

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : PHYSIQUE

Titre :

Etude de la dispersion capacitive des électrodes rugueuses par la méthode de spectroscopie d'impédance : Influence du désordre de surface et de l'adsorption anionique

PAR

Berd MOURAD

Soutenu le : .. /.. /2005

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 classique de 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 observés. 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'interfaces 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 idéalement polarisables pour lesquelles on essaye de modéliser une interface où les réactions électrochimiques sont exclues, ç-à-d, pas de processus faradiques ni de diffusion, et donc pas de corrosion.

D'après les principes bien établis de l'électrochimie, l'interface Métal/Liquide, en l'absence de réactions faradiques, possède le comportement électrique d'une capacité pure. 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 comme si la capacité de la double couche dépendait de la fréquence. Ce comportement complexe de l'interface, bien qu'observé depuis un demi-siècle, reste toujours au stade d'hypothèses. Ces dernières années, cette complexité des spectres d'impédances fut attribuée à la nature fractale [1, 2] de l'interface, c'est-à-dire à la propriété géométrique que la surface rugueuse présente un domaine de similitude interne. *Cette théorie des fractales* prédit que l'impédance d'une électrode solide rugueuse, en un milieu idéalement polarisable, présente souvent un comportement non purement capacitif dit *Elément de Constante de Phase* (CPE) tel que

$$C(\omega) \propto (i\omega)^{-a},$$

où ω est la fréquence angulaire et i l'unité imaginaire.

Les expériences faites sur différentes électrodes solides ont montré qu'un tel comportement est souvent observé avec un exposant a compris entre 0.7 et 0.9. Il est aussi montré que plus la

surface de l'électrode est lisse, plus l'exposant a s'approche de l'unité c'est-à-dire d'un comportement capacitif idéal.

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: microscopique et atomique. Elles ne sont planes ni à l'échelle atomique à cause entre autre 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 irrégularités et en général, 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'épaisseur caractéristique 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.

Durant les vingt dernières années, la méthode exclusivement suivie pour traiter ce phénomène de dispersion de la capacité était de négliger les hétérogénéités à l'échelle atomique, et les expérimentalistes en quête d'une explication de l'origine de la dispersion en fréquences des spectres d'impédances des électrodes solides, avaient comme principale source les modèles «fractales» [3, 4, 5]. Ces modèles qui ne prennent en compte que les aspects géométriques de la surface sont avérés insuffisants pour expliquer les résultats obtenus: la bande de fréquences (KHz-GHz) dans laquelle ces modèles sont valides est bien supérieure à celle où la dispersion est habituellement observé. En conséquence, ils semblent ne plus être appropriés pour interpréter de *facto* le lien entre la rugosité et la dispersion. D'autres points additionnels tels que les hétérogénéités de la surface de l'électrode du point de vue désordre cristallin et l'éventuelle adsorption des anions de l'électrolyte sur la surface de l'électrode devraient aussi avoir une influence sur le degré de déviation d'un comportement idéal de la capacité de la double couche.

Pour traiter ce phénomène de dispersion capacitive nous tiendrons en compte de ces nouvelles hypothèses [6] en reconsidérant la contribution des hétérogénéités à l'échelle atomique et l'éventuelle adsorption anionique. A cette fin, Les métaux nobles, plus particulièrement l'or et l'argent, sont généralement sélectionnés pour ce genre d'étude. La vérification expérimental dans le cadre de ces nouvelles hypothèse nécessitait une préparation de l'électrode et un choix du potentiel de l'électrode.

Dans le domaine fondamental, notre travail s'inscrit complètement dans les préoccupations actuelles au niveau de la recherche mondiale sur les problèmes d'interfaces (métal/liquide, semi-conducteur/liquide, etc.). La maîtrise de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique [7] par le biais de l'interprétation des diagrammes d'impédances, et de la conception de modèles électriques pour simuler l'interface dans des cas "simples" est un passage obligé pour mieux appréhender les phénomènes plus complexes de corrosion des métaux et alliages.

La matière présentée dans ce mémoire est structurée en cinq chapitres. Le premier chapitre contient dans sa première partie des rappels de notions fondamentales des paramètres thermodynamiques caractérisants les surfaces, suivi d'un aperçu important sur les phénomènes d'adsorption. La troisième partie de ce chapitre comporte une présentation brève des techniques de caractérisation chimique des surfaces, suivi enfin d'un aperçu sur l'étude des surfaces, essentiellement leurs topographies.

Le chapitre deux contient dans sa première partie une brève description structurale et électrique de l'interface Métal/électrolyte basée sur les principes bien établis de l'électrochimie suivi par d'autres approches basées sur une théorie proprement mathématique: *la théorie des "fractales"*, cette théorie établit un rapprochement entre la dispersion en fréquences observée, la similitude interne de l'interface d'échange, et le caractère fractal [8-11] de la surface rugueuse de l'électrode et permet surtout de calculer l'impédance des électrodes fractales auto-similaires. Parmi ces théories nous citons, en particulier, le schéma développé par Le Mehauté [3] qui est le modèle TEISI (Transport d'Energie sur l'Interface à Similitude Interne) élaboré pour des besoins industriels et qui a permis l'introduction des fractales en électrochimie. Le fait important mis en évidence par le modèle TEISI est que le facteur D_f (dimension fractale) est indépendant de la cinétique interfaciale et dépend seulement de la géométrie de l'électrode. Ensuite nous citons le modèle par réseaux électrique développé par Liu [4] qui suggère comme modèle de géométrie fractale, l'ensemble de Cantor et enfin la méthode de modélisation à l'aide d'arguments d'échelles de Pajkossy et Nyckos [5, 6] qui se base sur le modèle de Von-Koch et qui 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. On termine ce chapitre par l'introduction des nouvelles hypothèses sur l'origine de la dispersion, principalement le rôle du désordre de surface et de l'adsorption anionique.

Le chapitre trois fait l'objet des méthodes électrochimiques transitoires pour l'étude des réactions d'électrodes particulièrement la voltamétrie cyclique et la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce chapitre est scindé en trois parties : la première est consacrée à la voltamétrie cyclique suivie d'une deuxième partie sur la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) où sont détaillés les fondements théoriques de cette technique, la réponse d'une électrode à une perturbation sinusoïdale, la méthode de présentation des résultats sous la forme de diagrammes de Nyquist et de Bode, et la présentation du type de cellules électrochimiques généralement utilisées dans les mesures d'impédances. La troisième partie traite du développement instrumental de cette technique.

Dans le chapitre quatre, nous présentons la méthode expérimentale, l'équipement et les matériaux utilisés.

Dans le chapitre cinq, les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés.

Une conclusion générale qui résume le travail effectué et les résultats obtenus termine ce manuscrit.

I. EFFET DE LA TENSION SUPERFICIELLE

I.1. ENERGIE DE SURFACE

Pour augmenter d'un incrément dA la surface d'un solide, il faut déplacer un certain nombre d'atomes de la masse vers la surface. Comme les atomes de la surface possèdent moins de liaisons que ceux situés à l'intérieur du volume, l'énergie libre du solide ou du liquide augmente d'une quantité dG :

$$dG = \gamma dA \quad (1.1)$$

La définition de l'énergie de surface γ provient d'une formulation plus générale du changement de l'énergie libre d'un système thermodynamique, en présence des effets de surface:

$$dF = -PdV - SdT + \sum \mu_i d\eta_i + \gamma dA \quad (1.2)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i d\eta_i + \gamma dA \quad (1.3)$$

Pour estimer grossièrement l'énergie de surfaces des métaux, on calcule le changement global de l'énergie de liaison, lorsqu'un atome passe de la masse à la surface.

Dans un métal de structure cubique à face centrée, avec une valeur moyenne de 10^{19} atomes par mètre carré, on estime l'énergie de surface à 2J/m^2 . L'énergie de surface dépend de la cristallographie du métal et de ses orientations.

I.2. ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS:

Les joints de grains représentent une discontinuité dans l'arrangement régulier des atomes d'un cristal (Fig. 1.1). Pour créer un joint de grain, il faut déplacer les atomes de la masse vers le joint, ce qui demande une certaine énergie. L'équation (1.1) permet toujours de calculer le changement de l'enthalpie libre. Seulement, il faut remplacer l'énergie de surface γ par l'énergie du joint de grain γ_{jg} . Cette dernière augmente avec l'écart d'orientation entre les grains qui forment le joint, mais reste toujours inférieure à l'énergie de surface.

A cause de leurs énergies plus élevées, les atomes situés aux joints de grains sont souvent des sites de réactions privilégiés lors d'une attaque chimique ou électrochimique du métal.

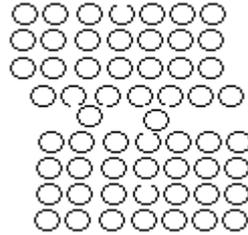


Fig. 1.1: Représentation schématique d'un joint de grain.

I.3. TENSION SUPERFICIELLE

On appelle tension superficielle la force par unité de longueur qui correspond à l'énergie de surface d'un corps solide ou liquide ($J/m^2 = N/m$). Cette nouvelle notion permet de décrire avec une plus grande aisance les effets de surface dans les liquides. En réalité, un solide ou un liquide est toujours en contact avec une autre phase, il en résulte des réactions qui modifient sa tension superficielle. *On doit donc plutôt parler d'interfaces que de surfaces.*

II. ADSORPTION

C'est un fait bien connu, que les solides poreux peuvent retenir des volumes importants de gaz condensables. Cette capacité à retenir les gaz a été décrite par Fontana en 1777, qui notait que du charbon fraîchement calciné refroidi, avait la propriété d'absorber plusieurs fois son volume de gaz. De même Scheele 1777, notait que l'air chassé du charbon par la chaleur était réabsorbé à des températures basses. En 1814 De Saussure, observa que l'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur et croît avec la facilité de liquéfaction des gaz. De nos jours on reconnaît que la masse d'un liquide ou d'un gaz adsorbé est fonction de l'étendue de la surface solide accessible aux molécules de l'adsorbat [12].

II.1. ORIGINE ET DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation d'un gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz ou de liquide adsorbées pénètrent dans la masse [12]

Lorsqu'un gaz ou un liquide vient au contact d'un solide (Fig. 1.2), la concentration à la surface des molécules liquides ou gazeuses est toujours plus élevée qu'en volume. Le processus responsable de cet excès de concentration est le phénomène d'adsorption. Il trouve son origine dans la situation particulière des atomes superficiels du solide auxquels ils manquent des liaisons par rapport aux atomes situés dans la masse.

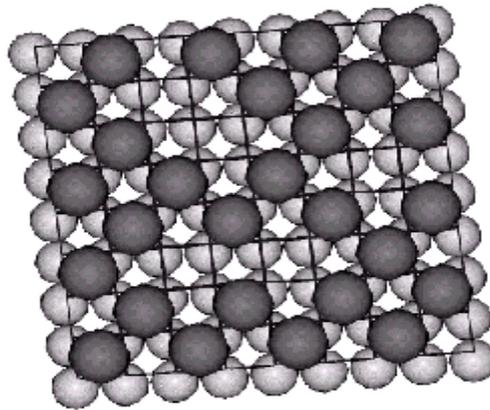


Fig. 1.2: Adsorption des ions Br⁻ (grosses sphères) sur une surface d'argent (petites sphères).

La saturation de ces liaisons manquantes, leur permet dans une certaine mesure de rétablir la symétrie du champ de forces auquel ils se trouveraient soumis s'ils étaient à l'intérieur du cristal. Pour que le processus d'adsorption évolue de façon spontanée il faut que celui-ci s'accompagne d'une diminution de son enthalpie libre ($\Delta G_a < 0$). Le liquide ou le gaz en s'adsorbant perd un ou plusieurs degré de liberté, ce qui se traduit par une diminution d'entropie ($\Delta S_a < 0$). En raison de la relation $\Delta G_a = \Delta H_a - \Delta S_a$, on doit avoir nécessairement $\Delta H_a < 0$, ΔH_a étant la variation de l'enthalpie associée au phénomène d'adsorption. On voit que ce processus est toujours exothermique. Par convention on exprime généralement la chaleur d'adsorption Q_s par $-\Delta H_a$.

Suivant la nature des forces impliquées, on distingue deux types principaux d'adsorption: adsorption physique et adsorption chimique.

Dans l'adsorption physique, les liaisons mises en jeu sont analogues aux liaisons moléculaires qui font intervenir les forces de Van der Waals. Les énergies associées à ces liaisons sont de même ordre de grandeur que celles de liquéfaction des gaz qui s'adsorbent. Elles sont par conséquent relativement faibles et ne dépassent guère 50 kJ mol^{-1} . Il en résulte que l'état électronique de la molécule dans l'état adsorbé est peu modifié par le phénomène. L'adsorption physique étant comparable au processus de liquéfaction et a généralement lieu aux basses

températures où la réversibilité peut être facilement réalisée. Enfin, plusieurs couches (3 ou 4) peuvent être adsorbées physiquement sur un solide.

Les forces de liaisons impliquées dans la chimisorption (ou l'adsorption chimique) résultent par contre, d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction, et la particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état de la phase mère. Les énergies mises en jeu peuvent être importantes de 100 à 500 kJ mol⁻¹. En conséquence, la liaison à la surface d'un solide a un caractère beaucoup plus permanent et la réversibilité ne peut généralement être réalisée qu'aux hautes températures et sous faibles pressions. Elle nécessite dans certains cas des énergies d'activations appréciables. Son caractère spécifique est nettement marqué comme dans toute réaction chimique.

La formation d'une couche de particules adsorbées chimiquement est susceptible de saturer complètement les valences des atomes superficiels du métal. La poursuite de la réaction au-delà de ce stade exige une certaine énergie d'activation, car elle implique des processus de diffusion à travers la couche d'adsorption. Elle donne lieu à un phénomène d'oxydation proprement dit.

Il est commode de représenter les deux types d'adsorption dans le cas d'une molécule diatomique qui s'adsorbe au moyen d'un schéma qui consiste à porter l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction de la distance de la molécule à la surface (Fig. 1.3).

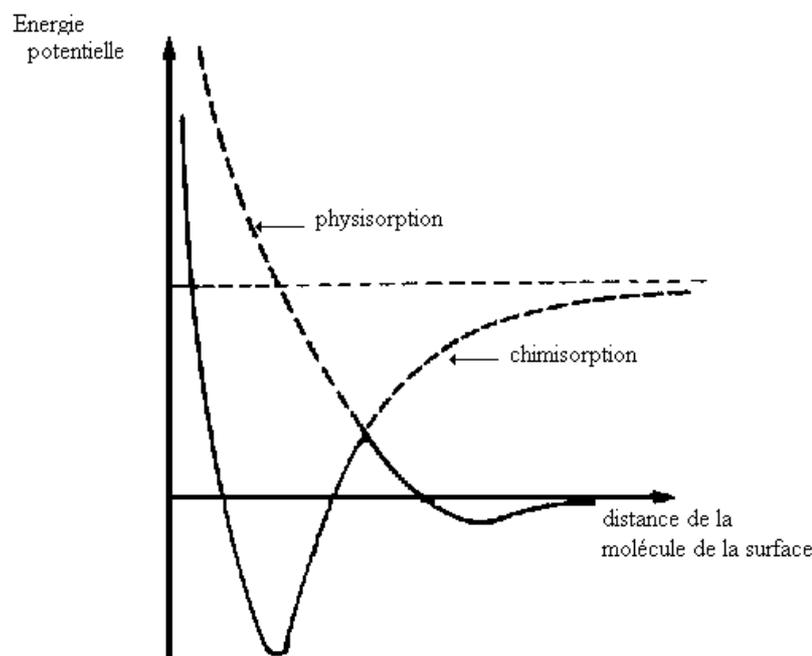


Fig. 1.3: Courbe de Lennard-Jones de l'adsorption d'une molécule diatomique.

II.2. ADSORPTION DES IONS SUR LES SOLIDES

Les cristaux ioniques adsorbent beaucoup plus énergiquement des ions de la solution avec lesquels l'un des ions de leur propre réseau est susceptible de donner un composé insoluble ou peu soluble. C'est ainsi que les cristaux AgI adsorbent plus aisément les ions halogènes que les ions nitriques, les cations Ag^+ que les cations alcalins [13, 14].

Dans de nombreux cas, l'importance de l'adsorption est conditionnée par l'aptitude du sel insoluble à donner avec les ions de la solution des complexes insolubles.

Dans tous les cas, cela revient à dire que l'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le solide que le solvant.

Il y a un autre facteur tout différent qui conditionne la spécificité de l'adsorption, c'est le facteur spatial. Un cristal donné peut en effet avoir des propriétés adsorbantes bien différentes suivant la nature de ses faces. Les travaux de Bunn (1933) montrent que l'adsorption a lieu sur les faces du cristal où les espacements interatomiques sont du même ordre de grandeur que les espacements interatomiques de la substance à adsorber.

II.3. FACTEURS CARACTERISANTS LES SOLIDES

Ce qui caractérise un solide adsorbant, ce sont ses propriétés physico-chimiques ainsi que mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

L'adsorption étant un phénomène superficiel, il est clair qu'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbants. Elle s'exprime en spécifique d'autant plus grande qu'il est plus divisé, c'est-à-dire que les particules sont plus petites. Il apparaît que la distribution des particules est une caractéristique de l'adsorbant. D'autre part, pour un volume donné de particules leur surface externe sera d'autant plus grande que ces grains ont une forme plus irrégulière. On voit donc l'intervention d'un facteur de forme [15].

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.

- La surface spécifique.
- La distribution des tailles des grains.

- Le facteur de forme ou de rugosité.
- La distribution des tailles des pores.

Les quatre grandeurs ne sont pas indépendantes. Chacune de ces grandeurs donne une information différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de la capacité de sorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tel que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption.

III. CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES SURFACES

III.1. METHODES D'ANALYSES DES SURFACES

Les phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de corrosion modifient la composition chimique des surfaces, qui diffère alors de celle de la masse. Les nouvelles propriétés de surfaces qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement d'une pièce face à une agression chimique. Ainsi, les méthodes de caractérisation chimique des surfaces sont souvent indispensables pour l'étude des processus déjà cités.

On appelle méthodes d'analyse de surfaces les techniques expérimentales qui donnent une information chimique sur une épaisseur inférieure à 3 nm. La plupart de ces méthodes d'analyses permettent d'établir des profils de concentration sur des épaisseurs plus grandes.

Le principe général consiste à envoyer un rayon (électron, photon X, ions) qui interagit avec la surface du solide. En réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques, qui sont détectés et analysés de différentes façons selon la technique utilisée, voir la Figure (1.4). Les quatre, des plus importantes méthodes sont:

- Spectroscopie des photons électrons (XPS),
- Spectroscopie Auger (AES),
- Spectroscopie de masse des électrons secondaires (SIMS),
- Spectroscopie des ions rétrodiffusés (ISS).

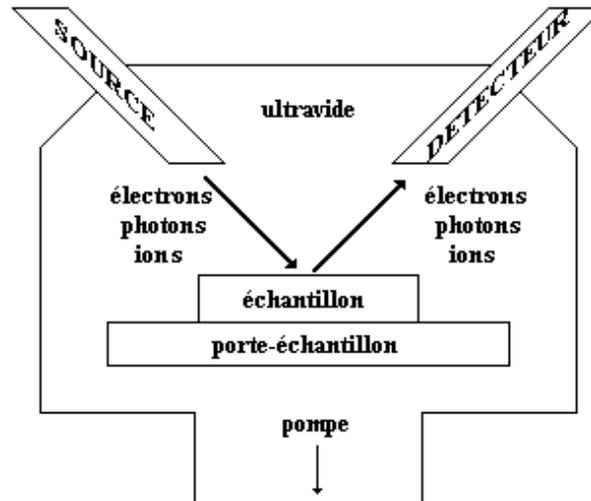


Fig. 1.4: Principe de fonctionnement des méthodes d'analyse de surface.

IV. ETUDE DE LA STRUCTURE DES SURFACES

IV.1. TOPOGRAPHIE DES SURFACES DES METAUX

La topographie des surfaces métalliques comporte deux niveaux:

- Microscopique.
- Atomique.

A l'échelle microscopique, la topographie des surfaces métalliques dépend surtout des procédés de fabrication: usinage, laminage, moulage, attaque chimique, etc. Ces procédés provoquent des rugosités de quelques micromètres pour les procédés mécaniques et du dixième de micromètre pour les procédés chimiques et électrochimiques.

A l'échelle atomique, la rugosité des surfaces métalliques dépend de l'orientation et des défauts cristallins: dislocations, joints de grains, etc.

IV.2. METHODES DE CARACTERISATION DE LA TOPOGRAPHIE DES SURFACES

L'étude de la structure cristalline et de la micrographie des surfaces, fait appel aux différentes méthodes dont les plus importantes sont indiquées dans le Tableau 1.1. Selon le classement indiqué, certaines de ces méthodes fournissent une information au niveau atomique,

d'autre renseigne à l'échelle microscopique. En pratique, toutefois, la distinction n'est pas évidente.

Information	Méthode
Echelle atomique	Diffraction des électrons rétrodiffusés (LEED) Microscopie à effet de tunnel (STM) Microscopie à émission d'ions (FIM) Microscopie à force atomique (AFM)
Echelle microscopique	Microscopie électronique à transmission (TEM) Microscopie électronique à balayage (SEM) Microscopie optique à interférence Rugosimétrie Microscopie optique

Tableau 1.1: Méthodes de caractérisation de la microstructure des surfaces.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie des surfaces à l'échelle du micromètre. Elle a pour principe l'interaction rayonnement matière qu'on décrit brièvement dans ce qui suit:

L'interaction d'un faisceau d'électrons incidents avec un matériau conduit à l'émission d'électrons secondaires. L'intensité d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la surface (effet de pointe, d'arête, etc.), du potentiel local et du numéro atomique. Ces électrons ne dépendent que de la couche superficielle (quelques nanomètres)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction faisceau incident-matériaux (en particulier les électrons secondaires) sont transformées en signal électrique. Ce signal électrique module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone, voir la Figure (5.1) suivante du schéma de principe du MEB. Une des particularités du MEB est sa grande profondeur de champ, qui est de l'ordre du mm pour un grossissement de

100 et est encore de $10\ \mu\text{m}$ pour un grossissement de 10000. Ceci permet l'observation facile de reliefs importants comme celui des surfaces de ruptures.

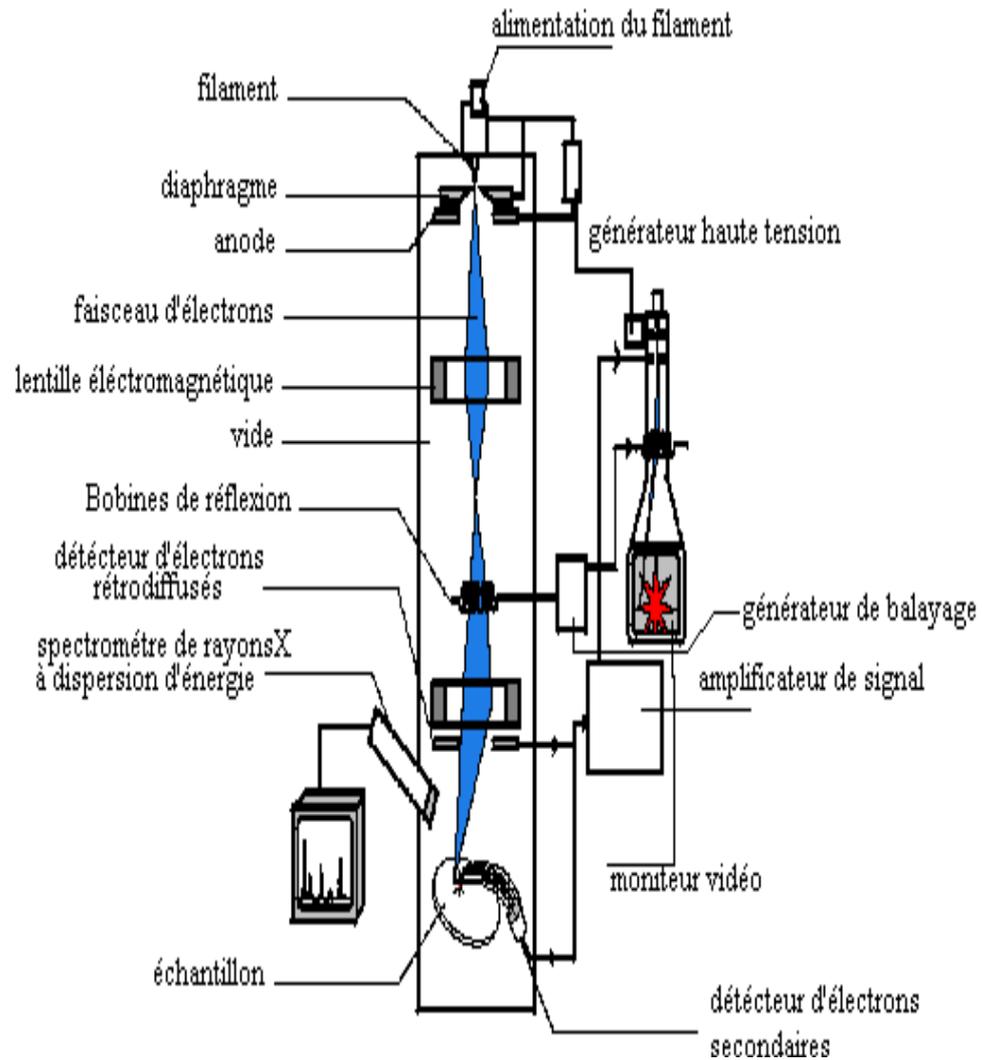


Fig. 1.5: Schéma de principe d'un MEB

I. INTRODUCTION

L'interface entre un métal et un électrolyte (Fig. 2.1) est une zone de très grande importance ; elle est le siège de réactions électrochimiques (transfert de charges, migration, corrosion, etc.). Les propriétés associées aux interfaces entre deux phases de natures différentes sont d'une grande importance dans le développement et la commercialisation d'une variété de produits industriels, ce n'est pas alors surprenant de voir tous les efforts déployés pour comprendre son rôle.

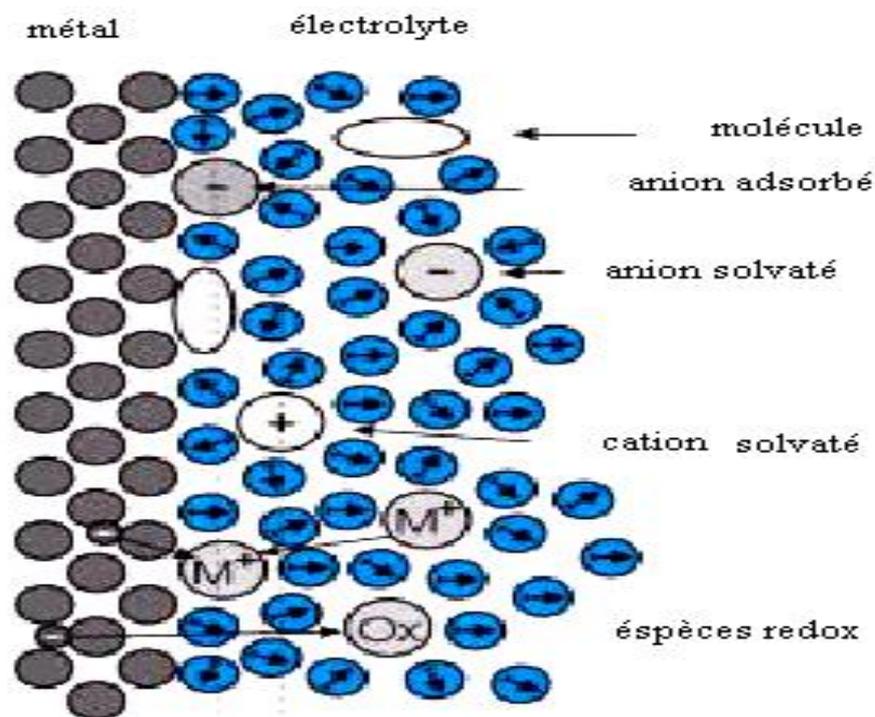


Fig. 2.1: Diagramme schématique d'une interface Métal/ Electrolyte

II. NATURE DE L'INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE

L'électrode métallique est un cristal conducteur d'électricité qui peut être représentée dans la théorie des bandes par le modèle des électrons presque libres, dans lequel le métal est vu comme 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 leurs énergies cinétiques, les

électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2nm du cristal, car les charges positives exercent une force d'attraction.

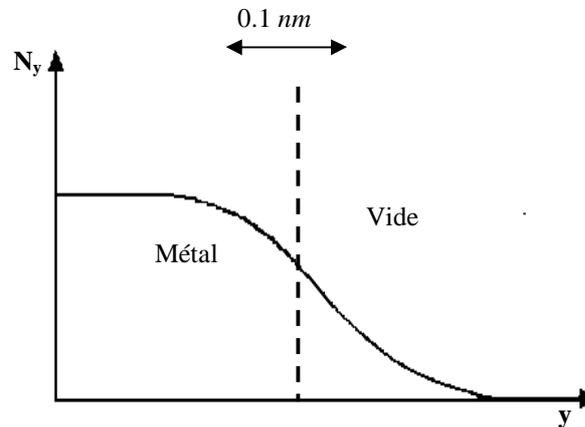


Fig. 2.2: Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.

La Figure (2.2) représente la distribution des électrons à la surface du 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 [16].

L'électrolyte est un liquide conducteur de l'électricité, il est formé d'anions et de cations hydratés dissous dans un solvant constitué par des molécules polaires telles que les molécules de H_2O . Chacune de ces molécules possède un vecteur moment dipolaire, mais la distribution de ces vecteurs est aléatoire, ce qui implique une résultante nulle dans cette région; pas de direction privilégiée, c'est une isotropie parfaite (Fig. 2.3). Les ions hydratés positifs et négatifs étant répartis également sur une portion de volume donnée, la neutralité électrique prévaut. Si on prend une portion de l'électrolyte parallèle à une électrode plane (Fig. 2.4), tant que cette portion d'électrolyte est loin de l'interface du côté liquide, sa charge totale est nulle. Vu que les charges sur deux portions de l'électrolyte parallèles sont égales à zéro, il y aura absence sous ces conditions d'équilibres d'un gradient de potentiel dans l'électrolyte.

En résumé: sous des conditions d'équilibres, les forces sur une moyenne de temps sont les mêmes dans toutes les directions et en tout point à l'intérieur de l'électrolyte (isotropie parfaite), et donc, il n'y a pas de direction privilégiée des champs électriques.

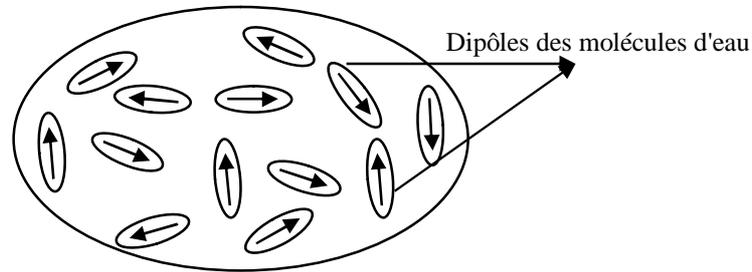


Fig. 2.3: Représentation schématique de l'orientation aléatoire des dipôles de l'eau à l'intérieur de l'électrolyte.

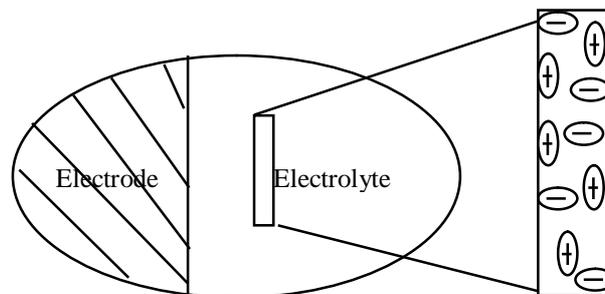


Fig. 2.4: Représentation schématique de l'électroneutralité.

Lorsqu'un métal est en contact avec l'électrolyte, la zone adjacente au solide chargée négativement et la couche fine sous la surface du métal chargée positivement brisent cette isotropie parfaite (Fig. 2.5) et l'homogénéité (Fig. 2.6). La portion du 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 de la répartition inégale des ions. 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 y 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 de l'électrolyte parallèle et proche de l'électrode plane (Fig. 2.6). L'accumulation de charges de part et d'autre

de l'interface est la conséquence de l'existence de potentiel électrique d'interface ($\Delta E = E_{el} - E_{el}$).

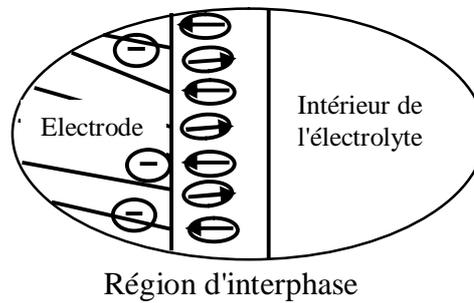


Fig. 2.5: Orientation des dipôles à l'interface.

La charge accumulée d'un côté est contrebalancée de l'autre $Q_{el} = -Q_{el}$. La charge portée par l'électrode 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 ΔE . la charge compensatrice du côté de l'interface est due soit, à un excédent de cations, 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 de charges à l'interface provoque la création d'une zone appelée *DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE* qui est la zone de l'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte.

Pour résumer, le terme double couche est utilisée 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 est considérée comme deux couches de charges l'une positive et l'autre négative. Mais on sait maintenant que la situation est plus complexe, bien que la double couche est encore utilisée comme un proche synonyme d'une surface électriifiée où la structure de l'interface est une version simpliste de la théorie de la double couche présentée dans les livres standards de l'électrochimie.[16-19].

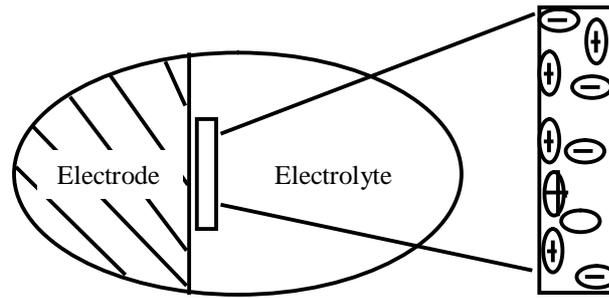


Fig. 2.6: Excès de charges à l'interface.

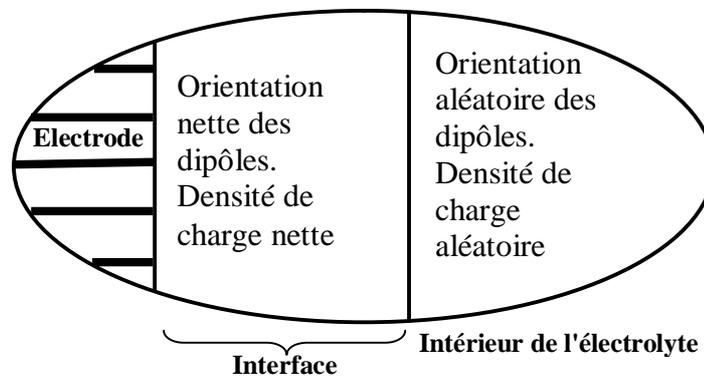


Fig. 2.7: Diagramme schématique d'une zone d'interface

III. HISTORIQUE DES MODELES DE LA DOUBLE COUCHE A L'INTERFACE ELECTRODE/ ELECTROLYTE

III.1. MODELES CLASSIQUES

Dans le but d'élucider la structure exacte de la double couche, plusieurs travaux ont été réalisés et différents modèles ont été élaborés. Le plus simple revenant à Helmholtz (Fig. 2.8-A), suppose que les ions excédentaires (anions ou cations) qui composent l'électrolyte restent localisés dans un plan appelé plan externe de Helmholtz qui est situé parallèlement à la surface de l'électrode contenant des charges opposées. Cette structure s'apparente à celle d'un condensateur plan, caractérisé par une capacité qui ne dépend ni du potentiel, ni de la concentration de l'électrolyte, comme le traduit l'équation suivante:

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta E} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_H} \quad (2.1)$$

où ε est la constante diélectrique du milieu, ε_0 la permittivité du vide, L_H la distance entre les deux plans de la double couche, q la densité de charge et ΔE la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte. La faiblesse du modèle apparaît immédiatement à partir de la relation (2.1) qui prévoit C_H constante, or on sait qu'il n'en est rien pour les systèmes réels.

Le modèle de Guy-Chapman (Fig. 2.8-B) n'est qu'une amélioration du modèle précédent, il suppose que lorsqu'elle est faible, la concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche, ce fait est expliqué par l'agitation thermique des ions. La concentration la plus importante de l'excès de charge se situe au voisinage immédiat de la surface 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 (2.1).

Cette distance 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:

$$C_{GC} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_{GC}} \cosh\left(\frac{zF\Delta j}{2RT}\right) \quad (2.2)$$

où z est la charge ionique, F : la constante de Faraday, R est la constante des 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 se rapprocher indéfiniment 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, la capacité de la double couche est finie et la taille des ions est aussi finie et ne peuvent se rapprocher de la surface qu'à une distance inférieure à une distance ionique. De plus, les études montrent la capacité de la double couche beaucoup plus faible que la valeur prédite par ce modèle.

Vient ensuite le modèle de Stern (Fig. 2.8-C) qui n'est autre qu'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 de nuage vers l'intérieur de la solution (couche diffuse). La relation de la double couche devient:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.3)$$

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

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

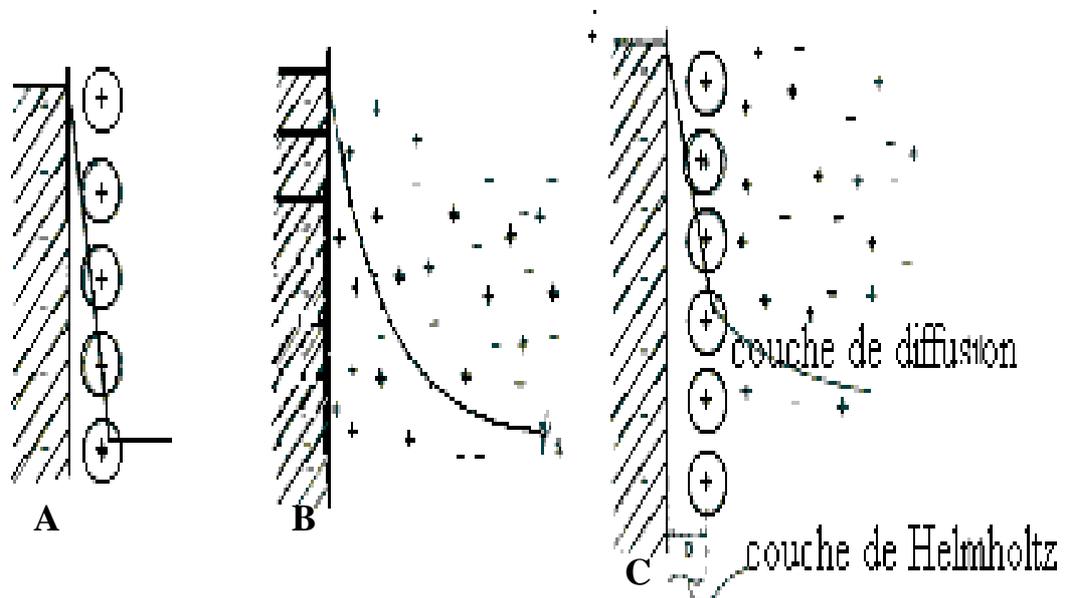


Fig. 2.8: Modèles de la double couche: Helmholtz (A), Gouy-Chapman (B) et Stern (C).

III.2. MODELES FRACTALS

III.2.1. *Rugosité de la surface et dispersion en fréquences*

Dans le cas d'électrodes idéalement polarisables, le comportement dispersif est souvent attribué à l'état de surface des électrodes métalliques solides, alors que les électrodes faites de métaux liquides tel que le mercure ont un comportement purement capacitif caractérisé par $\alpha = 1$, dû à l'absence de toutes irrégularités de surface. Si l'influence des irrégularités de surface sur la dispersion en fréquences a été qualitativement mise en évidence depuis longtemps, sa détermination quantitative fait toujours l'objet d'intenses débats.

Les premières tentatives pour calculer l'effet de la rugosité de la surface de l'électrode sur l'impédance sont l'œuvre de De Levie [20, 21] qui a utilisé comme approximation de l'électrode poreuse, des pores fins de longueurs finies ou infinies immergées dans un électrolyte. L'équivalent électrique d'un tel modèle de pores est celui d'un réseau fini ou infini de résistance et de capacités (circuit R-C) et dont l'impédance est de type *élément de constante de phase* (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 un couplage inséparable entre la résistance de l'électrolyte et la capacité de la double couche.

Plusieurs autres approches ont été proposées, qui montrent que la dispersion en fréquences de l'impédance de l'interface métal/liquide est une propriété inhérente de la couche de Helmholtz et la résistance de l'électrolyte ne joue aucun rôle dans les paramètres de l'équation (2.3), on cite entre autres, les travaux de Sluyters et collaborateurs [22] et ceux de Tomkiewicz [23]. Seulement, aucune de ces approches n'a pu expliquer les nouvelles données expérimentales.

D'autres approches qui se basent sur la théorie des fractals [8,9] ont été développées et le mérite revient à Le Mehauté [1] qui est le premier à introduire le concept des fractals comme possible outil mathématique pour le calcul des impédances d'électrodes.

Nous verrons par la suite que d'autres approches plus récentes qui prennent en considération le rôle du désordre de surface et de l'adsorption anionique sont plus aptes à expliquer le phénomène de dispersion observée.

III.2.2. Description fractale de la surface rugueuse

Pour donner à la science de nouveaux outils, le mathématicien Benoît Mandelbrot a osé tourner le dos à l'abstraction et regarder les objets naturels autrement. C'est ainsi qu'il inventa la géométrie fractale. Benoît Mandelbrot écrit :

«Cette géométrie, je l'ai conçue pour des besoins scientifiques. J'ai voulu faire comprendre comment sont faites, les montagnes, les tempêtes, les turbulences, la météorologie, les nuages, etc.».

Le terme fractal du latin «fractus» dérivé du verbe «frangere», (briser) signifie être fractionné à l'infinie [11]. Il est défini comme un ensemble qui présente des irrégularités à toutes les échelles. 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 et de laisser 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. C'est la propriété d'invariance d'échelle.*

A l'interface métal/électrolyte, les transferts de charges induisant des courants électriques sont gouvernés par des processus physicochimiques qui limitent leur densité. *Afin d'obtenir de forts courants, il faut utiliser des interfaces avec des surfaces maximales. Les électrodes poreuses sont dotées de cette qualité ; un objet poreux (rugueux) est celui possédant une surface maximale pour un volume moindre.*

La géométrie fractale répond bien à la description et à l'étude de ces critères (la courbe de Von Koch, une longueur infinie pour une surface finie). La nature nous fournit énormément d'exemples, on cite les montagnes, les racines, les alvéoles pulmonaires dans lesquels, les processus d'échanges ne sont autres que les processus électrochimiques, d'autres cas peuvent être artificiels, comme les catalyses hétérogènes, largement utilisées dans les industries pétrolières. *Le problème de transport à travers les interfaces est donc d'un intérêt général.*

III.2.3. Courbe irrégulière

Dans le cas de courbes planes définies par les deux fonctions paramétriques continues $x(t)$ et $y(t)$, on dit que la courbe est irrégulière, si chacune de ses fonctions est irrégulière, c-à-d., décrivant une variable brownienne. Plusieurs types de courbes mathématiques peuvent être

citées ; les courbes associées à des séries géométriques, les courbes de Von-Koch-Mandelbrot, les courbes hyperboliques, etc. Toutes ces courbes diffèrent en géométrie et en forme, mais sont toutes construites en respectant la règle de l'autosimilarité (Fig. 2.9).

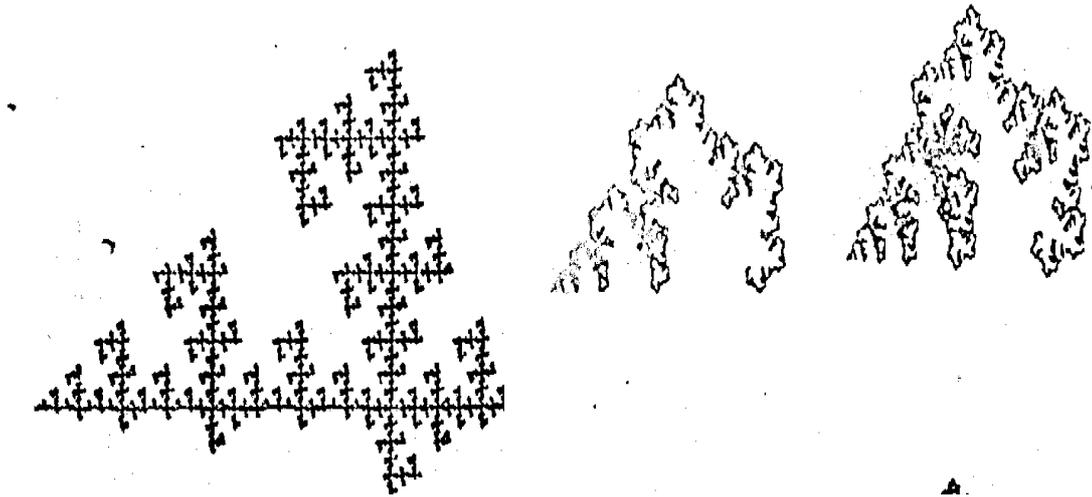


Fig. 2.9: Différentes formes fractales.

III.2.3.1. Les fractals

A. Notion de dimension

La mesure d'une longueur, d'une surface ou d'un volume se fait par recouvrement de ces ensembles par des pavés dont la longueur, la surface ou le volume sont pris comme des unités de mesure. C'est le même principe pour le calcul de ces grandeurs avec des intégrales multiples. Seulement, les pavés unitaires sont infinitésimaux.

La mesure des grandeurs est donnée par la relation suivante :

$$M = N\varepsilon^d = N\mu \quad (2.4)$$

ε étant le côté (étalon), μ l'unité de mesure et N le nombre d'unités.

B. Propriétés métriques

Diverses définitions de la dimension fractale ont été proposées. Pour une structure fractale donnée, elles fournissent le plus souvent la même dimension fractale, malgré que parfois, certaines s'avèrent plus commodes ou plus précises que d'autres dans 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, le pavé de recouvrement est infiniment petit ε tend vers 0. pour la détermination concrète de la dimension fractale, on est tout naturellement conduit à discrétiser (utiliser des longueurs ε finies), la précision du calcul dépend de la longueur relative de la longueur élémentaire, 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 $D_T = 2$, ..., etc. Une structure fractale possède une dimension topologique. En plus de la dimension topologique, les mathématiciens définissent plusieurs concepts de dimension généralisés tels 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 à priori inconnu, une solution consiste à faire des essais en prenant des unités de mesures $\mu = \varepsilon^\beta$, la mesure est donnée par

$$M = N\varepsilon^\beta \quad (2.5)$$

Le fait que cette méthode puisse s'appliquer pour β 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 côté ε . Mais on peut faire le recouvrement de l'objet E avec des boules V_i dont le diamètre ($\text{diam } V_i$) est inférieur à ε . 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:

$$m^\beta(E) = \lim \varepsilon \quad (2.6)$$

Et on définit la dimension de Hausdorff-Besicovitch, $\dim E$ comme la valeur de β 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 et l'infini.

Dimension de Bouligand- Minkowski

On peut également définir une dimension dite de Bouligand-Minkowski, que l'on note $\Delta(E)$. Il existe plusieurs méthodes (Fig. 2.10) pour calculer $\Delta(E)$ et toutes utilisent la relation suivante:

$$\Delta(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left(\frac{\text{Ln}N(\varepsilon)}{\text{Ln}\varepsilon} \right) \quad (2.7)$$

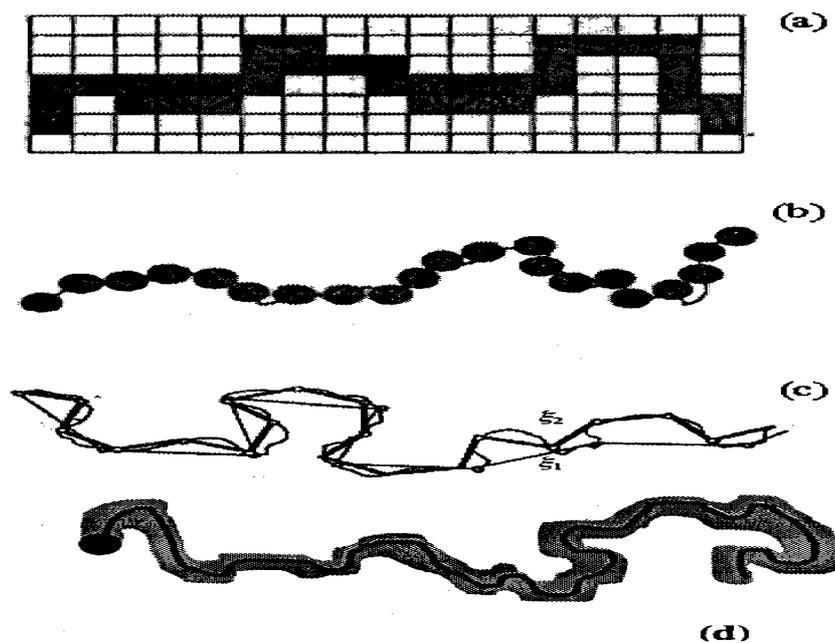


Fig. 2.10: Mesure de la dimension d'une courbe par la méthode des: boîtes (a); boules disjointes (b); compas (c) et saucisse de Minkowski (d).

C. Propriété d'invariance d'échelle

L'invariance d'échelle est la propriété fondamentale d'un objet fractal sous une dilatation anisotrope, c'est ainsi qu'elle est définie par Mandelbrot [8, 9]. Mathématiquement cela veut dire qu'il existe un exposant H compris entre 0 et 1 tel que la transformation:

$$r \dots\dots\dots \lambda r$$

$$h \dots\dots\dots \lambda^H h$$

reste statistiquement invariante . On distingue deux dimensions d'invariance d'échelle, globale et locale . La dimension globale observée à grande échelle est simplement d-1 où d est la dimension euclidienne, c-à-d, à grandes distances, la dimension d'invariance d'échelle n'est que l'épaisseur. La dimension fractale locale d_f peut être déterminé par des méthodes classiques, elle est reliée à l'exposant H par

$$d_f = d - H \quad (d - 1 < d_f < d) \tag{2.8}$$

Notons que pour H = 1, le graphe se réduit trivialement à une droite (ligne à une dimension). Dans l'exemple de la Figure (2.11), on montre une invariance sous la transformation:

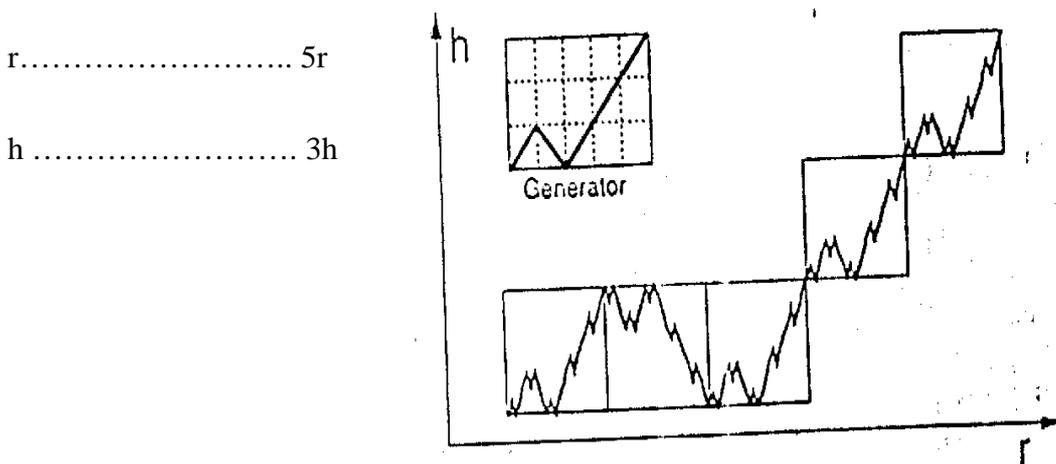


Fig. 2.11: Exemple de construction fractale

Un simple calcul donne : $H = \ln 3 / \ln 5 = 0.68$ et $d_f = 1.32$

En résumé, pour des structures fractales réelles, l'invariance d'échelle n'existe que dans une gamme limitée de distance r ($a \ll r \ll \Lambda$), Λ est la coupure à une distance macroscopique due à la taille de l'échantillon à la longueur de corrélation, aux effets du gradient, etc., et est aussi la coupure à une distance microscopique due au pas du réseau, à la taille moléculaire, etc. L'invariance peut d'autre part n'être vérifiée qu'asymptotiquement.

Détermination de la dimension fractale

Pour les fractals à invariance d'échelle, la détermination de la dimension se fait en une simple itération, comme on vient de le voir dans l'exemple du paragraphe précédent.

Pour des fractals 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:

$$M(L) = k_1 M\left(\frac{L}{h_1}\right),$$

soit:

$$A(L)L^D = kA\left(\frac{L}{h}\right)\left(\frac{L}{h}\right)^D. \quad (2.9)$$

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

On remarque que:

$$A\left(\frac{L}{h}\right)/A(L) \rightarrow 1, L \rightarrow \infty. \quad (2.10)$$

D'où

$$K\left(\frac{1}{h}\right)^D = 1 \quad (2.11)$$

De là on peut déterminer la dimension D .

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

$$M(L) = k_1 M\left(\frac{L}{h_1}\right) + k_2 M\left(\frac{L}{h_2}\right) + \dots + k_n M\left(\frac{L}{h_n}\right) \quad (2.12)$$

Et donc:

$$k_1 \left(\frac{1}{h_1}\right)^D + k_2 \left(\frac{1}{h_2}\right)^D + \dots + k_n \left(\frac{1}{h_n}\right)^D = 1 \quad (2.13)$$

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 de microscopie optique ou électronique, et par la dispersion des rayons X (XRS) [24]

D. Courbe triadique de Von-Koch

Une structure fractale est construite par un processus récurrent composé d'un initiateur (état initial) et d'un générateur (opération de récurrence). L'état initial de la courbe de Von-Koch (Fig. 2.12) 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. La seconde itération, chaque segment est 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.



Fig. 2.12: Courbe triadique de Van-Koch

A l'itération n , $\varepsilon_n = L/n^3$, la longueur de la courbe est donnée par la relation:

$$k_n = 4^n \varepsilon_n \quad (2.14)$$

Ainsi on trouve:

$$k_n = L^d (\varepsilon_n)^{1-d} \quad (2.15)$$

Avec:

$$d = \frac{\text{Ln } 4}{\text{Ln } 3} = 1.2618 \quad (2.16)$$

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 Van Koch (Fig. 2.16) avec une dimension fractale donnée par la relation:

$$d = \frac{\text{Ln } 4}{\text{Ln} \left\{ 2 + 2 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right\}} \quad (2.17)$$

Plusieurs structures fractales peuvent être dérivées de la structure de Von-Koch (Figs. 2.13-14). Des courbes généralisant la courbe de Koch peuvent être construites en variant simplement le générateur.

E. Ensemble de Cantor

L'ensemble de Cantor est obtenu en éliminant itérativement le tiers central de chaque segment. Cet objet a été étudié bien avant l'introduction de la notion de fractals (Fig. 2.14). La dimension fractale de cet ensemble est:

$$d = \frac{\text{Ln } 2}{\text{Ln } 3} = 0.9309 \quad (2.18)$$

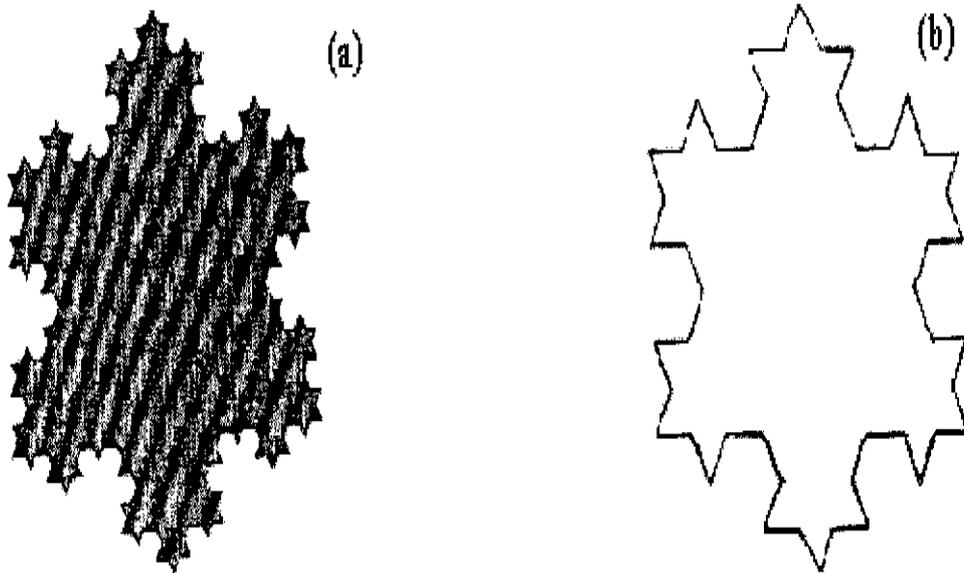


Fig. 2.13: Ile de Von-Koch (a), Courbe de Von-Koch (b).

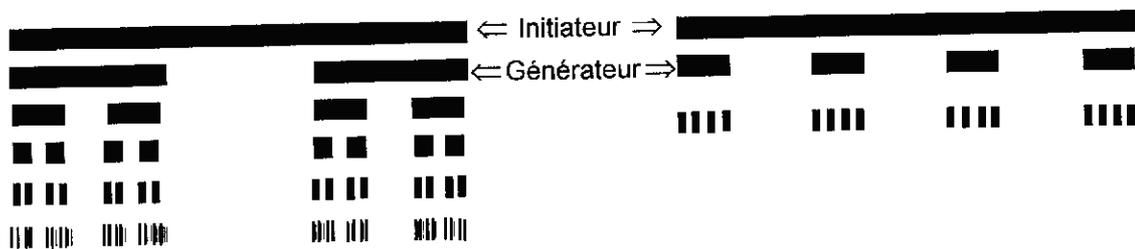


Fig. 2.14: Construction des itérations de deux ensembles de Cantor.

III.2.3.2. Impédance d'une électrode fractale: théorie CPE

Probablement la complication la plus évidente qui limite l'utilité de l'analyse de l'impédance par un circuit électrique classique est la dépendance en fréquences de certains des éléments le constituant. Dans plusieurs cas, faute d'interprétations satisfaisantes, ce comportement dispersif est mieux décrit sur une large gamme de fréquences par des équations empiriques de type Cole-Cole [25], où l'on imagine la relaxation de l'électrode constituée de phénomènes simulés à savoir, un phénomène de perte diélectrique, caractérisé par un angle φ et un phénomène de dispersion en fréquences, caractérisé par une loi d'échelle en α sur le paramètre ω , soit encore:

$$Z(\omega) = k(j\omega)^{-\alpha} \quad (2.19)$$

où ω est la vitesse angulaire, K et α sont des constantes pour une interface donnée, l'exposant fractionnaire α satisfait à $0 < \alpha < 1$, K et α dépendent de la morphologie de la surface des électrodes et de la nature de l'électrolyte, à la limite, pour $\alpha = 0$, Z se réduit tout simplement à une résistance, tandis que lorsque $\alpha = 1$, Z est purement capacitif, entre ces deux extrémités, le comportement de Z varie entre celui d'une capacité et celui d'une résistance, ce qui n'est pas un concept habituel.

On rappelle que pour un élément décrit par l'équation ci-dessus, le rapport des admittances complexes à différentes fréquences ω et $k\omega$ est un nombre réel pour n'importe quel facteur de multiplication k .

$$\frac{Y(k\omega)}{Y(\omega)} = k^\alpha \quad (2.20)$$

Cette équation indique que l'angle de phase de l'élément représenté par l'Equation (2.19) est *indépendant de la fréquence du potentiel appliqué, d'où l'appellation élément à angle de phase constant (CPE)*.

Ce CPE, qu'on attribue généralement à une sorte d'inhomogénéité microscopique de la surface de l'électrode à été utilisé jusqu'à récemment pour interpréter la dispersion capacitive de l'interface métal/électrolyte.

La théorie des fractals développée par Benoit Mandelbrot a produit 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 physico-chimiques.

Durant les deux dernières décennies les impédances équivalentes d'un grand nombre de circuits basées sur les fractales ont été examinées généralement comme modèles à des problèmes spécifiques. Un exemple, est celui de l'étude du circuit équivalent de l'interface Métal / Electrolyte.

Jusqu'au milieu des années 90, toutes les théories expliquaient le phénomène de dispersion par la présence d'un élément de constante de phase (CPE) relié à une présumée auto-similarité

interne de la structure de l'interface bien que la relation liant la dimension fractale d_f et l'exposant du CPE α diffère d'un modèle à un autre.

A. Modèle TEISI

Les détails sur les processus physiques et chimiques intervenant à l'interface métal/électrolyte à l'échelle microscopique sont expérimentalement inaccessibles. La microcinétique des processus locaux doit nécessairement être inférée à des observations microscopiques et à des résultats obtenus par des modèles expérimentaux idéalisés. Ces modèles sont insuffisants et ne tiennent compte que d'un ensemble de paramètres caractérisant le milieu et de plusieurs autres suppositions concernant la relation entre ces paramètres et les propriétés physico-chimiques des systèmes électrochimiques.

Comme la rugosité de la surface joue un grand rôle dans la dispersion 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 le milieu poreux à caractère hétérogène de textures souvent aléatoires, a conduit le chercheur Le Mehauté à reconnaître dans un grand nombre d'électrodes le caractère fractal des interfaces et donc à envisager les échanges de matière et d'énergie, non pas sur des interfaces plane (euclidienne) mais plutôt sur des interfaces fractales. Il fut le premier en 1979, à introduire le concept des fractals en électrochimie.

Il faut rappeler que l'échange élémentaire d'énergie ou de matière, s'il se développe sur une interface plane, est régi le plus souvent 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 induisent. Le flux J_i des espèces i est alors relié aux forces généralisées X_j par l'intermédiaire de coefficients d'échanges ou de transports L_{ij} sous la forme [1]

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (2.21)$$

L'étude des équations de bilans matière et/ou 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 fractal et d'une dissipation d'une puissance limitée à ce dernier,

a conduit Le Méhauté à proposer le modèle TEISI (Transfert d'Énergie à travers une Interface à Similitude Interne).

Il faut noter ici que, en élaborant le modèle TEISI, l'auteur a supposé que le processus de transfert de charges ou de matières à l'interface fractale est de type δ -transfert linéaire. Un tel processus est un processus où les phénomènes réactionnels sont contrôlés par une force d'entraînement (résultante d'une grandeur thermodynamique expérimentalement accessible), uniformément localisée sur l'interface elle-même (Figs. 2.15-16).

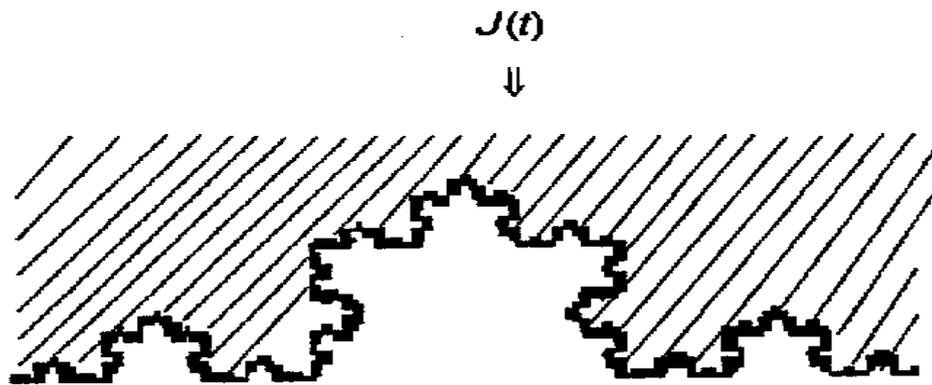


Fig. 2.15: δ -transfert à travers une interface fractale.

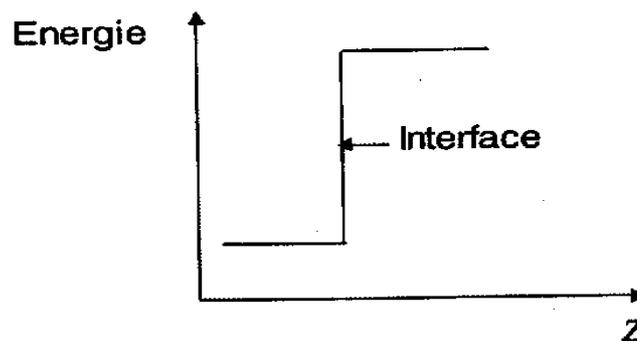


Fig. 2.16: distribution d'énergie à l'interface.

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 densité de flux $\phi(t)$ à travers l'interface et la force motrice $\Delta X(t)$ sont reliés par une relation linéaire donnée par:

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau} \Delta X(t) \quad (2.22)$$

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

Ainsi, le flux total traversant l'interface est donné par:

$$j(t) = \frac{1}{t} A \Delta X(t) \quad (2.23)$$

Pour une interface fractale, les deux grandeurs $J(t)$ et $\phi(t)$ sont reliées par une équation mathématique de convolution:

$$j(t) = A * \phi(t), \quad (2.24)$$

où $J(t)$ est le flux macroscopique transitoire à l'électrode.

La conclusion du modèle TEISI est l'extension de la relation flux / force sous la forme:

$$\frac{d^{\alpha-1}}{dt^{\alpha-1}} J(t) = \frac{d^{\frac{1}{d}-1}}{dt^{\frac{1}{d}-1}} J(t) = LX(t) \quad (2.25)$$

où $\frac{d^{\frac{1}{d}-1}}{dt^{\frac{1}{d}-1}}$ 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.

Le modèle TEISI qui traite le transfert à travers des interfaces fractales au sens de Hausdorff-Mandelbrot caractérisées par une dimension fractale d permet de relier par une simple équation (Equ. 2.7), la dépendance en fréquences de l'impédance de l'interface caractérisée par l'exposant α de l'élément CPE à un paramètre purement géométrique (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, α n'est plus donné par $1/d$ mais par la fonction suivante :

$$\alpha = \frac{2 - d_f}{2 d_f} \quad (2.26)$$

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

$$\alpha = \frac{(d + d_f) - d d_f}{d d_f} \quad (2.27)$$

Les équations (2.26-27) signifie : « *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* ».

En fin, le modèle TEISI représente une généralisation aux espaces fractals des relations phénoménologiques qui régissent les échanges de matières et d'énergies, et permet aussi de déterminer la relation entre les irrégularités de l'interface et le comportement dispersif observé via la relation qui relie l'exposant α du CPE à la dimension fractale d .

B. Modèle par réseau électrique

Le modèle par réseau électrique élaboré par Liu en 1984 [4], a pour but aussi d'expliquer l'origine de l'élément CPE. L'auteur considère une interface électrode/électrolyte de type fractal dont la coupe transversale est modélisée par l'ensemble de Cantor (Fig. 2.17). L'électrolyte est représenté en noir et l'électrode en blanc ; l'électrode comporte deux rainures chacune avec trois étages de branchement. Les branches se reproduisent avec la propriété d'être similaire à la branche mère, c'est l'autosimilarité. A l'exception près que leurs tailles sont réduites d'un facteur f ($f > 2$) à chaque niveau de branchement. Ce modèle interfacial repose sur la barre de Cantor, dont la dimension fractale est calculée à partir de la réduction de substance à chaque itération.

La dimension fractale de cette interface est donnée par la relation:

$$\delta = \frac{\ln 2}{\ln f} < 1 \quad (2.28)$$

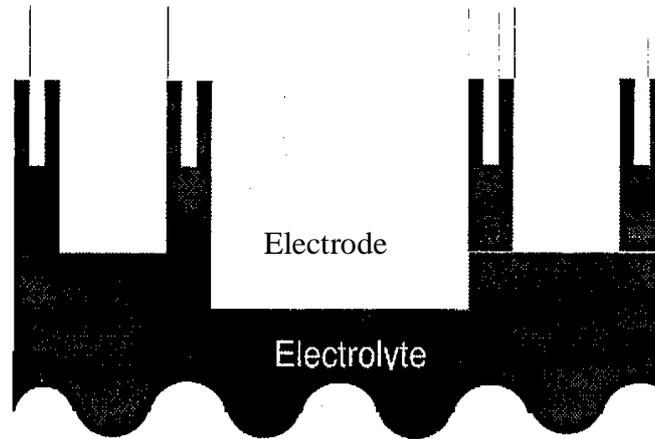


Fig. 2.17: Modèle de la barre de Contor d'une surface rugueuse.

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

$$\delta = \frac{\ln N}{\ln f} \quad (2.29)$$

Le circuit analogue de l'interface a la structure de la Figure (2.18). La résistance croît d'un facteur f à chaque itération due à la réduction de la surface transversale. La capacité C représente la contribution des deux faces de chaque branche. Puisque ces faces latérales sont supposées de même taille, à chaque itération la capacité C est constante. La contribution des faces horizontales est négligeable car leur surface se réduit à l'itération.

L'impédance totale du circuit équivalent de l'interface représenté sur la Figure (2.18) est donné par :

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = R + \frac{1}{j\frac{\omega}{k}C + \frac{1}{kR + \frac{1}{j\omega\omega + \frac{2}{k^2R + L}}}} \quad (2.30)$$

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

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = \frac{1}{2} k Z(\omega Z) \quad (2.31)$$

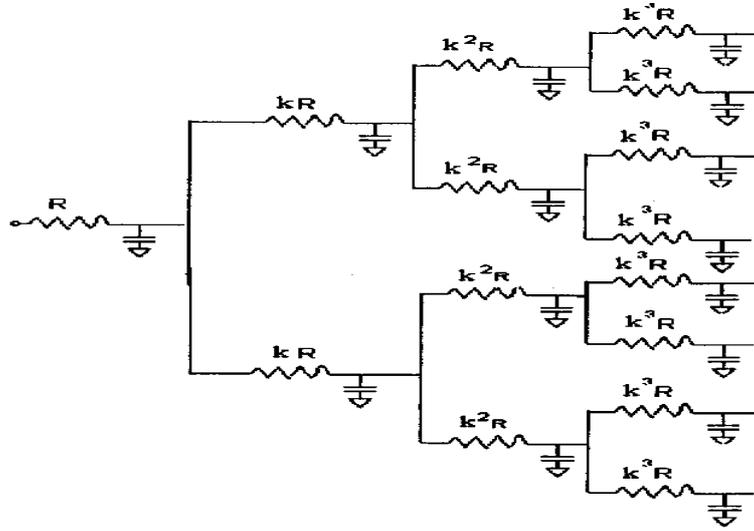


Fig. 2.18: Circuit électrique équivalent d'une rainure (modèle de Contor, Fig. (2.17)).

La solution de cette équation est:

$$Z\left(\frac{\omega}{k}\right) = kR(j\omega)^{-\alpha} \quad (2.32)$$

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 abouti à une dimension fractale

$$d_s = 2 + \bar{d}, \quad (2.33)$$

ou encore

$$\alpha = 3 - d_s \quad (2.34)$$

Cette relation décrit quantitativement, la connexion entre l'exposant α de l'élément CPE et la dimension fractale d, 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) ; chaque branche doit avoir un large taux de réduction de la surface (f très grand), et par conséquent d est très petit et $d_s=2$, donc α tend vers l'unité, et l'interface a alors un comportement purement capacitif. Dans le cas opposé où l'interface est très rugueuse (N très grand et f très petit) d est proche de l'unité, et $d_s=3$, donc α tend vers zéro. Ainsi $0 < \alpha < 1$.

Aux 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 aux basses fréquences que le signal aux hautes fréquences, ce qui explique l'apparition de l'élément CPE aux basses fréquences.

Kaplan et Gray [26] ont étudié l'effet du désordre sur le modèle précédent de Liu. Ils ont supposé une répartition aléatoire des branchements et de leurs tailles, et ont montré que l'admittance moyenne exhibe un comportement CPE et que l'exposant α dépend de la dimension fractale par la même équation que celle de Liu, $\alpha = 3 - d_s$, avec cette fois-ci :

$$d = 2 + \frac{\ln \langle N \rangle}{\ln a} \quad (2.35)$$

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

C. Modèle à l'aide d'argument d'échelle

Ce modèle proposé en 1985 par Nykos et Pajkossy [5] pour le cas d'une électrode bloquante. On le rappelle, une électrode bloquante a une résistance faradique infinie de sorte qu'aucun courant continu ne peut traverser l'électrode. La cellule électrochimique est équivalente à une capacité de surface en série avec une résistance de l'électrolyte.

Dans ce modèle, les auteurs supposent que la taille de la plus grande des irrégularités (coupure supérieur) reste beaucoup plus petite devant les dimensions de l'électrode. Par conséquent, l'électrode est macroscopiquement à deux dimensions (plane).

Dans les travaux de De Levie [21], la résistance d'une couche mince est souvent liée à sa capacité et comme la contribution de la couche diffuse est négligeable, alors seule la double couche de Helmholtz est prise en considération. De plus, il est supposé que la taille de la plus

petite des irrégularités (coupure inférieure) est très grande devant l'épaisseur de la double couche de Helmholtz.

Afin de voir comment la distribution en courant (ou en tension) en régime continu et alternatif sur des interfaces à géométrie très compliquée, Nykos et Pajkossy considèrent une interface construite sur la base de la courbe de Van Koch. Le schéma électrique équivalent d'un segment de l'électrode près d'une surface irrégulière est représenté sur la Figure (2. 18). Ce réseau repose sur une procédure de différence finie, où ΔR représente la résistance d'un volume élémentaire de l'électrolyte et ΔC la contribution à la capacité d'une petite (mais finie) surface de deux dimensions ΔA . Donc

$$\Delta C = C_2 \Delta A_2 \quad (2.36)$$

C_2 étant la capacité spécifique.

Bien que la physique de l'interface soit simple, une solution analytique de l'impédance n'existe pas, sauf pour des géométries particulières [19]. La technique des différences finies est utilisée pour obtenir des solutions numériques. Même si les calculs peuvent être effectués numériquement, et ce n'est pas le cas, ils conduisent à des valeurs limitées puisque on doit les refaire pour chaque nouvelle surface. Néanmoins, cette approche montre que seulement la géométrie est complexe, tandis que les concepts physiques sont simples.

Afin de contourner ces difficultés, les auteurs proposent comme outil mathématique une description fractale de la surface sous la forme du modèle d'argument d'échelle. Ils ont supposé que la surface de l'électrode est caractérisée par une dimension fractale $d > 2$ entre les deux coupures mentionnées. Ainsi au lieu d'utiliser des conditions aux limites compliquées, un seul facteur d suffit pour caractériser la surface.

Puisque il est pratiquement impossible de calculer l'impédance du réseau illustré sur la Figure (2.19), les auteurs ont suivi la procédure suivante : tout d'abord ils ont considéré que cette quantité inconnue peut être écrite sous la forme :

$$Y = \sum \frac{j\omega C_j}{1 + j\omega R_j C_j} \quad (2.37)$$

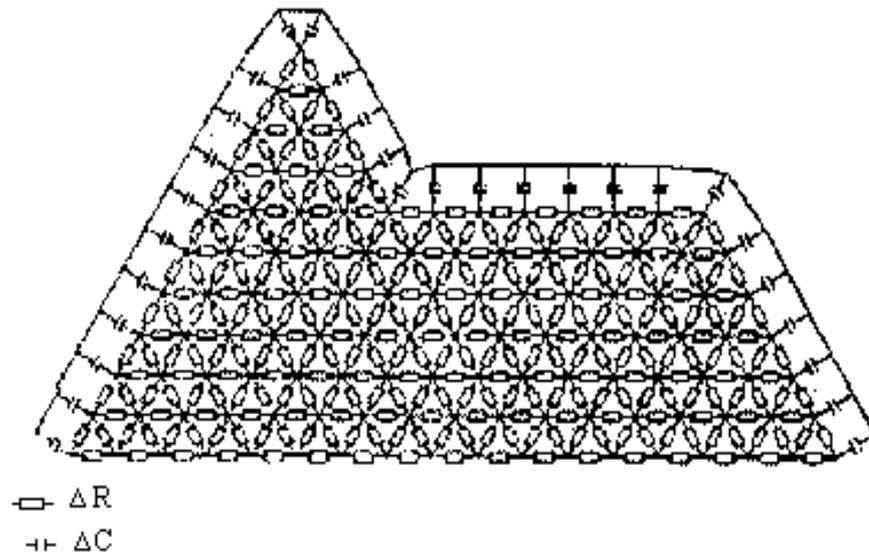


Fig. 2.19: Portion d'impédance à l'interface modélisée par la méthode de différence finie (calcul numérique de l'impédance totale de l'électrode) : ΔR représente la résistance de l'électrolyte d'un élément de volume, ΔC la contribution de la capacité d'un élément d'aire de surface ΔA .

Les valeurs de R_j et C_j sont des combinaisons inconnues des scalaires ΔR_j et ΔC_j , et la distribution à laquelle ces valeurs obéissent reste non spécifiée. On le sait maintenant que cette distribution est une propriété d'échelle intrinsèque des éléments d'origine. Cette propriété possède une loi dite d'échelle que le modèle vise à exprimer. Pour se faire, considérons un grandissement de la totalité du système d'un facteur r et essayons de voir de près la loi d'échelle qui gouverne Y , R_j et C_j . Puisque Y est une quantité macroscopique et l'électrode est dans un point de vue macroscopique est à deux dimension, Y obéit alors à la relation suivante:

$$Y(r, \omega) = r^2 Y(1, \omega) \quad (2.38)$$

où le premier terme indique la taille du système.

Puisque la capacité est proportionnelle à la surface même à l'échelle microscopique, et la surface se multiplie en r^d , la loi d'échelle d'un élément capacitif C_j prend la forme:

$$C_j(r, \omega) = r^d C_j(1) \quad (2.39)$$

Les éléments R_j quant à eux suivent une autre loi d'échelle de la forme :

$$R_j(r,1) = r^1 R_j(1) \quad (2.40)$$

Avec la combinaison de ces équations, on arrive à :

$$\begin{aligned} Y(r,1,w) &= \sum \frac{jwr^d C_j(1)}{1 + jwr^{-1} R_j(1) r^d C_j(1)} \\ &= r \sum \frac{j(wr^{d-1}) C_j(1)}{1 + j(wr^{d-1}) R_j(1) C_j(1)} \\ &= rY(1,wr^{d-1}). \end{aligned} \quad (2.41)$$

On a donc :

$$Y(r,1,w) = rY(1,w^{d-1}) \quad (2.42)$$

Cette expression relie l'échelle spatiale d'une interface à la dépendance en fréquences.

Ainsi, le rapport des admittances pour différentes fréquences ω et ωr^{d-1} est une constante et l'angle de phase est indépendant de la fréquence :

$$Y(1,r^{d-1}w)/Y(1,w) = r. \quad (2.43)$$

L'admittance des électrodes fractales à la forme de celle d'un élément CPE.

Une simple comparaison entre les équations (2.43) et (2.6) donne:

$$\alpha = 1/(d-1) \quad (2.44)$$

Cette dernière expression indique que α est une mesure directe de rugosité de la surface.

On remarque que dans cette approche et afin de pouvoir expliquer l'apparition de l'élément CPE, les auteurs n'ont utilisé que des suppositions très générales qui sont la symétrie et les arguments analytiques de dimension. Dans le cas d'une électrode parfaitement lisse $d = 2$ (cas des électrodes en métaux liquides), et donc $\alpha = 1$, l'impédance a alors un comportement purement capacitif. Pour des électrodes très rugueuses $d = 3$ et $\alpha = 1/2$. On a alors:

$$0,5 < a < 1 \quad (2.45)$$

Le deuxième paramètre empirique k de l'élément CPE peut aussi être interprété par la même procédure d'interprétation que l'exposant α . Les auteurs supposent que k est relié à la résistivité spécifique d'électrolyte par un facteur de puissance déterminé ν , et ont proposé la relation suivante:

$$\frac{Y(rp(w))}{Y(\rho(w))} = r^\nu \quad (2.47)$$

Si on change la résistivité spécifique de l'électrolyte de ρ à $r\rho$, la valeur R_j change à rR_j et on aura:

$$\begin{aligned} Y(rp(w)) &= \sum \frac{j\omega C_j}{1 + j\omega rR_j C_j} \\ &= r^{-1} Y(\rho(rw)) \\ &= r^{\alpha-1} Y(\rho(w)) \end{aligned} \quad (2.48)$$

A partir de ces relations, ils ont obtenu une relation de proportionnalité entre k et α tel que:

$$k \propto r^{\alpha-1} \quad (2.49)$$

Cette relation est une confirmation des résultats expérimentaux de Scheider [27].

Avec un raisonnement analogue que précédemment, et pour être en accord avec la loi d'échelle de l'équation:

$$C_j(r,1) = r^d C_j(1) \quad (2.50)$$

Il est impératif d'introduire une capacité spécifique normalisée à la dimension d'aire A_d , d'unité de mesure F/m^d , liée à la capacité spécifique ordinaire C_2 par

$$C_2 A_2 = C_d A_d \quad (2.51)$$

On obtient alors la relation

$$\sigma \propto C_d^\alpha \quad (2.52)$$

où C_d est la capacité spécifique d'une surface avec une dimension fractale d .

La relation de proportionnalité entre l'admittance macroscopique et la surface macroscopique A_d à deux dimensions donne l'admittance Y sous la forme :

$$Y = \sigma' A_d C_d^\alpha \rho^{\alpha-1} (j\omega)^\alpha \quad (2.53)$$

Ce modèle a été vérifié expérimentalement par les auteurs pour le cas d'électrodes en cuivre de dimension $d = 2.5$ plongées dans une solution de Na_2SO_4 [6].

Plusieurs autres travaux [3, 28] qui vont dans le sens des travaux de Nyckos et Pajkossy confirment qu'il existe une relation entre la dispersion en fréquences, la rugosité de la surface et la dimension fractale de l'électrode rugueuse.

En résumé, on peut conclure que la description fractale offrait jusqu'à récemment un outil mathématique approprié pour traiter de ces problèmes de dispersion en fréquences observées à l'interface métal/électrolyte dans le cas des électrodes rugueuses fractales. Mais on verra dans la section suivante que ces modèles qui ne prennent en considération que les aspects géométriques de la surface à l'échelle microscopique semblent être insuffisants pour expliquer tous les résultats obtenus. Des travaux très récents sur l'interface métal/liquide, tiennent compte de nouvelles hypothèses et reconsidèrent les contributions des hétérogénéités de la surface de l'électrode de point de vue désordre cristallin et l'adsorption des anions de l'électrolyte sur l'électrode, qui devraient aussi avoir une influence sur le degré de déviation d'un comportement idéal de la capacité.

IV. DISPERSION CAPACITIVE: RECENTES HYPOTHESES

Qu'il soit vrai ou faux que la dispersion dépend de la concentration de l'électrolyte ou de la surface du métal, ce phénomène de dispersion observé depuis plus d'un siècle reste toujours un sujet de controverse, et cela malgré un nombre abondant de résultats existant dans la littérature [48, 49, 50]. D'après Schumann [49], la concentration de l'électrolyte ne présente aucun effet sur la dispersion capacitive, c'est-à-dire, il n'y a aucun lien entre la concentration et l'exposant α du

CPE. De son côté, Van Den Eeden [48] note que la concentration de l'électrolyte est d'un effet remarquable sur la dispersion de l'impédances de l'interface solide/liquide. Il montre aussi que la dispersion a tendance à croître à mesure que la solution devienne diluée. Bottelberg et Broers [51] ont obtenus des résultats similaires. Chassing et ses coéquipiers [50] notent que la relation entre la diminution de la dispersion avec la diminution de la concentration de l'électrolyte n'est pas suffisamment claire.

Le travail de Bidoia et *al* [52] est une synthèse des résultats précédents, ils ont montré que la concentration de l'électrolyte influence de manière significative la dispersion capacitive, mais seulement à des concentrations faibles. Ils montrent également que pour minimiser cette dispersion, l'utilisation des électrolytes à fortes concentration est conseillée. Ce lien entre la concentration et la dispersion trouve son origine dans le fait que plus la solution est concentrée; moins est la diffusion des atomes de la double couche en volume et l'interface est alors similaire à un circuit RC.

Dans tout les travaux cités ci-dessus, il est clairement admis que la capacité de la double couche des électrodes solides rugueuses dépend de la fréquence. Ce point de vue est consolidé par de nombreux résultats publiés [20, 21, 27, 52], *mais aucun de ces travaux ne mentionne une quelconque préparation ou un traitement thermique des électrodes utilisées.*

Dans leurs derniers travaux, Pajkossy et *al* [33-37] montrent par des expériences qualitatives simples, qu'un traitement mécanique et thermique de la surface des électrodes qui induisent des modifications structurales et de rugosité dans la branche métallique de l'interface peut minimiser cette dispersion capacitive. Le traitement thermique, loin de la température de fusion du métal, nettoie la surface de l'électrode des hétérogénéités à l'échelle atomiques ce qui résulte en une nette amélioration de la déviation des spectres d'impédances dans le sens d'un comportement capacitif presque idéal. Il est aussi montré que la variation de la composition de l'électrolyte qui induit des modifications de comportement de la branche liquide de l'interface (électrolyte) accroît la dispersion et elle est étroitement liée à l'état de rugosité de la surface de l'électrode.

Ces nouvelles hypothèses, nous amène à reconsidérer tous les résultats obtenus précédemment, qui donnent comme interprétation des résultats expérimentaux l'existence d'une relation entre l'élément CPE et la fractalité des électrodes rugueuses. Une réinterprétation nouvelle de ces résultats s'avère alors nécessaire [34]: *S'il est effectivement observé qu'une surface métallique rugueuse induit plus de dispersion de la capacité, c'est parce qu'elle présente*

plus de déformations à l'échelle atomique qu'une surface lisse d'où le phénomène de dispersion observé.

En plus de ces effets de désordre de surface, le phénomène d'adsorption favorise aussi cette dispersion capacitive, ce qui explique l'origine de la dispersion capacitive en fonction de l'état de rugosité de la surface observé dans tout ces travaux antécédents. Les résultats expérimentaux antécédents sont mieux rationalisés de la manière suivante : *l'augmentation de rugosité entraîne un élargissement de la distribution dans le temps de la cinétique d'adsorption et peut donc accroître la dispersion capacitive.*

Les travaux d'Horany [53], montrent le pouvoir d'adsorption d'anions comme les Cl^- , Br^- et I^- sur les surfaces des métaux et l'effet de certaines conditions de température et de potentiel sur la cinétique d'adsorption.

Pajkossy [29] a montré que la dispersion est plus prononcée dans la région de la double couche plutôt que dans la région de la couche d'oxyde. Il montre aussi que cette dispersion est plus accentuée par la présence en solution d'espèces connues pour leur pouvoir d'adsorption sur les surfaces métalliques.

Les théories récentes [33] de l'adsorption prévoît une capacité de la double couche qui croît avec la concentration des espèces qui s'adsorbent.

Le modèle des fractals qui prédit des dispersions croissantes en fonction de l'état de rugosité croissant des surfaces se heurte à une réalité contradictoire, où l'observe un comportement capacitif presque idéal même sur des électrodes très rugueuses. Ceci est le résultat, comme nous l'avons déjà mentionné de plusieurs travaux récents ; on cite particulièrement ceux de Pajkossy et [29] et ceux de Wandlowski [30]. Il est donc tout à fait claire que le modèle des fractales ne suffit plus à l'interprétation de tous les résultats expérimentaux, et le recours à de nouveaux modèles s'avère nécessaire.

En réalité, ils existent d'autres points additionnels qui peuvent aussi avoir une influence sur le degré de dispersion en fréquence d'une mesure d'impédance d'interface. Une distribution convenable des paramètres de relaxation dans les surfaces planes peut contribuer à l'apparition du comportement dispersif [31, 32].

Cette dispersion peut être aussi due aux hétérogénéités structurales d'ordre atomique (présence et répartition non homogènes des défauts atomiques et de structures tels que les dislocations et les joints de grains), que certains prétraitements peuvent révéler leurs effets sur la dispersion. Un autre point additionnel est l'effet de l'adsorption des molécules et des atomes de l'électrolyte sur la surface du métal.

IV.1. ROLE DU DESORDRE DE SURFACE

IV.1.1. Traitement des surfaces des électrodes

Par traitement de surfaces, on entend toutes les techniques de différents types, mécanique, chimique ou électrochimique visant à modifier la topographie de ces surfaces à l'échelle microscopique et atomique. Il en existe plusieurs techniques et on ne présentera quelques-unes dont nous auront à nous en servir dans la préparation de nos électrodes.

A. Polissage des échantillons

Différentes méthodes peuvent être utilisées. Cependant dans la plupart des cas, les échantillons doivent subir un polissage mécanique de façon à ce qu'ils présentent une surface plane.

a) Polissage mécanique

Les échantillons sont passés successivement sur différents papiers émeri dont les grains ont une finesse décroissante. Le polissage se fait à sec avec le papier émeri (n° 2,1) ou potée (0, 00, 000) ou sous l'eau (n° 80, 120, 320, 400, 500, 600). On termine le polissage en frottant l'échantillon sur un disque de feutre sur lequel on projette de l'alumine en suspension dans l'eau. L'alumine utilisée est dite 1 heure, 2 heures, 6 heures, 12 heures, 24 heures, la première étant la plus grossière, la dernière la plus fine. Ces temps correspondent au temps de décantation des poudres.

Les échantillons de dimensions petites sont enrobés dans une résine polymérisable à froid si bien que la surface au contact du papier abrasif est suffisamment grande pour que la région à polir reste pendant le polissage.

Le polissage mécanique provoque une rugosité souvent supérieure au dixième de micromètre. De plus, il détermine un écrouissage plus ou moins profond de la partie superficielle des échantillons.

b) Polissage électrolytique

Il consiste en une dissolution anodique de la surface du métal dans un électrolyte appropriée. Pour chaque métal et pour chaque électrolyte utilisé, les conditions de polissage sont très précises. En effet, le polissage ne peut se produire que si le métal est entouré d'une couche visqueuse dense, de forte résistivité, et dont l'épaisseur est plus forte dans les creux que sur les arêtes si bien que celles-ci se dissolvent préférentiellement puisque la densité de courant est y est plus élevée.

Le polissage électrolytique permet de mettre à nu la surface d'un métal ou d'un alliage sans provoquer d'écrouissage superficiel, il permet aussi la mise en évidence des irrégularités. Il est indispensable dans toutes les études fines, en particulier lorsque l'état de surface joue un rôle important, l'adsorption par exemple. La figure (2.20) schématise un dispositif électrochimique de polissage électrolytique

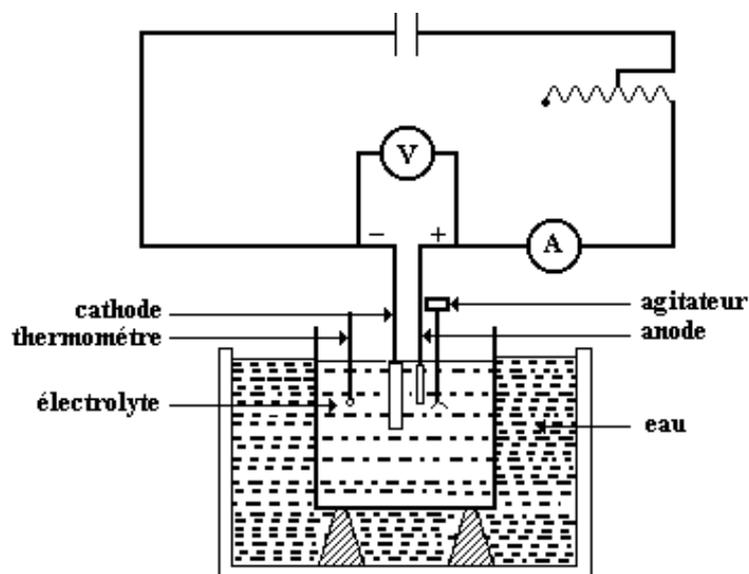


Fig. 2.20: Cellule de polissage électrolytique.

c) Polissage et prétraitement des électrodes par voltamétrie cyclique

La Voltamétrie cyclique (VC) est une technique électrolytique qui consiste à appliquer à une électrode plongée dans une solution choisie un potentiel cyclique allant d'une valeur minimale à une valeur maximale avec différentes vitesses de balayage, selon l'objectif visé [29].

Les vitesses de balayage faibles (100 mV.s^{-1}) permettent de nettoyer facilement les surfaces par simple oxydation ou réduction des espèces adsorbées, ce mode de balayage n'induit pas de rugosité de la surface. Le balayage à grandes vitesses modifie la structure cristalline de la surface.

Pour des vitesses de balayage plus ou moins grandes ou modérées ($10 - 1000 \text{ mV.s}^{-1}$), la surface est rendue rugueuse. Pour des cycles évoluant entre 0.05 et 1.45 V, la surface retient sa structure cristalline. Enfin, pour des vitesses supérieures à 1000 mV.s^{-1} même si elle provoque une certaine rugosité, elle entraîne la recristallisation de la surface. Et ainsi, la densité de certains plans atomiques décroît [11]. Par conséquent, on peut dire que la voltamétrie cyclique est une technique assez complète pour les prétraitements des surfaces des électrodes.

B. Prétraitements thermiques des électrodes

Les méthodes décrites ci-dessus affectent beaucoup plus l'état microscopique de la surface que son état atomique. Les prétraitements thermiques que nous voulons désigner sont ceux supposés n'affectant pas les irrégularités et les états microscopiques de surface, mais simplement ceux relevant d'ordre atomique comme la distribution des dislocations, la structure et l'orientation des plans cristallographiques. Ils consistent en des recuits d'homogénéisations de courtes durées ne dépassant pas la minute, dans lesquelles le métal reste loin de sa température de fusion.

IV.1.2. Rôle des prétraitements

Un cube d'arête 1 cm, possède une surface de 6 cm^2 et la sphère de rayon de 1 cm, donne une surface de $4\pi \text{ cm}^2$. Si on devait observer avec un microscope la rugosité d'une surface, on constate qu'elle est dû à des orbitales atomiques ou moléculaires, et aussi aux crevasses, rainures, pores et autres imperfections de surface. Ces imperfections sont responsables de la surface réelle qui est beaucoup plus importante que la surface géométrique correspondante.

Si on imagine un cube de 1 m d'arête, subdivisé en de petits cubes d'un micromètre d'arête, cela donnerait 10^{18} petits cubes avec une aire exposée de $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$; la surface totale disponible serait alors de $6 \cdot 10^6 \text{ m}^2$; la surface géométrique du cube non-divisé était de 6 m^2 . Il y a donc multiplication par 1 million de l'aire exposée; ceci est dû à l'extrême finesse de la poudre, comparée au solide non-divisé. On doit donc retenir que chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée. *Il est alors clair qu'on peut obtenir différentes surfaces réelles pour une même surface géométrique et le comportement des électrodes solides dépendra de leurs surfaces réelles.*

De plus, la réponse d'un métal à une quelconque excitation extérieure dépend de son historique, et de la façon dont le métal a été élaboré, c'est-à-dire de tous les processus : mécanique, chimique et même des conditions de stockage. Après le procédé d'élaboration, le métal se trouve certainement dans un état physique, mécanique et cristallographique qui déterminera son comportement vis à vis de son environnement. On citera comme exemple, les huiles, les peintures, les poussières qui sont des inhibiteurs de plusieurs processus d'interfaces (transport, corrosion, etc.).

Plusieurs travaux récents [33, 34] montrent une grande dépendance de la dispersion capacitive en fonction de ces effets de pré-traitements des électrodes

IV.2. ROLE DE L'ADSORPTION

Une espèce chimique est caractérisée par son pouvoir d'adsorption sur chaque métal, elle induit sur les uns le dépôt de plusieurs couches atomiques et pas sur les autres, elle se fait avec des vitesses variables d'un métal à un autre et diffère d'une espèce à une autre. De plus, l'adsorption est une fonction des énergies de surface et dépend des orientations cristallographiques, de la présence des défauts ponctuels ou linéaires et de leurs concentrations.

Tous ces facteurs font que la dispersion en fréquences de l'interface métal/électrolyte est intimement liée aux phénomènes d'adsorption et à l'état des surfaces les provoquant. Des travaux [35-40] ont été réalisés dans ce sens et qui montrent la forte relation entre la dispersion capacitive, le phénomène d'adsorption anionique et les orientations cristallines des surfaces métalliques.

I. INTRODUCTION

L'électrochimie suppose la mesure et le contrôle des signaux électriques associées aux processus physico-chimiques qui se déroulent à l'intérieur d'une cellule électrochimique. Par le traitement et l'analyse des signaux électriques on peut obtenir des informations comme: la concentration, la vitesse de transfert de charges, le coefficient de diffusion, le potentiel redox, le nombre d'électrons transférés pendant une réaction redox, la réversibilité ou l'irréversibilité d'une réaction, etc. Les méthodes électro- analytiques sont des techniques de mesure et de contrôle des signaux électriques appliqués aux électrodes qui ne modifient pas le contenu initial de la cellule.

En général, toutes les méthodes consistent à imposer un signal prédéfini et à mesurer la réponse du système. Par exemple, on impose une différence de potentiel et on mesure le courant induit et vice versa. Une série de méthodes électro-analytiques sont connues et quelques unes des plus usuelles sont présentées sur la Figure (3.1), classées d'après la forme et le type (courant ou potentiel) du signal imposé:

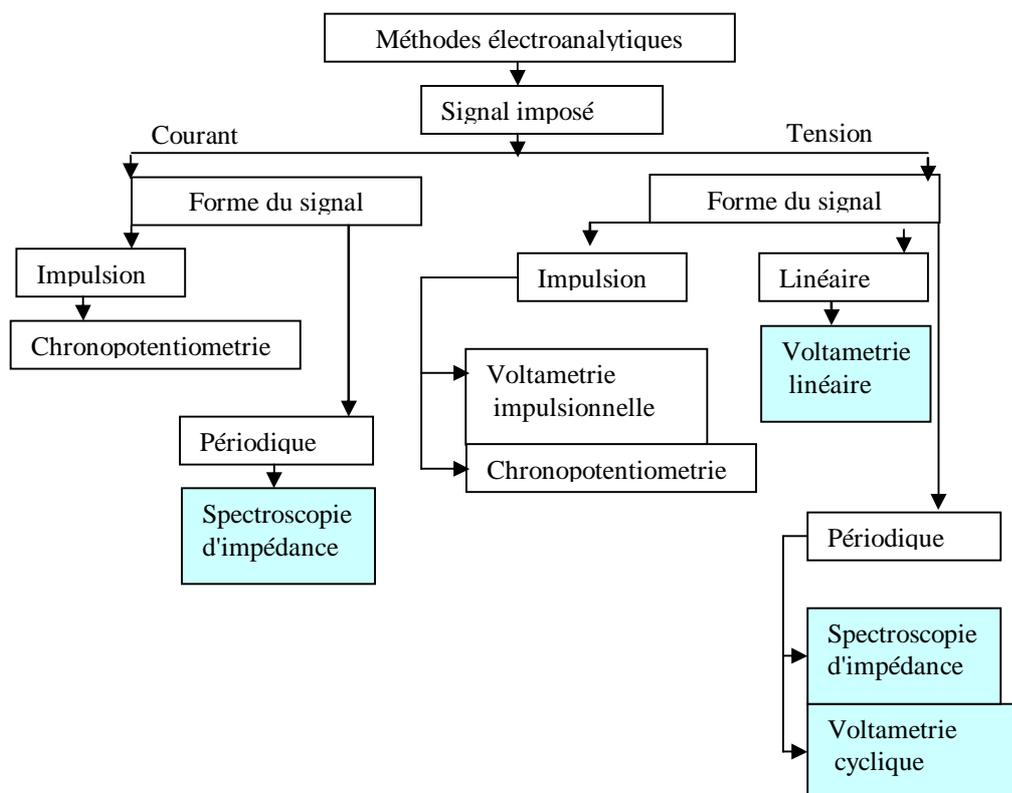


Fig. 3.1: Méthodes électro-analytiques usuelles classées d'après le type et la forme du signal imposé.

Tous les instruments électroniques destinés à l'analyse et au contrôle des processus électrochimiques comportent une partie analogique qui gère la mesure et le contrôle des signaux aux électrodes. Cette partie reçoit de l'extérieur un signal dont la forme dépend de la méthode d'analyse choisie et au même temps elle récupère la réponse de la cellule également, sous la forme d'un signal électrique. Le mode de génération et de l'exploitation de ces signaux peut être fait de deux manières, soit analogique soit digital, cas dans lequel s'impose l'existence d'un bloc de conversion analogique- digital et digital-analogique. L'architecture des instruments électrochimiques peut être simple ou complexe.

Nous présentons dans ce qui suit deux de ces techniques usuelles sur lesquelles se base notre travail : la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II. VOLTAMETRIE CYCLIQUE

La Voltamétrie Cyclique (VC) est une technique électrochimique au potentiel contrôlé [41, 36]. Une vitesse de balayage du cycle de potentiel est imposée sur une électrode et la réponse en courant est observée. L'analyse de la réponse en courant permet d'en tirer des informations à propos de la thermodynamique et des cinétiques des transferts d'électrons à travers l'interface électrode/électrolyte, bien que les cinétiques et les mécanismes des réactions chimiques des solutions sont initiés par les transferts hétérogènes des électrons. Cette technique permet d'explorer les relations fondamentales entre les couples oxydation-réduction (oxy-red) et les potentiels d'électrodes en solution. Il est aussi à signaler que si le potentiel d'électrode est contrôlé par l'extérieur, la solution tend à rétablir l'équilibre par le transfert d'électrons, c'est là tout le principe.

Les paramètres de l'expérience sont contrôlés par un dispositif potentiostatique. Il a pour but d'imposer sur l'électrode de travail un balayage du cycle du potentiel linéaire et de tracer la courbe courant potentiel. Le balayage se fait suivant la loi:

$$\begin{aligned} E &= E_i + m_i (\text{balayage sup}) \\ E &= E_i - m_i (\text{balayage inf}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Les réactions électrochimiques ont lieu sur les électrodes de travail, le courant électrique, sur ces électrodes est dû aux transferts de charges électroniques appelé courant faradique, le

potentiostat est doté d'une électrode auxiliaire lui permettant de balancer le processus faradique sur l'électrode de travail avec une direction opposée des électrons de transfert.

Les réponses en VC sont tracées sur un graphe courant en fonction du potentiel appelé voltamogramme.

Le cycle de balayage et la réponse en courant de cette expérience sont illustrés sur la Figure (3.2). Les informations peuvent être représentées comme une courbe courant-temps étant donné que le potentiel est linéairement dépendant du temps pour chaque demi-cycle, tel une courbe courant-potentiel. Il est à noter que le courant de réduction est pris positif.

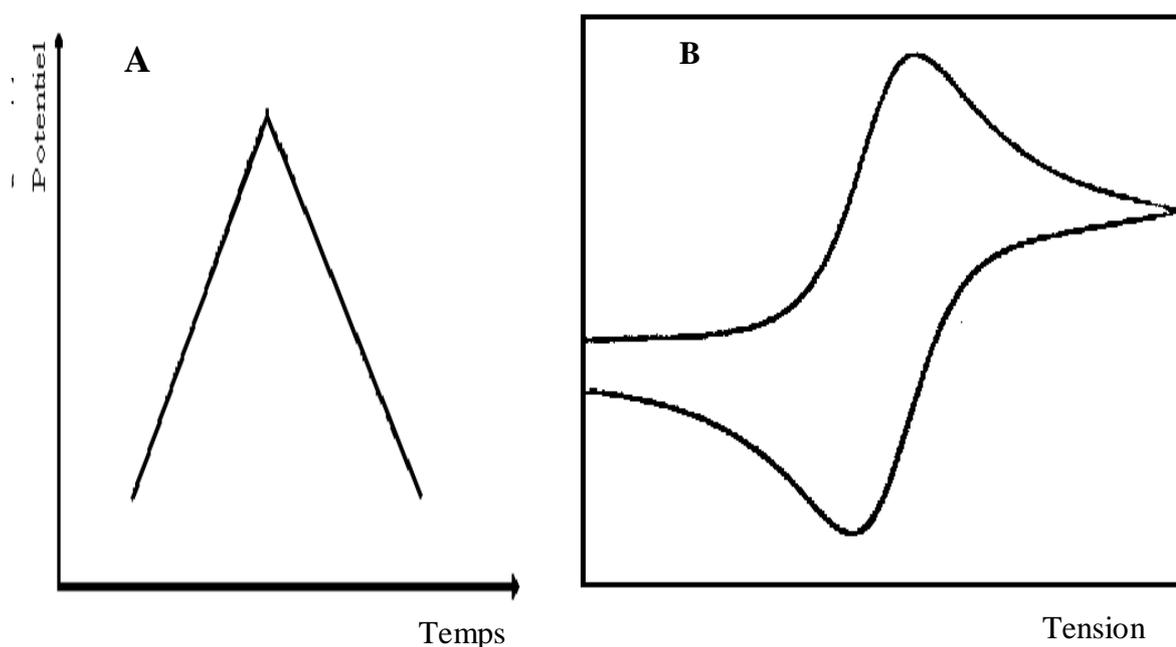


Fig. 3.2 : (A) Cycle de balayage du potentiel, (B) voltamogramme.

La voltamétrie cyclique, avec un même mode de fonctionnement peut servir à accomplir de multiples tâches, elle peut être utilisée d'une part, pour la mesure des cycles courant-tension (voltamogrammes) des systèmes électrochimiques et d'autre part, pour le traitement et la préparation des surfaces des électrodes en agissant sur la vitesse de balayage des cycles de potentiel.

Les techniques électriques sont les plus adaptées pour l'étude in situ, la voltamétrie à balayage linéaire et cyclique ainsi que la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont les mieux connues et dans lesquelles les mesures sont faites sur des cellules électrochimiques.

Théoriquement, l'analyse des voltamogrammes se fait en admettant que le potentiel appliqué est projeté entièrement sur l'électrode de travail. Seulement, une chute de tension survient entre l'électrode de travail et l'électrode de référence due à la résistance ohmique de l'électrolyte.

$$E_{WE} = E_{app} + IR_{sol} \quad (3.2)$$

La chute de tension peut fausser les résultats, c'est pourquoi il est très raisonnable de consentir des efforts dans le sens de la minimiser. On peut le faire en :

- Optimisant la concentration de l'électrolyte;
- Plaçant l'électrode de travail aussi proche que possible de l'électrode de référence;
- Utilisant de petites électrodes,
- et enfin, en utilisant les "*Feedback Compensation*" disponibles généralement sur tous les appareils de mesure électrochimiques modernes commercialisés.

Un autre phénomène nuisible aux mesures électrochimiques qui est le courant capacitif, est une autre distorsion de la forme idéale des voltamogrammes. Elle est induite par le fait que l'interface électrode/solution se comporte comme une capacité en série avec la résistance de la solution.

Le courant électrique induit par l'application d'une d.d.p E est donné alors par:

$$i = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(\frac{-t}{RC_{dl}}\right) \quad (3.3)$$

où $\exp\left(\frac{-t}{RC_{dl}}\right)$ est le facteur d'erreur dû à la formation de la double couche au niveau de l'interface.

III. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)

III.1. NOTIONS FONDAMENTALES

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 supposer tel. Souvent, les mesures sont effectuées durant le déroulement du processus électrochimique, il faut donc utiliser des techniques capables d'extraire des informations in situ.

Une partie des techniques faisant appel au rayonnement électromagnétique (Elipsométrie, rayons X, etc.) 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 des électrons lents, Spectroscopie d'électrons Auger, etc.); celles-ci aussi sont à écarter pour une étude in situ.

De ce fait 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.

Dans certains cas très favorables, plusieurs techniques transitoires (technique d'impulsion potentiostatique, galvanostatique, voltamétrie à balayage linéaire et 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, l'utilisation des mesures d'impédance sur une large gamme de fréquences, surtout à l'aide d'un signal sinusoïdal, s'est largement développée.*

Durant ces deux dernières décennies, la technique d'impédance en courant alternatif ou encore spectroscopie d'impédance électrochimique 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 état non-destructif durant les long essais d'expérimentation ainsi que la rapidité d'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, modèle au vu des diagrammes représentent l'image la plus fidèle du comportement.

A. Réponse d'une électrode à une perturbation sinusoïdale

Une modulation sinusoïdale de faible amplitude ΔE est superposée au potentiel stationnaire E d'une électrode.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

$|\Delta E|$ Représente l'amplitude, $\omega = 2\pi f$ la pulsation en rad/s (f désigne la fréquence), pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation ne doit pas dépasser environ 10 mV. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle Φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) = |\Delta I| \sin(\omega t - f) \quad (3.5)$$

La Figure (3.3) représente les fonctions ΔE et ΔI normalisées ($|\Delta E| = |\Delta I| = 1$). En coordonnées polaires, ces fonctions sont représentées par des vecteurs de longueur $|\Delta E|$ et $|\Delta I|$ tournant à une vitesse angulaire ω , dans le sens opposé des aiguilles d'une montre.

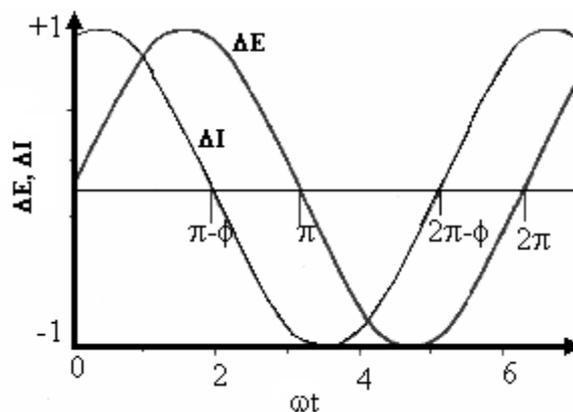


Fig. 3.3: Déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Mais les fonctions décrites s'expriment plus facilement en nombres complexes. Dans le plan complexe (Fig. 3.4), on présente une perturbation sinusoïdale du potentiel par un vecteur ΔE qui correspond à la somme d'un terme réel et d'un terme imaginaire:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Re}} + j\Delta E_{\text{Im}} \quad (3.6)$$

Où Re et Im symbolisent les parties réelle et imaginaire.

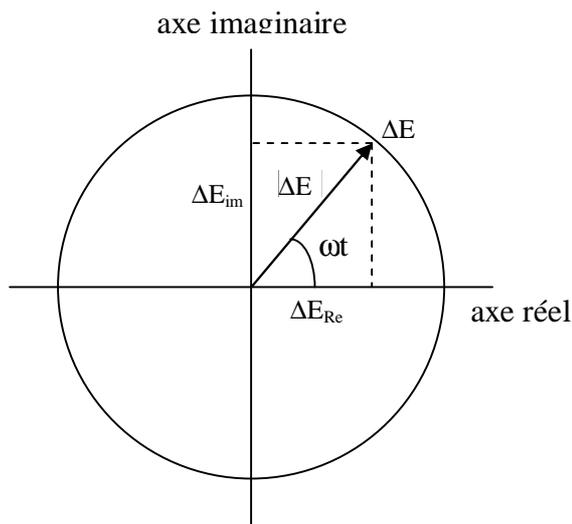


Fig. 3.4: Représentation du vecteur ΔE dans le plan complexe

B. Cellules électrochimiques

Une cellule électrochimique est un dispositif d'électrodes émergées dans une solution électrolytique, contenue dans un récipient inerte. Elle peut être composée de deux, trois ou quatre électrodes. Elles peuvent être de deux types:

Un premier type qui soit attaquant : métal trempant dans une solution de l'un de ses sels, ou inattaquant : métal inerte (Au, Pt) au contact d'un système oxydo-réducteur en solution ou sous forme gazeuse. Le métal de l'électrode ne sert alors que d'échangeur d'électrons.

Un deuxième type qui est attaquant : métal recouvert de l'un de ses sels peu solubles et plongé dans une solution contenant l'anion de ce sel.

Ce type d'électrode est très stable et bien reproductible. Il est en général utilisé comme électrode de référence (électrode au calomel par exemple).

Au début de chaque expérience, la cellule contient un solvant (électrolyte), un ou plusieurs espèces réactives et même des agents pouvant par la suite réagir avec l'électrolyte. Avant toute expérience, il est nécessaire d'éliminer l'oxygène présent en solution qui produit un signal cathodique néfaste pour les mesures de courant. On peut le faire en purgeant la solution avec un gaz inerte, comme N₂ et Ar.

L'interface électrochimique qu'on désire mesurer son impédance est la zone de contact entre l'électrolyte et l'électrode de travail (WE).

La contre-électrode ou électrode auxiliaire (CE) est utilisée pour porter le courant à débiter à travers la cellule.

La forme la plus simple d'une cellule électrochimique est celle qui comporte seulement deux électrodes : une électrode de travail et une électrode secondaire.

Lorsqu'on cherche à bien définir le potentiel d'interface, la présence d'une électrode de référence (RE) est alors nécessaire.

B.1. Cellule à deux électrodes

Une large variété de cellules peut être utilisée pour les mesures d'impédances électrochimiques, seulement la plus simple conception possible est recommandée. Les fréquences relativement élevées (10 kHz et plus) et les constituants des instruments électrochimiques, présentent souvent de mauvaises réponses en fréquences. A titre d'exemple, l'électrode de référence et la solution présentent, lors des mesures de potentiels, une résistance de l'ordre de 100 kOhm (10^5 Ohm), qui n'induit qu'une erreur insignifiante aux mesures.

Par contre, la capacité qu'elle forme avec les câbles de connexion du potentiostat est de l'ordre de 100 pF (10^{-7} F), avec une constante de temps de $10^5 \times 10^{-7} = 10^{-2}$ Secondes. Ainsi, l'électrode de référence peut induire des erreurs de mesure à des fréquences supérieures à 100 kHz.

Pour contourner ce problème, il suffit d'éliminer l'électrode de référence et de mesurer l'impédance de deux électrodes identiques, *c'est le cas de la cellule à 2-électrodes*.

Dans ce type de cellule, l'une des électrodes est l'électrode de travail sur laquelle se produit les processus électrochimiques étudiés, l'autre électrode joue le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode (Fig. 3.5). La différence de potentiel fournie par le générateur agit sur la cellule, principalement : à l'interface électrode/solution (il existe deux électrodes donc deux capacité de la double couche) et sur la solution électrolytique sous la forme d'une chute ohmique.

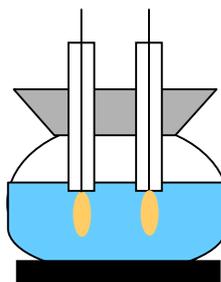


Fig. 3.5: Cellule à 2-électrodes

B.2. Cellule à 3-électrodes

Une cellule à 3-électrodes a été utilisée pour la première fois par Hickling en 1942. Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et appliquer le courant par l'intermédiaire de la troisième électrode nommée auxiliaire ou contre-électrode.

L'électrode de référence est la demi-cellule complémentaire permettant de maintenir le potentiel stable. Plusieurs types d'électrode de référence peuvent être utilisés, plus particulièrement l'électrode au calomel. Si un courant passe entre la contre électrode et l'électrode de travail, une chute de tension se produit entre ces deux électrodes (Fig. 4.5).

Pour des mesures idéales du potentiel, la double couche électrique doit être positionnée sur l'électrode de travail. En tout autre lieu de mesure, une partie de la chute de potentiel entre la CE et la WE est ajoutée au potentiel de la WE. Ceci induit une erreur de mesure dite "chute ohmique", voir la Figure (3.6).

Le bon choix d'une contre-électrode impose qu'elle soit fabriqué d'un métal noble, une des plus simple conception est le fil en platine de forme cylindrique.

Le choix du volume et du type de la cellule sont déterminés par la taille de l'électrode de travail utilisée et les objectifs expérimentaux tracés et la technique de mesure utilisée. Les mesures rapides, principalement de voltamétrie cyclique, nécessitent l'utilisation de cellules à petits volumes (10 à 100 μ l) et par conséquent des électrodes filiformes plongées dans de faibles volumes de l'électrolyte.

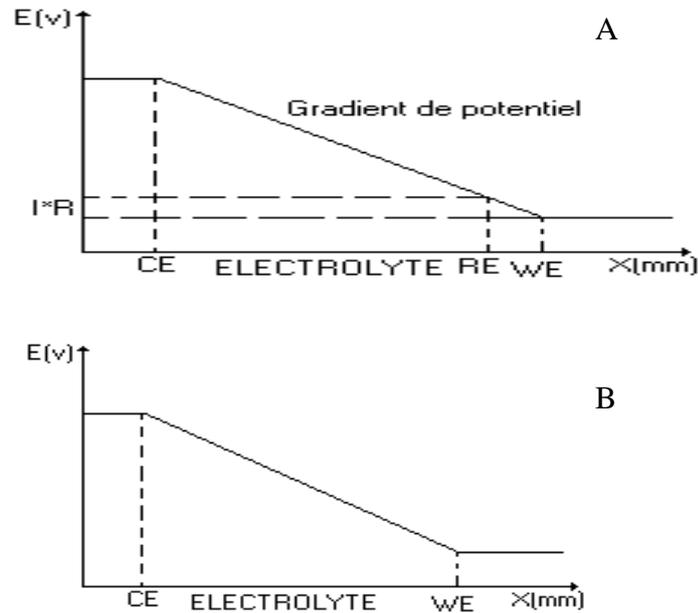


Fig. 3.6 ! (A) chute de potentiel entre RE et WE; (B) chute Ohmique entre CE et WE.

III.2. DEVELOPPEMENT INSTRUMENTALE DE LA TECHNIQUE D'IMPEDANCE EN COURANT ALTERNATIF (TECHNIQUE EIS)

L'impédance est définie comme une fonction de transfert qui lie la réponse d'un système à une perturbation externe. Avant d'introduire le concept de l'impédance électrochimique, une classification de ces termes 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. Si le système change durant la mesure indépendamment de la perturbation, certains des paramètres qui caractérisent sa réponse électrique seront fonction du temps, ainsi la condition d'invariance dans le temps n'est pas respectée. Si maintenant la perturbation irréversible de la cellule n'est due qu'au signal perturbateur, la réduction de ce signal peut aider au maintien de

la stabilité, c'est pourquoi l'utilisation de signaux à faible amplitude est nécessaire lors des mesures d'impédances [42, 43].

2. *Linéarité*: les conditions de linéarité sont respectées si l'impédance ne dépend pas de l'amplitude de la perturbation. Cette condition est facile à réaliser par simple utilisation d'un signal de faible amplitude, généralement de 5 à 15 mV, c'est à dire de l'ordre de KT/e où K est la constante de Boltzmann, T la température et e la charge de l'électron [44].

3. *Temps d'invariance*: les paramètres du système en 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 les mesures d'impédance n'auront de sens que si les conditions de stabilité de linéarité et de causalité sont respectées [45-47].

A. Système linéaire et 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 le déphasage entre les vecteurs qui les représentent.

On exprime une tension purement sinusoïdale sous la forme:

$$E(t) = |E(t)| \sin(\omega t) \quad (3.7)$$

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

$$\begin{aligned} I(t) &= |I(t)| \sin(\omega t') \\ &= |I(t)| \sin(\omega t - \phi) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Où $\phi = \omega(t - t')$.

Le rapport $Z = \left| \frac{E(t)}{I(t)} \right|$ représente l'impédance électrochimique qui est un nombre complexe. Elle peut être représentée dans le plan complexe, soit en coordonnées polaires: $(|Z|, \varphi)$, soit en coordonnées cartésiennes $(Z_{\text{re}}, Z_{\text{Im}})$:

$$\begin{aligned} Z(w) &= |Z| \exp(jw) \\ &= Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Les relations entre ces quantités sont d'une part:

$$|Z|^2 = Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2 \text{ et } \varphi = \arctg \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad (3.10)$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} Z_{\text{Re}} &= |Z| \cos \varphi \\ Z_{\text{Im}} &= |Z| \sin \varphi \end{aligned} \quad (3.11)$$

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 résistances et de capacités en séries ou en parallèles.

D'une façon générale, un système linéaire est un système qui satisfait au principe 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 [7]:

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \mathbf{L L} + b_n y(t) = a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \mathbf{L L} + a_{m+1} x(t) \quad (3.12)$$

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

$$y(w) = H(w) X(w) \quad (3.13)$$

Où $y(w)$ et $X(w)$ sont les transformées de Fourier $F[y(t)]$ et $F[X(t)]$ de $y(t)$ et $X(t)$ tel que par exemple:

$$Y(\omega) = F[y(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} y(t) \exp(-j \omega t) dt \quad (3.14)$$

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

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

$$x(t) = |x(t)| \sin(\omega t) \quad (3.15)$$

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

$$y(t) = |y(t)| \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.16)$$

et la fonction de transfert est donnée par

$$H(\omega) = |y(t)| e^{j\varphi} \quad (3.17)$$

où

$$H(\omega) = \frac{|y(t)|}{|x(t)|} \quad (3.18)$$

$|H(\omega)|$ et φ sont le module et le déphasage de la fonction de transfert qui représentent 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'Equation (3.7) 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'exemple, le comportement d'une interface électrochimique dont le courant est limité à la fois par les vitesses de 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 est obligatoire. Les lois élémentaires

qui gouvernent la cinétique de 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 linéaires. On cite en particulier, la courbe courant-tension en forme exponentielle, la courbe en forme de N, la courbe en forme de S et en forme de Z (Fig. 3.7).

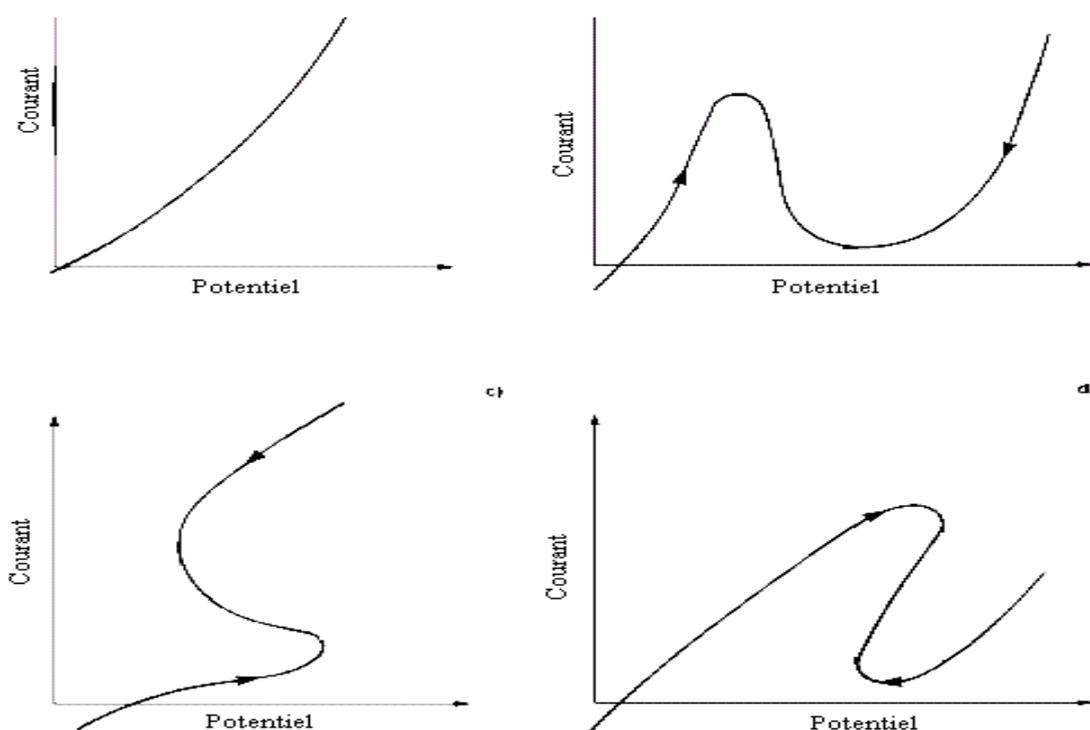


Fig. 3.7 : Exemples de courbes courant-tension des systèmes non-linéaires.

B. Linéarisation des systèmes non linéaires

L'analyse en grands signaux (de l'ordre de plusieurs centaines de mV) 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 non-linéaires peuvent être linéarisés, c'est-à-dire 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 (Fig. 3.8). L'analyse locale de ce système non linéaire peut alors se limiter à la théorie des systèmes linéaires.

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

$$DI = \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V_s, I_s} DV + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} DV^2 + \mathbf{L} \quad (3.19)$$

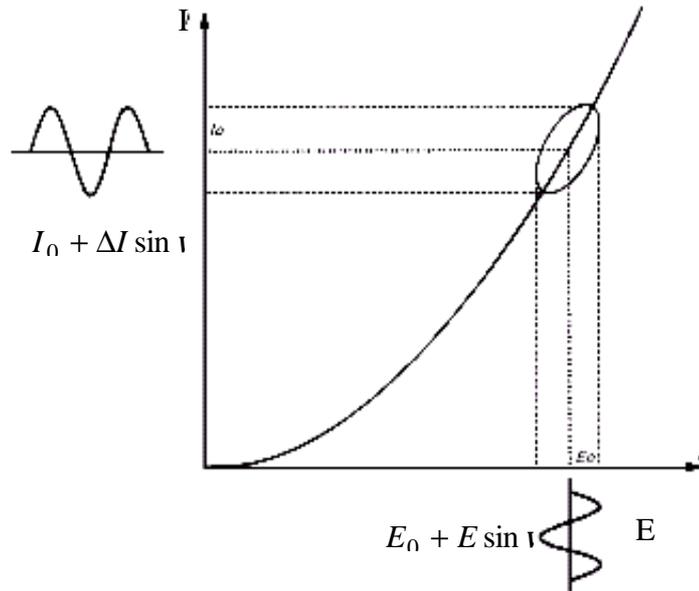


Fig. 3.8 : Principe d'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.

Afin de pouvoir se limiter à une approximation linéaire, l'amplitude du signal de perturbation ΔV doit être telle que la somme des termes d'ordre supérieur:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2} \right)_{V_s, I_s} DV^2 + \mathbf{L} \quad (3.20)$$

soit négligeable devant le premier terme qui, dans l'analyse sinusoïdale est le terme fondamental à la fréquence de perturbation donnant l'impédance. Cela permet de définir une amplitude maximale au-delà de laquelle une distorsion non linéaire apparaît.

Pour cela, on trace le module en fonction de la phase qui est plus sensible en fonction de l'amplitude du signal d'analyse à une fréquence donnée (Fig. 3.3), on constate qu'au-delà d'une certaine valeur ΔV_{\max} la quantité testée diffère de $\varepsilon\%$ de la valeur à niveau très faible. Le tracé de ΔV_{\max} en fonction de la fréquence définit un domaine de linéarité (Fig. 3.9-b) où

la mesure d'impédance a un sens. La valeur ΔV_{\max} est déterminée par le bruit de fond du dispositif de mesure (zone en carrés de la Figure 3.9-a).

Ainsi l'analyse en petits signaux d'un système non-linéaire peut être considérée comme étant en régime linéaire.

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

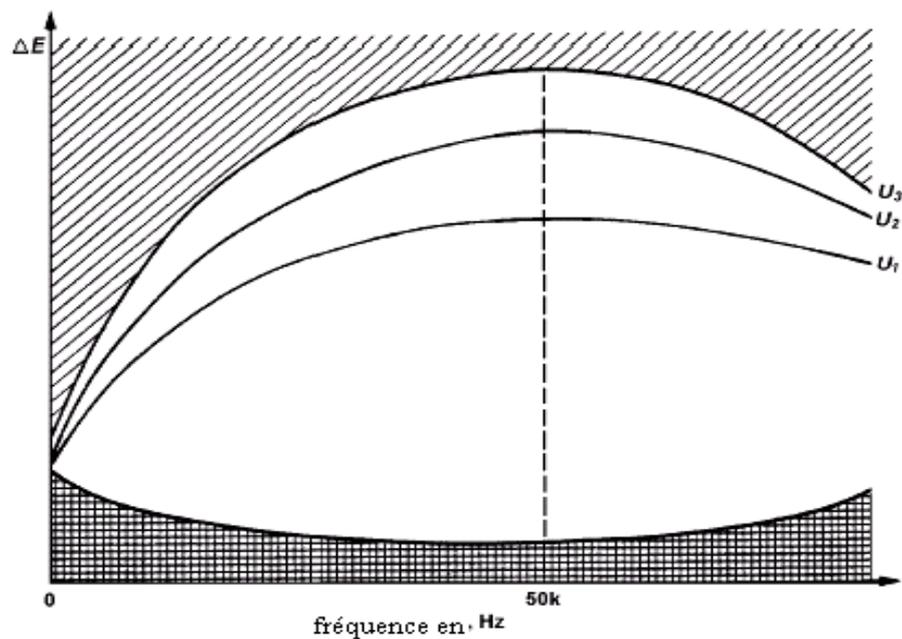


Fig. 3.9-a : Domaine de linéarité pour différents points de polarisation

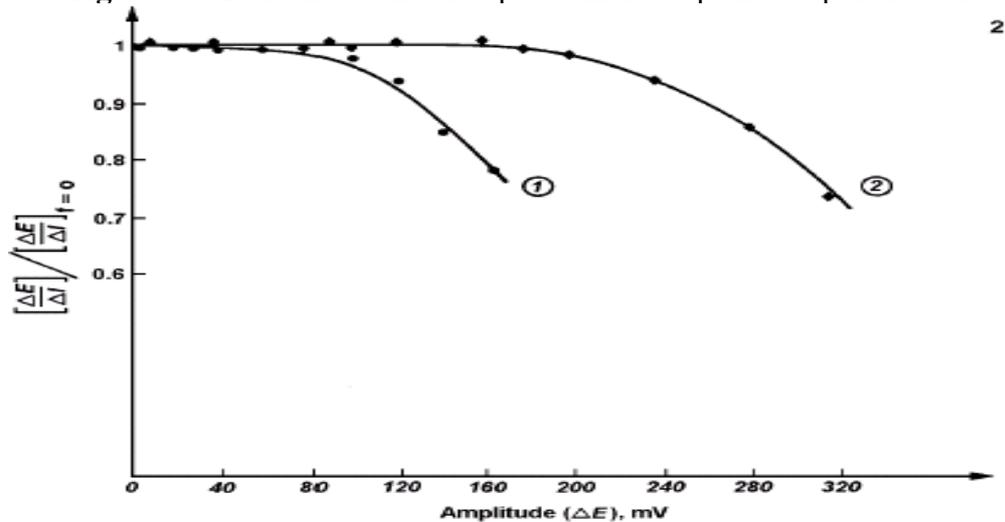


Fig. 3.9-b : Variation du module de l'impédance en fonction du signal de perturbation.

C. Développement instrumental

L'avancée de la technologie ces dernières décennies a permis un développement progressif des techniques de mesures d'impédances électrochimiques. Les dispositifs instrumentaux se sont beaucoup améliorés depuis le fameux Pont de Wheastone ou pont de mesure en courant alternatif, en passant par l'Ellipse de Lissajous, le Tracé Simultané du Courant et du Voltage (SPCV), la Détection sensible de phase (PSD) et enfin la Technique de Spectroscopie d'Impédance électrochimique (EIS)

Pont de mesure en courant alternatif (Pont de WHEASTONE)

Cette technique héritée des mesures de la conductivité des électrolytes a été longtemps utilisée pour mesurer les impédances électrochimiques. La Figure (3.10) 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, à l'équilibre on a la relation suivante:

$$Z_1 Z_4 = Z_3 Z_2 \quad (3.21)$$

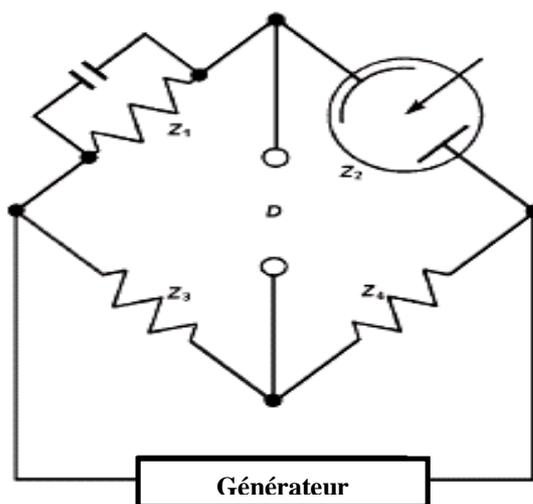


Fig. 3.10 : Pont de mesure d'impédance ou pont de Wheastone.

Ces ponts ont été améliorés afin d'être compatibles avec les cellules électrochimiques. Cependant, bien que précise, l'utilisation cette méthode nécessite beaucoup de temps et de calculs intermédiaires, et la détermination des digrammes d'impédance peut durer plusieurs

heures. De plus, le domaine d'utilisation des fréquences permises $f \leq 10\text{Hz}$ est très limité pour plusieurs études électrochimiques.

Ellipse de Lissajous

Cette méthode (Fig. 3.11-A) très simple permet la détermination de l'impédance sur une gamme de fréquences plus large mais nécessite l'utilisation indispensable d'enregistreurs (oscilloscope XY) pour les hautes fréquences $f \geq 5\text{Hz}$ et pour les basses fréquences $f \leq 5\text{Hz}$.

$$Z = |Z| \exp(-j\Phi). \quad (3.22)$$

Un courant $I(t)$ peut être observé:

$$I(t) = \frac{E(t)}{|Z|} \sin(\omega t + f). \quad (3.23)$$

Si $E(t)$ est connecté 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 (Fig. 3.11) et ses caractéristiques sont déterminées par les équations suivantes:

$$OA + \left(\omega t = \frac{p}{2} \right) = E \quad (3.24)$$

$$OB = I \left(\omega t = \frac{p}{2} - f \right) = \frac{E}{|Z|} \quad (3.25)$$

$$OD' = E(\omega t = -f) = -E \sin f \quad (3.26)$$

Ainsi, on peut calculer le module et la phase:

$$|Z| = \frac{AA'}{BB'}; \sin f = \frac{DD'}{AA'} \quad (3.27)$$

Tracé simultané de courant et de tension (SPCV)

Cette méthode (Fig. 3.11-B) est utilisée pour l'analyse des impédances à basses et très basses fréquences ($f \ll 1\text{Hz}$). Un enregistreur X-Y est utilisé pour tracer simultanément le courant et la tension, et une simple comparaison des deux enregistrements donne directement le module et la phase de l'impédance.

$$|Z| = \frac{E}{I}; f = \Delta f \quad (3.28)$$

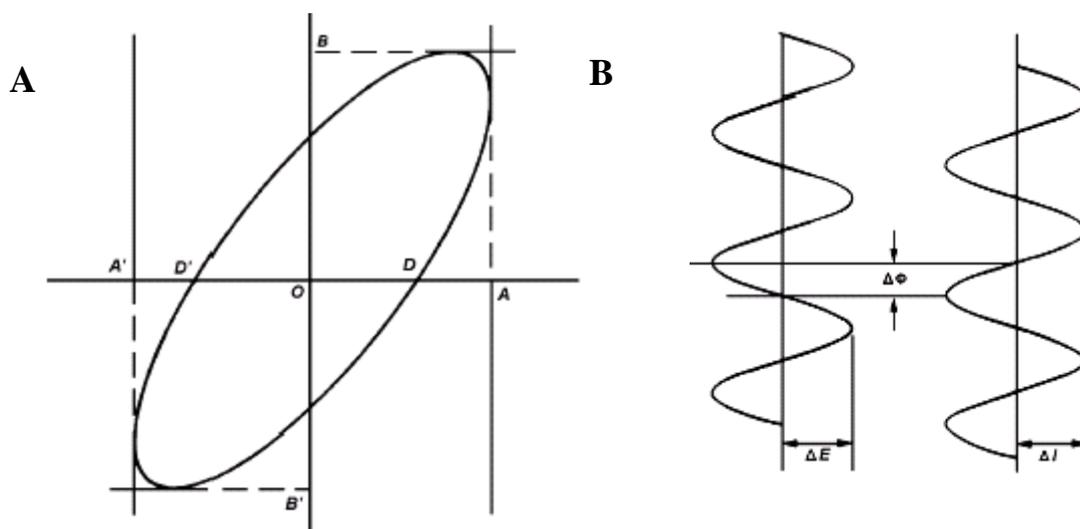


Fig. 3.11 : Mesure d'impédance par la méthode : (A) Ellipse de Lissajous, (B) Courbe simultanée de courant et de tension.

Détection sensible de phase (PSD)

Un signal perturbateur est appliqué simultanément à la cellule électrochimique et à une voie de référence (Fig. 3.12). La réponse de la cellule est comparée successivement en utilisant un détecteur sensible de phase, avec un signal perturbateur décalé de $\Delta\phi$ et $\Delta\phi + \frac{\pi}{2}$. L'analyse des résultats dépend beaucoup de la technique du détecteur de phase utilisé, mais généralement il n'est pas possible de mesurer les impédances à des fréquences perturbatrices inférieures à 1 Hz.

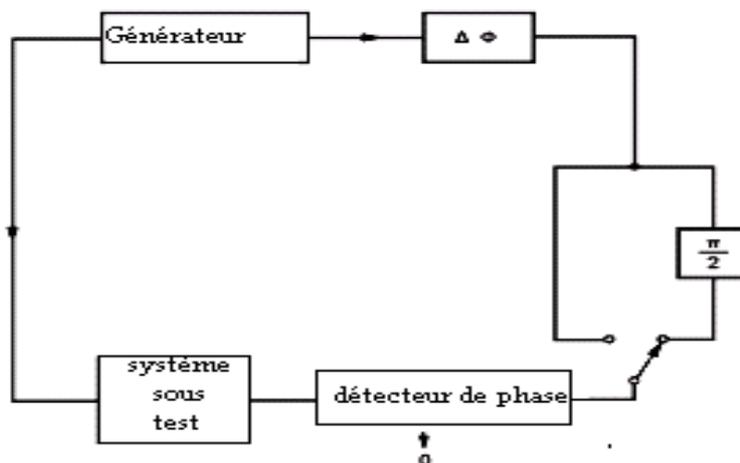


Fig. 3.12 : Mesure d'impédance par la méthode : Détection sensible de phase.

Principe de corrélation dans les mesures d'impédances

- Circuit de régulation

Les polarisations en électrochimie sont fournies par des potentiomètres en série avec une source de potentiel. Quand l'impédance du potentiomètre est très élevée, le dispositif est dit en mode galvanostatique. Le mode potentiostatique a été développé plus tard partant du principe de retour négatif (negative feedback), fourni par un circuit électronique à base d'amplificateurs opérationnels qui permettent d'imposer et de contrôler les potentiels d'électrodes ou encore de contrôler les courants à travers les cellules électrochimiques.

L'AOP ou amplificateur opérationnelle est un composant électronique actif, réalisé à partir de transistors. Pour fonctionner, il doit être polarisé en général entre -15V et 15V . Suivant le montage électronique, il peut fonctionner en amplificateur ou en comparateur. La Figure (3.13) représente un diagramme schématique de l'AOP.

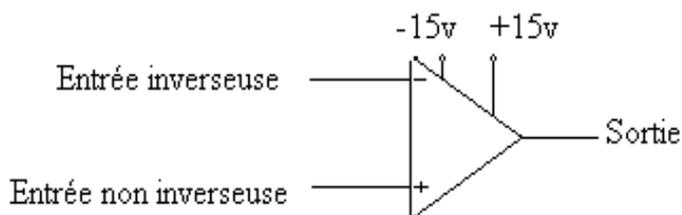


Fig. 3.13 : Diagramme schématique d'un AOP

Suivant son emplacement dans un circuit électronique, il peut offrir des fonctions très variées, il peut fonctionner comme:

- Suiveur de courant
- Inverseur de tension
- Additionneur
- Intégrateur
- Différentiateur
- Convertisseur courant- tension et tension- courant
- Suiveur de tension
- Contrôleur de fonction

Ces deux dernières sont à la base du Potentiostat, ils se font en adoptant le principe du retour inverse de tension.

Pour être en bon accord avec les besoins des électrochimistes, il convient de prendre des AOP à gain $> 10^5$ et d'une impédance d'entrée $> 10^7$ Ohm.

- Exemple de régulation potentiostatique

La Figure (3.14) montre le principe de corrélation sur lequel l'analyseur de fonction de transfert fonctionne. Le dispositif de mesure d'impédance est constitué essentiellement d'un générateur programmable incorporé à un détecteur de réponse en fréquences.

La fonction de chacun de ces appareils de mesure est décrit dans ce qui suit.

- *Le générateur en fréquences* permet de programmer les fréquences d'excitations entre f_{\min} (fréquence minimale) et f_{\max} (fréquence maximale), avec un pas de balayage Δf (incrément de fréquence). A l'aide d'un amplificateur additionneur, on superpose cette excitation à une tension de polarisation délivrée par un générateur de tension continue E_0 .

L'analyseur incorporé avec le générateur permet à la fois la mesure des signaux d'entrées $I(t)$ et $E(t)$, et la mesure de leurs phases par rapport au signal de sortie (d'excitation) délivré par son générateur programmable. Pour chacune de ces grandeurs, le détecteur de réponse en fréquences (DRF) calcule les parties réelles et imaginaires selon le schéma de la Figure (3.14).

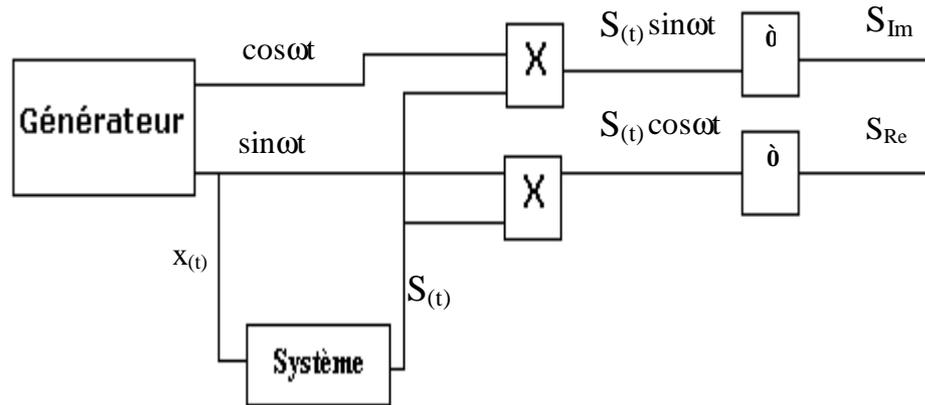


Fig. 3.14 : Principe de fonctionnement d'un analyseur de fonction de transfert.

Un générateur fournit un signal sinusoïdal:

$$x(t) = x_0 \sin \omega t \quad (3.29)$$

La réponse du signal étudié est un signal $S(t)$ (courant ou tension), qui diffère du signal perturbateur $X(t)$ par son amplitude et sa phase. L'analyseur multiplie le signal de réponse $S(t)$ par le signal de référence en phase avec $X(t)$ et un autre déphasé de 90° . L'intégral entre 0 et T , T étant le temps d'intégration égal à un multiple entier de la période du signal perturbateur, fournit la partie réelle $S(t)_{Re}$ et imaginaire $S(t)_{im}$ du signal $S(t)$.

$$S_{Re} = \frac{1}{T} \int_0^{T'} S(t) \sin(\omega t) dt \quad (3.30)$$

$$S_{Im} = \frac{1}{T'} \int_0^{T'} S(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.31)$$

où

$$S(t) = X_0 K(\omega) \sin[\omega t + \varphi] + \sum_m A_m \sin(m \omega t - \varphi_m) + n(t) \quad (3.32)$$

$S(t)$ est la somme des harmoniques et de bruit de fond d'une cellule avec la fonction de transfert $K(\omega)e^{jF(\omega)}$. 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 fini, toutes les harmoniques de $S(t)$ de fréquences autres que ω , en particulier le bruit de fond, donnerons une intégrale nulle sauf la première harmonique (fondamentale) qui donnera une intégrale non nulle.

$$S_{\text{Re}} = \frac{1}{T} \int_0^{T' \rightarrow \infty} S(t) \sin(\omega t) dt = X_0 K(\omega) \cos f(\omega) \quad (3.33)$$

$$S_{\text{Im}} = \frac{1}{T'} \int_0^{T' \rightarrow \infty} S(t) \cos(\omega t) dt = X_0 K(\omega) \sin f(\omega) \quad (3.34)$$

Ainsi, on obtient les deux grandeurs $I(t)$ et $E(t)$ sous leurs formes complexes cartésiennes :

$$I(\omega) = A_i + jB_i \quad (3.35)$$

$$E(\omega) = A_E + jB_E \quad (3.36)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert $H_{12}(\omega)$, entre les deux grandeurs est calculée automatiquement à partir de leurs composantes A et B , en utilisant la relation suivante:

$$H_{12}(\omega) = \frac{A_i + jB_i}{A_E + jB_E} \quad (3.37)$$

$H_{12}(\omega)$ est directement liée à l'impédance de la cellule sans aucune influence du dispositif de régulation.

L'interface électrochimique

Sur la Figure (3.15) on représente un circuit équivalent d'une interface électrochimique (ECI), tandis que la Figure (3.16) montre un exemple de dispositif expérimental de mesure d'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert.

Le courant et la tension en mode potentiostatique sont :

$$I = G_i R_k \frac{E_0}{Z} \quad (3.38)$$

$$E = G_E k E_0 \quad (3.39)$$

$$H_{12} = \frac{G_E}{G_I} \frac{Z}{R} \quad (3.40)$$

où k est la fonction de transfert du potentiostat, R la résistance standard utilisée pour mesurer le courant et G_E et G_I sont les gains des amplificateurs en tension et en courant. De cela, si sur la gamme de fréquences étudiée, R est choisie de façon à minimiser les composantes inductives ou capacitives, et si à basses fréquences les gains des amplificateurs sont tel que $G_E = G_I = 1$, et aux hautes fréquences les amplificateurs pour une fréquence donnée, change de phase d'une manière semblable (les gains se compensent), alors l'impédance du système électrochimique est donnée par la relation:

$$Z(w) = R H_{12}(w) \quad (3.41)$$

L'amplificateur de sommation est utilisé avec un gain de 0.01 du signal d'analyse, ce gain est nécessaire vu que le générateur a un bruit de fond de l'ordre de 0.01V et il est plus judicieux d'utiliser un signal de 1V réduit d'un facteur de 100 donnant un signal de 0.01V.

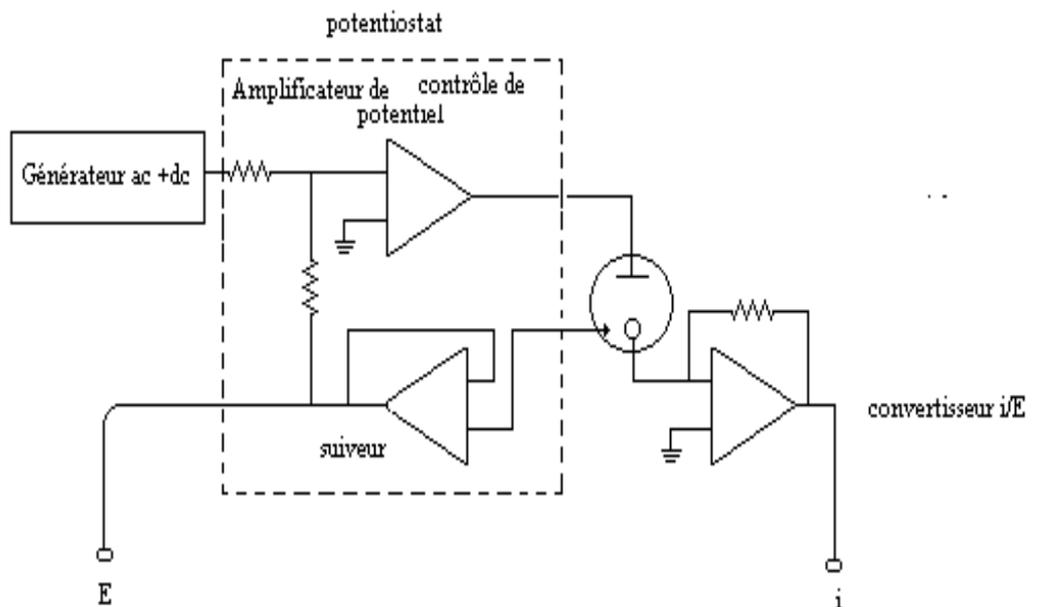


Fig. 3.15 : Schéma électrique équivalent d'une interface électrochimique(IEC)

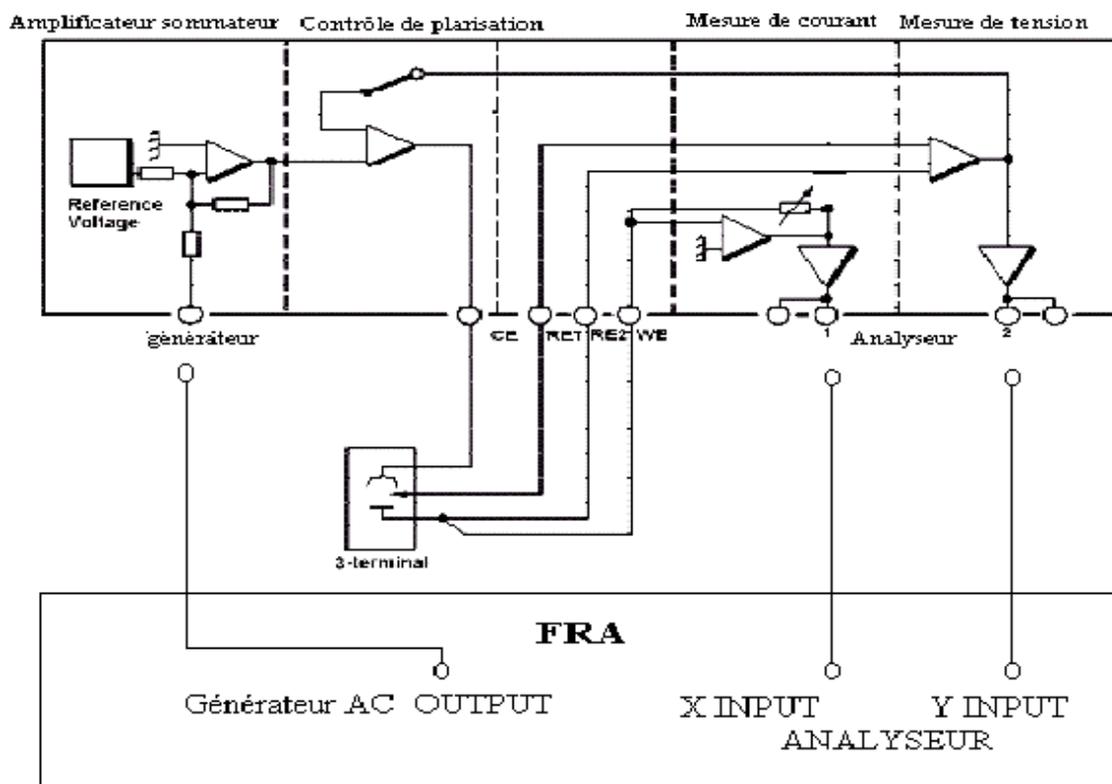


Fig. 3.16 : Circuit électrique équivalent: cellule à 3 électrodes-détecteur de réponse en fréquences (DRF)-interface électrochimique (IEC)

Etant donné le développement considérable en équipement comme nous allons le voir dans le prochain chapitre, cette méthode d'analyse en courant alternatif plus connu sous le nom de technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est la plus approprié pour l'étude des interfaces électrochimiques.

III.3 MODELISATION DES RESULTATS DE LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET CIRCUITS ELECTRIQUES EQUIVALENTS

L'interprétation théorique des résultats expérimentaux s'appuie sur des modèles réactionnels qui sont généralement de deux types: des modèles physicochimiques et des modèles de processus qui sont des descriptions basées essentiellement sur les propriétés physiques et chimiques présumées importantes du système. Dans certains cas, le comportement électrique d'un système électrochimique est assimilé à celui d'un circuit électrique équivalent constitué d'éléments passifs. Ces circuits sont choisis intuitivement, et leur validité est fonction de la compréhension du système expérimental. Ces circuits sont des outils pratiques qui permettent de mieux visualiser le comportement électrique d'un système

électrochimique lié par le fait que ses éléments sont en relation avec les processus à l'interface. La conception d'un modèle de circuit électrique nécessite beaucoup de temps, particulièrement, lorsque un modèle physico-électrochimique est souhaité; et certaines questions doivent être posées pour un développement d'un modèle approprié:

- Le système est-il stationnaire? Une des distinctions majeures entre un système électrochimique et électrique est que le premier est typiquement dynamique, les réactions chimiques changent de dynamisme au cours de l'expérience, il faut alors introduire des composants qui en tiennent compte.
- Combien de processus pouvons-nous distinguer des résultats? Le modèle en conception doit incorporer les temps de relaxations de chacun des processus intervenants.

Plusieurs approches sont présentées dans la littérature. En absence de réaction de transfert de charges sur l'électrode (électrode idéalement polarisée), 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 charges R_f due aux transferts de charges à travers la double couche et une impédance de Warburg Z_w qui caractérise la diffusion des ions vers/ou de l'interface. Il est possible de minimiser cette impédance par une instrumentation adéquate (choix du matériau). Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance R_0 en série qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte. L'impédance électrique de l'interface équivaut à celle du circuit équivalent de Randles (Figs. 3.17-18) dont l'impédance est tel que:

$$Z = R_0 + \frac{Z_0}{1 + jC_{dl} \omega Z_f} \quad (3.42)$$

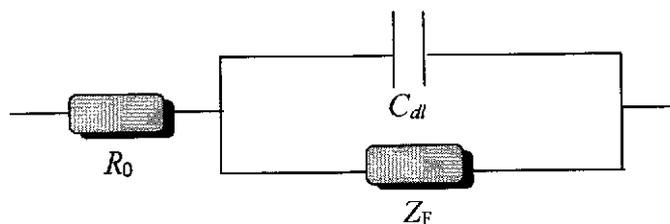


Fig. 3.17 : Circuit équivalent de Randle.

Le digramme de Nyquist, qui n'est autre que la représentation graphique de la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle, comporte deux domaines distincts: aux fréquences élevées, un demi-cercle montre que l'impédance se réduit à la résistance de transfert de charges, alors qu'aux basses fréquences, les phénomènes liés à la diffusion dominant et l'on observe une droite de pente 45° qui représente l'impédance de Warburg.

Souvent, l'état de surface des électrodes induit d'autres complications et on a vu au chapitre précédent que le circuit équivalent de Randle ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

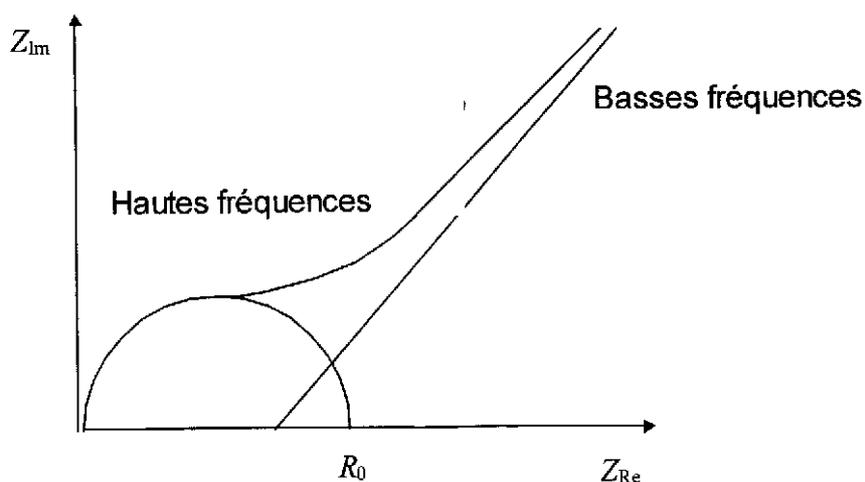


Fig. 3.18 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randle

Chaque fois qu'un processus physique est pris en compte, un composant électronique le modélisant est intégré dans le circuit de Randle afin de donner un circuit de plus en plus complet qui illustre de mieux en mieux la réalité physique des processus électrochimiques ayant lieu aux interfaces.

Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C et d'une résistance R branchée en parallèle décrit le comportement électrique de l'interface électrode/électrolyte. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance ohmique R_{ohm} en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de référence et de travail (Fig. 3.19)

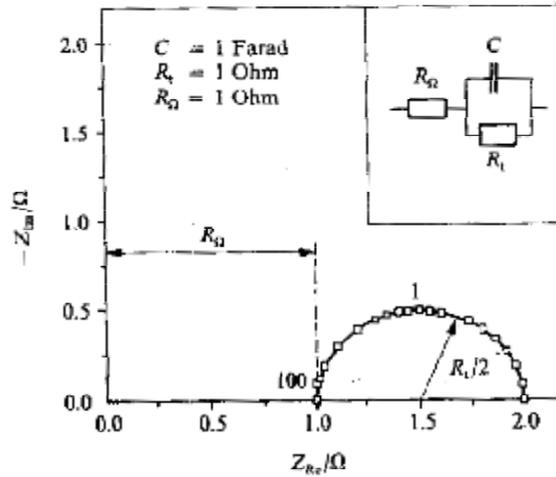


Fig. 3.19 : Diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode/ électrolyte calculé pour les valeurs indiquées pour différents éléments passifs

L'équation (3.44) décrit l'impédance du circuit équivalent représenté sur la Figure (3.18). Dans cette équation, Z_c représente l'impédance de la double couche:

$$Z_c = -\frac{j}{\omega c} \tag{3.43}$$

Et R_t est la résistance de transfert de charges.

$$Z = R_\Omega + \frac{Z_c R_t}{Z_c + R_t}$$

$$Z = R_\Omega - \frac{R_t \left(\frac{j}{\omega c} \right)}{R_t - \frac{j}{\omega c}} \tag{3.44}$$

Pour séparer les différentes contributions dans ce résultat, il faut regrouper les termes réels et imaginaires en multipliant le second terme par le conjugué complexe du dénominateur

$R_t + \frac{j}{\omega c}$, on obtient après calcul:

$$Z_{\text{Re}} = R_{\Omega} + \frac{\frac{R_t}{w^2 c^2}}{R_t^2 + \frac{1}{w^2 c^2}} \quad (3.35)$$

$$Z_{\text{Im}} = -\frac{\frac{R_t^2}{wc}}{R_t^2 + \frac{1}{w^2 c^2}} \quad (3.46)$$

La représentation graphique de l'impédance $Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}}$ se fait dans le plan complexe de Nyquist pour différentes fréquences. La figure 3.18 représente un tel diagramme. On préfère parfois représenter l'impédance d'une électrode dans un diagramme de Bode, indiquant le module $|Z|$ et l'angle de déphasage Φ en fonction du logarithme de la pulsation ω .

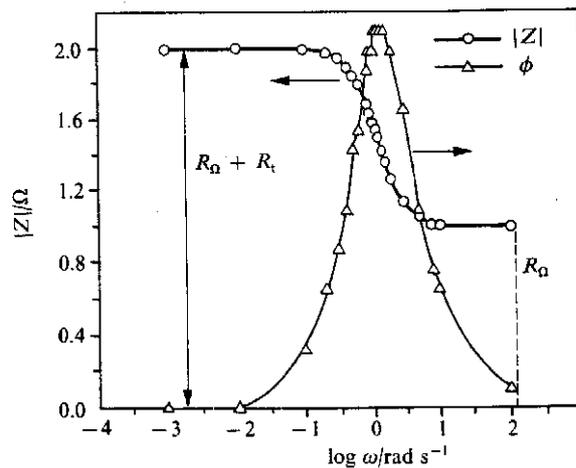


Fig. 3.20 : Diagramme de Bode calculé pour les données de la Figure (3.19).

La Figure (3.20) montre le diagramme de Bode du circuit présenté dans la Figure (3.19) pour les mêmes valeurs de R , R_{ohm} et C .

I. CELLULES ELECTROCHIMIQUES ET MATERIAUX UTILISES

Dans cette étude, la bonne conception des cellules électrochimiques et le choix des matériaux utilisés pour leurs fabrications ont été fait de manière à répondre aux objectifs expérimentaux tracés. Deux types de matériau en métaux nobles (or et argent) sont utilisés pour la fabrication de nos cellules électrochimiques fabriquées en verre pyrex par VERRE-LAB, Constantine, et sont constituées de deux électrodes de forme circulaire découpées de lames d'argent ou d'or d'épaisseur de 0.5 mm et de diamètre de 1cm. Les électrodes placées en regard à 1cm l'une de l'autre sont plongées dans une solution de base de 0.1 M HClO_4 . La connexion au circuit électrique extérieur est assuré par des fils de même métal Ag ou Au de 0.5 mm de diamètre soudés aux électrodes. Le verre pyrex est choisi pour sa transparence, sa faible conductivité thermique et son inertie chimique. Le choix de l'argent et de l'or comme électrodes se justifie par le besoin d'avoir des électrodes idéalement polarisables, la configuration de nos cellules à deux électrodes est donnée sur la Figure

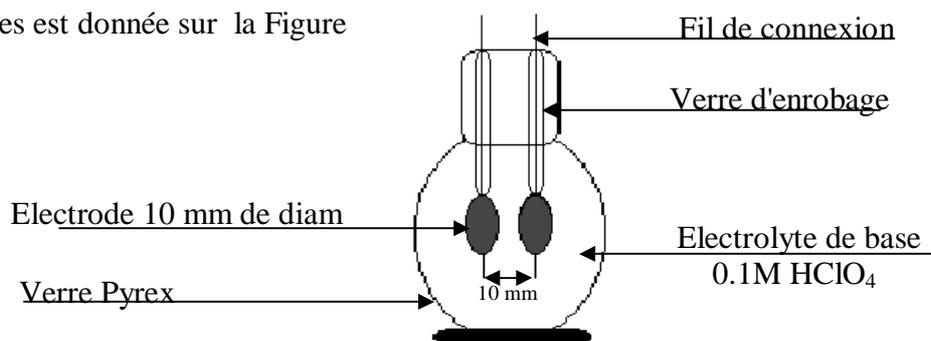


Fig.4.1: Conception de la cellule électrochimique à 2-électrodes symétriques.

L'étude des effets de l'état de surface des électrodes et de l'électrolyte sur le comportement électrique de l'interface électrochimique nécessite l'utilisation d'une cellule à **2-électrodes** symétriques qui permettent d'avoir des lignes de champ électriques perpendiculaires à la surface d'électrode [2]. La composition chimique des électrodes utilisées sont comme suit Ag-15% Cu et Au-30% Ag ; ces électrodes sont plongées dans un électrolyte de base de 0.1 M HClO_4 . Durant des cycles répétés de mesure d'impédance, aucun changement 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 le métal.

Nous devons aussi effectuer des mesures de voltamétrie cyclique de l'interface Au-30 % Ag dans 0.1 M HClO_4 pour suivre l'évolution de son courant d'interface en fonction du potentiel. Le

Type de cellule utilisée à cet effet, est une cellule à **3-électrodes** d'une grande complexité de 500 ml de capacité, fabriquée aussi par VERR-LAB, Constantine.

Ce travail expérimental est encore plus valorisé, par la conception et la réalisation dans notre laboratoire de cette cellule à 3-électrodes et le suivi constant durant sa fabrication très délicate par le souffleur de verre selon le schéma très minutieux fourni.

Un schéma illustratif de cette cellule est donné sur la Figure (4.2).

L'électrode de travail est un fil cylindrique en Au-30% Ag polycristallin de 0.4 mm de diamètre et de 1cm de hauteur formant une surface latérale de 0.25 cm^2 , cette géométrie permet une homogénéité de la distribution de la densité de courant. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée avec du KCl à un potentiel standard de 0.24 V. La contre-électrode utilisée est faite d'un fil en platine hélicoïdal coaxial à l'électrode de travail.

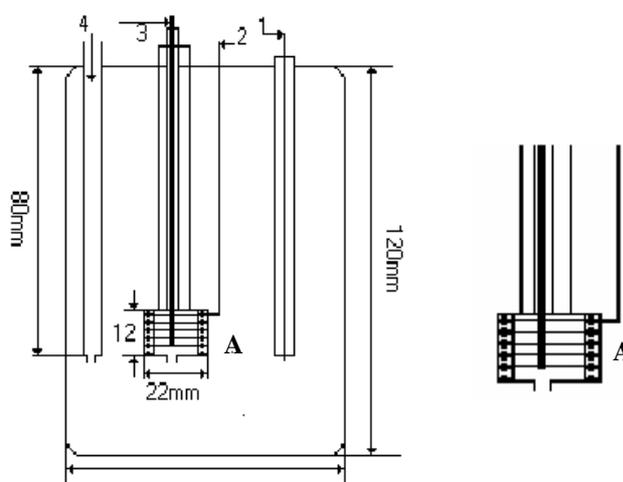


Fig. 4.2 : Schéma de la cellule électrochimique à 3-électrodes : l'électrode de travail est un fil d'Au-30 % Ag, la contre-électrode est un fil de platine bobiné. (A), compartiment de l'électrode de travail: (1), fil en tungstène enrobé dans du verre; (2), fil en platine (contre-électrode); (3), électrode de travail en Au- 30 % Ag ; (4), compartiment de l'électrode de référence.

Les solutions électrolytiques sont préparées par poids en KCl, KBr et KI et par volume en H₂O distillée. Ces solutions sont choisies pour leurs effets non agressifs sur les électrodes durant de longues durées d'expérimentation, mais également pour leurs pouvoirs d'adsorption sur les

surfaces des métaux [47]. Durant l'expérimentation, nous avons veillé à travailler dans des conditions de températures stables de $21 \pm 1^\circ$.

Au cours de nos expériences, les électrodes d'Ag-15 % Cu on subit un polissage électrochimique dans une solution de ferricyanure de potassium à une température de 25°C pendant 10 secondes sous un potentiel continu de 2.5 V, les détails [48] de la procédures sont donnés sur la Figure (4.3).

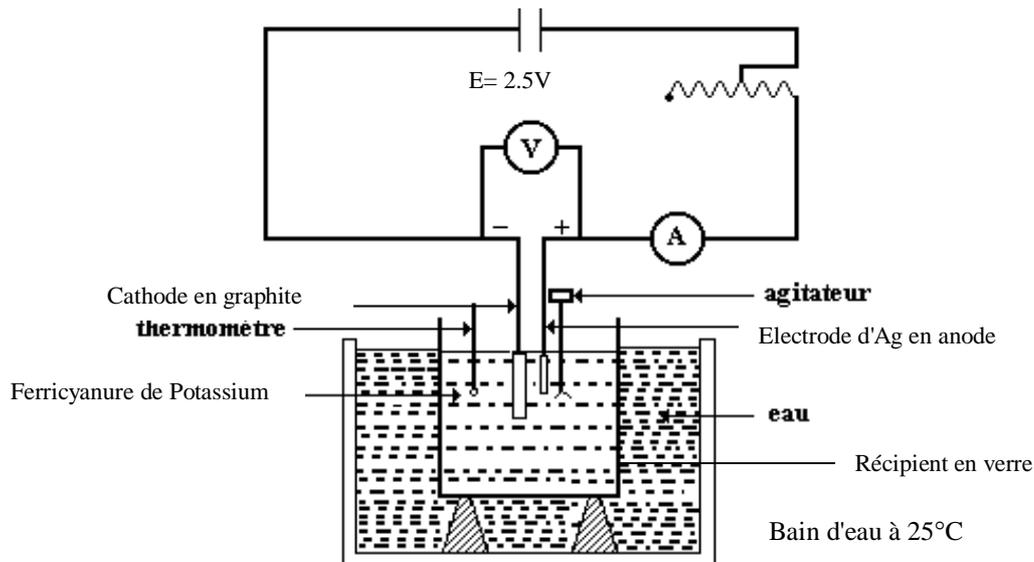


Fig. 4.3: Schéma du dispositif de polissage électrochimique.

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE DE MESURE

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage apte à contrôler et à mesurer les potentiels et/ou les courants électriques à travers une interface électrochimique. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est constitué essentiellement d'un :

- **Détecteur de Réponses en Fréquences (FRD)**, modèle 1025, EG&G Instrument Princeton Applied Research (IPAR).
- **PARC potentiomètre**, modèle 283, EG&G (IPAR)
- **Micro-ordinateur COMPAQ 7510** et **logiciel POWER SUITE**.

Ce système complet permet de mesurer et d'analyser la réponse d'un système électrochimique à des excitations sinusoïdales en courant ou en tension sur une gamme de fréquences comprises entre μH et MH . Il permet également de mesurer la réponse du système à

des excitations continues : cas de la voltamétrie cyclique. Le grand avantage de cet équipement est sa capacité d'emmagasiner et d'enregistrer les informations obtenues, pour traitement et affichage.

L'analyseur et le potentiomètre ont des adresses GPIB modèle IEEE-488 et sont contrôlés à partir d'un Micro-ordinateur COMPAQ via cette carte d'interface. Le pilotage des expériences par ordinateur est facilité par un logiciel POWER SUITE conçu pour Windows et bien adapté pour communiquer avec le potentiomètre modèle 283.

II.1. POTENTIOMETRE MODELE 283 (potentistat-galvanostat)

Le potentiomètre est la pièce maîtresse dans tout dispositif de mesure électrochimique. Le modèle 283 est puissant, polyvalent et à multi-tâches. Il offre deux moyens pour son contrôle: il peut être contrôlé par un tableau de commande manuel ou piloté par ordinateur.

Son pouvoir de générer des signaux de sorties de $\pm 80V$ et $\pm 100mA$ le rend sûr pendant le contrôle de tension et de courant des cellules électrochimiques. Un circuit de conversion courant-tension de haute qualité est inclus pour des mesures rapides de courant, de résistance, de capacité, et d'inductance.

II.2. CONTRÔLE DU M283

On peut mener une large variété d'expériences directement à partir du tableau de commandes manuelles permettant de communiquer au dispositif les paramètres de l'expérience. Celui-ci est muni d'une fenêtre alphanumérique en cristal liquide pour permettre de suivre l'évolution de l'expérience.

Comme le M283 est polyvalent, le contrôle peut aussi se faire par un micro-ordinateur via l'interface IEEE-488 (GPIB), qui offre une grande flexibilité d'accès à toutes les commandes. Elle permet ainsi:

- Le contrôle des fonctions temporelles,
- L'application de signaux variables (fréquentiels),
- L'acquisition automatique des données,
- Détermination en temps réel des valeurs moyennes,
- L'enregistrement automatique et la manipulation des données.

Le M283 peut fonctionner en deux modes: potentiostatique ou galvanostatique.

Le mode potentiostatique contrôle le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel de l'électrode auxiliaire (contre-électrode) permet de stabiliser l'électrode de travail au potentiel désiré.

Le mode galvanostatique contrôle le courant entre la CE et la WE. La CE a pour rôle de stabiliser le courant de la cellule à une valeur choisie. L'électrode de référence (RE) est souvent intégré dans la cellule électrochimique, son principal rôle est de contrôler le potentiel à chaque point de la cellule électrochimique.

II.3. LE LOGICIEL "POWER SUITE"

Le logiciel POWER SUITE installé sur l'ordinateur COMPAQ communique avec l'analyseur 1025 et le potentiomètre 283 et utilise les différentes commandes électrochimiques pour exécuter différentes fonctions. Il est conçu pour mesurer et analyser les données expérimentales rapidement, facilement et avec précision, en utilisant plusieurs techniques: Spectroscopie d'impédance électrochimique, Voltamétrie cyclique, etc.

Le logiciel POWER SUITE exécute automatiquement les instructions reçues avant ou durant le déroulement de l'expérience. Dirigé par un choix de menu, il contrôle d'une manière automatique le potentiostat, la cellule, et le détecteur de réponse en fréquences. Il enregistre les données et les affiche sur écran du micro-ordinateur. Ce logiciel possède une grande aptitude de construction graphique en temps réel même durant le déroulement de l'expérience, ce qui offre la possibilité de suivre sur écran l'évolution des phénomènes durant la progression des expériences. En plus, le logiciel POWER SUITE est très flexible en matière d'exportation de données.

II.4. PROGRAMMATION D'UNE MESURE

La programmation d'une mesure de voltamétrie cyclique ou d'impédance passe obligatoirement par quatre étapes:

- Définition des propriétés de la cellule,
- Définition des paramètres de l'expérience (types, vitesses, ...),
- Définition des conditions de pré-mesures,

- Définition des conditions d'expertise.

A. Propriété de la cellule

Dans cette étape, nous avons à spécifier le type d'électrode de travail (dans notre cas, électrode solide), sa forme et sa surface et le type de l'électrode de référence.

B. Paramètres de l'expérience

Ce sont les conditions ayant rapport avec les grandeurs expérimentales tels que les potentiels initiaux et finaux, les vitesses de balayage, les fréquences des signaux appliqués et leurs amplitudes, etc.

C. Conditions de pré mesure

Dans cette étape on définit :

- *Le temps de purgée d'air* de la solution avec la cellule désactivée et l'agitateur en marche, chose qu'on peut faire manuellement dans le cas de petites cellules.
- *Le conditionnement*, celui-ci concerne l'électrode de travail et consiste en l'application d'un potentiel continu dit de conditionnement, avec la cellule branchée et l'agitateur en marche. Il n'est pas nécessaire dans le cas de mesures sur des métaux nobles, mais son utilité apparaît lors des mesures des spectres d'impédances de l'acier inoxydable et des revêtements. Dans le premier cas on applique un potentiel de conditionnement afin de former la couche passive juste avant le déroulement de l'expérience et dans le second cas on applique ce potentiel pour former des films polymères sur les électrodes.
- *L'équilibrage (polarisation)*, c'est le temps exigé pour instaurer le potentiel continu appliqué. Son réglage se fait après le conditionnement et cela avant l'application du signal d'excitation fréquentiel.

D. Conditions d'expertise

C'est l'ensemble des instructions introduites pour rationaliser l'efficacité du système de mesure. On cite les suivants :

- *Amplitude maximale du courant*: c'est la quantité de courant que peut mesurer l'appareil pendant le déroulement de l'expérience et de ce fait fixe la résolution de la valeur mesurée.
- *Override Auto E-Feedback* : son rôle est de surveiller et de mesurer la rapidité de la réponse au changement rapide du potentiel sans altération du signal de perturbation. On a à choisir selon le cas, entre stabilité et rapidité. Par stabilité, on entend le maintien du potentiel à une valeur déjà recommandée et par rapidité l'instantanéité de la réponse au perturbation.
- *Override I conditionning* : permet le choix du filtre qui réduit les effets de bruit des hautes fréquences. En voltamétrie cyclique, un filtre de 5.3 Hz est recommandé.

a- maximiser la vitesse: dans ce mode, la largeur de la bande est plus grande que dans le cas du maximum de stabilité, ce mode permet de minimiser le temps que met le potentiostat pour appliquer un potentiel recommandé. En revanche, ce mode provoque des oscillations du potentiel dans certaines cellules.

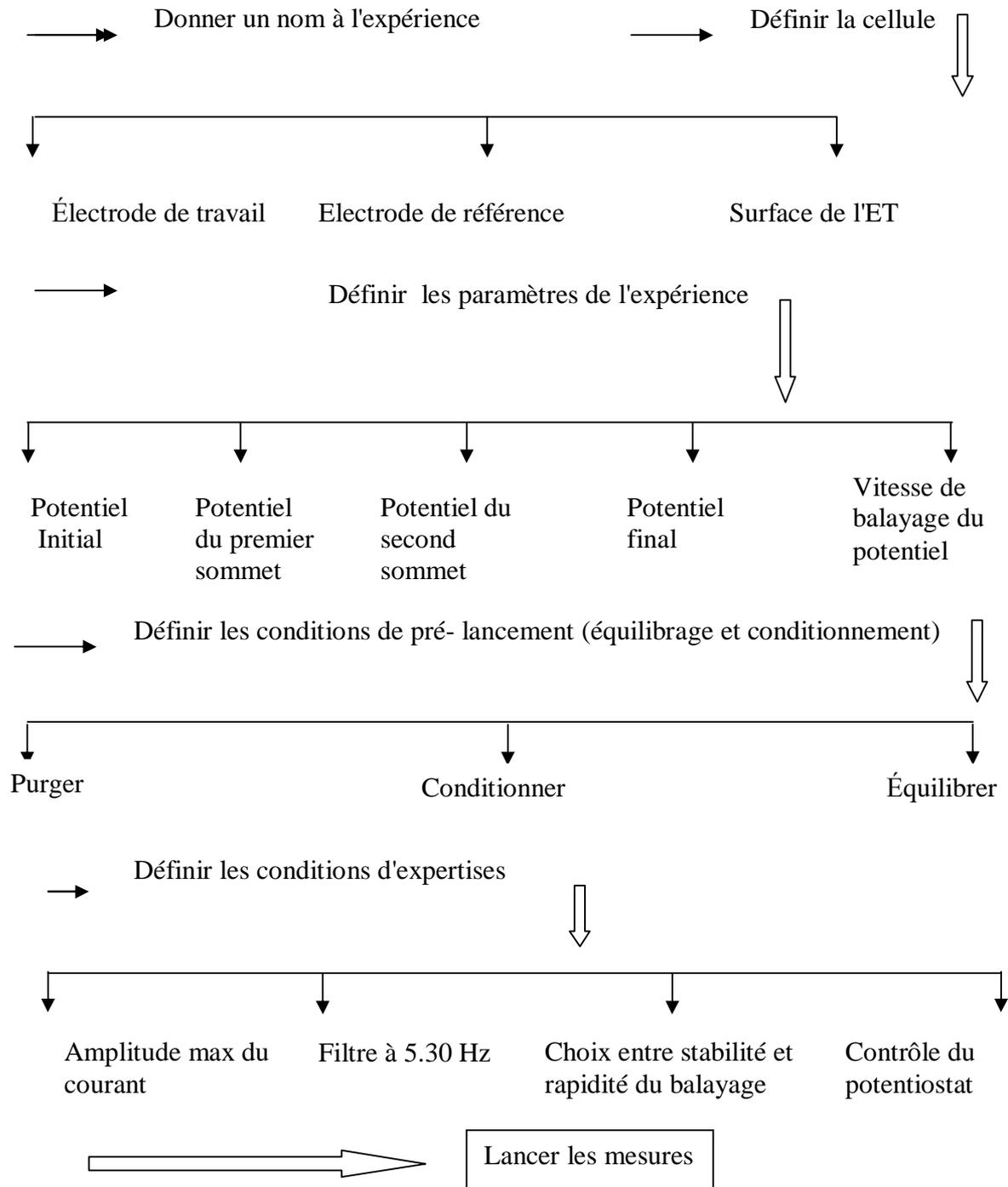
b- maximiser la stabilité: Ce mode contrôle le potentiel entre les deux électrodes, de travail et de référence.

On donne dans ce qui suit les deux organigrammes de programmation des deux techniques utilisées dans nos expériences à savoir *la Voltamétrie cyclique et la technique de mesure d'impédance électrochimique*.

E. Mesure par voltamétrie cyclique à deux vertex

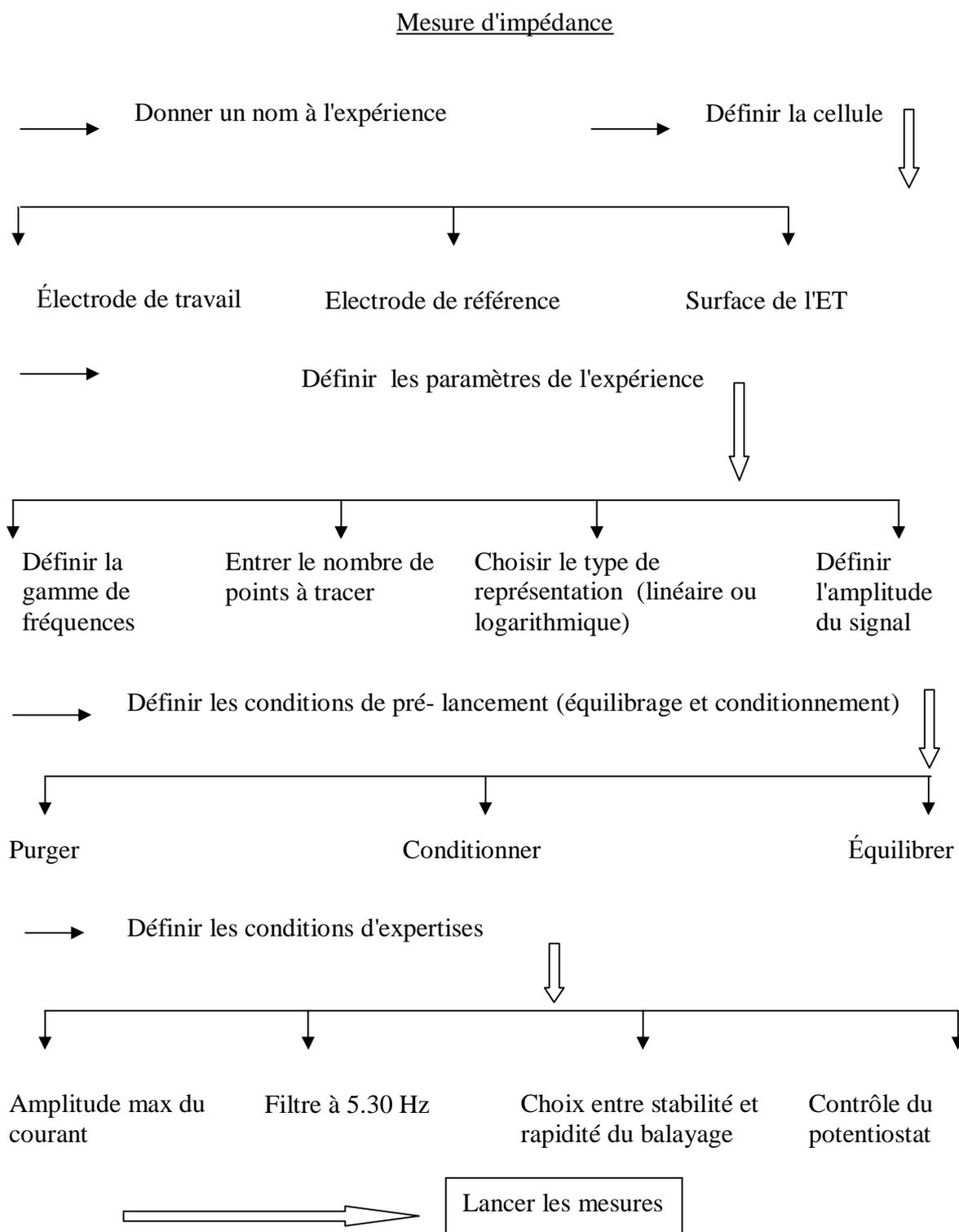
Dans ce type d'expérience, on introduit le potentiel initial, le potentiel du premier pic, du deuxième pic, le potentiel final et de définir la vitesse de balayage de ce potentiel.

VC deux sommets



F. Mesure d'impédance

La technique de la mesure d'impédance consiste en l'application d'un signal sinusoïdal extérieur d'excitation de faible amplitude (quelques mV) sur une gamme de fréquences et de mesurer l'impédance résultante. La procédure de programmation est donnée sur l'organigramme suivant.



III. TECHNIQUE EIS ET LE LOGICIEL " POWER SUITE" : EXPERIENCE TEST

Dans le but de tester la bonne communication entre le potentiomètre, l'analyseur, le Micro-ordinateur et le logiciel POWER SUITE des mesures de spectroscopie d'impédances ont été réalisées sur une cellule fictive fournie par le constructeur.

Cette cellule fictive est un circuit électrique composé d'une capacité en parallèle avec une résistance, les deux en série avec une autre résistance. Ce type de circuit est sensé représenter une interface électrochimique. Elle est équivalente au circuit de la Figure (4.1).

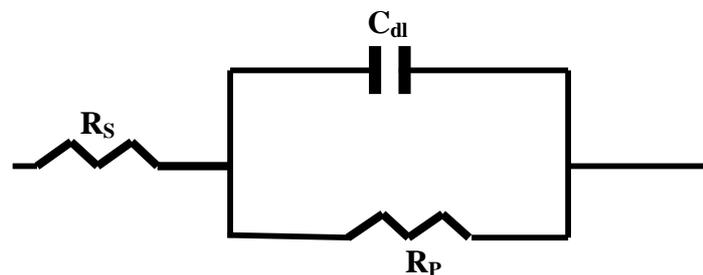


Fig. 4.1: Circuit électrique équivalent de la cellule fictive de test.

L'impédance théorique Z du circuit précédent est donnée par:

$$Z = R_s + j \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.1)$$

De la forme:

$$Z = \text{Re}Z + j\text{Im}Z \quad (4.2)$$

L'amplitude de Z est donnée par:

$$|Z| = \left[(\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

La phase Φ est donnée par:

$$f = \arctg \frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z} \quad (4.5)$$

Le diagramme de Nyquist trace $-\text{Im}Z$ en fonction de $\text{Re}Z$. De l'équation (4.1), on montre que $-\text{Im}Z$ et $\text{Re}Z$ sont liés par l'équation suivante:

$$(\text{Re}Z - R_s)^2 + (\text{Im}Z)^2 - R_p(R_p - R_s) = 0, \quad (4.6)$$

qui n'est autre que l'équation d'un cercle.

Le lancement de l'expérience test de mesure d'impédance a fourni les résultats représentés sur les Figures (4.2) et (4.3).

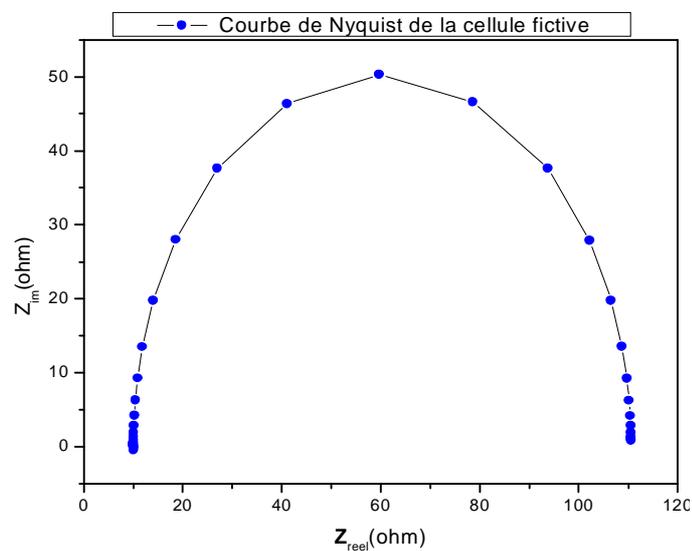


Fig. 4.2: Diagramme de Nyquist de la cellule fictive.

Le diagramme de Nyquist du circuit précédent montre un demi-cercle (Fig. 4.1) aux hautes fréquences. Sur le diagramme de Bode, l'impédance de la cellule n'est autre que la résistance R_s qui dans le cas d'une cellule réelle, la résistance de l'électrolyte. Aux très basses fréquences, l'impédance de la cellule est la somme $R_s + R_p$ (Fig. 4.2). Entre ces deux valeurs limites l'impédance de la cellule est influencée par la valeur de la capacité C_{dl} (capacité de la double couche dans le cas réel).

Les résultats de cette expérience test sont extrêmement conformes aux types de résultats que l'on devrait obtenir de ce type d'expériences en utilisant la cellule fictive fournie, ce qui atteste de la bonne communication entre les instruments : DRA 1025, M283 et le logiciel Power Suite.

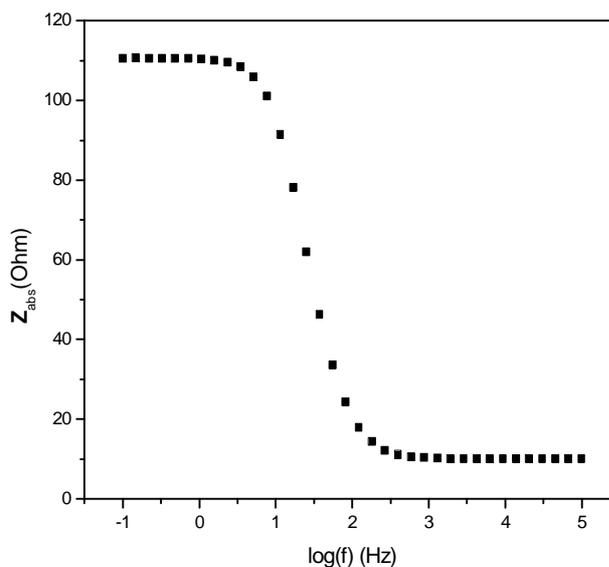


Fig. 4.3: Diagramme de Bode de la cellule fictive tracé à partir de la figure précédente.

IV. UTILISATION DE LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET ARRANGEMENT EXPERIMENTAL

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la détermination de l'impédance complexe en fonction de la fréquence est une méthode de base dans l'étude de l'interface électrochimique décrite grâce à son efficacité et la simplicité d'utilisation de son dispositif expérimental facilité par le 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 tels que (i) sous certaines conditions expérimentales (faibles excitations par exemple) 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 électrochimiques 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 est extrêmement compliqué.

L'analyse de la réponse en fréquences des cellules électrochimiques en Ag-15 % Cu et en Au-30 % Ag s'est faite de la manière suivante. Une perturbation sinusoïdale $E(t)$ fournie par un

générateur en fréquences programmable de type (1025 Frequency Response Detector DRA) est appliquée à la cellule. Le DRA est doté d'un analyseur de fonction (Electrochemical Interface ECI) et possède deux canaux, permettant 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 calcule l'impédance du système électrochimique $Z(\omega)$. Les résultats sont affichés sur l'interface graphique du micro-ordinateur pilote en coordonnées cartésiennes par un terme réel $Re(Z)$ et un terme imaginaire $Im(Z)$. L'interface graphique et le logiciel POWER SUITE permettent la programmation et le suivi de l'évolution de l'expérience, les fréquences balayées, programmées dans le générateur du signal perturbateur, vont de 100 mHz à 100 KHz. Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation à travers la cellule est choisie 10 mV (pic à pic). La Figure (4.4) montre l'arrangement expérimental du système de mesure d'impédances: cellule à deux électrodes, Pstat, DRA.

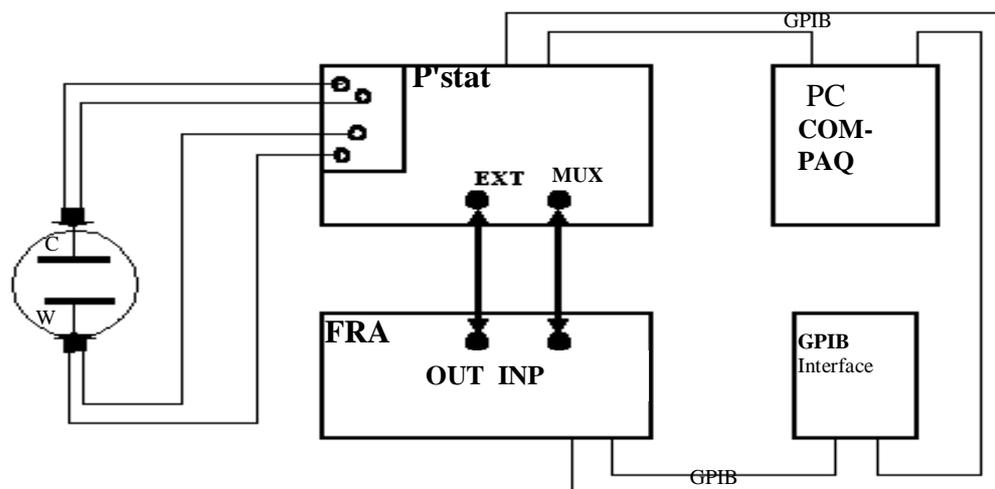


Fig. 4.4: Arrangement expérimentale du système de mesure d'impédance

Tout le long de cette étude et à partir des résultats expérimentaux obtenus en coordonnées cartésiennes et enregistrées pour chaque fréquence ω , les spectres d'impédance mesurés sont présentés en calculant :

$$C(\omega) = \frac{1}{[Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]j\omega A} \quad (5.1)$$

où ω , $Z(\omega \rightarrow \infty) = R_s$, et A sont respectivement la fréquence angulaire, la résistance de la solution et l'aire de la surfaces des électrodes. $C(\omega)$ est une grandeur complexe qui peut être représentée dans les plans complexes de Bode ou de Nyquist. $C(\omega)$, appelée "Capacité interfaciale" est une caractéristique propre à l'interface métal/électrolyte. Afin de mieux visualiser la dépendance en fréquences de $C(\omega)$, on trace le $\text{Log}(C_{\text{abs}})$ et la phase θ en fonction de $\text{Log}(\omega)$ sur un même graphe.

De l'Equation 5.1, on remarque que la dispersion est nulle si la courbe $\text{Log}(C_{\text{abs}})$ en fonction de $\text{Log}(\omega)$ est une droite horizontale et l'angle de déphasage θ est nul. Un accroissement de la dispersion signifie à la fois l'inclinaison de la courbe $\text{Log}(C_{\text{abs}})$ en fonction de $\text{Log}(\omega)$ et l'accroissement de la valeur du déphasage θ . Un comportement CPE idéal apparaît comme une droite de pente $(\alpha-1)$ sur la courbe $\text{Log}(C_{\text{abs}})$ en fonction de $\text{Log}(\omega)$ avec un angle de déphasage constant $\theta = 90(1-\alpha)$.

Si les spectres obtenus sont analysés en admettant que l'interface solide/électrolyte a un comportement CPE, alors son impédance obéit à la relation suivante:

$$|Z - R_s| = K\omega^{-\alpha} \quad (5.2)$$

K est une constante et α l'exposant CPE.

On obtient ainsi:

$$|C(\omega)| = C_{\text{abs}}(\omega) = \frac{1}{K\omega^{-\alpha}} \cdot \frac{1}{A\omega} \quad (5.3)$$

$$= \frac{1}{KA} \cdot \omega^{(1-\alpha)} = K^* \omega^{(1-\alpha)} \quad (5.4)$$

En faisant le logarithme décimal de part et d'autre, on obtient :

$$\text{Log}(C_{\text{abs}}(\omega)) = (1 - \alpha)\text{Log}\omega + \text{cste}$$

Cette relation est l'équation d'une droite de pente $(\alpha-1)$.

Avant l'analyse des résultats expérimentaux obtenus, résumons les objectifs. Ils consistaient en :

1. L'application de traitements thermiques et mécaniques sur les électrodes pour induire des modifications structurales et de rugosité dans la branche métallique de l'interface (électrodes en or et argent).
2. La variation de la composition de l'électrolyte pour induire des modifications de comportement de la branche liquide de l'interface (électrolyte).
3. L'utilisation des méthodes électrochimiques transitoires de mesures et d'analyses (technique de spectroscopie d'impédance et la voltamétrie cyclique) et les appliquer à la caractérisation électrochimique des électrodes, et utiliser le MEB à la caractérisation des propriétés optiques avant et après les prétraitements.
4. L'estimation qualitativement les effets des prétraitements, du nettoyage et les effets de l'adsorption anionique sur la dispersion capacitive de deux interfaces : *électrodes en or et électrodes en argent* plongées dans une *solution électrolytique de base de 0.1 M HCO₄*.

Préalablement aux mesures d'impédances et afin de voir l'évolution du courant des électrodes en fonction du potentiel, des mesures de voltamétrie cyclique sont faites sur une cellule à 3-électrodes en or conçue spécialement pour ce type de mesure (voir Fig. 4.2 du chapitre 4). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée au potentiel standard de 0.246V. La vitesse de balayage du potentiel est de 650 mV.s. Les voltamogrammes obtenus sont donnés dans la Figure (5.1).

L'analyse de cette figure montre trois zones distinctes : une région métallique dite aussi zone de la double couche où la surface du métal reste propre, elle commence à partir du potentiel -0.2V, d'où l'appellation de ce potentiel "potentiel de la double couche". Il correspond au potentiel où l'interface métal/liquide n'est constituée que de la double couche

formée par l'orientation des charges de part et d'autre de l'interface. L'interface est modélisée dans ce cas par un condensateur plan qui se charge sous l'effet du potentiel appliqué. La deuxième zone est une région d'oxyde qui est caractéristique de la formation sur la surface du métal d'une couche d'oxyde du fait de son oxydation sous l'effet de ce potentiel appliqué ; elle s'étale de 0.4 à 0.8V. On choisit généralement le potentiel de la région de la couche d'oxyde assez grand (1.25V) pour assurer la formation de cette couche [54, 55]. Et enfin, on observe un pic de réduction des oxydes formés.

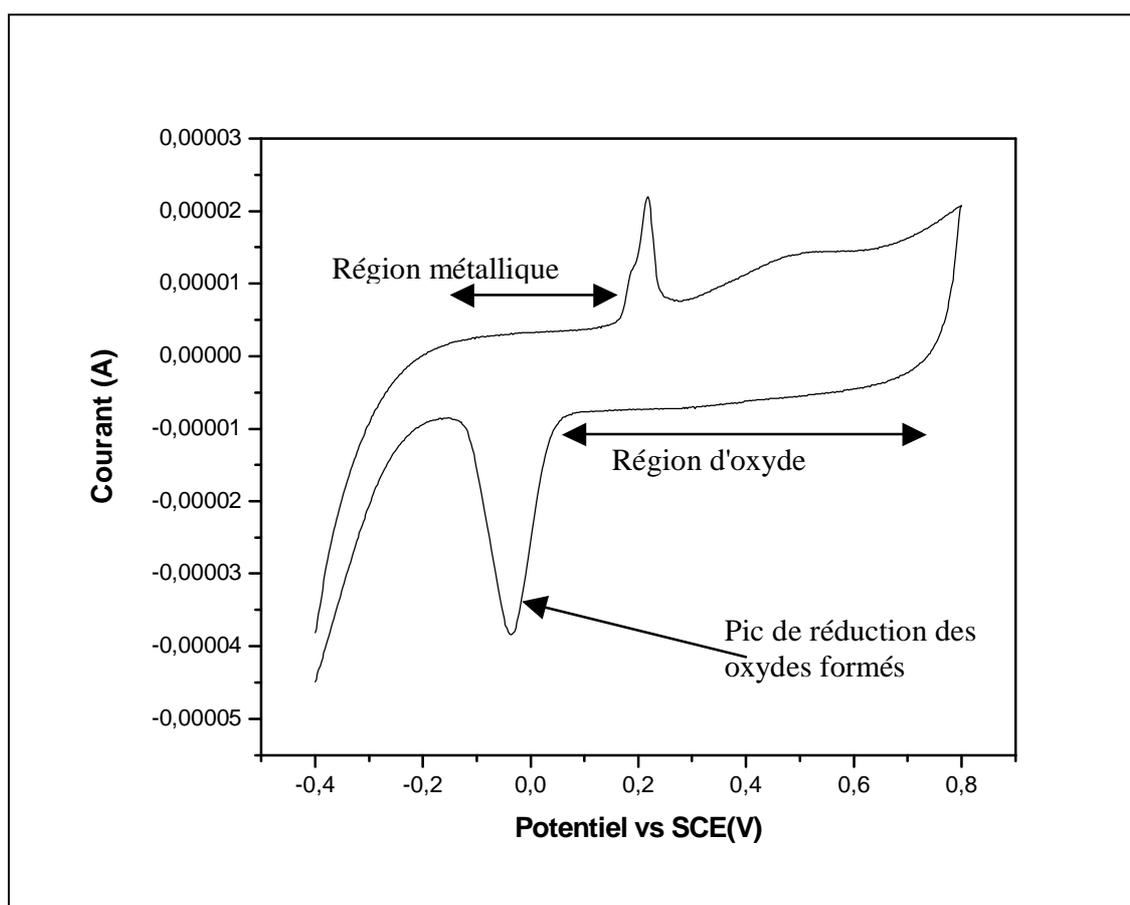


Fig. 5.1: Voltammogramme d'une électrode en Au d/0.1 M HClO₄ obtenue avec une vitesse de balayage de 650 mV.s

I. DISPERSION CAPACITIVE EN FONCTION DU DESORDRE DE SURFACE

Effets du nettoyage et de pré-traitements

Les spectres d'impédances sont obtenus à l'aide de la méthode de spectroscopie d'impédance en utilisant une cellule à 2-électrodes (Fig. 4.1 du chapitre 4). Cette cellule est

constituée de deux électrodes circulaires en or (Au) immergées dans une solution de base de 0.1 M HClO₄.

Avant d'effectuer les mesures d'impédances, on fait subir à la surface de l'électrode sous-test les prétraitements appropriés suivants :

- *Procédure de nettoyage des électrodes*: la surface de l'électrode est rendue mécaniquement rugueuse par application du papier émeri de rang 300. L'électrode est ensuite nettoyée chimiquement (trempées dans l'acide (H₂SO₄ + H₂O₂) et dans 10% KOH), et rincée avec H₂O distillée. Avec cette méthode l'électrode est considérée comme propre à l'échelle microscopique. Le spectre d'impédance mesuré montre une nette dispersion (Fig. 5.2, *étoiles*). Si on fait une approximation de cette dispersion par la théorie CPE, on obtient un exposant α de l'ordre de 0.71.

- *Procédures de prétraitements des électrodes*: l'électrode est ensuite chauffée au rouge (recuit), loin de la température de fusion pendant quelques secondes (~20 s), et rincée dans H₂O distillé, on obtient alors une surface propre à l'échelle atomique et de bonne qualité. La dispersion capacitive obtenue décroît d'une manière remarquable (Fig.5.2, *triangles*).

On effectue un deuxième chauffage au rouge plus long (~ 60 s) et on observe alors que le spectre d'impédance du système étudié se rapproche d'un comportement purement capacitif (Fig. 5.2, *cercles*). Une évaluation de l'exposant α du CPE, donne $\alpha \sim 0.95$ avec un déphasage $\theta < 10^\circ$. Il faut remarquer qu'un chauffage plus long d'une minute ne réduit pas la dispersion.

Les mesures de capacité de l'électrode en or aux différents étapes de nettoyage et de prétraitement sont regroupées sur la Figure (5.2).

Les résultats expérimentaux de mesures de capacité interfaciale s'interprètent de la manière suivante.

Le spectre d'impédance de l'électrode en or rendue mécaniquement rugueuse par application du papier émeri 300 montre une forte dispersion capacitive. Le désordre de surface et la rugosité sont souvent mutuellement liés ; les surfaces mécaniquement rugueuses présente souvent plus de défauts atomiques. Ces inhomogénéités de surface à l'échelle atomique induisent une dispersion dans la gamme de fréquences généralement utilisée en électrochimie, d'où la nette dispersion capacitive observée.

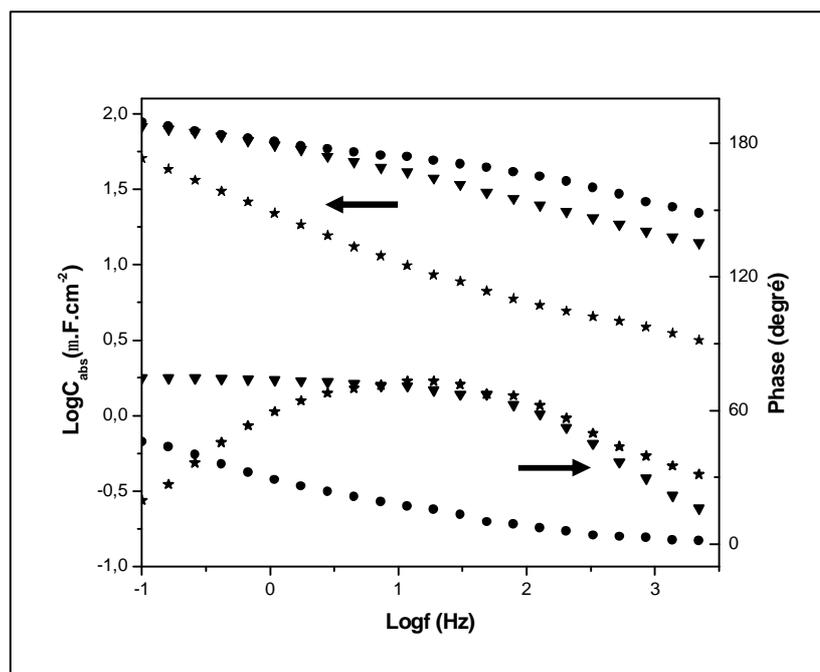


Fig. 5.2: Spectre d'impédance mesuré sur une électrode polycristalline en or au potentiel de la double couche ($E=-0.2V$) dans $0.1 M HClO_4$ à chaque étape des prétraitements : *étoiles*, électrode rendue rugueuse par application du papier émeri de rang 300; *triangles*, électrode après un court chauffage au rouge; *cercles*, électrode après un chauffage au rouge plus long.

Le traitement thermique par recuit ou chauffage au rouge loin de la température de fusion du métal réduit seulement les défauts de surface (défauts atomiques) générés par le polissage mécanique et n'affecte pas la rugosité (défauts microscopiques); l'électrode est ainsi considérée comme propre à tous les niveaux atomique et microscopique. On observe alors un comportement presque purement capacitif bien que surface de l'électrode est rugueuse.

Ces observations sont en totale contradiction avec les théories fractales du CPE qui attribuent cette dispersion capacitive à la rugosité de surface. Les résultats obtenus consolident beaucoup plus les récentes hypothèses qui attribuent la dispersion observée au désordre de surface.

Afin de vérifier indirectement l'effet de la pureté du métal de l'électrode sur la dispersion capacitive, Nous avons voulu compléter ce travail par une étude sur une cellule électrochimique constituée d'électrodes en argent (Ag), (le degré de pureté de l'argent étant inférieur à celui de l'or).

La même procédure de prétraitement mécanique et thermique est appliquée sur les électrodes en Ag.

Le spectre d'impédance obtenu après polissage mécanique avec du papier émeri de rang 120 montre une nette dispersion (Fig. 5.3, *étoiles*).

Le spectre d'impédance obtenu après la procédure le traitement thermique montre une diminution du degré de dispersion de la capacité (Fig. 5.3, *triangles*), mais cette diminution de la dispersion est moins nette que dans le cas de l'électrode en or probablement dû à la faible pureté de l'argent par rapport à l'or.

Dans une troisième étape nous avons effectué un prétraitement électrochimique en faisant subir à l'électrode une *dissolution anodique* (voir procédure dans le Chapitre 2 : paragraphe polissage des échantillons) pour réduire la rugosité de surface provoquée par l'application du papier émeri 120 (diminution de la couche supérieure de la surface rayée).

Cette dissolution anodique s'est faite à température ambiante dans un bain de Ferricyanure de Potassium pendant 10 secondes sous un potentiel de 2.5 V.

L'électrode est ensuite chauffée au rouge pendant quelques secondes, et rincée dans H₂O distillé, on obtient alors une surface propre à l'échelle atomique et plus lisse à l'échelle microscopique. On remarque que la dispersion diminue encore plus si on réduit l'état de rugosité de surface de l'électrode et se rapproche d'un comportement presque purement capacitif (Fig. 5.3, *carrés*).

Les résultats obtenus pour l'électrode en argent son en accord avec ceux obtenus pour l'électrode en or.

Les spectres d'impédances obtenus pour une électrode en argent aux différents étapes de nettoyage, de prétraitements mécanique, thermique et électrochimique sont représentées sur la Figure (5.3).

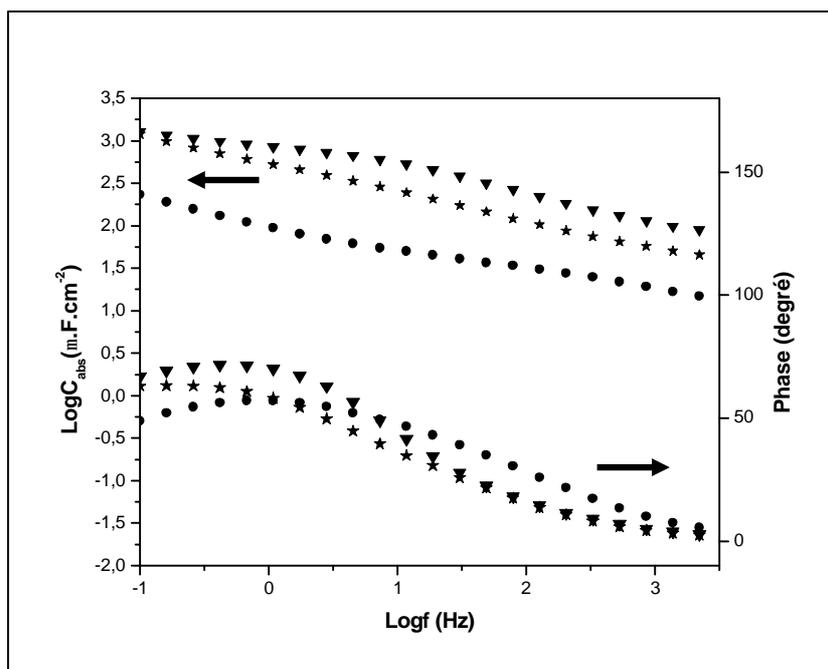


Fig. 5.3: Spectres d'impédances mesurés sur une électrode en argent (Ag) au potentiel de la région de la double couche ($E = -0.8V$) dans $0.1 M HClO_4$ à différentes étapes du prétraitements: *étoiles*, électrode rendue rugueuse mécaniquement par du papier émeri de rang 120; *triangles*, électrode après un court chauffage au rouge; *carrés*, électrodes après une courte dissolution anodique suivie d'un chauffage au rouge pendant 5 s.

Une caractérisation optique au microscope à balayage optique (MEB) de l'état de surface de l'électrode rugueuse a été faite. Les images MEB de la surface de l'électrode mécaniquement rugueuse après le traitement thermique et l'image MEB après le polissage électrochimique par dissolution anodique sont données sur la Figure (5.4).

Les images après le chauffage au rouge montrent qu'il n'a pas de changement dans la structure de l'électrode en argent puisque de tels faibles traitements thermiques réduisent seulement les imperfections à l'échelle atomique, c'est à dire les défauts de surface formés durant le polissage mécanique ; ces imperfections ne sont pas détectables par le MEB.

La dissolution anodique a permis d'éliminer les imperfections géométriques et l'image MEB de la surface de l'électrode présente une surface plus lisse et plus homogènes de point de vue géométrique.

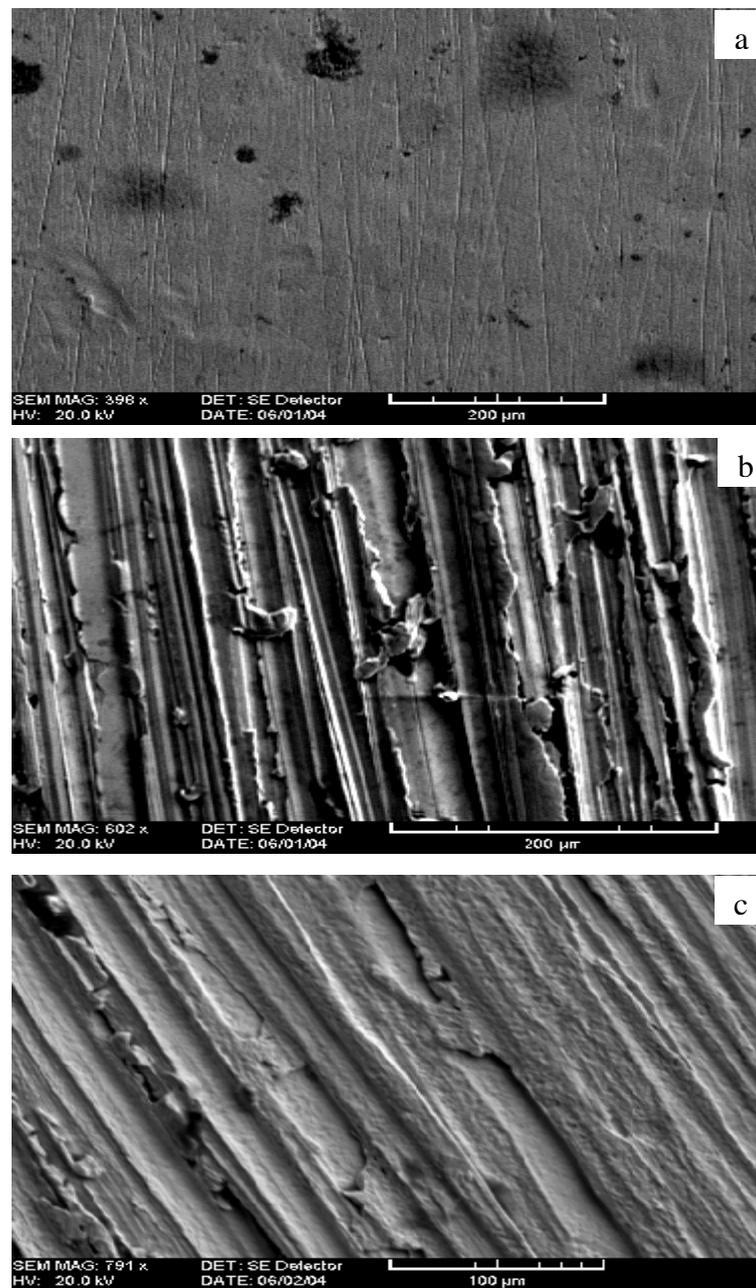


Fig.5.4 : Images MEB d'une électrode en Ag : (a) non traitée, (b) polie par du papier émeri 120 (surface rendue rugueuse), (c) après dissolution anodique (surface rendue plus lisse par rapport à (b)).

Les valeurs des paramètres α et θ obtenus et regroupées dans le Tableau 1 montrent que plus le métal de l'électrode est noble et de pureté élevée (donc moins de défauts atomiques et de structure), moins est le degré de dispersion de la capacité interfaciale.

Ele	α	θ
Au	0.7	0.9
Ag	0.3	0.8

Au 0.7 0.9 <
-30 1 5 10
%

Ag 0.3 0.8 \cong
- 5 5 50
15
%
Cu

Tableau 5.1: Comparaison du degré de dispersion sur les deux systèmes électrochimiques étudiés : électrodes en Au-30 % Ag et en Ag-15 % Cu dans 0.1 M HClO₄

II. EFFET DE L'ADSORPTION ANIONIQUE

En plus des évidences indirectes contre le rôle dominant de la rugosité de surface dans la dispersion, on montre que les effets de l'adsorption anionique même sur des surfaces lisses ont une influence sur la dispersion capacitive.

L'effet de ce phénomène physicochimique sur la dispersion capacitive est étudié en fonction de la concentration de l'électrolyte et de l'espèce adsorbée.

Les spectres d'impédances sont obtenus pour les deux systèmes sous-test précédents: électrode en Au- 30 % Ag et électrode en Ag- 15 % Cu dans la solution de base 0.1 M HClO₄, avec cette fois-ci la présence en solution d'espèces ioniques connues pour leurs pouvoir d'adsorption sur les surfaces métalliques, en l'occurrence les ions Cl⁻, Br⁻ et I⁻.

a) Effet de la concentration en ions adsorbants

Dans le cas de l'électrode en or, Les spectres d'impédances sont mesurés dans une solution de base de 0.1 M HClO₄ à laquelle on rajoute deux concentrations 0.02 et 0.001 mM de **KBr** au potentiel de la double couche $E = -0.2V$.

Pour l'électrode en argent, les spectres sont mesurés dans la même solution de base de 0.1 M HClO₄ contenant du **KCl** à des concentrations de 0.1, 0.5 et 1 mM, au potentiel de la région de la double couche $E = -0.8V$.

Un spectre d'impédance qui servira comme spectre de référence est mesuré en l'absence d'ions adsorbants dans la solution de base 0.1 M HClO₄ choisie pour son inertie chimique, au potentiel de la couche d'oxyde : $E = 1.25V$ pour l'argent et $E = 0.4V$ pour l'or. La dispersion capacitive observée est presque indépendante de la fréquence (Fig 5.5, *triangles*) pour l'électrode en or et (Fig. 5.6, *diamants*) pour l'électrode en argent. Ce phénomène d'absence de dispersion est expliqué par la formation d'une couche d'oxyde inhibitrice sur la surface du métal qui devient de ce fait insensible à l'activité de l'électrolyte ; c'est ces spectres que l'on prend comme références.

L'analyse des spectres d'impédances obtenus pour chaque électrode en fonction de la concentration des ions adsorbants (Figs. 5.5-6) au potentiel de la double couche montre une nette augmentation du degré de dispersion de la capacité en fonction de la concentration pour les deux types d'électrodes étudiées.

Les spectres d'impédances de l'électrode en or (Fig. 5.5), montrent que de faibles concentrations (0,001 M) de KBr favorisent l'adsorption et par là même accentue la dispersion capacitive. *Ce type d'observation montre l'ampleur de l'adsorption sur la dispersion capacitive de l'interface Au /HClO₄ même quand les concentrations sont faibles.* Une diminution de la valeur de la capacité de la double couche est observée quand la concentration diminue, ce qui est imprévisible par la théorie de l'adsorption qui prédit une augmentation de la dispersion en fonction de la concentration.

Ce type d'observation est expliqué [33] par une sorte de couplage entre la capacité de la double couche, l'adsorption et un autre phénomène physicochimique inconnu et inséparable.

Dans le cas de l'électrode en argent, la dispersion augmente quand on passe d'une concentration diluée (carrés) à une concentration plus forte (cercles). Cependant pour une concentration encore plus forte (étoiles), la dispersion n'est presque pas altérée.

Ce type de comportement est en parfait accord avec les résultats de la littérature [52] qui stipulent que la dispersion ne peut croître indéfiniment en fonction de la concentration. Un autre point important est que la valeur de la capacité de la double couche est toujours supérieure à celle du système de référence relatif à un état d'absence de dispersion, ce qui est aussi en accord avec les prévisions théoriques [36].

b) Effets de l'espèce adsorbée

Toujours en utilisant les mêmes électrodes polycristallines en or et en argent et sous les mêmes conditions d'expérimentations, des spectres d'impédances sont mesurés dans une solution de base de 0.1 M HClO₄ en fonction de l'espèce adsorbée (concentrations faibles de 0.1 mM de KCl, KBr et KI). Les spectres de références sont les mêmes que précédemment.

Les mesures d'impédances sont effectuées au potentiel de la double couche, $E = -0.2V$ pour l'électrode en or et $E = -0.8V$ pour l'électrode en argent. Les résultats obtenus sont donnés respectivement sur les Figures (5.7) et (5.8).

L'analyse des spectres de la Figure (5.7) dans le cas d'une électrode en or montre une nette augmentation de la dispersion aux basses fréquences et on observe une augmentation de la valeur de la capacité de la double couche dans le cas des trois espèces étudiées. On peut de

ce fait dire que l'activité d'adsorption est la même pour les ions Cl^- , Br^- et I^- . Aux hautes fréquences, l'effet de l'adsorption tend à disparaître.

L'analyse des spectres de la Figure (5.8) dans le cas de l'argent montre une augmentation de la dispersion capacitive en fonction de l'espèce adsorbée. La valeur de la capacité de la double couche est toujours supérieure dans le cas de la solution contenant du Cl^- et la dispersion plus nette. Une dispersion plus accentuée apparaît aux hautes fréquences dans le cas de la concentration en Br^- , en revanche, la capacité de la double couche diminue brusquement à cause de la désorption du Br^- de la surface d'Ag. La figure montre aussi que le Cl^- s'adsorbe fortement sur la surface d'Ag (au potentiel considéré), les ions I^- et Br^- ont presque le même comportement aux basses fréquences.

En tenant compte des résultats de Horany [53] qui montre l'évidence directe de l'adsorption spécifique du chlore du brome et de l'iode, on peut interpréter ces résultats comme preuve que la dispersion capacitive est due à l'adsorption de ces espèces sur les surfaces métalliques considérées. Il est supposé [45], que ces processus d'adsorptions sont liés à plusieurs facteurs qui sont : l'état de surface, les joints de grains, les dislocations et les autres inhomogénéités atomiques qui sont tous des sites préférentiels. De plus, il est aussi admis que les surfaces rugueuses sont très favorables à l'apparition de ces inhomogénéités, d'où le lien indirecte existant entre l'adsorption et la rugosité de surface.

En d'autres termes, **On peut fermement** conclure que les anciens modèles fractales qui admettent le CPE comme modèle de l'interface, *c'est-à-dire qui admettent que plus la surface est rugueuse plus large est la dispersion*, peuvent être rationalisés alternativement de manière que, *augmenter la rugosité peut élargir la constante de temps de la distribution de la cinétique d'adsorption et peut donc augmenter la dispersion capacitive*.

Sur la base de ces expériences, deux questions importantes restent posées :

(1) *Dans la région de la double couche des métaux nobles étudiés, une faible mais non-zéro dispersion peut toujours être mesurée, et on suspecte que la raison pour cela est que l'interaction chimique entre les anions et la surface de l'électrode n'est pas négligeable. Pour expliquer cela, on a besoin d'une théorie plus appropriée de la double couche.*

(2) *Plus d'informations sur la cinétique d'adsorption sont nécessaires.*

Ces deux questions ne peuvent pas être expliquées par seulement les théories de l'adsorption, vu que ces théories prédisent une augmentation et non une diminution de la capacité en présence de l'adsorption. Notre opinion dans ce cas est que *la capacité de la double couche est couplée à une autre capacité due à l'adsorption et ce couplage est inséparable*; ce que les théories existantes de la double couche n'arrivent pas à expliquer.

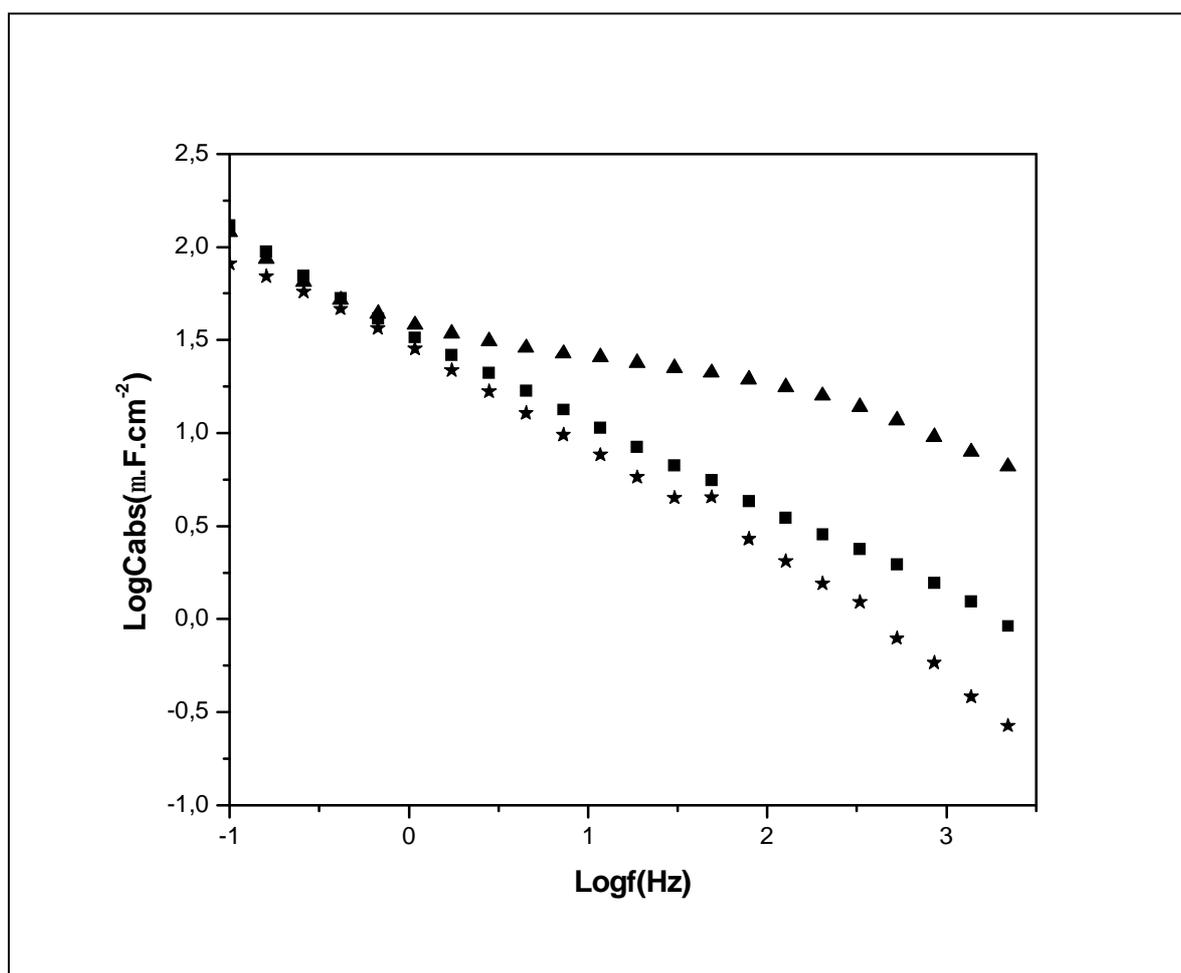


Fig. 5.5: Spectre d'impédance mesuré sur de l'au polycristallin dans la région de la double couche ($E = -0.2V$) dans $0.1 M HClO_4$ et contenant différentes concentrations en KBr: carrés $0.02 mM$; étoile $0.001 mM$. Un spectre d'impédance de référence est mesuré dans la région de la couche d'oxyde ($E = 1.25V$) en absence du brome dans cette région (triangle).

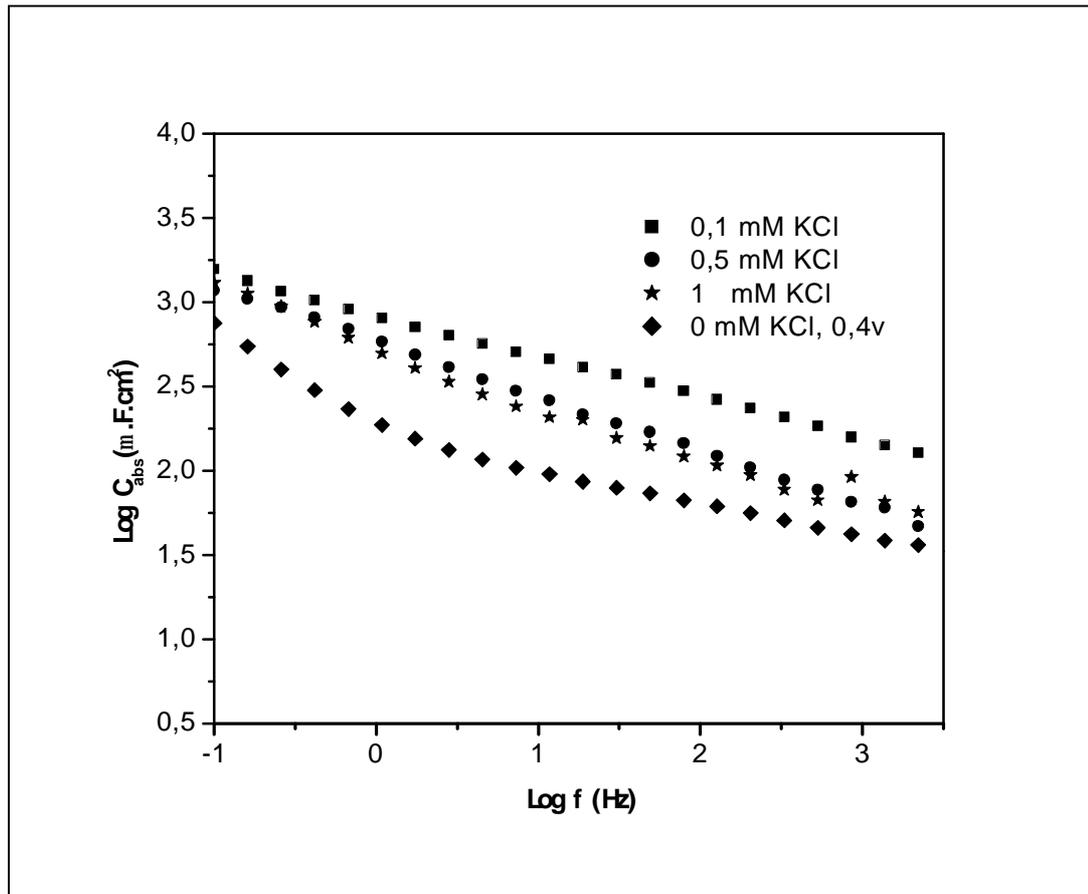


Fig. 5.6: Spectre d'impédance mesuré sur de l'argent dans la région de la double couche ($E = -0.8V$) dans une solution de $0.1 M HClO_4$ contenant différentes concentrations en KCl: carré $0.1mM$; cercle $0.5 mM$ et étoile $1 mM$. Un spectre d'impédance de référence (diamonds) est mesuré dans la région de la couche d'oxyde ($E = 0.4V$) et en absence de toute espèce ionique qui s'adsorbe.

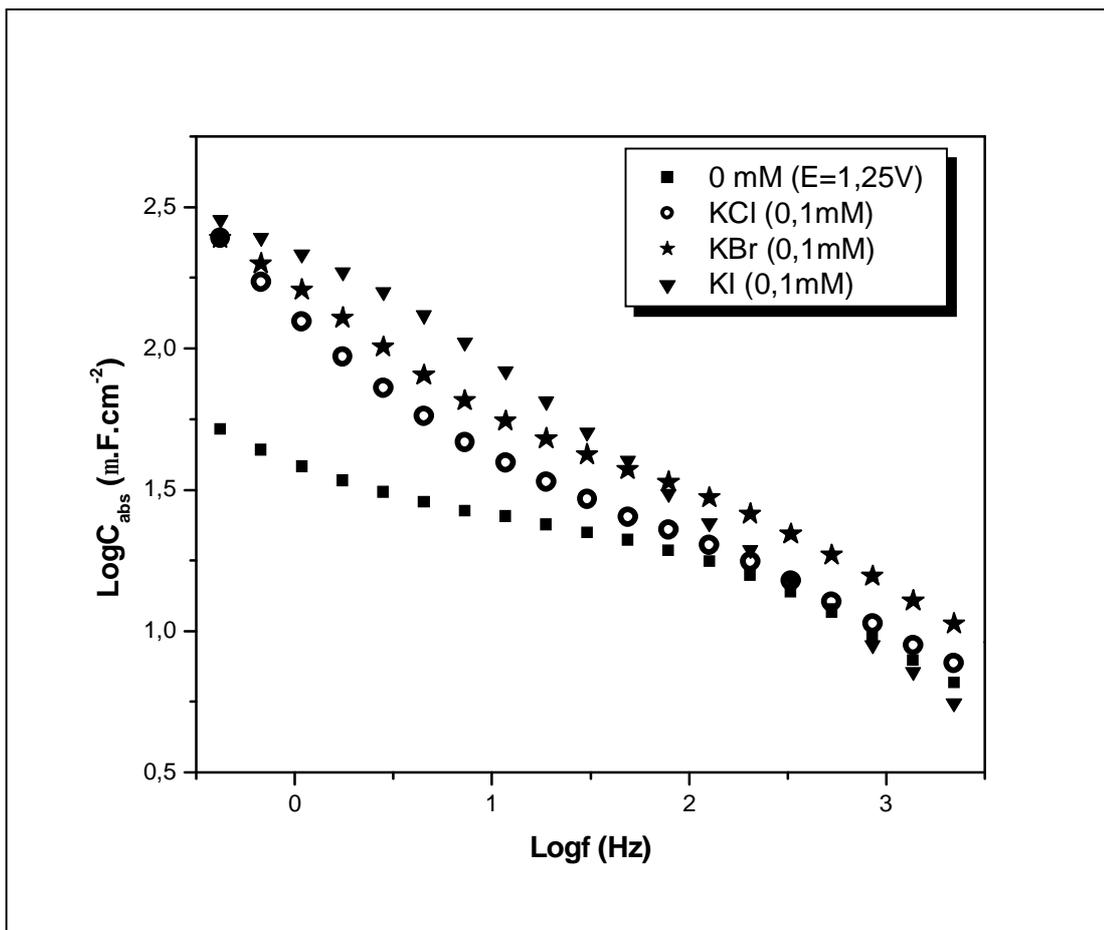


Fig. 5.7: Spectre d'impédance mesuré sur de l'au poly cristallin dans la région de la double couche ($E = -0.2V$) dans 0.1 m HClO_4 en présence de trois espèces anioniques avec une concentration de 0.1 mM : cercles KCl, étoiles KBr ; Triangles KI. Un spectre de référence est mesuré dans la zone de la couche d'oxyde ($E = 1.25V$) et en absence de ces espèces qui s'adsorbe (carrés).

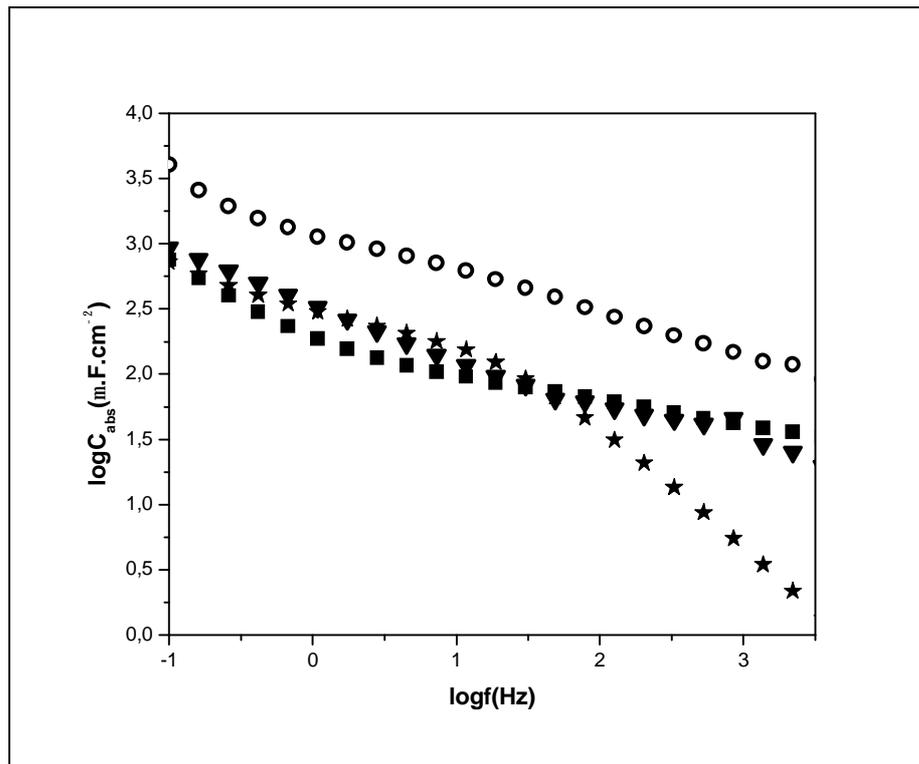


Fig. 5.8: Spectre d'impédance mesuré sur de l'Ag poly cristallin dans la région de la double couche ($E = -0.8V$) dans 0.1 mM HClO_4 en présence de trois espèces anioniques avec une concentration de 1mM ; cercles KCl; étoiles KBr; triangles KI. Un spectre de référence est mesuré dans la région de la couche d'oxyde ($E = 0.4V$) et en absence de ces espèces (carrés).

Il est généralement admis depuis plusieurs décennies que l'impédance capacitive des électrodes dépend fortement de la fréquence.

Sur la base des résultats expérimentaux satisfaisants obtenus, nous estimons que l'origine de cette dispersion capacitive relève plus des effets des hétérogénéités à l'échelle atomique. Le désordre de surface et la rugosité étant mutuellement liés, Les surfaces mécaniquement rugueuses portent souvent un grand nombre de dislocations et donc induisent plus de dispersion capacitive.

Il apparaît clairement que contrairement aux prédictions de la théorie fractale, en choisissant : une procédure de nettoyage (surface propre à l'échelle microscopique), un traitement thermique des électrodes (surface propre à l'échelle atomique), un potentiel de l'électrode et un électrolyte de base approprié, un comportement capacitif presque indépendant de la fréquence ($\alpha=0.95$) peut être obtenu même sur des électrodes rugueuses.

Ces résultats sont une confirmation que la dispersion capacitive observée est d'origine cinétique (c'est à dire dû au désordre de surface à l'échelle atomique) et non structurale comme le suppose la théorie des fractales qui la lie à la rugosité de surface.

La préparation des électrodes semble donc être la clé à la compréhension de leurs cinétiques.

Il en existe plusieurs type de matériau pour la fabrication des électrodes et plusieurs techniques de préparation et de prétraitement, seulement une technique est dite réussie si elle permet de réduire la dispersion capacitive.

Nos résultats sur des électrodes en or et en argent confirment que la meilleure méthode de préparer des électrodes en métaux nobles est le traitement thermique par chauffage au rouge qui induit une surface propre et de bonne qualité.

Il est aussi observé que l'adsorption de certains espèces anioniques connues pour leurs pouvoir d'adsorption sur l'or et l'argent en l'occurrence les ions Cl^- , Br^- et I^- modifie fortement le comportement capacitif de l'impédance même à de faibles concentrations.

La variation de la capacité de l'interface répond aux prévisions théoriques qui indiquent une augmentation de la valeur de cette capacité et de son degré de dispersion en fonction du pouvoir d'adsorption de l'espèce adsorbé.

On remarque aussi que les surfaces rugueuses favorisent l'adsorption puisque elles contiennent plus de défauts de structure à l'échelle microscopique et atomique.

Plus important encore, les résultats obtenus suggèrent que l'existence de ces défauts de surface à l'échelle atomique sont de possibles sources d'erreurs dans l'analyse fractale des surfaces au moyen de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et donc suggèrent la limitation et l'impuissance de cette technique dans l'analyse fractale des surfaces des électrodes rugueuses.

Cette méthode électrochimique serait seulement fiable pour l'analyse fractal qu'en l'absence des défauts de surface, ce qui la rend d'un point de vue pratique d'aucun intérêt puisque toutes les surfaces réelles présentent quelques défauts de surface et il n'est pas toujours possible d'éliminer ces défauts par un traitement thermique seulement.

Il serait aussi intéressant d'étendre ces travaux à l'étude des monocristaux de métaux nobles (Au, Pt), ce qui permettra certainement d'avoir plus d'informations sur la nature de l'interface et des phénomènes y intervenants.

L'environnement expérimental (déaération, potentiel, etc.) doit être aussi reconsidéré.

Bien que l'étude de l'adsorption des molécules et des ions sur les surfaces solides est d'une importance industrielle énorme, beaucoup reste à savoir sur la nature des couches adsorbées et sur l'adhésion ionique et moléculaire.

- [1]-A. Le Mehauté, A. De Guibert, M. Delaye et C. Flippi, C.R. Acad. Scie. (Paris) 294(1982)853.
- [2]-A. Le Mehauté, G; Crepy, C.A Acad, Sc. Paris, 1982, 294 SerieII, 685.
- [3]-A. Le Mehauté, J. Statis, Phys. (1984), 36(5/6) 665.
- [4]-S.H. Liu, Phys. Rev. Lett, 32(1985)7360.
- [5]-L. Nykos, T. Pajkossy, Electrochim.Acta , 30(1985)1533.
- [6]-L. Nykos. T. Pajkossy, Electrochim. Acta , 31(1986)1350.
- [7]-Electrochemical Impedance Spectroscopy, Theory. Primer.
- [8]-B. Mandelbrot, Les objets fractals; Flammarion, Paris1975.
- [9]-B. Mandelbrot (1983), The fractal geometry of nature, Freeman; San Francisco.
- [10]- G. Gherbit; John Willey and sons (1991), Fractals, Non integral dimensions and applications.
- [11]- J.F. Gouyet, Physique et structures fractales, Masson, Paris 1996.
- [12]- Physico- Chimie des surfaces, Volume2, C. Chitour, OPU (1992).
- [13]- Adsorption of gases on heterogenous surfaces, W.Rundzinks, D.H. Everett, HPJ. Publishers (1992).
- [14]- Dynamic of adsorption at liquid interfaces, S.S. Duklin, G. Kretzschmar, Elsevier (1995).
- [15]- Adsorption et croissance cristalline. Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique, Nancy, 6-12 juin 1965.
- [16]- Dieter Landolt, Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [17]- J.O.M. Bockris and K.N. Reddy; Modern Electrochemistry, New York (1979).
- [18]- E. Gileadi, E Kirowa- Eisner and J. Penciner, Interfacial Chemistry, Massachusetts, USA.
- [19]- N.Ibl, in comprehensive treatise of Electrochemistry, E.Yeager and al. Vol6, Chap4, Plenum, New York (1993).
- [20]- De Levie, Electrochemical, Acta, 9(1964)1231.
- [21]- De Levie, Electrochemical, Acta, 10(1965)113.
- [22]- G.J. Brug, A.L.G Van Den Eeden, M. Slayters-Rehbach and J. Electroanal.Chem, 176 (1984)275.
- [23]- M. Kramer and M. Tomkiewicz, J. Electro.Chem, 131(1984)1283.
- [24]- A. Bundes, S.Houlin, Fractals and disordered systems, Springer-Verlag, Berlin1996.
- [25]- K.S. Cole; RH. Cole. Chem. Phys. 1941, 9, B41.
- [26]- T. Kaplin, L.J. Gray. PPhys. Rev.B. 32(1985)1533.
- [27]- W. Scheider, J. Phys. Chem. 79(1975)127.

- [28]- Keddarn, H. Takenouti, *Electrochem. Acta*, 33(1988)445.
- [29]- Tamas. Pajkossy. J. *Electroanal.chem.*364 (1994)111.
- [30]- Th. Wandlowski. *Models in chemistry*, 137(2000)393.
- [31]- T. Pajkossy, J. *Electroanal.Chem*, 364(1991)111.
- [32]- J.R. Macdonald, *J. Appl. Phy.* 1987, 62, R51.
- [33]- T. Pajkossy, J. *Electroanal. Chem* , 448(1998)193.
- [34]- Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochem. Acta*, 46(2000) 207.
- [35]- T. pajkossy, T. Wandlowski, D.M. Kolb, J. *Electroanal. Chem*, 44(1996)209.
- [36]- Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 47(2002)2055.
- [37]- T. Pajkossy, *Phys. Chem*, 217(2003)351.
- [38]- R. Guidelli, W. Schmicker, *Electrochim. Acta*, 45(2000)2317.
- [39]- P.S. Germain, W. G. Pell, B.E.Conway, *Electrochim. Acta*, 49(2004)1775.
- [40]- T. Wandlowski, R. De Levie, *Electroanal. chem*, 352(1993)273.
- [41]- *Cyclic voltametry*, D.K. gossner, 1993, VCH. Publishers.Inc.
- [42]- P. Agarawal, E. Orazem, H. Garcia. Rubio, *Electrochemical. Soc. Vol. 139, N° 7, July* 1992.
- [43]- G.S. Popkinov and R.N. Schindler, *Electrochem. Acta*38, 861 (1993).
- [44]- M.E. Orazem, P. Agrawal, A.N. Jansen, P.T. Wojeik, L.H. Rubio, *Electrochem. Acta*, 38(1993)1903.
- [45]- G. Paach, K. Micka, P. Gersedorf, *Electrochem. Acta*, 38(1993)2653.
- [46]- C. Gabrielli, *Used and application of electrochemical impedance technics*, Technical Reports, Schlumberger Technologies. Inst.Div (1990).
- [47]- G. Horanyi, J. Solt and F. Nagy, *J. Electroanal. Chem*, 31 (1971).
- [48]- A.L.G. Van Den Eeden, *Meta land double layer capacity*, Ph.D. Thesis of Utrecht, The Netherland (1984).
- [49]- D. Schumann, in *Propriétés électriques des surfaces chargées*, Edited by D. Schumann, P. 183. Masson, Paris (1978).
- [50]- E. Chassaing, B. Sapoval, G. D'Accord, R. Lenormand, *J. Electroanal. Chem*, 279, 67 (1990).
- [51]- P.H. Bottelberg, G.H.J. Broers, *J. Electroanal. Chem*, 67,155 (1976).
- [52]- E.D. Bidoia, E.O.S. Bulhoes, R.C. Rocha. Filho, *Electrochim. Acta*, 39(1994) 763.
- [53]- G. Horany, *Electrochem. Acta*, 25 (1980) 43.
- [54]- B.D. Cahan, H.M. Villulas, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem*, 306(1991) 213.
- [55]- P.S. Germain, W.G. Pell, B.E. Conway, *Electrochem. Acta*, 49 (2004) 1775.

[56]- A. H. Hammadi, Thèse PHD, UKD, 1988

[57]- A. Hammadi, N. Mahamdioua, Science& Technologie 1999, 11, 27.

[58]- N. Mahamdioua, Thèse de magister, Université Mentouri, 1999.

[59]- T. Bourdjiba, Thèse de magister, Université Mentouri, 2000.

Étude de la Dispersion Capacitive des Electrodes Rugueuses par la Méthode de Spectroscopie d'Impédance: Electrochimie:Influence du désordre de surface et de l'adsorption anionique

Résumé

L'impédance interfaciale des électrodes solides en l'absence de réactions faradiques dévie souvent d'un comportement purement capacitif. Dans le cas des électrodes polycristallines, ce comportement est souvent dispersif. Dans ce travail, des mesures d'impédances sur des électrodes faites de métaux nobles (Au-30%Ag et Ag-15%Cu) plongées dans une solution électrolytique aqueuse de 0.1M HClO₄ sont présentées. Les résultats de ces expériences obtenues par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), montrent que les modèles fractales qui ne prennent en considération que les aspects géométriques microscopiques de la surface, ç-à-d, la rugosité, sont insuffisants pour expliquer la dispersion capacitive en fréquences observées. D'autres points additionnels, tels que les hétérogénéités de surface du point de vue désordre cristallin (hétérogénéités à l'échelle atomique) et une éventuelle adsorption de certaines espèces ioniques de l'électrolyte sur la surface du métal, plus particulièrement le Br⁻ et le Cl⁻, jouent un rôle prépondérant dans la dispersion capacitive et devraient aussi avoir une influence sur le degré de déviation d'un comportement idéal de la capacité dans la gamme de fréquences généralement utilisée en électrochimie. En se basant sur ces résultats expérimentaux évidents, il ressort que le choix d'une procédure de prétraitement et de nettoyage de l'électrode, d'un potentiel de l'électrode et d'un électrolyte approprié minimise considérablement la dispersion capacitive et un comportement capacitif presque idéal ($\alpha = 0.95$) est observé même sur des électrodes rugueuses.

Mots clés:

Spectroscopie d'impédance électrochimique, Electrodes solides, Métaux nobles, Electrolyte, dispersion capacitive, Hétérogénéités, Echelle atomique, Adsorption anionique

Rough electrodes capacitive dispersion studies by impedance spectroscopy method: surface disorder and anionic adsorption influence

Abstract

We present electrochemical impedance spectra measured on noble metals silver and gold polycrystalline electrodes of various roughness in aqueous perchlorate acid solutions containing specifically adsorbing halide (bromide, iodide, chloride) anions of about 10^{-4} M concentrations at potentials where the dominant electrode process is the adsorption of the above anions to demonstrate that surface inhomogeneities together with anion adsorption effects can and do cause capacitance dispersion in the frequency range relevant in electrochemistry. The more inhomogeneous a surface, the more pronounced the adsorption related capacitance dispersion.

The old early work on the fractal constant phase angle element (CPE) models which used scaling arguments is rationalised alternatively in such a way that increasing roughness may broaden the time constant distribution of adsorption kinetics and may therefore increase the capacitance dispersion.

Based on obvious experimental results and solid arguments it is demonstrated, that electrode preparation is a key issue in electrode kinetics and by choosing a cleaning procedure and electrode potential and electrolyte, almost ideal capacitive behaviour (CPE exponent of approx. 0.95) can be obtained even on rough platinum surfaces. The reason for dispersion was shown to have kinetic rather than structural origin: mM quantities of KCl were shown to decrease the CPE exponent even on a smooth surface substantially, due to adsorption processes.

Keywords and phrases

Electrochemical impedance spectroscopy, Solid electrodes, Noble metals, Electrolyte, capacitance dispersion, Heterogeneities, atomic scale, anionic adsorption.

دراسة التثنت السعوي لمكابس خشنة باستعمال مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

تأثيرات عدم الترتيب السطحي و الامتزاز الأيوني

ملخص:

في هذا البحث، قمنا بدراسة تجريبية للاستجابة الترددية لممانعات بين السطوح (معدن/سائل)، باستعمال مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

باستعمال خلايا كهروكيميائية ثنائية المكبسين مصنوعة من Au-30%Ag و Au-15%Cu في محلول قلوي 0.1M HClO₄, قمنا بالمحاولات التالية:

معالجات حرارية و ميكانيكية قصد إحداث تغييرات في بنية و خشونة سطح المعدن.

تغييرات في تركيز و تركيب المحلول قصد تغيير سلوك الجانب السائل من السطح.

أجريت الدراسة على مجال اهتزازي واسع [100mHz-100KHz] أين يلاحظ عادة التثنت السعوي في الإلكتروكيمياء، و لقد قمنا بتقدير دور كلا من المعالجة و الإمتزاز.

بصفة عامة، بينا أنه عكس تنبؤات النظرية الفراكتالية يمكن، باختيار معالجة المكبسين، طريقة تنظيف، كمون المكبسين و محلول قلوي مناسب، الحصول على سلوك سعوي شبه تام ($\alpha = 0.95$) و هذا بالرغم من خشونة السطح.

هذه النتيجة ذات أهمية بالغة، فمن جهة تبين أن تواجد شذوذ هندسية على سطح المكبس ليس بالسبب اللازم لظهور التثنت السعوي، و من جهة أخرى، فهي دليل كاف على أن التثنت السعوي يعود إلى سبب آخر، سبب حركي (عدم الترتيب الذري للسطح) ، ولا بنيوي (خشونة السطح).

كما بينا في هذا العمل الدور الأرجح لإمتزاز الشوارد Br⁻, I⁻, Cl⁻ على سطوح المكابس المعدنية والسبانية المتعددة الحبيبات، واستنتجنا أن الزيادة في الخشونة تزيد في الإمتزاز.

الكلمات المفتاحية :

ممانعة السطح، مكابس صلبة، تثنت سعوي، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.