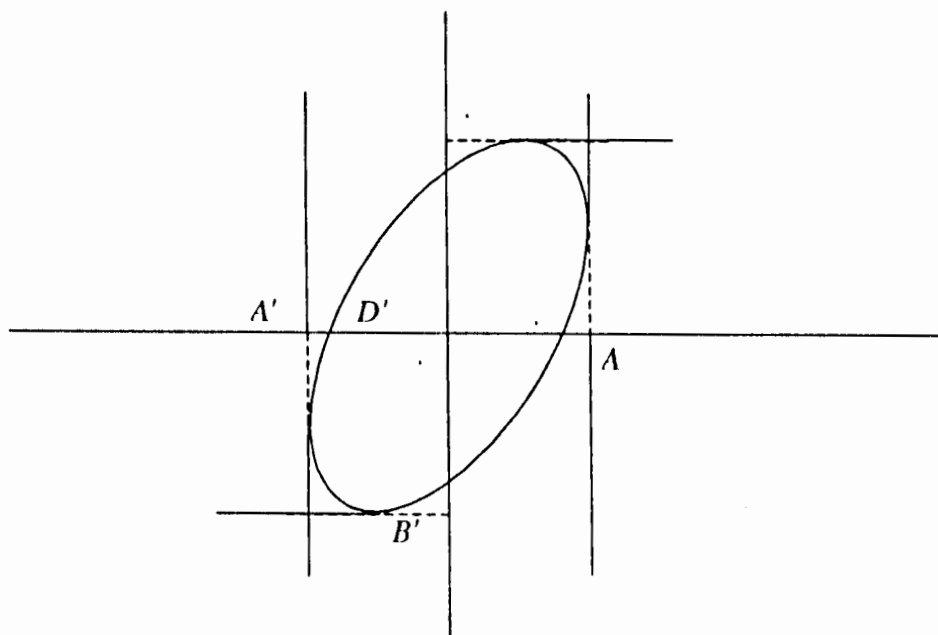


Figure 4.6. Mesure d'impédance par la méthode de l'Ellipse de Lissajous

### Ellipse de Lissajous (LF)

C'est une méthode assez simple qui permet la détermination de l'impédance sur une gamme de fréquences plus large mais elle nécessite l'utilisation d'enregistreurs (oscilloscope XY) indispensable pour les hautes fréquences ( $f \geq 5\text{Hz}$ ) et pour les basses fréquences ( $f < 5\text{Hz}$ ).

$$Z = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (4.10)$$

Un courant  $I(t)$  peut être observé :

$$I(t) = \frac{E(t)}{|Z|} \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.11)$$

Si  $E(t)$  est connectée à la voie horizontale de l'oscilloscope et  $I(t)$  à la voie verticale. Une ellipse de Lissajous sera affichée sur l'écran de l'oscilloscope (Figure 4.6) et ses caractéristiques sont déterminées par les équations suivantes :

$$OA + E(\omega t = \frac{\pi}{2}) = E$$

$$OB = I(\omega t = \frac{\pi}{2} - \varphi) = \frac{E}{|Z|}$$

$$OD' = E(\omega t = -\varphi) = -E \sin \varphi$$

ainsi on peut calculer le module et la phase

$$|Z| = \frac{AA'}{BB'} ; \quad \sin \varphi = \frac{DD'}{AA'} \quad (4.12)$$

### Tracé simultané du courant et du voltage (SPCV)

Cette méthode est utilisée pour l'analyse de l'impédance à basses et très basses fréquences ( $f \leq 1 \text{ Hz}$ ). Un enregistreur X-Y est utilisé pour tracer simultanément le courant et le voltage et une simple comparaison des deux enregistrements donne directement le module et la phase de l'impédance.

$$|Z| = \frac{E}{I} ; \varphi = \Delta \varphi \quad (4.13)$$

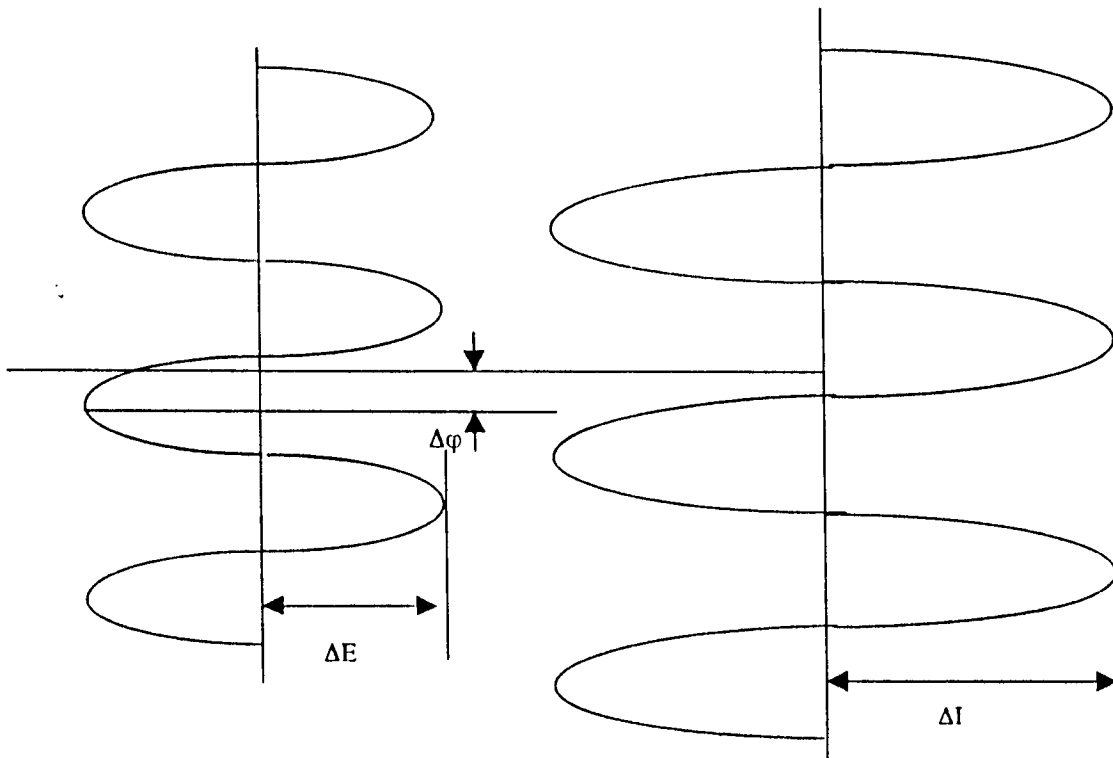


Figure 4.7 Mesure d'impédance : Tracé simultané du courant et du voltage

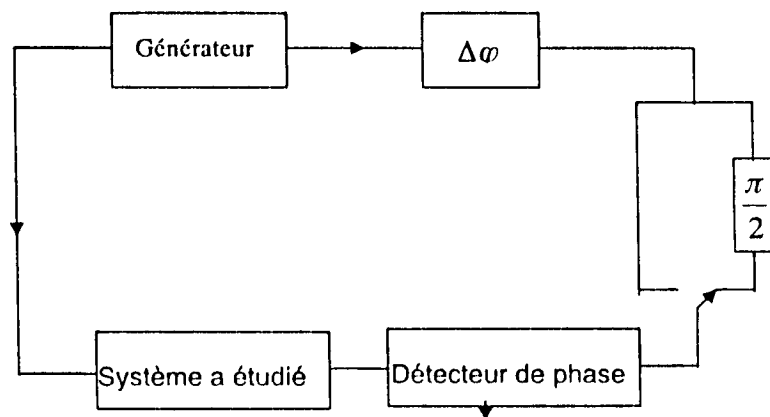


Figure 4.8. Mesure d'impédance : Détection sensible de phase.

## Détection Sensible de Phase (PSD)

Un signal perturbateur est appliqué simultanément à la cellule électrochimique et à une voie de référence (Figure 4.8). La réponse de la cellule est comparée successivement, en utilisant un détecteur sensible de phase, avec un signal perturbateur décalé par  $\Delta\varphi$  et  $\Delta\varphi + \pi/2$ . L'analyse des résultats dépend beaucoup de la technique du détecteur de phase utilisée, mais généralement, il n'est pas possible de mesurer les impédances à des fréquences perturbatrices inférieurs à 1 Hz.

### 4.6. PRINCIPE DE CORRELATION DANS LES MESURES D'IMPEDANCES

La figure (4.9) montre le principe de corrélation sur lequel l'analyseur de fonction de transfert fonctionne tandis que la figure (4.10) montre un exemple de dispositif expérimental de mesures d'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert.

Un générateur fournit un signal sinusoïdal

$$x(t) = X_0 \sin \omega t$$

La réponse du système étudié est un signal  $s(t)$  qui diffère du signal perturbateur  $x(t)$  par son amplitude, et sa phase. L'analyseur multiplie le signal de réponse  $s(t)$  avec un signal de référence en phase, avec  $x(t)$ , et un autre déphasé de  $90^\circ$ . L'intégral entre 0 et  $T'$ ,  $T'$  étant le temps d'intégration égal un multiple entier de la période du signal perturbateur, fournit la partie réelle  $s(t)_{\text{Re}}$  et imaginaire  $s(t)_{\text{Im}}$  du signal  $s(t)$ .

$$s_{\text{Re}} = \frac{1}{T'} \int_0^{T'} s(t) \sin(\omega t) dt \quad (4.14)$$

$$s_{\text{Im}} = \frac{1}{T'} \int_0^{T'} s(t) \cos(\omega t) dt \quad (4.15)$$

où

$$s(t) = X_0 K(\omega) \sin[\omega t + \varphi] + \sum_m A_m \sin(m\omega t - \varphi_m) + n(t) \quad (4.16)$$

est la somme des harmoniques et de bruit de fond d'une cellule avec la fonction de transfert  $K(\omega) e^{j\varphi(\omega)}$ . L'intégration élimine les harmoniques de  $s(t)$  et le bruit de fond, pour autant que le temps d'intégration  $T'$  soit suffisamment long, c'est-à-dire, quand le temps d'intégration est infini, toutes les harmoniques de  $s(t)$  de fréquences autres que  $\omega$ , en particulier le bruit de fond, donneront un intégral zéro sauf la première harmonique (fondamentale) qui donnera une intégrale non nulle.

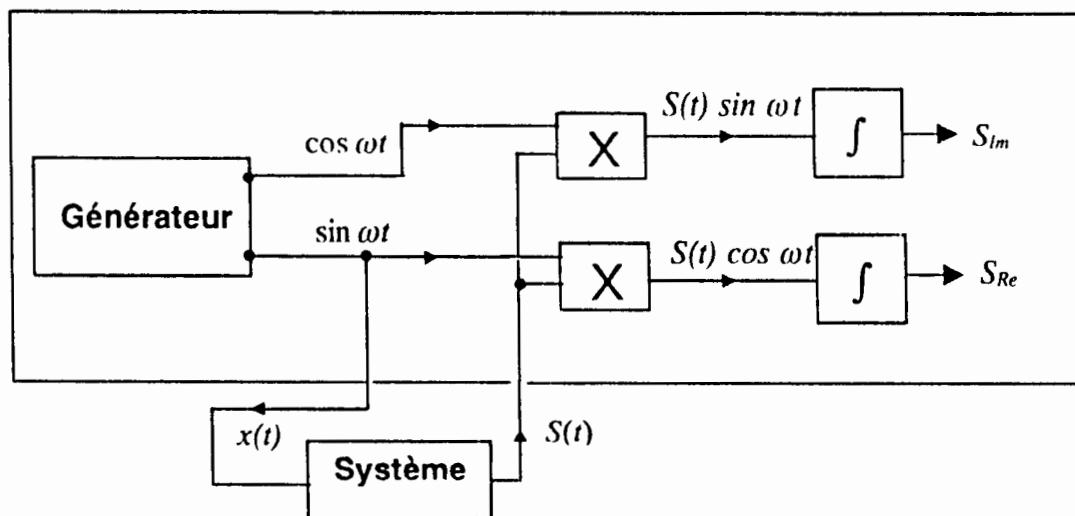


Figure 4.9. Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert

$S_{Im}$  : partie imaginaire de l'impédance

$S_{Re}$  : partie réelle de l'impédance

$x(t)$  : Signal perturbateur ;  $S(t)$  : réponse de la cellule à ce signal

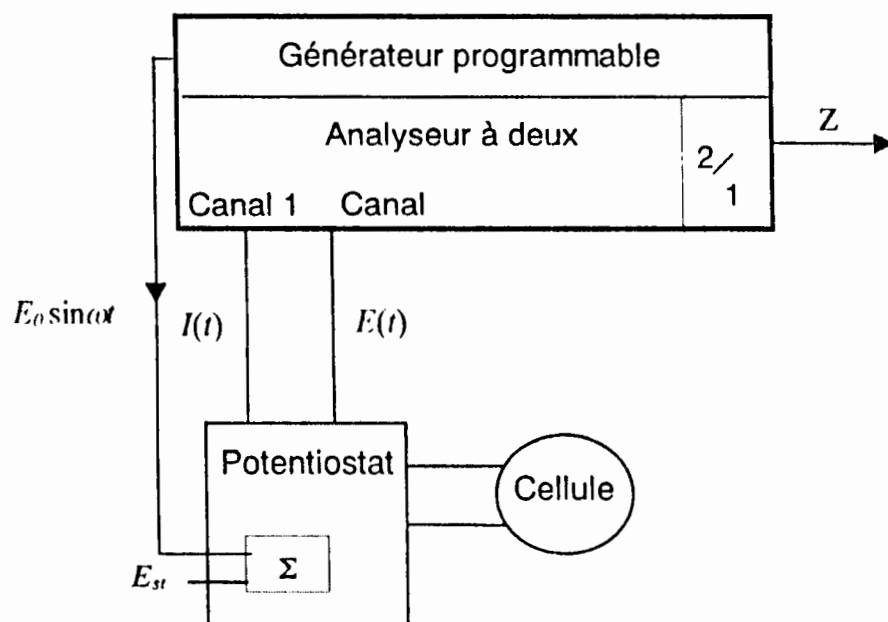


Figure. 4.10. Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert.

$$S_{Re} = \frac{1}{T'} \int_0^{T' \rightarrow \infty} s(t) \sin(\omega t) dt = X_0 K(\omega) \cos \varphi(\omega) \quad (4.17)$$

$$S_{Im} = \frac{1}{T'} \int_0^{T' \rightarrow \infty} s(t) \cos(\omega t) dt = X_0 K(\omega) \sin \varphi(\omega) \quad (4.18)$$

Les deux quantités obtenues, proportionnelle aux parties, réelle et imaginaire, de la fonction de transfert  $K(\omega) e^{j\varphi(\omega)}$  donneront l'impédance.

La mesure de l'impédance d'un système électrochimique, selon la méthode décrite, se fait à l'aide d'un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire  $E_{st}$  de l'électrode une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquences, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert (Figure 4.9). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et le courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux grandeurs selon la méthode décrite dans la section précédente. Les parties réelles et imaginaires, de la fonction de transfert,  $H_{12}$ , entre les deux canaux sont automatiquement calculées à partir de ces composantes (notées respectivement  $A$ , et  $jB$ ) :

$$H_{12} = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{A_2 + jB_2}{A_1 + jB_1} \quad (4.19)$$

$H_{12}$  est directement relié à l'impédance de la cellule sans aucune influence des composantes de régulation. En mode potentiostatique :

$$I(\omega) = G_v R \frac{KE_0}{Z} \quad (4.20)$$

$$E(\omega) = G_v KE_0 \quad (4.21)$$

$$H_{12}(\omega) = \frac{G_v Z}{G_i R} \quad (4.22)$$

Où  $K$  est la fonction de transfert du potentiostat,  $R$  la résistance standard utilisée pour mesurer le courant, et  $G_v$  et  $G_i$  sont le gain d'amplificateurs de voltage et de courant.

De cela, si sur la gamme de fréquences étudiée,  $R$  est choisi de façon à minimiser les composantes inductives ou capacitives, et si à basses fréquences les gains des amplificateurs sont tel que  $G_v = G_i = 1$ , et à hautes fréquences les amplificateurs pour une fréquence donnée change de phase d'une manière semblable (les gains se compensent), alors l'impédance de système électrochimique est donnée par la relation :

$$Z(\omega) = R H_{12}(\omega) \quad (4.23)$$

Etant donné le développement considérable en équipements scientifiques, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, cette méthode d'analyse en courant alternatif est la plus appropriée pour l'étude des interfaces électrochimiques.

## CHAPITRE 5

### METHODE EXPERIMENTALE, EQUIPEMENTS ET MATERIAUX

#### 5.1. Cellule électrochimique et matériaux utilisés

La bonne conception des cellules électrochimiques et le choix des matériaux utilisés pour leur fabrication ont été faits de manière à répondre aux objectifs expérimentaux tracés. La cellule est fabriquée à partir d'un tube en verre cylindrique de diamètre interne 10 mm et comporte deux pistons en acier inoxydable placés aux deux extrémités du tube à 10 mm l'un de l'autre, et qui jouent le rôle d'électrodes. Deux "Micro O-rings" sont introduites à l'arrière de chaque piston pour rendre la cellule étanche et prévenir un possible écoulement d'électrolyte de la cellule (Figure 5.1).

L'étude de l'effet de la surface d'électrodes sur le comportement électrique de l'interface électrochimique nécessite l'utilisation d'une cellule à électrodes symétriques qui permet d'avoir des lignes de champ perpendiculaires à la surface d'électrode [8]. Le verre est choisi pour sa transparence, sa faible conductivité thermique et électrique et son inertie chimique. L'acier inoxydable est 'chimiquement résistant' de type AISI N° 316 dont les caractéristiques sont décrites dans ASM Metals Reference Handbook [39]. La forme adaptée des électrodes (absence de contact entre l'extrémité d'électrode et l'électrolyte) diminue encore le risque de corrosion [29]. Durant une série de mesures d'impédances répétées sur une période de deux jours, aucun changement visible de l'état de surface n'est apparu. Ceci est considéré comme une évidence que les données expérimentales ne sont pas faussées par des réactions chimiques entre l'électrolyte et les électrodes.

Les solutions électrolytiques sont préparées par volume avec du KCl et H<sub>2</sub>O distillée pour les solutions aqueuses (concentration, 0.0018, 0.0183, 0.183 et 1.01 mol dm<sup>-3</sup>) et du Glycol d'Éthylène pur (GE) pour les solutions non-aqueuses (concentrations 0.001, 0.01, 0.1 et 0.4 mol dm<sup>-3</sup>). Ces solutions aqueuses ou non-aqueuses de KCl sont choisies pour leur effet non agressif sur l'acier inoxydable durant les longues périodes d'expérimentation.



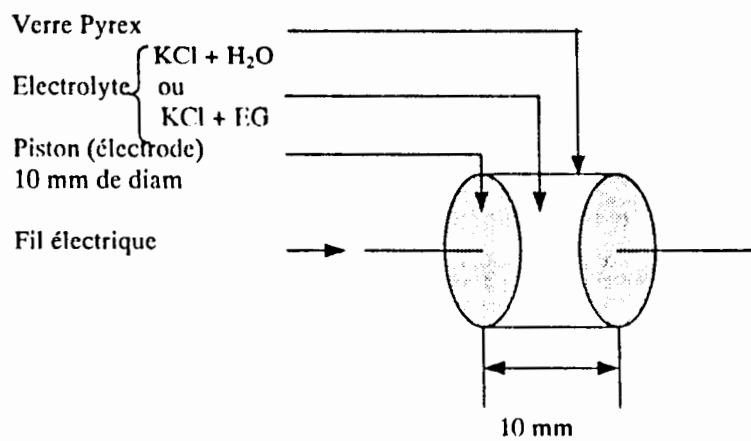


Figure 5.1 Cellule électrochimique en verre pyrex

La constante de la cellule, définie comme  $R_0/\rho$ , ou  $R_0$  et est la résistance ohmique de la cellule électrochimique et  $\rho$  la résistivité de l'électrolyte, est égal à  $L/A$ , où  $A$  est la surface de chaque électrode et  $L$  la distance géométrique entre les deux pistons. La constante de la cellule est rarement obtenue par des mesures géométriques, elle est déterminée empiriquement en mesurant la conductance d'une cellule remplie d'une solution pour laquelle la conductivité est exactement connue. Nous avons utilisé pour le calibrage de notre cellule les résultats de Jones et Bradshaw [40] qui donnent la conductivité électrique pour des solutions standards de chlorure de potassium dissous dans  $H_2O$ . La constante de la cellule est  $127 \text{ m}^{-1}$ , valeur obtenue avec une solution aqueuse standard de concentration en KCl de  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Durant l'expérimentation, la cellule est enfermée sous une cloche en cuivre, qui est à son tour placée dans un bain d'eau contrôlé thermostatiquement à  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Un tube situé en haut de la cloche, au-dessus du niveau de la surface de l'eau, permet la connexion des fils électriques et de la tige du thermomètre au circuit électrique extérieur.

## 5.2. TECHNIQUE D'IMPEDANCE ET ARRANGEMENT EXPERIMENTAL

La détermination de la fonction de transfert ou encore impédance complexe à différentes fréquences est une méthode de base dans l'étude de l'interface électrochimique. Cette méthode est utilisée pour caractériser la cellule électrochimique décrite ci-dessus pour son efficacité et la simplicité d'utilisation de son dispositif expérimental, surtout après l'immense progrès de l'instrumentation numérique. Elle consiste, de façon générale, à mesurer la réponse en fréquences de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel. Les avantages de cette technique sont tel que (i) sous certaines conditions expérimentales (par exemple faibles excitations) le système étudié est invariable dans le temps et, il existe une relation linéaire entre l'excitation et la réponse et, (ii) elle détermine aussi les caractéristiques qui constituent le système séparément c'est-à-dire chacun des éléments d'une cellule électrochimique réagit souvent à l'excitation extérieure avec un temps de relaxation différent et par conséquent prédomine dans une certaine région de fréquences, ainsi en faisant varier la fréquence d'excitation on arrive à déceler séparément la contribution de

chaque élément qui compose la réponse électrique combinée des électrodes, de l'interface électrode/électrolyte et de l'électrolyte, ce qui extrêmement compliqué.

L'analyse de la réponse en fréquences des cellules électrochimiques en acier inoxydable s'est faite de la manière suivantes. Une perturbation sinusoïdale  $E(t)$  fournie par un générateur programmable en fréquences de type (1174 Frequency Response Analyser FRA, Solatron Instrument) est appliquée à la cellule. Le FRA est incorporé à un analyseur de fonction de transfert de type (1186 Electrochemical Interface ICI, Solatron Instrument). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel  $E'(t)$  et le courant sinusoïdal  $I(t)$  induit par la perturbation sinusoïdale. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités, puis, par division calcul l'impédance du système électrochimique  $Z(\omega)$ . Les résultats sont affichés, sur le FRA, en coordonnées cartésiennes par un terme réel  $Re(Z)$  et un terme imaginaire  $Im(Z)$ . Le FRA dispose de touches digitales permettant la programmation et la sélection de la fréquence maximale  $f_{max}$  et minimale à atteindre  $f_{min}$ , ainsi que le pas de balayage  $\Delta f$ . Les fréquences balayées, programmées dans le générateur du signal perturbateur, vont de 20 Hz à 300 KHz. Le choix des fréquences balayées lors des mesures d'impédances est limité et va généralement de quelques milliHertz à une centaine de kiloHertz. A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode. Le temps de réponse du potentiostat et les capacités associées à la cellule et au circuit électrique déterminent la fréquence maximum utilisable. Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation à travers la cellule est choisie 10 millivolts (pic à pic). La figure (5.2), montre l'arrangement expérimental du système de mesure d'impédances : cellule à 2-électrodes, ECI, FRA.

### 4.3. Circuit électrique et mesure d'impédance

La figure (5.3) représente un diagramme schématique des circuits régulateurs utilisés pour polariser en mode potentiostatique notre cellule électrochimique à 2-électrodes. Ces circuits sont contenus dans l'interface électrochimique (ECI) (Solatron 1186). Le Potentiomètre connecté en série avec la source de voltage  $V_0$  permet de maintenir l'amplitude du potentiel perturbateur  $|E'(t)|$  constante à travers la cellule grâce à l'impédance d'entrée de l'électrode de référence 1 (RE1) qu'il faut choisir  $> 10^5 \Omega$ . Ceci

élimine le courant direct (DC) et permet de mesurer l'impédance complexe (AC) avec une résolution optimale. En d'autres termes, le FRA fournit en premier lieu un signal de 0,999 volts à un amplificateur opérationnel (OA1), qui l'atténue de X 0,01 (40dB) pour obtenir une valeur du voltage appliqué de 0,01 V. Ce gain est nécessaire dans le cas des générateurs digitaux qui ont un faible rapport signal-bruit (il est préférable d'utiliser un signal de 1 V réduit par un facteur de 100 que un signal de 0.01 V). Ce voltage est aussi suffisant puisque les faibles perturbations minimisent la polarisation des électrodes ce qui est requis pour la quasi-linéarité des mesures. Le voltage entre l'électrode de référence 1 (RE1) et l'électrode de référence 2 (RE2) est mesuré via un amplificateur différentiel (OA2). Cet amplificateur est connecté aux bornes de la cellule et doit avoir évidemment une impédance très élevée ( $>10G\Omega$ ) en comparaison avec l'impédance de la cellule que l'on veut mesurer, de sorte que le courant qui traverse OA2 est négligeable. Le courant induit dans la cellule est fourni à l'électrode de travail (WE) et un amplificateur convertisseur courant/voltage (OA3), de résistance de retour  $R'_F$ , est utilisé pour la conversion courant à voltage, ce qui place WE à un potentiel virtuel terre. Le potentiel de sortie  $E'(t)$  mesuré par OA2 est fourni à l'entrée (Y) du FRA, et le courant de sortie  $I$  (voltage à travers la résistance de retour  $R'_F$ ) est fourni à l'entrée (X) du FRA. L'impédance de la cellule est déterminée en multipliant par la résistance  $R'_F$  les valeurs de  $Y/X (=E'(t)/I)$  obtenues par le FRA. La résistance  $R'_F$  est normalement sélectionnée ayant le même ordre de grandeur que l'impédance de la cellule que l'on veut mesurer.

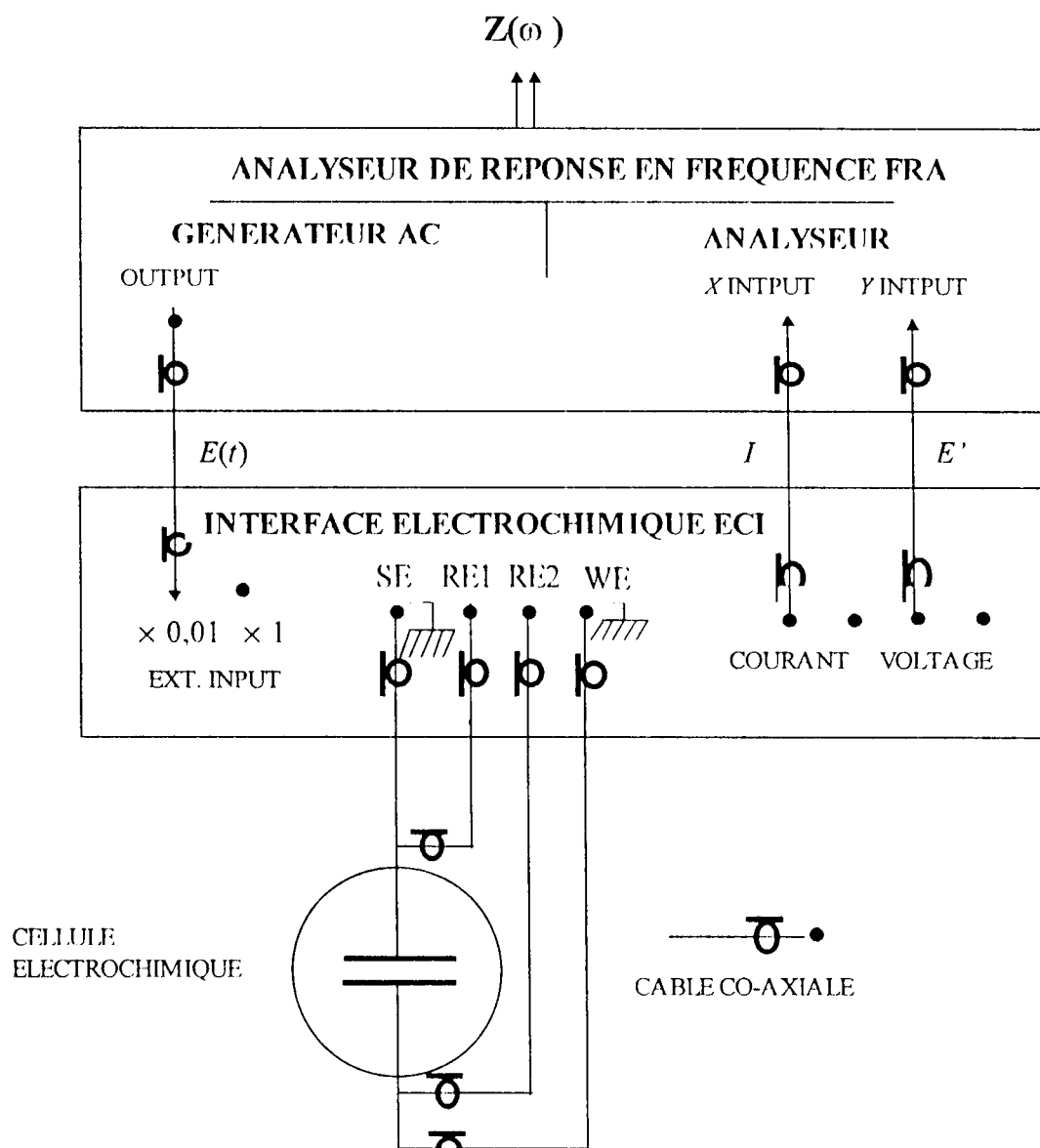


Figure 5.2. Arrangement expérimental du système de mesure d'impédances : cellule à 2-électrodes, FRA, ECI.

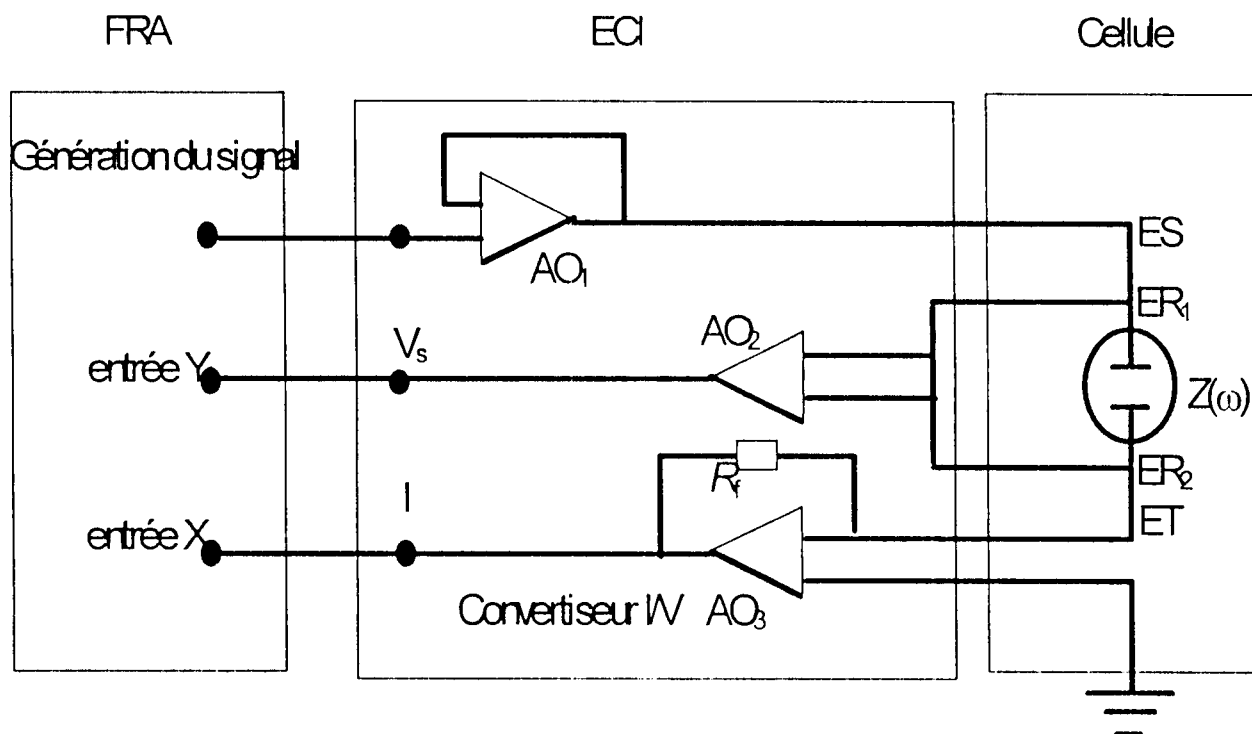


Figure 5.3. Diagramme schématique des circuits régulateurs utilisés pour polariser La cellule électrochimique à 2-électrode en mode potentiostatique.

## CHAPITRE 6

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 6-1 Comportement CPE de l'interface

A partir des résultats expérimentaux  $Re(Z)$  et  $Im(Z)$  enregistrées pour chaque fréquence en coordonnées cartésiennes, on peut vérifier par une comparaison entre les impédances théoriques et expérimentales la validité du modèle proposé basé sur les équations (2.2a) et (2.2b). La meilleure méthode dans ce domaine consiste à effectuer un calcul d'ajustement ou 'fit' du modèle proposé avec les données expérimentales, ce qui nous fournit les valeurs des paramètres  $R_0$ ,  $C_0$ ,  $K$ ,  $\alpha$ , du circuit électrique équivalent proposé. Donc, dans un premier temps nous analysons nos spectres d'impédances à basses fréquences en représentation de Nyquist et de Bode pour déterminer  $R_0$ ,  $K$ , et  $\alpha$ , ensuite nous déterminons le dernier paramètre  $C_0$ , en faisant un calcul d'ajustement du modèle avec les mêmes données expérimentales à hautes fréquences dans un diagramme de Bode.

Les spectres d'impédances, sont obtenus pour deux systèmes électrochimiques. Le système (1) comporte les cellules  $C_{H_2O+KCl}^1$ ,  $C_{H_2O+KCl}^2$ ,  $C_{H_2O+KCl}^3$ ,  $C_{H_2O+KCl}^4$  constituées en électrodes d'acier inoxydable immergées dans une solution de KCl et  $H_2O$  de concentration respectives 0.0018, 0.018, 0.18 et 1.01 mol.  $dm^{-3}$ . Le système (2) comporte les cellules  $C_{EG+KCl}^1$ ,  $C_{EG+KCl}^2$ ,  $C_{EG+KCl}^3$  et  $C_{EG+KCl}^4$  constituées d'électrode en acier inoxydable plongées dans des solutions de KCl et Glycol d'Éthylène (GE) de concentration respectives 0.001, 0.01, 0.1 et 0.4 mol.  $dm^{-3}$ . Ces spectres sont représentés sur les figures (6.1-4a) en représentation de Nyquist et en représentation de Bode sur les figures (6.1-4b). Des exemples de spectres ont été pris pour le premier système, à des concentrations de 0.00183 et 0.183 mol.  $dm^{-3}$  (Figures 6.1 et 6.2), et pour le deuxième système, à des concentrations de 0.01 et 0.4 mol.  $dm^{-3}$  (Figures 6.3 et 6.4). Les résultats déduits du traitement numérique de l'impédance pour tous les spectres sont regroupés dans le tableau (6.1).

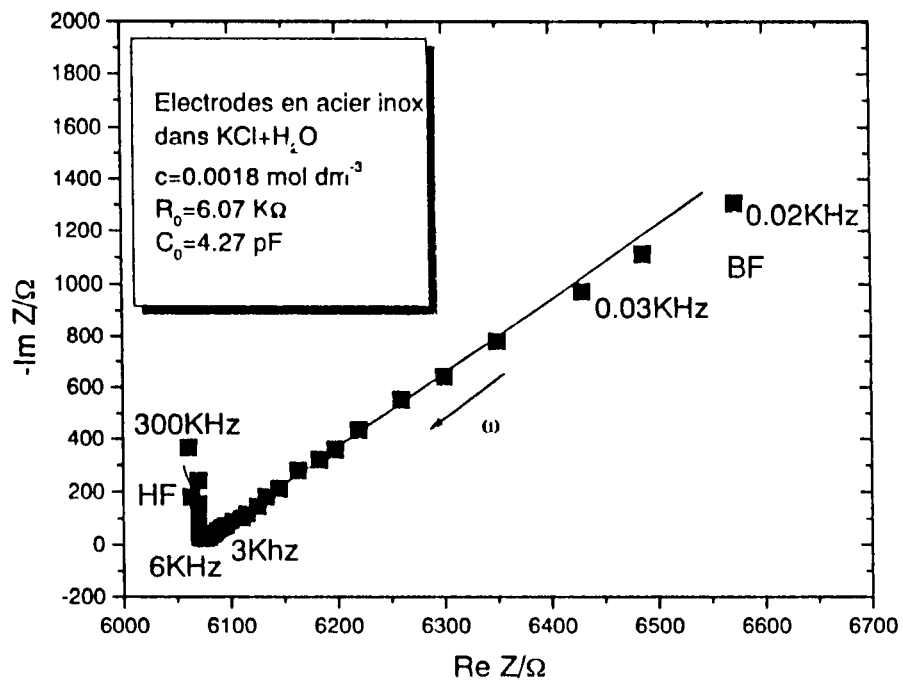


Figure 6.1a. Représentation de Nyquist de la cellule  $C_{H_2O+KCl}^1$ . Le trait plein représente le modèle exact calculé à l'aide des paramètres du tableau 1.



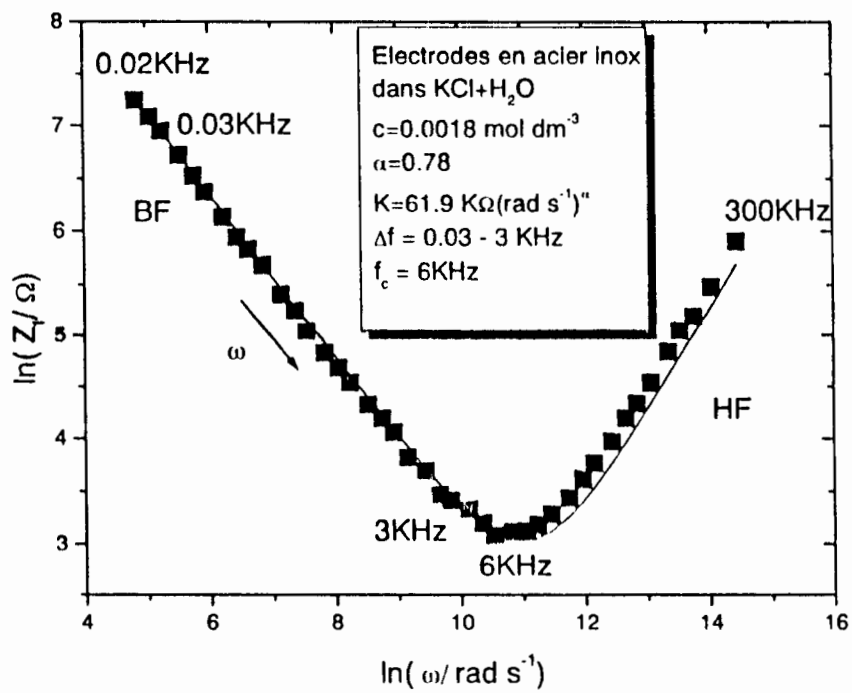


Figure 6.1b. Représentation de Bode de la cellule  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}+\text{KCl}}^1$ . Le trait plein représente le modèle exact calculé à l'aide des paramètres du tableau 1.

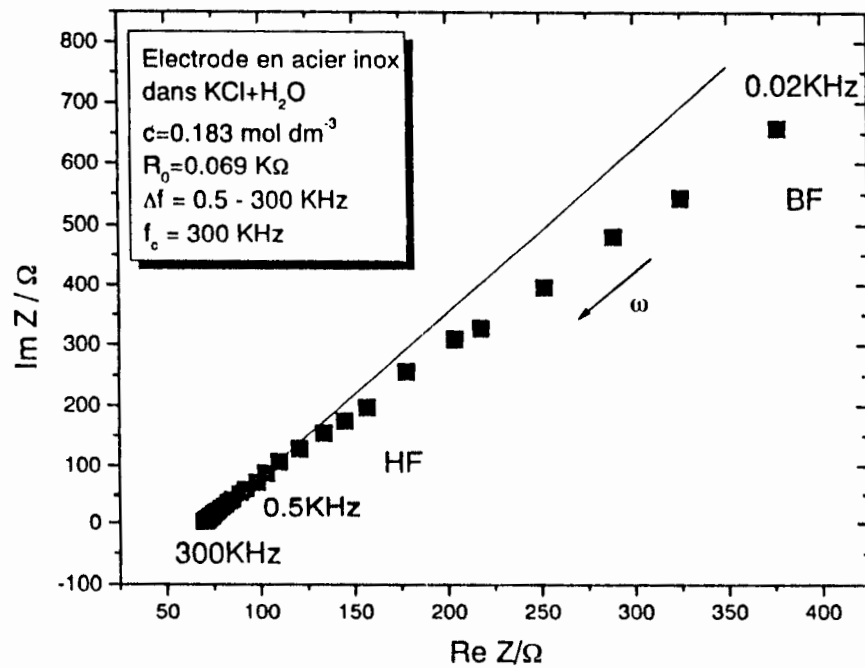


Figure 6.2a. Représentation e Nyquist de la cellule  $C_{H_2O+KCl}^3$ . La droite est l'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés.

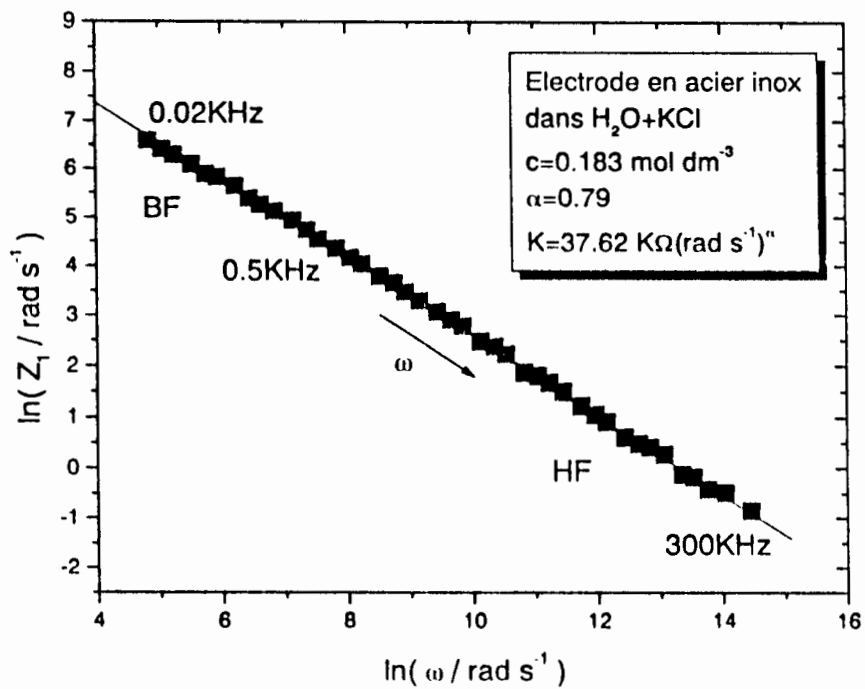


Figure 6.2b. Représentation de Bode de la cellule  $C_{H_2O+KCl}^3$ . La droite est l'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés.

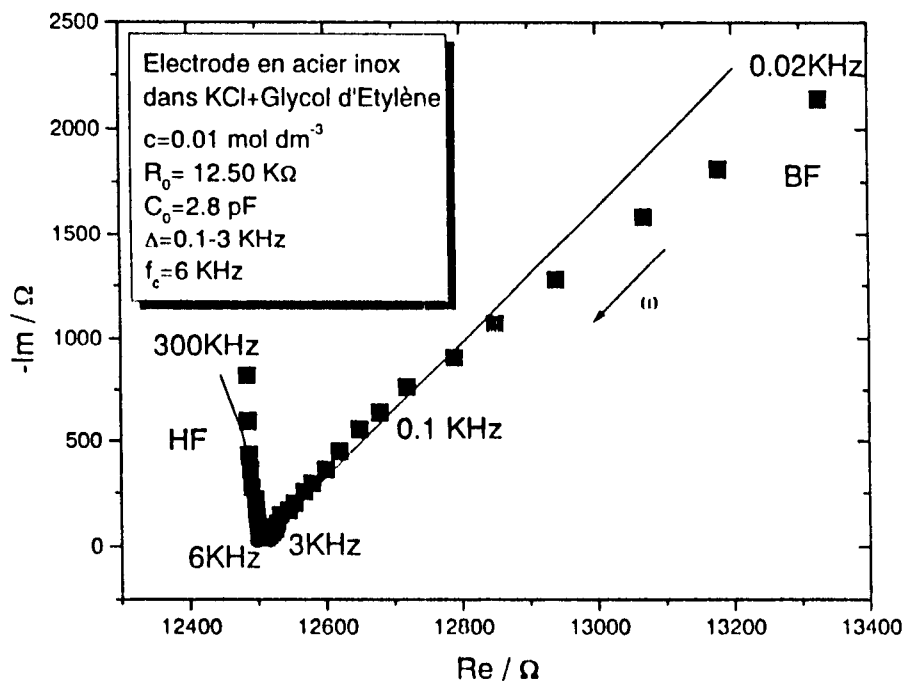


Figure 6.3a. Représentation e Nyquist de la cellule  $C_{EG+KCl}^2$ . Le trait plein représente le modèle exact calculé à l'aide des paramètres du tableau 1.

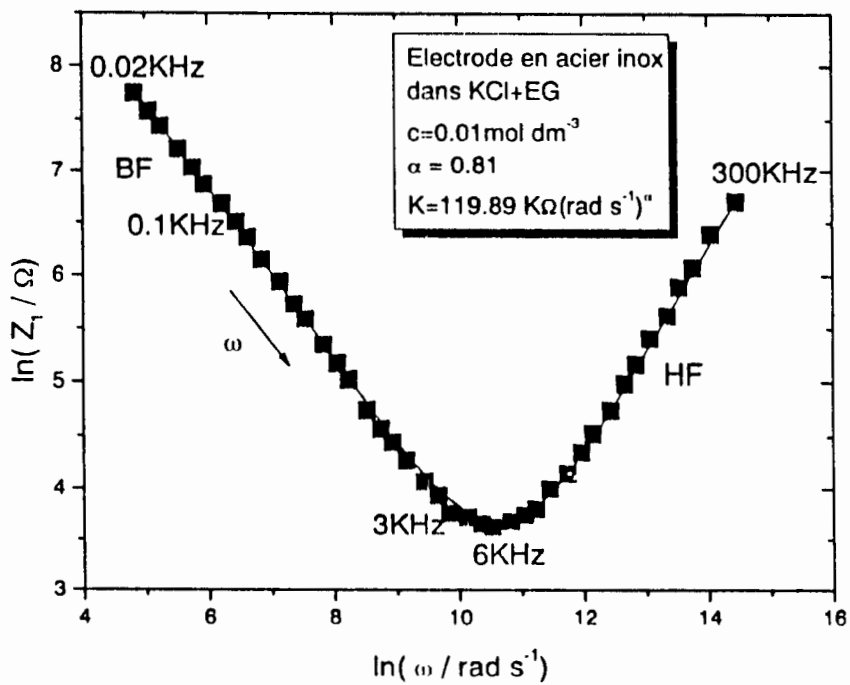


Figure 6.3b. Représentation de Bode de la cellule  $C_{EG+KCl}^2$ . Le trait plein représente le modèle exact calculé à l'aide des paramètres du tableau.

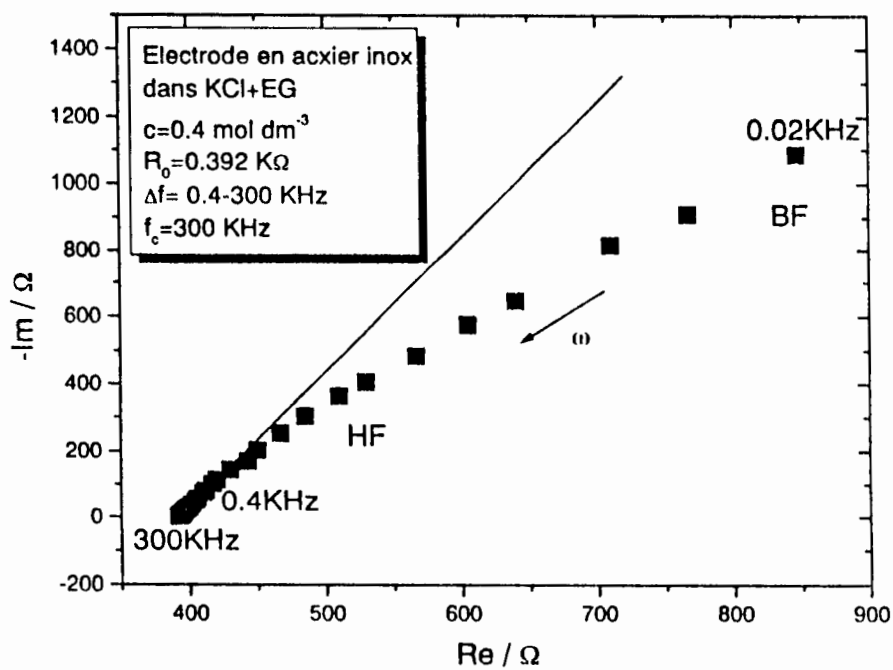
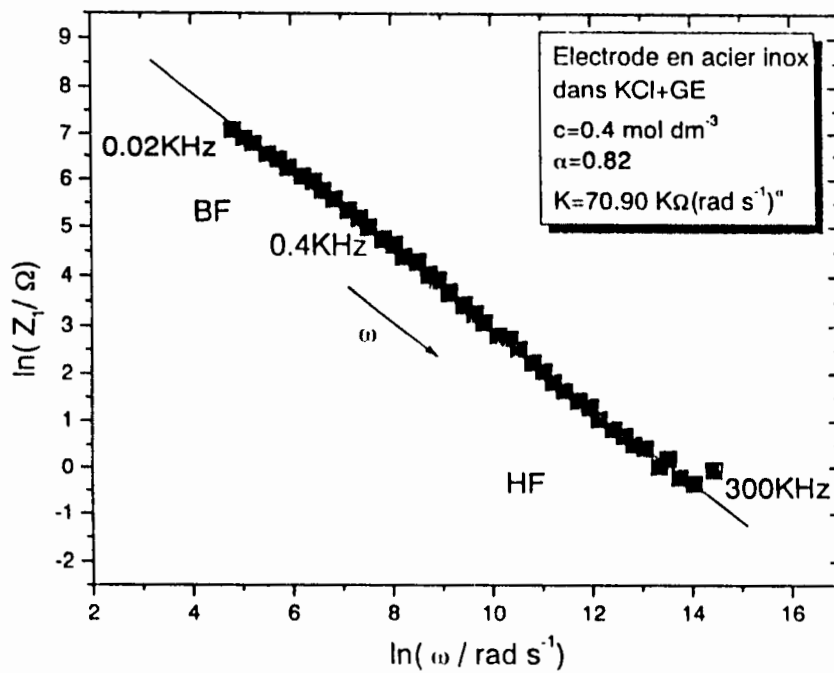


Figure 6.4a. Représentation de Nyquist de la cellule  $C_{EG+KCl}^4$ . La droite est l'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés.



**Figure 6.4b.** Représentation de Bode de la cellule  $\text{C}_{\text{EG}+\text{KCl}}^4$ . La droite est l'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés.

A basses fréquences, de 0.1 KHz à 300 KHz , tous les diagrammes illustrent bien le comportement CPE. A hautes fréquences ( $HF \approx 300$  KHz) une portion de demi-cercle centré au point  $(0, R_0/2)$  est observée pour quelques systèmes, dans cette gamme de fréquence la réponse du système est due principalement à la combinaison parallèle ( $R_0$ - $C_0$ ). La portion de demi-cercle est totalement absente pour quelques systèmes et par conséquent les valeurs de  $C_0$  obtenues ne sont pas précises, et les traits dans la colonne  $C_0$  (Tableau 6.1) signifie que la région des hautes fréquences n'est pas suffisamment extensive pour une estimation satisfaisante de ce paramètre. Sur ces représentations graphiques de l'impédance, on observe des minima et la fréquence  $f_c$  à laquelle ces minima apparaissent représente le changement du comportement de l'impédance à basses fréquences où  $R_0$  et  $C(\omega)$  sont les paramètres dominants au comportement à hautes fréquences où les paramètres  $R_0$  et  $C_0$  sont dominants. Ce changement, en passant par  $f_c$ , est surtout visible en représentation de Bode.

Les courbes rectilignes pleines dans les figures (6-1a, -b ) et (6-3a, -b) représentent les courbes théoriques calculées en utilisant les paramètres du tableau 1. Les droites pleines dans les figures (6-2a, -b) et (6-4a, -b) représentent l'ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés dans la gamme de fréquences ( $\Delta f = f_2 - f_1$ ) où nous estimons que nos résultats justifient le comportement CPE.

Avant notre principale investigation, de la relation entre le paramètre  $K$  et la résistivité de l'électrolyte  $\rho$ , il est utile de noter trois aspects qui apparaissent durant la procédure d'ajustement du modèle CPE aux données expérimentales. Premièrement, il existe une large gamme de fréquences qui s'étend sur plus des trois décades sur laquelle un comportement CPE de l'interface est évident. Cependant, il se pourrait que ce comportement s'étend à des fréquences supérieures à  $f_c$ , mais est masqué, dans nos expériences, par l'effet de la capacité  $C_0$  entre les deux électrodes. Il est bien connu, que ses effets apparaissent seulement à hautes fréquences ( $>100$  KHz) et n'interfèrent pas avec le comportement CPE à basses fréquences. Deuxièmement, la bande de fréquences de CPE augmente quand la solution électrolytique devient de plus en plus concentrée en KCl et dans certains cas, la fréquence  $f_c$  peut atteindre la fréquence maximale utilisée (300 KHz). Tous les diagrammes de Nyquist, en basses fréquences, montre une déviation dans la direction opposée de la courbe d'impédance



Systèmes	Cellules	$C$ mol dm <sup>-3</sup>	$R_0$ kΩ	$\alpha$	$K$ kΩ (rad s <sup>-1</sup> ) <sup><math>\alpha</math></sup>	$C_0$ pF	$f_1$ KHz	$f_2$ KHz	$f_c$ KHz
(1) H <sub>2</sub> O+KCl	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>1</sup>	0.0018	6.070	0.78	61.90	4.3	0.03	3	6
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>2</sup>	0.0180	0.619	0.79	46.20	4.7	0.10	100	100
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>3</sup>	0.1830	0.069	0.79	37.62	-	0.50	300	300
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>4</sup>	1.0100	0.011	0.78	18.90	-	1.00	100	>300
(2) H <sub>2</sub> O+GE	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>1</sup>	0.0010	108	0.77	157.00	2.6	0.10	1	1
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>2</sup>	0.0100	12.50	0.81	119.90	2.8	0.10	3	6
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>3</sup>	0.1000	1.45	0.83	98.60	2.7	0.20	50	50
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>4</sup>	0.4000	0.392	0.82	70.92	-	0.40	300	300

Tableau 6.1 : paramètres caractéristiques du modèle déduit, par un traitement numérique, des spectres d'impédance des systèmes étudiés. Le système (1) comporte des cellules constituées d'électrode en acier inoxydable plongées dans des solutions de KCl et H<sub>2</sub>O de différentes concentrations. Le système (2) comporte des cellules constituées des électrodes en acier inoxydable plongées dans des solutions de KCl et GE de différentes concentrations. Les fréquences  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_c$  sont définies dans le texte.

expérimentale par rapport à la courbe théorique. Troisièmement, si à basses fréquences, le comportement CPE est effectivement une conséquence de la rugosité, alors l'exposant  $\alpha$  ne devrait pas dépendre de la concentration en KCl et nos résultats de  $\alpha$  confirment cette hypothèse puisqu'ils sont à peu près les mêmes dans tous les systèmes étudiés. Les valeurs de  $\alpha$  ainsi déterminées sont de l'ordre de 0,8 dans le cas des électrodes stable que ce soit le platine brillant [41, 42] ou l'acier inoxydable, sont substantiellement supérieures à 0.5, ce qui est en accord avec les théories fractales de CPE [12-17] qui prédisent  $0.5 < \alpha < 1$ .

## 6-2. Dépendance de $K$ en fonction de la résistivité du liquide $\rho$

La relation du coefficient  $K$  en fonction de la résistivité permet de déterminer le rôle de la géométrie de surface d'électrode métallique sur la dispersion capacitive de l'impédance de cellule électrochimique. Mais vérifier d'une manière très précise, la prédiction de l'influence directe de la concentration de l'électrolyte et donc sa résistivité sur le coefficient  $K$  de l'élément à angle de phase constante  $C(\omega)$  est rendu difficile par le fait que les caractéristiques d'une électrode peuvent changer, quand une solution électrolytique est remplacée par une autre et aussi durant la vidange, le nettoyage et le remplissage de la cellule. De plus, ce que l'on mesure, c'est l'effet total des deux interfaces en série, et que chaque électrode peu ne pas être homogène sur toute sa surface, d'où ces légères fluctuations de  $\alpha$ , d'une concentration à l'autre, enregistrées dans le tableau 1. En conséquence, ces valeurs de  $\alpha$  sont moins de 7% quand la concentration de l'électrolyte varie d'un facteur de plus de 100. Ceci est une indication que  $\alpha$  est au moins approximativement indépendant de  $\rho$  et que l'on peut utiliser ces résultats pour le test de proportionnalité entre  $K$  et  $\rho^{(1-\alpha)}$  par la méthode graphique de  $\text{Log } K$  en fonction de  $\text{Log } \rho$ .

Un problème de dimension apparaît néanmoins, quand les valeurs de  $\alpha$  ne sont pas tout à fait identiques lorsque la concentration de l'électrolyte varie dans un système donné. Puisque les dimensions du paramètre  $K$ , sont ceux de  $\omega^\alpha C(\omega)$ , ceci signifie que si  $\alpha$  change d'une concentration à l'autre alors les valeurs de  $K$  correspondantes ont des dimensions différentes et seront difficilement comparables. Pour surmonter ce problème, nous avons traité cette variation de  $\alpha$  pour un système donné, comme si elle

provenait d'erreurs expérimentales et la vraie valeur de  $\alpha$  et celle, égale à la moyenne sur l'ensemble des valeurs obtenues, qu'on notera  $\langle \alpha \rangle$ . A chaque concentration, il faut déterminer une valeur de la constante  $K'$  qui donne le meilleur ajustement entre la nouvelle expression:

$$|C(\omega)| = K' \omega^{-\langle \alpha \rangle} \quad (6.1)$$

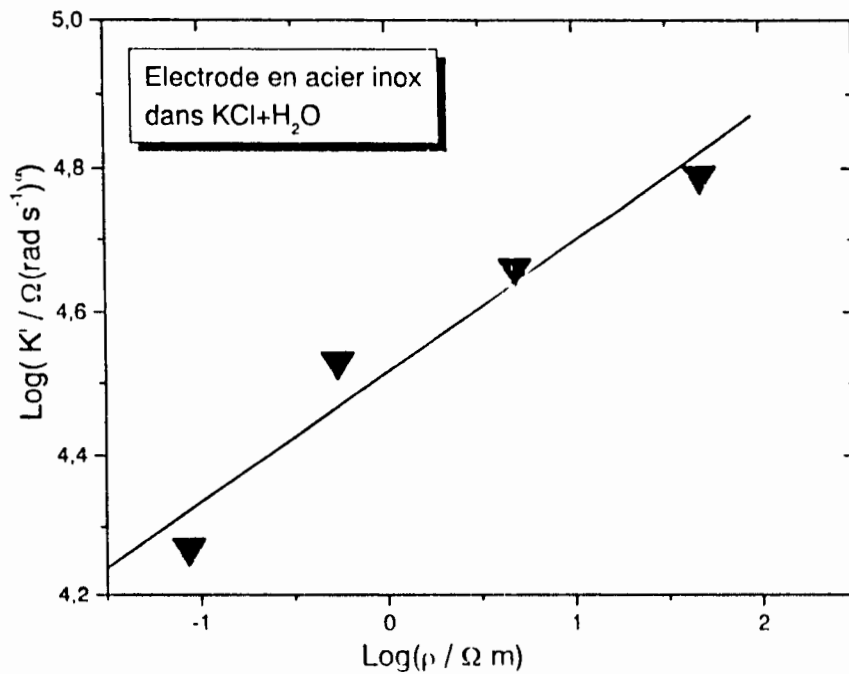
et les données expérimentales, dans un diagramme de Bode sur la gamme de fréquences où l'on observe le comportement CPE. Les unités de  $K'$  sont maintenant les mêmes à chaque concentration.

La résistivité  $\rho$  de l'électrolyte est calculée à partir de la résistance ohmique de la solution  $R_0$  (Tableau 6.1) et de la constante géométrique de la cellule ( $L/A = 127.32 \text{ m}^{-1}$ ) par la relation simple:

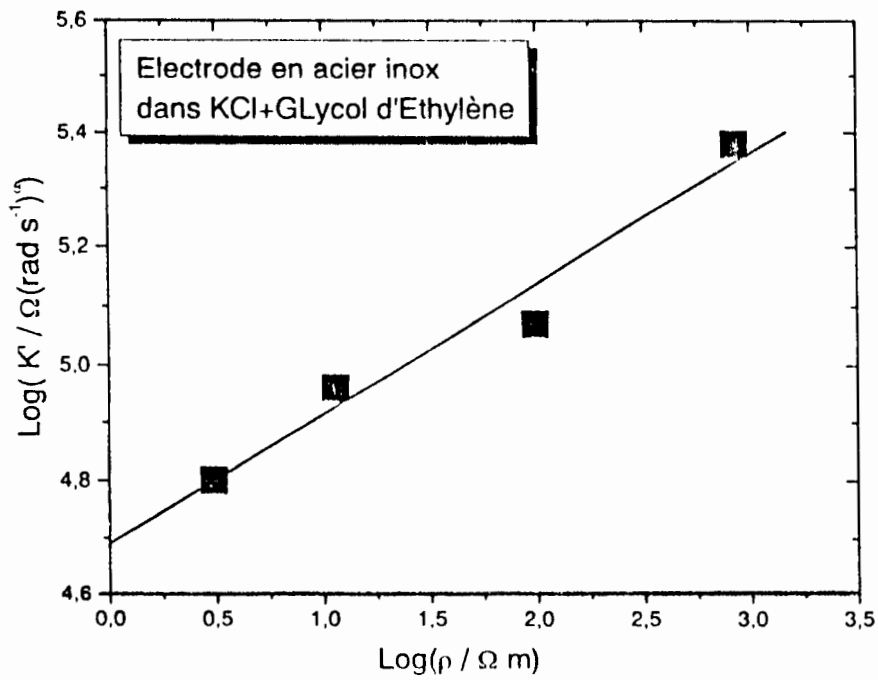
$$R_0 = \rho L/A \quad (6.2)$$

Les figures (6.5, 6.6, 6.7) montrent une représentation graphique entre  $K'$  et  $\rho^{1-\langle \alpha \rangle}$ , sous la forme de  $\text{Log } K'$  en fonction de  $\text{Log } \rho$ . La droite, dans chaque graphe, est un ajustement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés et l'on peut voir que cette droite donne une première approximation raisonnable des résultats. Dans le tableau 2 sont présentés, les valeurs de  $\langle \alpha \rangle$ ,  $\rho$  et  $K'$  pour chaque système étudié, avec les valeurs  $(1 - (d(\text{Log } K')/d(\text{Log } \rho)))$  où  $d(\text{Log } K')/d(\text{Log } \rho)$  est la pente de la droite déterminée à partir de l'ajustement par la méthode des moindres carrés.

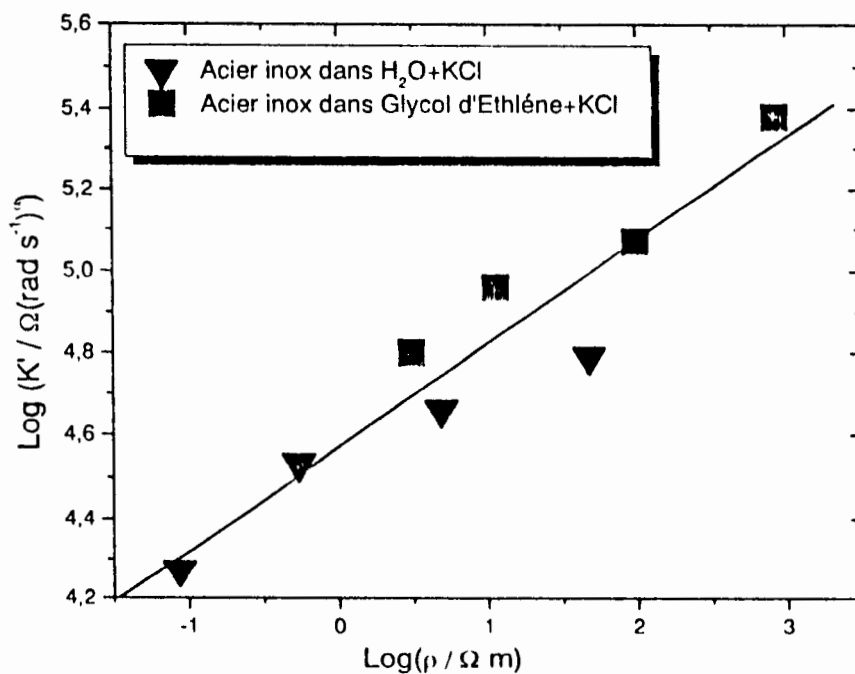
Pour interpréter les résultats du tableau 2, une estimation des erreurs dans les valeurs mesurées de  $K'$  et  $\alpha$  est nécessaire. Ces erreurs ne proviennent pas de mesures électriques, mais des variations aléatoires dues probablement à un changement dans l'état des interfaces lors des processus de vidange, nettoyage et remplissage de cellule électrochimique, chose difficilement contrôlable. La valeur  $\langle \alpha \rangle$  est la moyenne de toutes les valeurs de  $\alpha$  obtenus que nous ayons estimé avec une erreur de l'ordre de 0.01 pour chaque valeur dans le tableau 6.2. Les incertitudes dans  $K'$  et  $d(\text{Log } K')/d(\text{Log } \rho)$  sont calculées, à partir des figures (6.5), (6.6) par la méthode des moindres carrés. Cette analyse a donné une estimation de la déviation standard dans les valeurs individuelle de  $K'$  de l'ordre de  $\pm 5 \%$ , (les valeurs de  $K$  dans le tableau 6.1 sont aussi soumises à cette même incertitude).



**Figure 6.5.** Représentation logarithmique du coefficient  $K'$  en fonction de la résistivité du liquide  $\rho$  pour des électrodes en acier inoxydable immergées dans une solution de différentes concentrations de KCl dans  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}+\text{KCl}}^{1-4}$ ). Les logarithmes sont à base 10. La droite est l'ajustement par la méthode des moindres carrés.



**Figure 6.6.** Représentation logarithmique du coefficient  $K'$  en fonction de la résistivité du liquide  $\rho$  pour électrodes en acier inoxydable immergées dans des solutions de différentes concentrations de KCl dans le glycol d'Éthylène ( $C_{EG+KCl}^{1-4}$ ). Le logarithme est à base 10. La droite est l'ajustement par la méthode des moindres carrés



**Figure 6.7.** Représentation logarithmique du coefficient  $K'$  en fonction de la résistivité du liquide  $\rho$  pour des électrodes en acier inoxydable immergées dans des solutions de différentes concentrations de KCl dans H<sub>2</sub>O et dans Glycol d'Ethylène. Le logarithme est à base 10. La droite est l'ajustement par la méthode des moindres carrés.

tandis que la pente  $d(\text{Log } K')/d(\text{Log } \rho)$  a une déviation standard moyenne de  $\pm 0.025$ . A partir des résultats du tableau 6.2, la différence moyenne entre  $\langle \alpha \rangle$  et  $(1 - (d(\text{Log } K')/d(\text{Log } \rho)))$  est estimée à moins de 0.025 et que l'erreur fractionnelle calculée est de 0.04. Cette valeur diffère légèrement de la valeur 0.03 calculée à partir des déviations standard individuelles 0.01 et 0.025. On peut alors conclure que dans la limite de nos résultats, il y a proportionnalité entre le paramètre  $K$  et  $\rho^{1-\alpha}$  pour le cas d'électrodes en acier inoxydable.

Les arguments théoriques [6, 12] utilisés pour prédire cette relation de proportionnalité sont en partie de nature dimensionnelle mais s'appuie aussi sur l'hypothèse physique que l'impédance d'interface provient d'éléments résistifs dépendant de la résistivité spécifique de l'électrolyte et d'éléments capacitifs qui sont indépendants de cette résistivité. Si maintenant, on accepte cette proportionnalité entre  $K$  et  $\rho^{1-\alpha}$  alors  $K$  est inversement proportionnels à la surface macroscopique de chaque électrode  $A_s$  (Equation 1) et comme nous avons défini  $K$  et  $C(\omega)$  représentant deux interfaces en série, on peut écrire:

$$K' = \frac{2Q\rho^{1-\langle \alpha \rangle}}{A_s} \quad (6.4)$$

où  $Q$  est un paramètre spécifique à un type particulier d'interface Métal/Electrolyte qui ne dépend pas de  $A_s$  ou  $\rho$ . Les valeurs de  $Q$ , calculées à partir de l'intersection de la droite des moindres carrés dans la figure 5, sont données dans le tableau 6.2 et sont calculées avec une valeur de  $A_s$  correspondant à un disque de 10 mm de diamètre. L'incertitude sur  $Q$  est estimée à 4 % et son unité est  $(\Omega \text{ rad s}^{-1})^{\langle \alpha \rangle} \text{m}^{1+\langle \alpha \rangle}$ , équivalent à  $(\text{F}^{\langle \alpha \rangle} \text{m}^{1+\langle \alpha \rangle})$  ce qui suggère que l'on puisse relier  $q$  à la capacité réelle de l'interface par la relation de proportionnalité

$$Q = C_1 \times C_2^{-\langle \alpha \rangle} n \quad (6.5)$$

où la constante  $C_1$  est sans dimension,  $C_A$  est la capacité par unité de surface, et  $n$  a l'unité de  $\text{m}^{1+\langle \alpha \rangle}$ . A partir des paramètres CPE mesurés, il est alors possible d'identifier  $C_A$  avec la double couche de Helmholtz, qui est de l'ordre de 0.05-0.4  $\text{F m}^{-2}$ , pour des surfaces lisses. Mais les théories CPE actuelles ne donnent pas les fonctions  $C_1$  et  $n$ , il est donc difficile d'interpréter les valeurs de  $Q$  en termes de  $C_A$  et il faudra attendre pour plus d'analyses théoriques.

Système	cellules	$c$ mol dm <sup>-3</sup>	$\rho$ Ω m	$K$ KΩ (rad s <sup>-1</sup> ) <sup>α</sup>	$K'$ KΩ (rad s <sup>-1</sup> ) <sup>α</sup>	$\langle \alpha \rangle$	$1 - \frac{d \log K}{d \log \rho}$	$Q$ F <sup>&lt;α&gt;</sup> m <sup>1+&lt;α&gt;</sup>
H <sub>2</sub> O+KCl	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>1</sup>	0.0018	47.67	61.90	61.90	0.78	0.82	1.29
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>2</sup>	0.0180	4.86	46.20	46.00			
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>3</sup>	0.1830	0.54	37.62	34.34			
	C <sub>H<sub>2</sub>O+KCl</sub> <sup>4</sup>	1.0100	0.086	18.90	18.90			
GE+KCl	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>1</sup>	0.0010	848.26	157.00	239.89	0.81	0.77	1.92
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>2</sup>	0.0100	98.18	119.90	119.90			
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>3</sup>	0.1000	11.39	98.60	91.20			
	C <sub>EG+KCl</sub> <sup>4</sup>	0.4000	3.08	70.92	63.42			

Tableau 6.2. Valeurs de  $\langle \alpha \rangle$  pour les systèmes (1) et (2) comparées avec les valeurs de  $1 - (d \log K' / d \log \rho)$ . La quantité  $Q$  est définie dans le texte. Les valeurs de  $K$ ,  $K'$  et  $\rho$  sont aussi incluses dans ce tableau.



## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons modélisé la réponse en fréquences de l'interface Métal/Electrolyte par deux circuits électriques équivalents, où nous avons introduit un élément de constante de phase CPE basés sur les théories fractales afin d'interpréter la dispersion capacitive observée lors des mesures d'impédance. Les deux circuits proposés donnent les mêmes approximations en hautes et basses fréquences et permettent un ajustement satisfaisant des données expérimentales sur de larges gammes de fréquences. Pour chaque système étudié (électrodes en acier inoxydable immergées dans une solution aqueuse de KCl ou dans une solution de KCl dans Glycol d'Ethylène), il existe une large bande de fréquences bien supérieur à deux décades sur laquelle l'interface Métal/Electrolyte est de type CPE. En parfait accord avec les prévisions théoriques, toutes les électrodes présentent des valeurs de  $\alpha$  de l'ordre de 0,8.

D'une manière générale les résultats indiquent que l'exposant  $\alpha$  dans CPE est indépendant de la résistivité du liquide et que l'autre coefficient  $K$  a une relation de proportionnalité avec  $\rho^{1-\alpha}$ . Sur cette base de proportionnalité, un paramètre  $Q$  est défini avec pour unité ( $F^{-\alpha} m^{1+\alpha}$ ). Les paramètres  $Q$  et  $\rho$  caractérisent complètement, à eux deux, le comportement CPE de l'interface Métal/Electrode. Une formule explicite pour  $Q$  semble ne pas être encore dérivée dans les différents modèles théoriques actuels, mais on suppose que  $Q$  est en relation directe avec la capacité spécifique de l'électrode lisse, ce qui rend possible la détermination de la capacité de la double couche dans la jonction Métal/Electrolyte, à partir des paramètres CPE mesurés. Ceci conforte l'hypothèse que la dispersion est due principalement à la rugosité de l'électrode (égratignures et rainures, etc.).

Des études récentes [23, 26, 36] sur des électrodes à surfaces fractales à similitude interne et interfaces montrent que la relation de fractalité de la géométrie de l'électrode est le modèle CPE est loin d'être établie. Bien que les modèles fractales CPE sont valides, ce comportement CPE se manifeste seulement dans la région des hautes fréquences ( $>MHz$ ), région encore impossible à atteindre avec les techniques

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons modélisé la réponse en fréquences de l'interface Métal/Electrolyte par deux circuits électriques équivalents, où nous avons introduit un élément de constante de phase CPE basés sur les théories fractales afin d'interpréter la dispersion capacitive observée lors des mesures d'impédance. Les deux circuits proposés donnent les mêmes approximations en hautes et basses fréquences et permettent un ajustement satisfaisant des données expérimentales sur de larges gammes de fréquences. Pour chaque système étudié (électrodes en acier inoxydable immergées dans une solution aqueuse de KCl ou dans une solution de KCl dans Glycol d'Ethylène), il existe une large bande de fréquences bien supérieur à deux décades sur laquelle l'interface Métal/Electrolyte est de type CPE. En parfait accord avec les prévisions théoriques, toutes les électrodes présentent des valeurs de  $\alpha$  de l'ordre de 0,8.

D'une manière générale les résultats indiquent que l'exposant  $\alpha$  dans CPE est indépendant de la résistivité du liquide et que l'autre coefficient  $K$  a une relation de proportionnalité avec  $\rho^{1-\alpha}$ . Sur cette base de proportionnalité, un paramètre  $Q$  est défini avec pour unité ( $F^{-\alpha} \cdot m^{1+\alpha}$ ). Les paramètres  $Q$  et  $\rho$  caractérisent complètement, à eux deux, le comportement CPE de l'interface Métal/Electrode. Une formule explicite pour  $Q$  semble ne pas être encore dérivée dans les différents modèles théoriques actuels, mais on suppose que  $Q$  est en relation directe avec la capacité spécifique de l'électrode lisse, ce qui rend possible la détermination de la capacité de la double couche dans la jonction Métal/Electrolyte, à partir des paramètres CPE mesurés. Ceci conforte l'hypothèse que la dispersion est due principalement à la rugosité de l'électrode (égratignures et rainures, etc.).

Des études récentes [23, 26, 36] sur des électrodes à surfaces fractales à similitude interne et interfaces montrent que la relation de fractalité de la géométrie de l'électrode est le modèle CPE est loin d'être établie. Bien que les modèles fractales CPE sont valides, ce comportement CPE se manifeste seulement dans la région des hautes fréquences ( $>MHz$ ), région encore impossible à atteindre avec les techniques

d'impédance actuelles. Des études [26,36] sur des électrodes rugueuses immergées dans des solutions aqueuses en l'absence de réaction faradique montrent que, en choisissant un pré traitement des électrodes, une procédure de nettoyage, et un potentiel d'électrode, appropriés, presque un comportement capacitif idéal (exposant CPE approximativement 0,99) est observé même sur des électrodes en or ou en platine ayant des surfaces rugueuses. Ces études montrent que la dispersion en fréquences à une origine cinétique (désordre de surface) et non structurelle (inhomogénéités, rugosité, ...etc.), et que la quantité de KCl dans l'électrolyte à une influence décroissante sur l'exposant CPE même sur des surfaces lisses due substantiellement à des processus d'adsorption.

Au vu de ces nouvelles hypothèses et afin de discriminer avec arguments ces travaux contradictoires, des études plus décisives sont nécessaires. Un travail expérimental futur devrait particulièrement être orienté vers ces problèmes de non-uniformité de la surface de l'électrode à l'échelle atomique, sans pour autant négliger l'influence de la topographie de surface à l'échelle microscopique. L'objet de ce travail futur sera toujours d'évaluer le degré de dispersion de l'impédance de la capacité, en utilisant la nouvelle méthodologie la suivante. Sur des métaux nobles (Pt, Au), il faut procéder à deux types d'essais :

- 1/ Traitements thermiques pour induire des modifications structurales surfaciques.
- 2/ Traitements électrochimiques pour induire des modifications de rugosité.

Les essais d'impédances effectués ensuite sur ces matériaux viseront à évaluer l'influence de ces traitements sur le paramètre  $\alpha$ . Les métaux nobles, plus spécialement le platine, sont généralement sélectionnés pour ce genre d'étude, avec pré-traitement des électrodes et choix du potentiel d'électrode.

## REFERENCES

- 1- K.S. Cole; R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 341.
- 2- D.W. Davidson; R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 1417.
- 3- I. Wolff, *Phys. Rev.* 1926, 27, 755.
- 4- H. Fricke, *Phillos. Mag.* 1932, 14, 310.
- 5- R. de Levie, *Electrochemi. Acta* 1964, 9, 1231.
- 6- W. Scheider, *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 127.
- 7- B. B. Mandelbrot, *the fractal geometry of nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- 8- A. Le Mehaute; G. Crepy, *C.R Acad. Sc. Paris*, 1982, t 294 série II, 685.
- 9- A. Le Mehaute, *J. Stat. Phys.* 1984, 36, N°5/6, 665.
- 10- S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 529.
- 11- T. Kaplan; L.J. Gray, *Phys. Rev. B* 1985, 32, 7360.
- 12- L. Nykios ;T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 1985, 30, 1533.
- 13- L. Nykios ;T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 1986, 31, 1347.
- 14- T. Pajkossy ;L. Nykios, *J. Electrochem. soc.* 1986, 133, 2061.
- 15- T. Pajkossy; L. Nykios, *Phys. Rev. B* 1990, 42, 1, 709.
- 16- T. Pajkossy; L. Nykios, *Electrochim. Acta* 1989, 34, 171.
- 17- T. Pajkossy; L. Nykios, *Electrochim. Acta* 1989, 34, 181.
- 18- T.C. Halsey, *Phys. Rev. A* 1987, 36, 5877.
- 19- J. Gunning, *J. Electronal. Chem.* 1995, 392, 1.
- 20- Qi-zhong Cao; Po-zen Wong, *Phys. Rev. B* 1994, 50, 8, 5771.
- 21- M. Keddam, H. Takenouti; P.G. Gennes. *C.R Acad. Sc. Paris*, 1986, t 302 série II, n°6, 281.
- 22- P. Meakin; B. Sapoval, *Phys. Rev. A* 1992, 46, 2, 1022.
- 23- B. Sapoval; R. Gutfraind; P. Meakin; M. Keddam; H. Takenouti, *Phys. Rev. E* 1993, 48, 5, 3333.
- 24- E. Chassing; B. Sapoval, *J. Electrochem. soc.* 1994, 144, 10, 2711.
- 25- - J.R. Macdonald, *J. Appl. Phy.* 1987, 62, R51.
- 26- T. Pajkossy, *J. Electronal. Chem.* 1991, 364, 111.
- 27- A. Le Mehaute; Anne de Guilbert; Marc Delaye; Christophe fillippi, *C.R Acad. Sc. Paris* 1982, t 294 série II, 835.

- 28- A. Bard; L.R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et application*. Masson, Paris, 1983.
- 29- Dieter Landrot, *traité des matériaux 12, corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne, G.B. 1993.
- 30- J. O'M. Bockris; A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry*, volume 2. Plenum press. New York. 1977.
- 31- G. J. Brug; A.L.G. Van den Eeden; M. sluyters-Rehbach; J. H. Sluyters, *J. Electronal. Chem.* 1984, 176, 275.
- 32- M. Kramer ; M. Tomkiewics, *J.Electrochem. Soc.* 1984, 131, 1283.
- 33- J.F. Gouyet, *Physique et structures Fractales*, Masson, Paris, 1996.
- 34- A. Bunde; S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, Spinger-Verlag, Berlin 1996.
- 35- T. Pajkossy; T. Wandlowski; D.M. Kolb, *J. Electronal. Chem* .1996, 414, 209.
- 36- Zsolt Kerner; T. Pajkossy, *J. Electronal. Chem* , 1998, 448, 139.
- 37- G. W. Walter, *Corrosion Science* 1986, 26, 9, 681.
- 38- C.Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Responce Analyser*. Technical report number 004/83, 1984.
- 39- *ASM Metal Reference Book*, American Society for metals (1981), Ohio, pp195.
- 40- G. Jones; D.M. Bolinger, *J. Am. Chem. Soc.*1933, 55, 1799.
- 41- A. Hammadi; N. Mahamdioua, *Sciences & Technologie* 1999, 11, 27.
- 42- N. mahamdioua, thèse de magistère, université Mentouri, 1999.

# الممانعة ذات زاوية الطور الثابت لمساري سعوية : علاقة ثابت الطور بدلالة مقاومية السائل

## ملخص

في هذا البحث سنقدم طريقة لنموذج الاستجابة الترددية لما بين سطوح ( معدن/سائل ) مثالي، مبنية على نظرية الفركتال وباستعمال مطيافية الممانعة الكهروكيميائية .

لهذا سنقوم بتحليل نتائج قياسات الممانعات الكهربائية لخلايا كهروكيميائية أسطوانية متكونة من مكسبين (مسريين) متماثلين متناظرين مصنوعين من الحديد الغير قابل للصدأ ،مغموسين في محاليل قلوية ذات تراكيز مختلفة .

أطراف الممانعات الموضحة في مخططات نيكويست و بود ، تبين بان ممانعة المساري الصلبة المستقطبة مثاليا تظهر تشتت سعوي محسوس مقارنة مع السلوك التام السعوية الملاحظ عند استعمال مساري من الزئبق السائل أو مساري معدنية وحيدة البلورة.

استعملت دائرة كهربائية مكافئة تأخذ بعين الاعتبار السعة الناتجة عن هندسة الخلية الكهروكيميائية، المقاومة الأومية، والهندسة الفركتالية لسطح المسري، لنموذج و تحليل السلوك الكهربائي لما بين السطوح. التشتت السعوي الملاحظ في مخططات نيكويست و بود يوافق سلوك النموذج المقترح ، هذا التشتت يتميز باتباعه لقانون أسّي(أس  $\alpha$ ) من نوع عنصر ثابت الطور.(عنصر CPE،  $C(\omega)=k/(j\omega)^\alpha$ ). وسائط هذا العنصر تتعلق ببنية سطح المسري وتركيز المحلول. توافق النتائج التجريبية مع النموذج المقترح يعطي قيم للأس  $\alpha$  من رتبة 0.8، وهذا على توافق مع التوقعات النظرية.

بصفة عامة دراسة تعلق عنصر ثابت الطور بمقاومة المحلول تبين بان الأس  $\alpha$  لا يتعلق بمقاومية المحلول، والوسيط الأخر  $K$  على علاقة طردية مع  $\rho^{-\alpha}$ . على أساس هذه العلاقة الطردية يمكن ايجاد عنصر لم يتم تحديده بعد بدقة في مختلف النماذج الفركتالية الموجودة، هذا الوسيط وانطلاقا من نماذج فركتالية سيمكن من تحديد سعة الطبقة الثنائية الكلاسيكية للوصلة معدن / محلول.

الكلمات الدالة : الاستجابة ثابتة الطور، المساحات الفركتالية، التشتت السعوي، المساري السعوية الخشنة.

## Constant phase angle impedance of rough capacitive electrode: Dependence of CPE on liquid resistivity.

### Abstract:

This work presents a method to model experimental data for a two-electrode conductance cell. The focus of this work is on the model and the model comparison with data.

Impedance data, obtained using stainless steel electrodes immersed in solutions of potassium chloride in water or ethylene glycol, are analysed in terms of an equivalent circuit which ostensibly accounts for the effects of surface roughness and the geometrical capacitance of the cell. It is found that the spectra show a range of frequency over which the interfacial impedance could be modelled by a constant phase angle element (CPE), i.e., an impedance of the form  $Z(\omega) = K/(j\omega)^\alpha$ .

The observed CPE behaviour can be rationalized by assuming fractal interface geometry and the fit of experimental data to the model gives a value of the exponent  $\alpha$  of the order of 0.8, which is in good agreement with theoretical predictions.

Our main enquiry into the relation between the CPE parameters and solution conductance shows that the second parameter  $K$  depends on solution concentration. The results compared with the recent theories based on fractal models of the electrode surface support those theories which predict that the interfacial impedance varies proportionately to the concentration raised to the power  $\alpha-1$ . On the basis of this proportionality, there exists a parameter, not explicitly yet formulated in the existing fractal models, which makes it possible the determination of the classical double layer capacity of the Metal/Solution junction from fractal models.

**Key Words:** Phase angle response, Fractal surfaces, Frequency dispersion, Rough capacitive electrodes.

## Résumé

Dans ce travail de recherche, nous présentons une méthode de modélisation de la réponse en fréquence d'une interface idéale Métal/Liquide basée sur la théorie des fractales par le biais des impédances électrochimiques.

Pour ce faire, les résultats de mesures d'impédances électriques faites sur des cellules électrochimiques cylindriques constituées de deux pistons identiques (électrodes) symétriques en acier inoxydable immergés dans des solutions alcalines de différente résistivité sont analysés.

Les spectres d'impédances illustrés par leurs représentations complexe en diagrammes de Nyquist et de Bode montrent que l'impédance des électrodes solides idéalement polarisable présente un degré de dispersion en fréquences assez important par rapport au comportement électrique purement capacitif observé avec des électrodes en mercure liquide ou bien avec des électrodes métalliques monocristallines.

Un modèle de circuit électrique équivalent qui tient compte de la capacité géométrique de la cellule électrochimique, de la résistance ohmique de l'électrolyte et de la géométrie fractale de la surface de l'électrode est proposé pour simuler et analyser numériquement ce comportement électrochimique de l'interface. La dispersion en fréquences observée dans un diagramme de Nyquist et de Bode répond à ce modèle qui est caractérisé par des lois en puissances d'exposant  $\alpha$  de type "élément à Angle de Phase Constant" (CPE). Les paramètres de ce modèle dépendent de la morphologie de la surface de l'électrode et de la concentration de l'électrolyte et l'ajustement des résultats expérimentaux à ce modèle donne des valeurs du paramètre  $\alpha$  de l'ordre de 0,8 en accord avec les prévisions théoriques.

D'une manière générale, l'étude de la dépendance de la constante de Phase CPE en fonction de la résistivité  $\rho$  de l'électrolyte montre que l'exposant  $\alpha$  est indépendant de la résistivité du liquide et que l'autre coefficient  $k$  a une relation de proportionnalité avec  $\rho^{1-\alpha}$ . Sur cette base de proportionnalité, il existe un paramètre, non encore formulé explicitement dans les différents modèles fractales existants, qui rend possible la détermination à partir des modèles fractales de la capacité classique de la double couche dans la jonction Métal/Électrolyte.



## Résumé

Dans ce travail de recherche, nous présentons une méthode de modélisation de la réponse en fréquences d'une interface idéale Métal/Liquide basée sur la théorie des fractales par le biais des impédances électrochimiques.

Pour ce faire, les résultats de mesures d'impédances électriques faites sur des cellules électrochimiques cylindriques constituées de deux pistons identiques (électrodes) symétriques en acier inoxydable immergés dans des solutions alcalines de différente résistivité sont analysés.

Les spectres d'impédances illustrés par leurs représentations complexe en diagrammes de Nyquist et de Bode montrent que l'impédance des électrodes solides idéalement polarisable présente un degré de dispersion en fréquences assez important par rapport au comportement électrique purement capacitif observé avec des électrodes en mercure liquide ou bien avec des électrodes métalliques monocristallines.

Un modèle de circuit électrique équivalent qui tient compte de la capacité géométrique de la cellule électrochimique, de la résistance ohmique de l'électrolyte et de la géométrie fractale de la surface de l'électrode est proposé pour simuler et analyser numériquement ce comportement électrochimique de l'interface. La dispersion en fréquences observée dans un diagramme de Nyquist et de Bode répond à ce modèle qui est caractérisé par des lois en puissances d'exposant  $\alpha$  de type "élément à Angle de Phase Constant" (CPE). Les paramètres de ce modèle dépendent de la morphologie de la surface de l'électrode et de la concentration de l'électrolyte et l'ajustement des résultats expérimentaux à ce modèle donne des valeurs du paramètre  $\alpha$  de l'ordre de 0,8 en accord avec les prévisions théoriques.

D'une manière générale, l'étude de la dépendance de la constante de Phase CPE en fonction de la résistivité  $\rho$  de l'électrolyte montre que l'exposant  $\alpha$  est indépendant de la résistivité du liquide et que l'autre coefficient  $k$  a une relation de proportionnalité avec  $\rho^{1-\alpha}$ . Sur cette base de proportionnalité, il existe un paramètre, non encore formulé explicitement dans les différents modèles fractales existants, qui rend possible la détermination à partir des modèles fractales de la capacité classique de la double couche dans la jonction Métal/Electrolyte.

**Les mots clés :** réponse angle de phase, surfaces fractales, dispersion en fréquence, électrodes capacitives rugueuses.