



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE
Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés et Pétrochimie
Spécialité: Industrie Pétrochimique

Présenté par:

GASMIA Youcef

ZABI Abdelouadoud

Thème

Spectroscopie d'impédance électrochimique
Etude et Application

Soutenu le 28-05-2017

Devant le Jury:

Mr: A.BOUGHEZEL

Président

Université d'El Oued.

Mr: I.BOUDOUH

Examineur

Université d'El Oued.

Mr: N.CHAABIA

Rapporteur

Université d'El Oued

2016/2017

Dédicace :

Nous dédions ce modeste travail :

A nos très chers parents, et à toutes nos familles.

*Pour leurs soutiens constant et leurs patiences qu'ils
nous ont témoigné.*

A nos collègues et nos professeurs.

*A tous ce qui est attribué de près ou de loin à la
réalisation de ce mémoire.*

Remerciements :

Nous aimerons tout d'abord remercier notre encadreur Chaabia Nacer Pour son soutien et sa patience.

Nous remercions aussi tous les professeurs de filière de raffinage et pétrochimie.

Nous tenons tout particulièrement à Saluer nos collègues M.E.ZEGHIDI ainsi que O.BERRACHED et C.BERRACHED et tous qui nous ont pris en charge, et cela bien souvent sans compter leur temps.

Et enfin, nous sommes spécialement reconnaissant envers nos familles et nos amis.

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur l'électrochimie	01
I.1-Historique	02
I.2-Introduction	03
I.3-Définition	04
I.4-Principe de fonctionnement	04
I.5-Les applications	05
I.6-Interface électrode/électrolyte	05
I.7-Courant dans un électrolyte	06
I.7.a- Courant faradique	07
I.7.b- Courant capacitif	08
I.8-Phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte	08
I.8.1- La capacité de double couche	08
I.8.1.1-Modèle de base de Helmholtz	09
I.8.1.2-Modèle de Gouy-Chapman	10
I.8.1.3 -Modèle de Stern	11
I.8.2 -L'adsorption	12
I.8.2.1- Physisorption / chimisorption.....	13
I.8.2.2 -Electrosorption	14
I.8.3- L'oxydo-réduction	17
I.8-Techniques électrochimiques.....	18
I.8.1- Techniques stationnaires.....	19
I.8.1.1-Suivi du potentiel en circuit ouvert	19
I.8.1.2- Courbes de polarisation	19
I.8.2- Techniques transitoires.....	19
I.8.2.1-Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie	19
I.8.2.2-La méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie	20
Chapitre II : Spectroscopie d'impédance électrochimique	21
II.1- Historique	22
II.2- Introduction	24
II.3- Spectroscopie D'impédance Electrochimique	25
II.3.a- Calcul de l'impédance faradique	27
II.3.b- Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance	27

II.4-Définition	28
II.5-Systèmes linéaires, fonctions de transfert et impédances	28
II.6-Linéarisation des systèmes non linéaires	28
II.7-Les différents types d'impédance électrochimique	33
II.7-1- Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle	33
II.7-2- La spectroscopie d'impédance électrochimique locale	33
II.8- Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	34
II.9-Les applications de SIE	37
II.10-Matériels	37
II.11-Les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance.....	38
II.11.1-La résistance ohmique	38
II.11.2-Le condensateur électrique	39
II.11.3-Condensateur en parallèle d'une résistance	40
II.11.4- Elément de Phase Constant	41
II.11.5-Impédance de Warburg	41
II.11.6-Le circuit de Randles	42
II.12-Les types des circuits équivalents.....	43
II.12.1-Impédance équivalente d'éléments en série	43
II.12.2-Impédance équivalente d'éléments en parallèle	44
II.12.3-Circuit RC série	44
II.12.4-Circuit RC parallèle	45
II.13-Les avantages de la SIE	46
II.14-Conclusion générale.....	47
Références	48

Liste des figures :

Chapitre I : Généralités sur l'électrochimie

Figure I.1: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant Dans une chaîne électrochimique.....	P06
Figure I.2: Représentation de la capacité de double couche.....	P12
Figure I.3: Illustration simplifiée de l'électrosorption.....	P16
Figure I.4: Phénomène d'oxydo-réduction dans un accumulateur électrochimique.....	P18

Chapitre II : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Figure II.1: Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances.....	P26
Figure II.2: Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist	P27
Figure II.3: Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire.....	P30
Figure II.4: Principe du dispositif de mesure de l'impédance électrochimique.....	P31
Figure II.5: Définition et vérification du régime linéaire.....	P32
Figure II.6: Principe de la démanche d'identification des Processus se déroulant à une interface électrochimique.....	P33
Figure II.7: Schéma d'une fonction de transfert.....	P34
Figure II.8: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	P35
Figure II.9: Tracé de l'équation (II.13) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.....	P36
Figure II.10: Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation (II.13) en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U1, U2, U3), pour un système électrochimique donné.....	P36
Figure II.11: montage expérimental de la mesure de SIE.....	P38
Figure II.12: Impédance d'un résistance.....	P38
Figure II.13: impédance d'un condensateur électrique(15).....	P39
Figure II.14: impédance d'un circuit R/C(15).....	P40
Figure II.15: Impédance d'un R//CPE incluant une CPE.....	P41

Figure II.16:représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist.....	P42
Figure II.17: diagramme d'impédance d'un circuit de Randles.....	P43
Figure II.18: impédance en série.....	P43
Figure II.19: impédance en parallèle.....	P44
Figure II.20:Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.....	P45
Figure II.21:Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle.....	P45

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Différences entre physisorption et chimisorptionP13

Liste des symboles :

- S** : Surface (cm^2)
- B** : Coefficient d'adsorption
- C** : Concentration molaire (M)
- C_{dc}** : Capacité de double couche ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
- D** : diamètre (Cm)
- E₀** : Potentiel de métal (mV)
- E** : Amplitude maximale de perturbation (mV)
- E** : Epaisseur (Cm)
- F** : Fréquence (Hz)
- D** : Densité
- M** : Masse molaire (g/mol)
- R_s** : Résistance de solution (Ω/cm^2)
- R_t** : Résistance de transfert (Ω/cm^2)
- T** : Température (K)
- Z_{im}** : Impédance de partie imaginaire (Ω/cm^2)
- Z_{Re}** : Impédance de partie réel (Ω/cm^2)
- Z_W** : Impédance de Warburg (Ω/cm^2)
- I** : Réponse électrique (A)
- ϵ** : La constante diélectrique
- Ω** : Pulsation (Rad/s)
- i** : La vitesse de corrosion ([$\mu\text{A}/\text{cm}^2$])
- Θ** : Recouvrement (%)
- i₀** : La vitesse maximale de corrosion ([$\mu\text{A}/\text{cm}^2$])
- K** : Constante d'équilibre
- ΔG_0** : L'enthalpie libre d'adsorption (kJmol^{-1})
- ΔH°** : Calcul la Chaleur d'adsorption (kJmol^{-1})
- Q** : l'opposée de la variation d'enthalpie (kJmol^{-1})
- ΔS_0** : L'entropie (kJmol^{-1})
- B_a** : Partie anodique (mv)
- B_c** : Partie cathodique (mv)
- E_a** : l'énergie d'activation de la réaction
- R** : la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{K}$)
- ϵ_0** : la primitivité du vide ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Eq** : équation
- SIE**: spectroscopie d'impédance électrochimique

Introduction générale:

L'électrochimie s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité.

Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques.

Parmi les différentes techniques électrochimiques utilisées pour analyser les phénomènes interfaciales la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, ce dernier sera exposée, en s'appuyant sur divers exemples de la littérature.

Enfin, les techniques électrochimiques seront décrites, en particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Cette technique nous aider à savoir : résistance de l'électrolyte, capacité de la double couche, résistance de polarisation, résistance de transfert de charge, élément à phase constante (CPE), impédance de diffusion de charge, inductance virtuelle, etc.

Le présent travail est devisé en deux chapitres:

Le premier chapitre est consacré au généralités sur l'électrochimie tels que les phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte et les Techniques électrochimiques.

La deuxième chapitre étudie la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Chapitre I :
Généralités sur l'électrochimie

I.1-Historique :

En 1780, Luigi Galvani (1737-1798) a mis en évidence ce qu'il a appelé « l'électricité animale » : en reliant deux plaques de métaux différents (cuivre et fer), il a provoqué la contraction de jambes de grenouille ; son explication était l'existence d'une électricité intrinsèque au corps de la grenouille.

Alessandro Volta (1745-1827) a réfuté cette explication en 1792 et démontré que ce sont les métaux différents qui produisent l'électricité et la fermeture du circuit qui conduit à la contraction observée. Il a continué ses expériences et a publié en 1800 ses résultats qui l'ont conduit à concevoir la première pile électrique (qui est un empilement – d'où le nom de pile – de disques métalliques de zinc et de cuivre séparés par un tissu ou un carton imbibé d'acide ou d'eau salée).

Les premières piles avaient une durée de fonctionnement d'une vingtaine de minutes. Elles ont ouvert la voie à de nombreuses expériences. La pile de Volta est donc la première source d'énergie électrique indépendante disponible.

Raymond Gaston Planté (1834 – 1889) a inventé la batterie au plomb en 1859, Louis Alphonse Faure l'a améliorée en 1881 ; son concept est resté jusqu'à aujourd'hui.

Michael Faraday a posé en 1831 les principes de l'induction magnétique (création d'un courant électrique dans un conducteur placé dans un champ magnétique). Il a créé les termes électrode, électrolyte, anode, cathode et ion.

Théophile Gramme (1826 – 1901), après les bases posées par Faraday, a construit la première dynamo industrielle en 1871 fournissant un courant continu.

A ce moment, tous les jalons du développement de l'électricité comme énergie sont posés. De nombreux perfectionnements vont suivre, conduisant à l'industrialisation à grande échelle[1].

I.2-Introduction :

L'électrochimie décrit les relations mutuelles de la chimie et de l'électricité ou, mieux, des phénomènes couplés à des échanges d'énergie électrique. Ainsi, la presque totalité de la chimie, du fait de l'importance de la distribution et de la variation des charges électriques dans la matière, peut relever peu ou prou de l'électrochimie.

Prise au sens le plus large, cette science ne peut apparaître comme une discipline spécialisée. Elle est de plus en plus de nature interdisciplinaire et comprend les transferts d'électrons à travers les membranes en chimie et en biologie, la formation et le comportement des matériaux, le stockage de l'énergie, les sciences de l'ingénieur, la synthèse, etc. En d'autres mots, la connaissance de l'électrochimie sera nécessaire à la compréhension des phénomènes à l'intérieur de phases le plus souvent à conduction ionique et des interphases qui leur sont associées.

L'électrolyse apparaît, quant à elle, comme la mise en œuvre d'une réaction non favorisée sur le plan thermodynamique et impliquant le transfert d'électrons au moyen d'un courant électrique. Dans ces conditions, une cellule d'électrolyse – ou électrolyseur – peut être considérée comme équivalente à une pile mais, dans ce cas, le courant est inversé à l'aide d'un générateur externe[2].

I.3-Définition:

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique[2] .

I.4-principe de fonctionnement:

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre.

Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée ANODE et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée CATHODE. Ainsi, on parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode.

Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse.

On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une pile ou un électrolyseur.

L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée.

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille.

Par exemple, le pouvoir oxydant d'une anode peut être rendu suffisamment grand pour que même les ions fluorures qui ne peuvent pas être oxydés par un réactif chimique, puissent être oxydés en fluor par voie électrolytique. La préparation du fluor est d'ailleurs effectuée de cette façon en utilisant comme milieu électrolytique un mélange de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique fondus[2] .

I.5-Les applications:

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie en cinq grandes catégories:

- L'électrosynthèse :(aluminium, chlore, soude, lithium, sodium, magnésium, hydrogène...).
- Les traitements de surface et la corrosion : électrodéposition de métaux (nickel, zinc), anodisation de l'aluminium, l'électrochimie permet d'expliquer et d'étudier les phénomènes de corrosion.
- Le stockage et la conversion de l'énergie : piles et accumulateurs .
- Les méthodes d'analyse et de mesure : conductimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarographie, méthodes potentiométriques.
- L'environnement et la biologie : électrolyse... [2] .

I.6-Interface Electrode/Electrolyte:

Dans tous processus électrochimiques, on relève plusieurs types des phénomènes associés

A un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique).

Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Comme illustre par la figureI.1

Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad \text{EQI.1(3)}$$

Avec E_0 : constante appelée potentiel standard apparent (thermodynamique) Caractéristique du système considère, F : constante de Faraday (96485 C /mol),

n : nombre d'électron, R : constante des gaz parfaits (8,31 J / K ×mol), T : température absolue, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

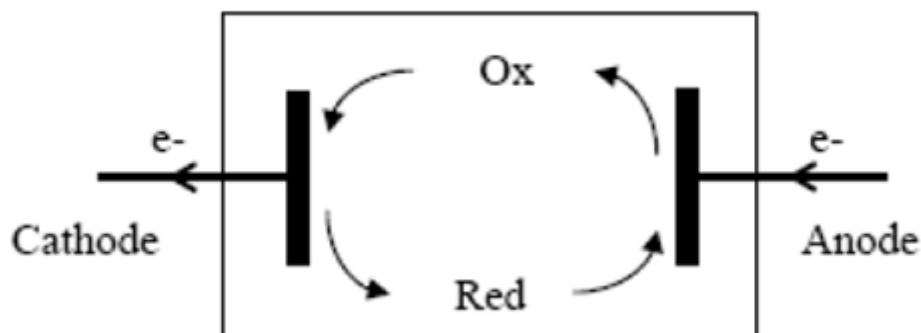


Figure I.1: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant Dans une chaîne électrochimique(3).

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant I dans la solution est nul des lors qu'il existe un courant dans la solution, le potentiel $E \neq E_{eq}$ et le Système Ox/Red devient complet[3] .

I.7-Courant Dans Un Electrolyte:

Nous donnerons la relation de Butler-Volmer qui est reprise dans tous les traites de l'électrochimie. Cette relation tient compte des constantes de vitesse, de transfert de charge et de l'activité faradique. Enfin, en nous plaçant dans le cas de nos expériences, nous rappellerons les simplifications permettant d'aboutir à la relation de Tafel et a l'expression de la résistance de transfert de charge.

Dans le cas général, pour tout système $Ox + ne \leftrightarrow Red$, les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{Ox} ou N_{Red} produites ou consommées aux électrodes a la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad \text{EQI.2(3)}$$

Le courant électrique I traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du Processus. Ces deux grandeurs sont reliées par l'expression classique suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = k_a C_{Red}^* - k_c C_{Ox}^* \quad \text{EQI.3(3)}$$

Avec: $A(\text{cm}^2)$ Aire de l'électrode , $I(\text{A})$ intensité du courant , $j(\text{A}/\text{cm}^2)$ densité du courant, K_a et K_c (cm/s) constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction , C_{Ox}^* et C_{Red}^* les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode .

C'est en tenant compte :

- de ces vitesses de transferts de charges K_a et K_c qui obéissent à la loi d'activation d'Arrhenius.

- de l'activité Faradique .

- de l'application d'un surpotentiel $\eta = E - E_{eq}$ que l'on aboutit à la relation de Butler-

Volmer :

$$j = j_0 \left[\left(\frac{C_{Red}^*}{C_{Red}^{sol}} \exp \left(\frac{(1-a)nF}{RT} n \right) \right) - \left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Ox}^{sol}} \exp \left(\frac{-anF}{RT} n \right) \right) \right] \quad \text{EQI.4 (3)}$$

Avec j_0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Lorsque le courant d'électrolyte est faible ou que la solution est très saturée de telle sorte que l'on puisse considérer les concentrations constantes dans toute la cellule d'expérience (comme c'est notre cas) la relation de Butler-Volmer se simplifie et devient.

$$j = j_0 \left[\left(\exp \left(\frac{(1-a)nF}{RT} n \right) \right) - \left(\exp \left(\frac{-anF}{RT} n \right) \right) \right] \quad \text{EQI.5 (3)}$$

La manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape très importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/électrolyte.

Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé.

Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges . Ces échanges mettent en jeu des réactions physiques ou chimiques, et peuvent être décrits par différents modèles.

I.7.a- Courant faradique:

Le courant faradique est le courant qui circule à travers l'interface électrode solution lors d'un processus d'oxydoréduction.

Le courant d'électrolyse est une mesure directe de la vitesse à laquelle procède la réaction d'électrode.

I.7.b- Courant capacitif:

On peut observer un courant dans des circonstances où il ne se produit pas de réaction électrochimique.

L'origine de ce courant est en fait la formation d'une couche d'hydratation à la surface de l'électrode qui constitue alors un diélectrique et produit une accumulation de charge de part et d'autre de l'interface électrode /solution.

Celle-ci se comporte alors comme un condensateur plan, qui induira un courant capacitif lorsqu'une variation de charge interfaciale se produit au cours du temps.

Le courant mesuré n'est pas une grandeur spécifique, car il est constitué de la somme de tous les courants capacitifs et faradiques[3] .

I.8-Phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte:

Cette partie traite des principaux phénomènes physico-chimiques Susceptibles d'apparaître à une interface électrode/électrolyte.

Ces phénomènes de surface peuvent être de nature électrostatique comme c'est le cas pour la capacité de double couche, s'apparenter à des phénomènes d'adsorption/désorption ou encore à des réactions électrochimiques telles que les réactions d'oxydoréduction. Dans cette section, une description succincte de ces différents phénomènes est présentée.

I.8.1- La capacité de double couche:

Un électrolyte soumis à aucune force extérieure est à l'équilibre thermodynamique. cela signifie que les charges négatives, positives et les ions de l'électrolyte support sont répartis de manière homogène dans la solution. On parle alors de solution homogène. la situation diffère lorsque la solution est en contact avec une électrode.

La présence d'une phase solide perturbe la répartition des charges dans la solution. les forces engendrées imposent une distribution particulière des ions au voisinage de l'électrode.

Cette distribution de charge provoque un excès de charge à l'interface électrode/électrolyte et une redistribution des charges dans l'électrolyte afin d'obtenir un équilibre thermodynamique.

Cet état d'équilibre à l'interface électrode/électrolyte provoque donc localement, dans l'électrode et dans l'électrolyte, un excès de charges de signe opposé. L'interface électrode/électrolyte redevient alors électriquement neutre.

Ce phénomène de séparation des charges à l'interface est appelé double couche électrique. En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, celles-ci vont se polariser.

L'électrode négative possédera un excès d'électron q_e et inversement pour l'électrode positive qui aura un déficit de charge $-q_e$. Ces charges libres dans les électrodes vont venir se positionner dans la région proche de l'interface électrode/électrolyte et donc créer un champ électrostatique.

Ce champ va imposer une réorganisation des charges dans l'électrolyte afin d'obtenir l'électro-neutralité.

Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode.

I.8.1.1- Modèle de base de Helmholtz:

Le modèle le plus basique de la double couche est celui établi par Helmholtz. Dans ce modèle, il est supposé que les excès de charges sont localisés sur deux plans parallèles.

Le premier plan correspond aux excès de charges dans l'électrode et le second aux excès de charges dans l'électrolyte.

Les charges accumulées sur ces deux plans sont identiques mais de signes opposés. Helmholtz a donc abouti à une capacité différentielle C_H (exprimée en F/m^2) définie de la manière suivante :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad \text{EQI.6(4)}$$

Dans la relation (I.6), d représente la distance entre les deux plans du condensateur appelée « plan de Helmholtz » (POH), ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la constante diélectrique de l'électrolyte. d et ϵ_r sont supposées constantes, ce qui implique une capacité indépendante du potentiel présent à l'interface électrode/électrolyte. L'épaisseur d de la capacité de double couche définie par Helmholtz correspond à la distance entre le centre de la charge présente dans l'électrolyte et le bord de l'électrode. Cette distance est de l'ordre d'une centaine de pico-mètres.

Cependant pour comprendre en détail le principe de la double couche et expliquer la dépendance de la capacité à la concentration et à la différence de potentiel à l'interface, le modèle de Helmholtz seul ne suffit pas.

I.8.1.2- Modèle de Gouy-Chapman:

Gouy et Chapman ont tenté de remédier aux limitations du modèle de Helmholtz en tenant compte de la distribution des espèces, de l'agitation thermique et du potentiel dans l'électrolyte.

Dans leurs hypothèses, ils ont considéré que les ions étaient des points de charge et donc que les ions pouvaient s'approcher au plus près de la phase solide. En combinant l'équation de Poisson (I.7), qui définit la relation entre le potentiel de la solution et les concentrations, et une distribution statistique de la concentration des ions suivant la loi de Boltzmann donnée par (I.8), ils ont pu exprimer la densité de charge présente à l'interface électrode/électrolyte en fonction des concentrations des espèces ioniques et de la différence de potentiel à l'interface, soit :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \sum_i Z_i F C_i \quad \text{EQI.7(4)}$$

Et :

$$C_i = C_{bulk} \exp\left(-\frac{Z_i F}{RT} \phi\right) \quad \text{EQI.8(4)}$$

cette densité de charge est donnée par la relation suivante :

$$q_{GC} = - (8\varepsilon_0 \varepsilon_r RT C_{bulk})^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ZF\phi}{2RT}\right) \quad \text{EQI.9(4)}$$

Dans les relations (I.7) à (I.9), C_i , z_i , F correspondent, respectivement, à la concentration d'espèces ioniques dans l'électrolyte, à la valence de l'espèce et à la constante de Faraday. C_{bulk} est la concentration d'espèces au centre de l'électrolyte. Cette concentration est considérée comme invariante au cours du temps.

En introduisant la densité de charge définie par Gouy-Chapman dans l'expression de la capacité différentielle, ils ont obtenu l'expression suivante :

$$C_{GC} = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r F^2 Z^2 C_{bulk}}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cosh\left(\frac{ZF\phi}{2RT}\right) \quad \text{EQI.10(4)}$$

Ce modèle prédit une très forte dépendance de la capacité au potentiel et à la température, cependant il révèle aussi une faible influence de la concentration des espèces dans l'électrolyte.

I.8.1.3- Modèle de Stern:

Les modèles définis par Helmholtz et Gouy-Chapman ne caractérisent pas de manière précise le phénomène de double couche. Pour le premier, aucune dépendance n'est prise en compte, et pour le second, de très grandes valeurs de capacité sont obtenues du fait de la forte dépendance en tension et en température. En reprenant les travaux effectués par Helmholtz, Gouy et Chapman, Stern introduit le fait que les ions possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode.

Il a alors formulé l'hypothèse qu'une partie des excès de charge serait localisée dans une couche compacte proche de la surface et que l'autre partie de ces charges se situerait dans une couche diffuse.

Afin de conserver la condition d'électro neutralité, la quantité de charges présente dans l'électrode q_s doit être égale à la somme des quantités de charges présentes dans la couche compacte $q_{compact}$ et dans la couche diffuse $q_{diffuse}$, soit :

$$q_s = q_{compact} + q_{diffuse} \quad \text{EQI.11(4)}$$

L'interprétation de Stern suggère donc la mise en série de deux condensateurs afin de représenter chacune des couches. Le premier condensateur, correspondant à la couche compacte, est repris du modèle développé par Helmholtz et le second condensateur décrivant la couche diffuse est représenté par le modèle développé par Gouy-Chapman, soit :

$$\frac{1}{C_{ST}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{EQI.12(4)}$$

Cette combinaison permet de limiter la dépendance en tension de la capacité CGS du fait de la présence de la capacité C_H . Une grande partie des charges est présente dans la couche compacte, la partie restante est distribuée dans la couche diffuse.

La figure 1.2 illustre la théorie de la capacité de double couche

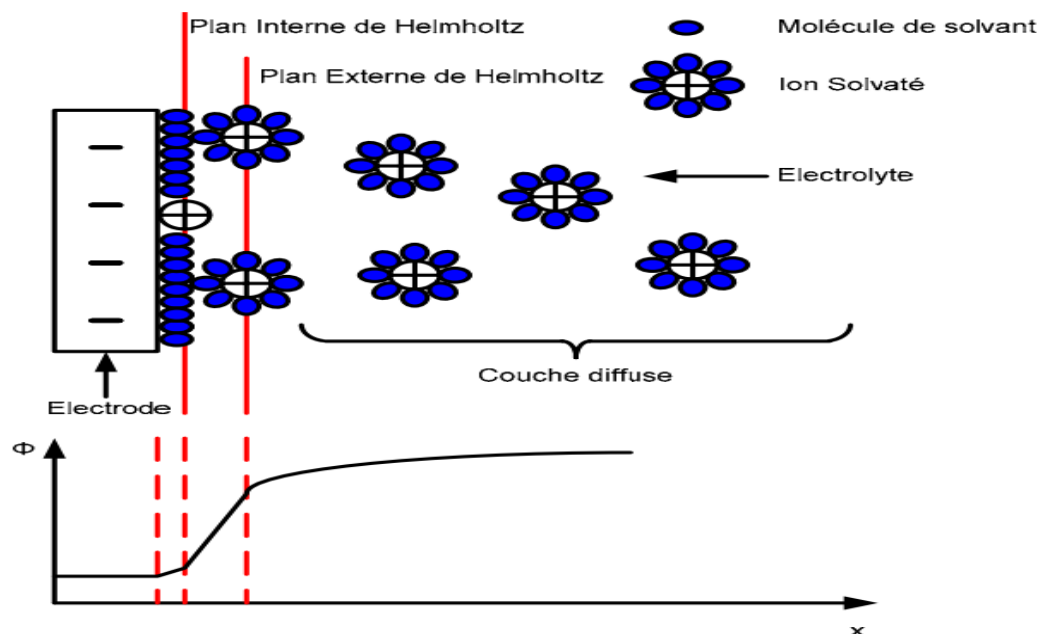


Figure I.2 : Représentation de la capacité de double couche(4).

I.8.2 -L'adsorption:

Indépendamment de la nature des forces qui agissent en son sein, un système peut être vu comme un ensemble d'atomes ou de molécules liés par des forces d'interaction afin de former une structure. A la surface du solide, ces forces ne peuvent subitement s'annuler et vont avoir un impact sur les éléments extérieurs à la structure. D'après la seconde loi de la thermodynamique, le système tend à minimiser ses contraintes de surface.

Pour cela, le solide retient toute molécule venant à son contact afin de créer une nouvelle surface. Les espèces retenues, en créant une nouvelle surface, permettent alors de minimiser les forces de surface. Ce processus par lequel se crée un excès de surface est appelé adsorption.

La substance adsorbée à la surface est l'adsorbat et la surface qui adsorbe la substance est l'adsorbant. Le phénomène d'adsorption se fait de manière spontanée. Selon la nature des forces mises en jeu, le type d'adsorption diffère. Il est nécessaire de distinguer l'adsorption physique(physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption) et dans le cas où les espèces adsorbées sont chargées, l'adsorption spécifique.

I.8.2.1- Physisorption / chimisorption:

Les principales différences entre physisorption et chimisorption sont présentées dans le tableau I.1.

	Physisorption	Chimisorption
Cause	Forces de vander Waals Pas de transfert de charge	Forces électrostatique ou covalentes Transfert partiel de charge
Absorbants	Tous types de solides	Quelques solides
Adsorbats	Gaz	Gaz, ions
Gamme de température	Basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	Faible (10 kJ/mol) Phénomène exothermique	Elevée (80-600 kJ/mol) Phénomène exothermique
Vitesse de réaction	Rapide	Fortement dépendante de la température
Energie d'activation	Faible	Elevée
Surface d'adsorption	Multicouche	Monocouche
Réversibilité	Quasi-totale	Fortement dépendante du type d'adsorbant et d'adsorbat

Tableau I.1: Différences entre physisorption et chimisorption(4).

Dans le cas de la physisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est très faible en comparaison avec une liaison chimique. Cette liaison est créée par les forces de van der Waals et est accompagnée d'une chaleur d'adsorption dont la valeur est équivalente à l'énergie d'évaporation de l'adsorbat.

L'adsorption physique est un phénomène exothermique rapide se produisant à la surface de n'importe quel matériau. De manière générale, les enthalpies d'adsorption sont comprises entre 2 à 30 kJ/mol. Cette énergie étant relativement faible, le processus est réversible et une simple vibration mécanique ou une agitation thermique peut créer une rupture de cette liaison.

Ce phénomène est très dépendant de la température et de la pression. A la surface de l'adsorbant, il peut se former plusieurs couches de molécules adsorbées.

La chimisorption se distingue de la physisorption par l'énergie nécessaire pour créer une liaison entre l'adsorbat et l'absorbant. Dans le cas de la chimisorption, une ou plusieurs liaisons chimiques se créent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette liaison chimique implique un échange d'électrons entre les deux éléments. L'enthalpie de chimisorption est nettement supérieure à celle de la physisorption. Elle est comprise entre 40 et 250 kJ/mol, ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'une enthalpie liée à une réaction chimique. Cependant l'enthalpie d'adsorption dépend fortement du type de matériau, de la surface d'adsorption (porosité du matériau) ainsi que du nombre de sites d'adsorption disponibles. Pour exemple, l'oxygène peut être adsorbé par du carbone mais non par de l'oxyde de magnésium (MgO) et l'enthalpie d'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur un matériau de palladium anisotrope (Pd (111)) décroît lorsque la surface disponible d'adsorption augmente.

A l'inverse de la physisorption, il ne peut y avoir qu'une seule couche de molécule adsorbée à la surface de l'adsorbant.

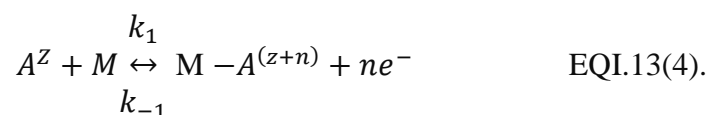
I.8.2.2 -Electrosorption:

Le terme d'adsorption spécifique, ou électrosorption, fait référence à la formation d'une liaison chimique entre union de l'électrolyte et la surface de l'électrode. Ce principe est similaire à la chimisorption, cependant toutes les espèces peuvent être adsorbées dans le cas de la chimisorption, tandis que l'électrosorption met en jeu uniquement des espèces chargées.

Toutefois, l'électrosorption et la chimisorption aboutissent au même résultat qui est la formation d'une surface, composée d'atomes ou de molécules, liée chimiquement à l'adsorbant. L'électrosorption est plus complexe que la chimisorption étant donné que l'électrolyte est composé de molécule de solvant, d'ions solvates et de contre-ions. Le processus d'électrosorption implique une désolvatation partielle ou complète des ions solvates afin de leur permettre de migrer à travers le milieu microporeux avant d'être adsorbés.

Les ions présents dans l'électrolyte sont chargés soit positivement soit négativement et cela est quantifié en nombre de charges élémentaires.

La liaison chimique créée par l'adsorption provoque un transfert partiel ou total de charge de l'ion à l'électrode. Cela revient alors à écrire la relation suivante :



Dans (I.13), z et e^- représentent respectivement la charge de l'ion A en solution et la charge d'un électron. M est le site d'adsorption. k_1 et k_{-1} représentent les vitesses de réaction.

n appelé « coefficient de partage de charge » a été introduit par Lorenz et Salie. Cette valeur est la différence algébrique entre la charge de l'ion à l'état adsorbé et sa charge lorsqu'il est en solution. Dans le cas des cations, n est négatif et correspond à la fraction de charge transférée par l'électrode. Une illustration simplifiée de l'électrosorption est présentée figure I.3 .

Dans le schéma de la figure I.3, les représentations des différentes molécules ont été volontairement choisies pour simplifier la compréhension du phénomène d'électrosorption.

Le solide chargé négativement est représenté par une molécule M avec 5 électrons dans son nuage électronique. Il est supposé que cette molécule est stable lorsque son nuage électronique est composé de 4 électrons. Le cation est représenté par une molécule A^+ possédant 3 électrons dans son nuage électronique. Il est supposé que cette molécule est stable si son nuage électronique est composé de 4 électrons. Naturellement, du fait de leurs charges opposées, le cation est attiré par le solide. Dans le cas où les interactions entre l'électrode et l'ion sont élevées, une liaison entre l'électrode et l'ion va se créer. Etant donné que l'électrode et l'ion adsorbé tendent tous deux vers un état stable, il va se créer un partage de charge entre l'électrode et l'ion qui peut être vu lors d'essais de spectroscopie comme une perte de charge à l'interface électrode/électrolyte.

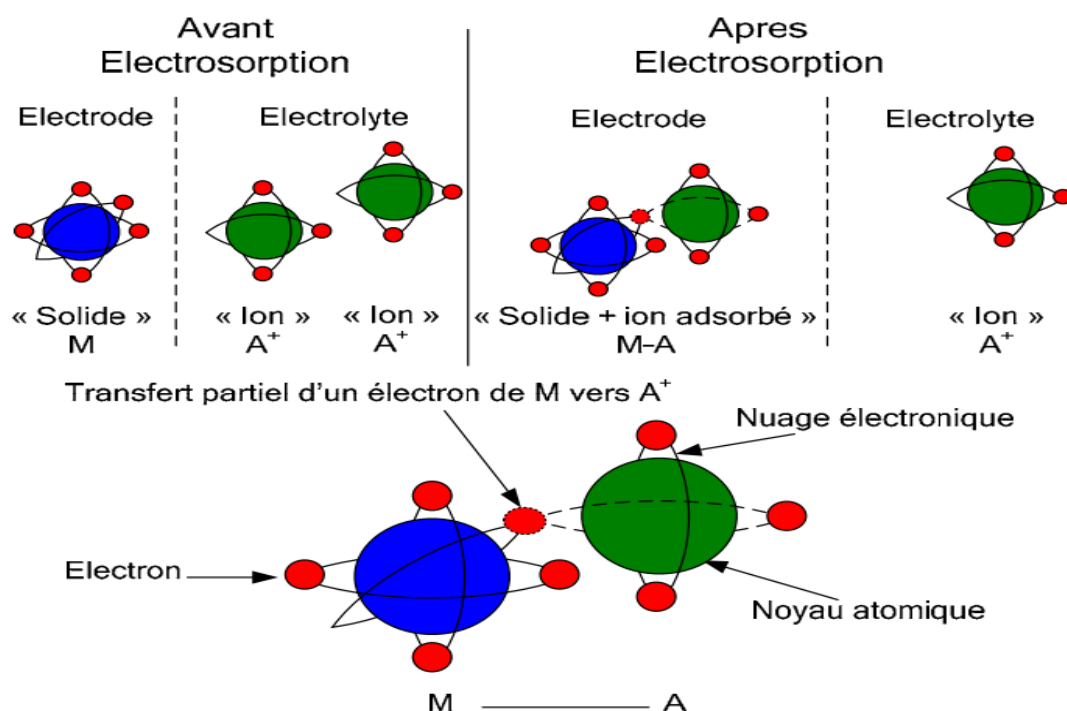


Figure I.3 : Illustration simplifiée de l'électrosorption(4).

Ce transfert de charges a un impact direct sur le champ électrostatique induit par les charges présentes dans l'électrode et donc sur la capacité de double couche. Afin de simplifier le raisonnement, il est supposé que pour deux électrons amenés dans l'électrode une charge est adsorbée et partage alors un électron avec l'électrode. Cela implique ainsi que la quantité de charges totale présente dans l'électrode n'est plus deux électrons mais un seul électron.

Le champ électrostatique est donc réduit. Dans le cas de la désorption, le processus est inversé. Si un électron est retiré de l'électrode, l'ion adsorbé va se désorber, ne partageant plus ainsi ses charges avec l'électrode. La quantité de charges totale présente dans l'électrode correspond alors à un électron. La valeur du champ électrostatique est donc identique malgré le retrait d'un électron.

Dans le carbone activé, seuls les micropores ont une dimension favorisant ces phénomènes.

L'énergie d'adsorption est plus forte pour ce type de pore que pour des pores de plus grandes tailles du fait de la faible distance existant entre deux surfaces opposées d'un même pore. Les mésopores, aussi appelés pores de transition, contribuent principalement au passage des espèces vers un site d'adsorption.

Les macropores n'ont que très peu d'influence dans le processus d'adsorption.

I.8.3- L'oxydo-réduction:

Les réactions d'oxydo-réduction (redox) jouent un rôle fondamental dans les domaines de la chimie et de la biochimie.

Ces réactions impliquent des transferts d'électrons et sont reliées de ce fait à des phénomènes et des propriétés de nature électrique. Les exemples de réactions redox les plus connus sont : la combustion, la photosynthèse, la respiration et la formation de la rouille.

Un nombre considérable de développements technologiques est basé sur les réactions redox : la fabrication de la plupart des métaux, les piles électriques ou encore les produits de désinfection.

Dans une réaction, les électrons sont typiquement transférés d'une molécule à une autre. Le transfert d'électrons peut aussi s'effectuer entre une molécule et une phase solide, ou entre deux régions d'une molécule plus grande.

Dans toutes ces situations, un atome ou une molécule joue le rôle de donneur d'électrons selon la réaction :



Cette réaction est appelée oxydation et on dit que l'espèce X est oxydée en espèce X^+ pendant une oxydation, la charge nette de cette espèce augmente.

les électrons libérés peuvent être acceptés par une autre molécule :



Cette réaction est appelée réduction, l'espèce A^+ étant réduite en espèce A. Pendant une réduction, la charge nette (ou le degré d'oxydation) de l'espèce réduite diminue. Les réactions individuelles d'oxydation et de réduction sont appelées demi-réactions

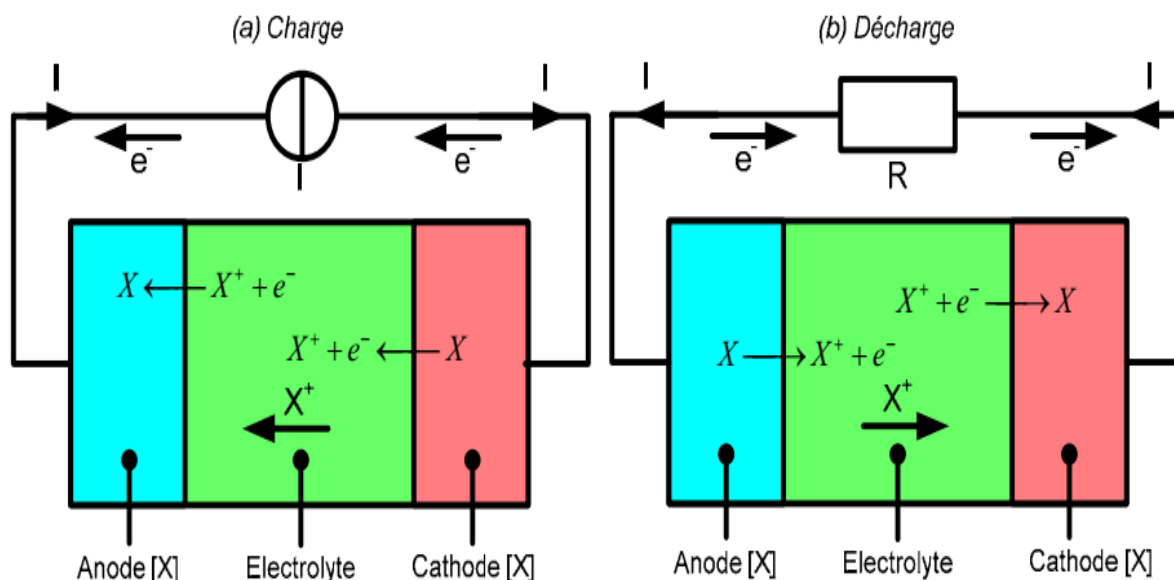


Figure I.4 : Phénomène d'oxydo-réduction dans un accumulateur électrochimique(4).

Par exemple, la plupart des accumulateurs électrochimiques fonctionnent sur ce principe. La figure I.4 illustre, de manière simplifiée, les phénomènes apparaissant à chacune des électrodes lors de la phase de charge et lors de la phase de décharge.

Lorsqu'on applique une source de tension continue aux bornes des plaques (électrodes) un courant s'établit, créant des réactions chimiques aux interfaces électrodes-électrolyte. Ces réactions engendrent une différence de potentiel entre les électrodes. Il est à noter que le transport de charges au sein de l'électrolyte est assuré grâce aux ions. Durant la décharge, les plaques positives subissent une "réduction" c'est-à-dire qu'elles consomment des électrons et que les plaques négatives libèrent des électrons (réaction d'oxydation).

Il est intéressant de remarquer que les phénomènes à la cathode et à l'anode sont bien distincts. Les processus à chaque électrode sont inversés lorsque le système est étudié lors d'une phase de charge.

I.9-Techniques électrochimiques:

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder

à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires[5] .

I.9.1- Techniques stationnaires:

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution [5] .

I.9.1.1-Suivi du potentiel en circuit ouvert:

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation,... [5] .

I.9.1.2- Courbes de polarisation:

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable[5] .

I.9.2- Techniques transitoires:

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

I.9.2.1- Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une

bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface[5] .

I.9.2.2-La méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparition et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction).

Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès les premières minutes d'immersion[5] .

Chapitre II :
Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.1- Historique :

L'histoire de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est brièvement passée en revue, en commençant par les fondations posées par Heaviside au fin du 19^{ème} siècle sous la forme de théorie des systèmes linéaires (TSL), ce dernier a inventé les mots inductance et capacitance.

Warburg a apparemment été le premier à étendre le concept d'impédance au électrochimie quand il a dérivé la fonction d'impédance pour un processus diffusional qui porte son nom dans la même période[6].

Mais de point de vue de l'application aux systèmes physiques l'histoire de la spectroscopie d'impédance commence en 1894 grâce à des efforts de Nernst, Nernst a appliqué le pont électrique inventé par wheatstone à la mesure constantes de diélectrique pour des électrolytes aqueux et des fluides organiques différents.

L'approche du Nernst a été bientôt employée par d'autres savants pour la mesure des propriétés diélectriques et la résistance des cellules galvaniques.

Finkelstein a appliqué la technique à l'analyse de la réponse diélectrique des oxydes, Warburg a développé des expressions de la réponse d'impédance associée aux lois de diffusion, développé 50 ans plus tôt par fick.

En 1920 l'impédance a été appliquée aux systèmes biologiques et la réponse diélectrique des suspensions de sang.

Franklin a exploré la relation entre la structure à double couche sur l'électrode de mercure en 1940.

En suite les frères Cole ont montré que la fréquence dépend d'un constant diélectrique complexe en 1941.

Dolin et Ershler ont appliqué le concept d'un circuit équivalent à la cinétique électrochimique dont ses éléments étaient indépendants de la fréquence.

Au début des années 1950, l'impédance a commencé à être appliquée aux systèmes des réactions plus compliqués et les techniques de régression complexe non linéaire développées au début de 1970 [7].

2002 Webb et al ont utilisé plusieurs types de mesures locales et en particulier le SECM pour étudier le rôle des inclusions de MnS sur l'initiation de piqûres sur des aciers.

2006 Gabrielli et al ont utilisé un couplage du microscope électrochimique avec la microbalance à quartz pour étudier la rupture du film passif et la propagation de la piqûre[8] .

II.2- Introduction :

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc...

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist.

Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau[9].

II.3- Spectroscopie D'impédance Electrochimique:

Dans tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Tremillon, J.P.Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli.

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes.

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{EQII.1(3)}$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{EQII.2(3)}$$

l'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad \text{EQII.3(3)}$$

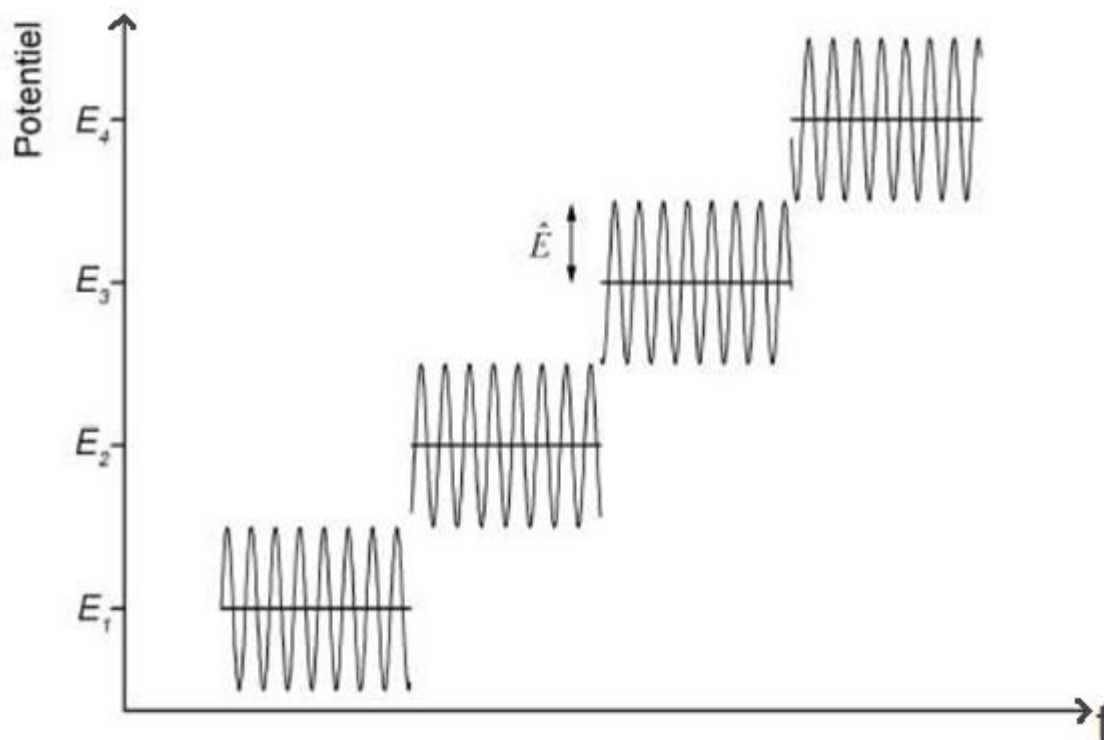


Figure II.1: Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances(3).

$|Z|$ étant le module et j le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad \text{EQII.4(3)}$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad \text{EQII.5(3)}$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad \text{EQII.6(3)}$$

d'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique IF et un courant capacitif IC du à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont

sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence.

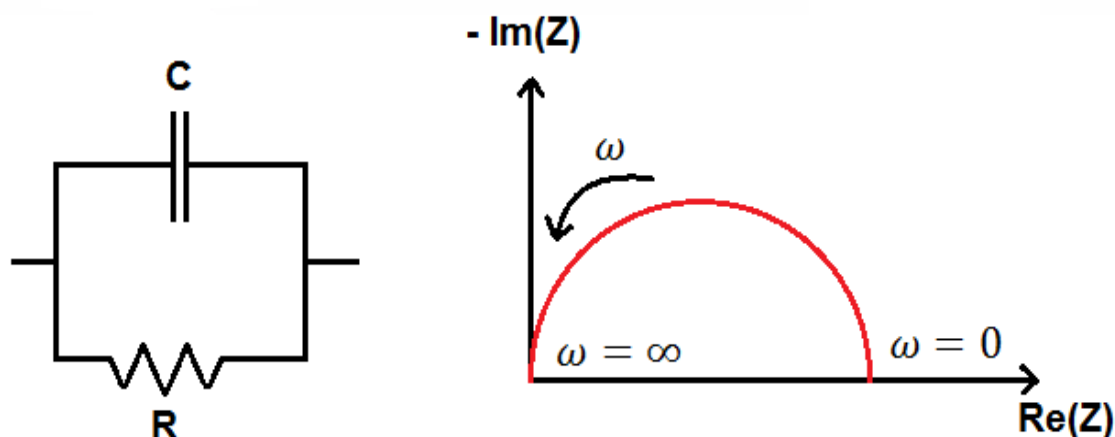


Figure II.2: Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist (3).

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (fig II.2). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance.

des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

II.3.a- Calcul de l'impédance faradique:

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré.

Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

II.3.b- Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance:

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel[3].

II.4-Définition:

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire.

après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, nous verrons comment ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique[10] .

II.5-Systèmes linéaires, fonctions de transfert et impédances:

En régime sinusoïdal, la relation entre le courant qui traverse un circuit et la tension qui est appliquée aux bornes de celui-ci peut s'exprimer par le rapport Z entre les valeurs efficaces de la tension et du courant et du déphasage ϕ entre les vecteurs tournants qui, à chaque instant, représentent la tension V et le courant I .

À ces grandeurs, on peut donner la signification de module et de phase d'un vecteur Z représentable comme un nombre complexe $R+jX$. Si ce circuit est linéaire, cette quantité est indépendante de la tension V , ou du courant I , mais dépend seulement de leur rapport[10] .

II.6-Linéarisation des systèmes non linéaires:

La réponse $y(t)$ d'un système linéaire à une perturbation $x(t)$ est déterminée par une équation différentielle du $n^{\text{ème}}$ ordre en $y(t)$ ou par un ensemble de n équations différentielles du premier ordre.

Cependant, certains systèmes linéaires plus complexes peuvent également être gouvernés par des équations aux dérivées partielles linéaires.

Par exemple, le comportement d'une interface électrochimique, dont le courant est limité à la fois par la vitesse des réactions électrochimiques et par le transport de matière, est décrit par un système comprenant des équations différentielles ordinaires décrivant la cinétique des réactions et des équations aux dérivées partielles décrivant le transport de matière. Quand une interface est éloignée de son équilibre au moyen d'une source d'énergie externe, un flux permanent de charges et de matière s'établit. Cela est dû à l'existence de réactions électrochimiques qui permettent le transfert des charges électriques entre le conducteur électronique (électrode métallique ou semiconductrice) et le conducteur ionique (électrolyte liquide ou solide).

Par ailleurs, les gradients de potentiels électriques et chimiques permettent le transport des espèces réactives entre le sein de la solution électrolytique et la zone interfaciale réactionnelle. Les lois élémentaires qui gouvernent la cinétique du transport de matière et

les diverses réactions électrochimiques, ainsi que les couplages complexes entre ces processus élémentaires, imposent aux systèmes électrochimiques un comportement non linéaire qui peut être très prononcé.

À titre d'exemple, il est bien connu que le transfert de charges obéit, au moins approximativement, à une loi d'activation exponentielle (loi de Tafel) conduisant à une relation entre le courant faradique I_F et le potentiel E aux bornes de l'interface électrochimique, telle que :

$$I_F = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} E\right) \quad \text{EQII.7(10)}$$

où α est le coefficient de transfert de la réaction de réduction, n le nombre d'électrons impliqués dans le transfert, F la constante de Faraday ($96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante molaire des gaz ($8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température absolue (K) et I_0 le courant d'échange (A).

d'un point de vue expérimental, il y a de nombreux exemples de comportement non linéaire:

Courbe courant-tension en forme de N dans le cas de la passivation du fer en milieu neutre ou faiblement acide ;

Courbe en forme de S dans le cas de l'électrocristallisation du zinc en milieu Leclanché ($2.67 \text{ M NH}_4\text{Cl}, 0.72 \text{ M ZnCl}_2, \text{pH}$ ajusté à 5.2 avec NH_4OH);

Courbe en forme de Z dans le cas de la passivation du fer en milieu acide sulfurique molaire ($\text{pH}=0$).

L'analyse en grands signaux (de l'ordre de plusieurs centaines de mV) d'un tel système à l'aide d'un balayage linéaire de potentiel ou d'un signal sinusoïdal de grande amplitude donne souvent des résultats difficiles à interpréter.

Toutefois, on peut montrer que le comportement d'un système non linéaire peut être entièrement défini en termes linéaires si les équations linéaires équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire. Par conséquent, l'analyse locale de ce système non linéaire peut alors se limiter à la théorie des systèmes linéaires.

D'un point de vue expérimental, il est donc suffisant de mesurer l'impédance d'une cellule électrochimique en utilisant un signal perturbateur d'amplitude très faible tout au long de la caractéristique courant-tension.

L'interprétation s'en trouve facilitée car les équations du modèle qui décrivent le comportement de l'interface peuvent être souvent résolues en régime linéaire et donc être comparées avec l'expérience alors que cela est impossible ou très laborieux en régime non linéaire. Comme il est montré sur la figure II .3, une tension sinusoïdale de faible amplitude, $V(t) = \Delta V \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation continue V_s . Par suite, un courant sinusoïdal de faible amplitude, $I(t) = \Delta I \sin (\omega t - \varphi)$, se trouve superposé au courant continu I_s . Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une figure de Lissajous (ellipse), similaire à celle représentée sur la figure II.3 peut être observée. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface et rend possible la comparaison avec un modèle. Un schéma de principe du dispositif de mesure est représenté sur la figure II.4.

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

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dV}\right)_{V_s, I_s} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2}\right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \dots + \frac{1}{n} \left(\frac{d^n I}{dV^n}\right)_{V_s, I_s} \Delta V^n \quad \text{EQII.8(10)}$$

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 :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2}\right)_{V_s, I_s} \Delta V^2 + \dots + \frac{1}{n} \left(\frac{d^n I}{dV^n}\right)_{V_s, I_s} \Delta V^n \quad \text{EQII.9(10)}$$

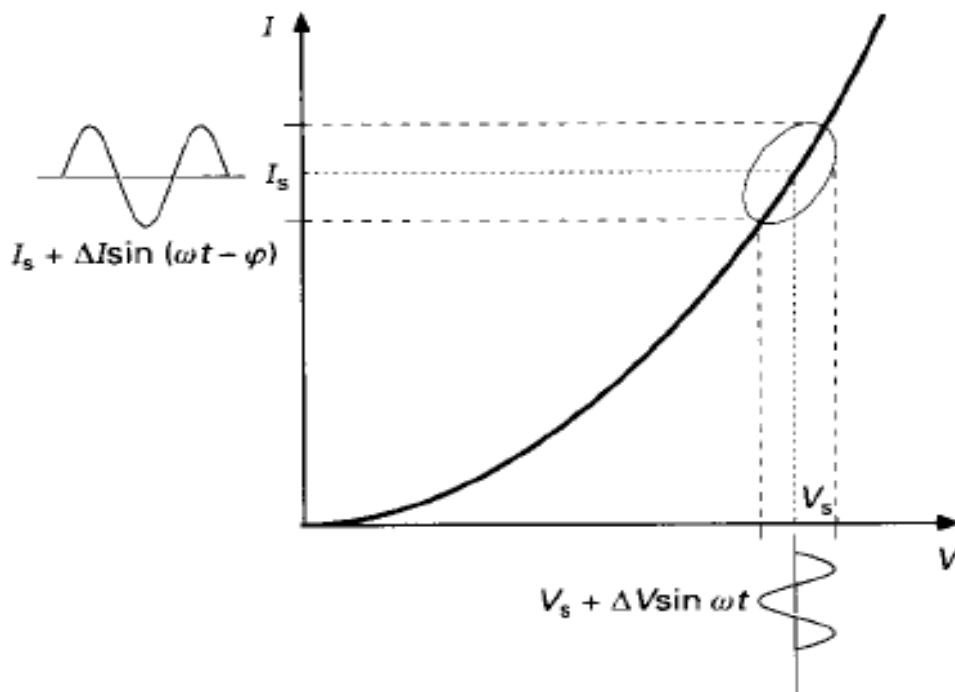


Figure II .3 – Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire(10).

Une ellipse de lissajous est observée sur un enregistreur X-Y quand une tension alternative $\Delta V \sin \omega t$ est superposée à la tension de polarisation continue V_s , elle donne lieu à une réponse $\Delta I \sin(\omega t - \varphi)$ superposée à un courant de polarisation continue I_s

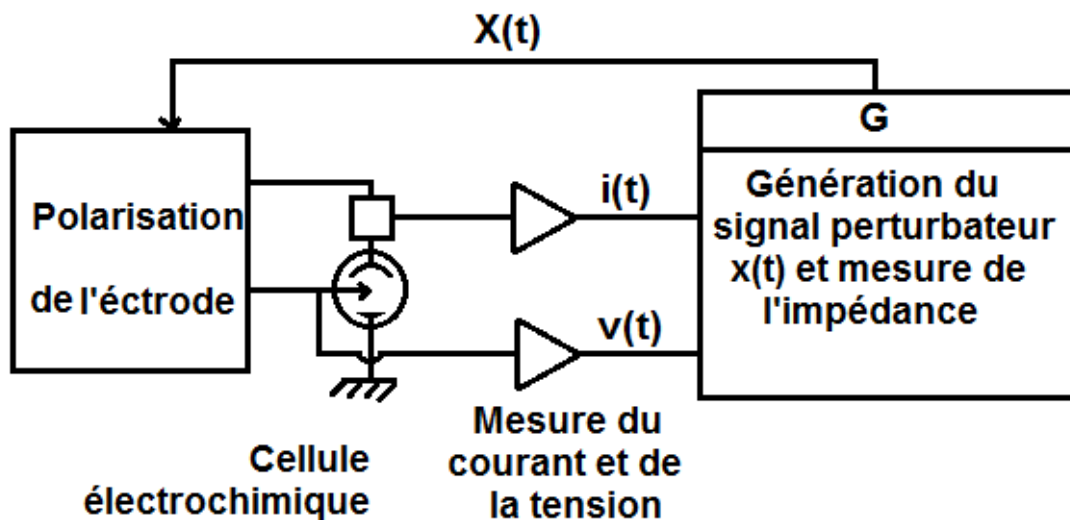


Figure II.4 : Principe du dispositif de mesure de l'impédance électrochimique(10).

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

Cela permet de définir une amplitude maximale ΔV_{\max} au-delà de laquelle une distorsion non linéaire apparaît. Pour cela, on trace le module, ou la phase qui est plus sensible, en fonction de l'amplitude du signal d'analyse (figure II.5 a) à une fréquence donnée. 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 (figure II.5 b) où la mesure de l'impédance a un sens. La valeur « plancher » de ce domaine, ΔV_{\min} , étant déterminée par le bruit parasite du dispositif de mesure (zone grisée sur la figure). Ainsi, l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire peut être considérée comme étant en régime linéaire.

Le niveau de bruit parasite détermine l'amplitude minimale du signal utilisable. On constate que, pour les fréquences (10^{-3} Hz à 50 kHz), généralement utilisées en électrochimie, le domaine d'amplitude admissible est plus large pour les hautes que pour les basses fréquences où les processus faradiques imposent leurs non linéarités. La démarche permettant l'identification des processus se déroulant à une interface électrochimique peut se schématiser comme il est indiqué sur la figure II.6. La cellule électrochimique étudiée est placée sous polarisation à l'aide d'une régulation, la courbe courant tension $I=f_1(V)$ est d'abord tracée, puis l'impédance $Z_1(f)$ est mesurée à l'aide

d'un signal d'excitation de faible amplitude en différents points de la courbe courant-tension.

Parallèlement le modèle du comportement de l'interface à tester est mis en équation à partir de ses propriétés physico-chimiques en utilisant les concepts développés dans le paragraphe 2. Il permet de calculer une caractéristique stationnaire théorique $I=f_2(V)$.

Les équations sont ensuite linéarisées et un calcul analytique, quand cela est possible, ou numérique conduit à une impédance théorique $Z_2(f)$ qui est comparée aux résultats expérimentaux. L'essai de plusieurs modèles amène à choisir celui qui décrit le mieux l'expérience. Le changement des conditions expérimentales (V, pH ,T , concentration...) renseigne sur la variation des paramètres cinétiques (constantes de vitesse des réactions, courant d'échange...) avec ces conditions[10] .

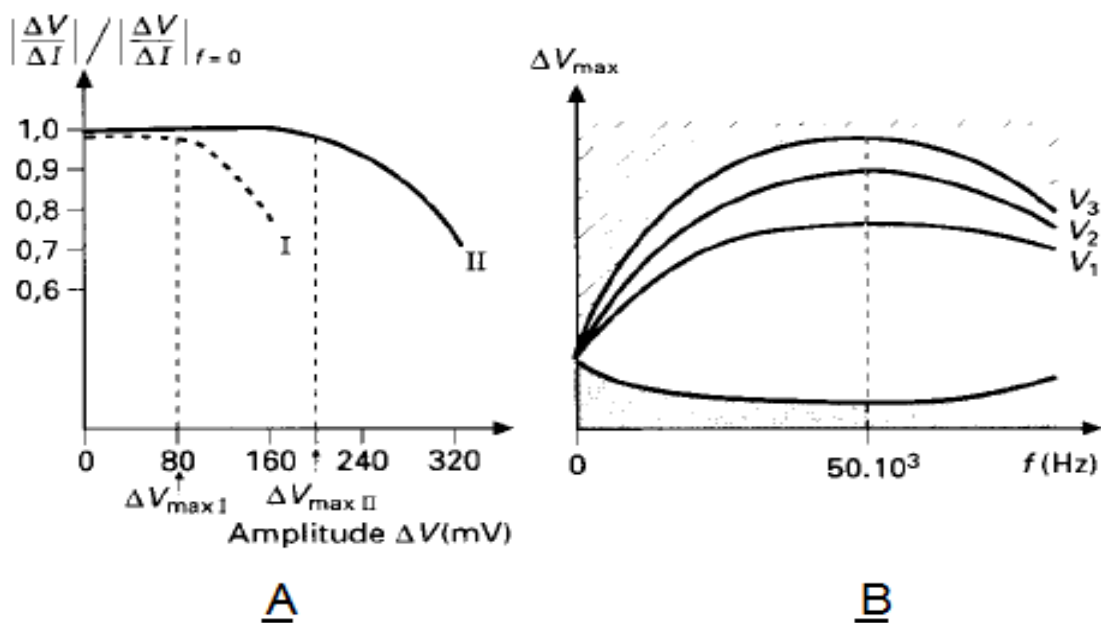


Figure II.5 : Définition et vérification du régime linéaire(10).

I fer en milieu sulfurique à 10 Hz

II nickel passif en milieu sulfurique à 40Hz

A Variation du module de l'impédance en fonction de l'amplitude du signal de perturbation

B Domaine de linéarité (l'amplitude du signal de mesure doit être dans la région non grisée à toute fréquence) pour différents points de polarisation V_1 , V_2 , V_3 .

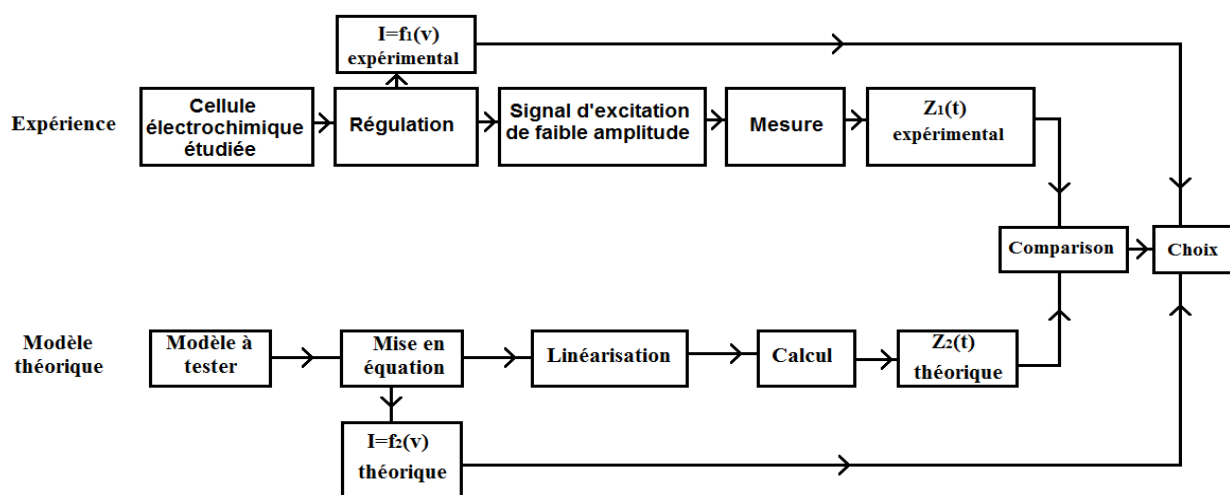


Figure II.6 : Principe de la démarche d'identification des Processus se déroulant à une interface électrochimique(10).

II.7-Les différents types d'impédance électrochimique:

II.7.1- Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle:

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées.

elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes.

Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie.

Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie[11] .

II.7.2- La spectroscopie d'impédance électrochimique locale:

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) est l'évolution logique de la SIE. Elle suit la tendance actuelle qui vise à obtenir des informations à une échelle de plus en plus petites. L'apport de la SIEL consiste à pouvoir étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique. Elle se base sur les mêmes principes que la SIE[11] .

II.8-Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

SIE est une méthode d'analyse repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, peut être considéré comme étant une « boîte noire » à une perturbation du signal d'entrée (Fig. II.7).

Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre. La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$.

Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure II.7: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{EQII.10(11)}$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{où } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{EQII.11(11)}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

Où

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{où} \quad Z_j = |Z| \sin \varphi \quad \text{EQII.12(11)}$$

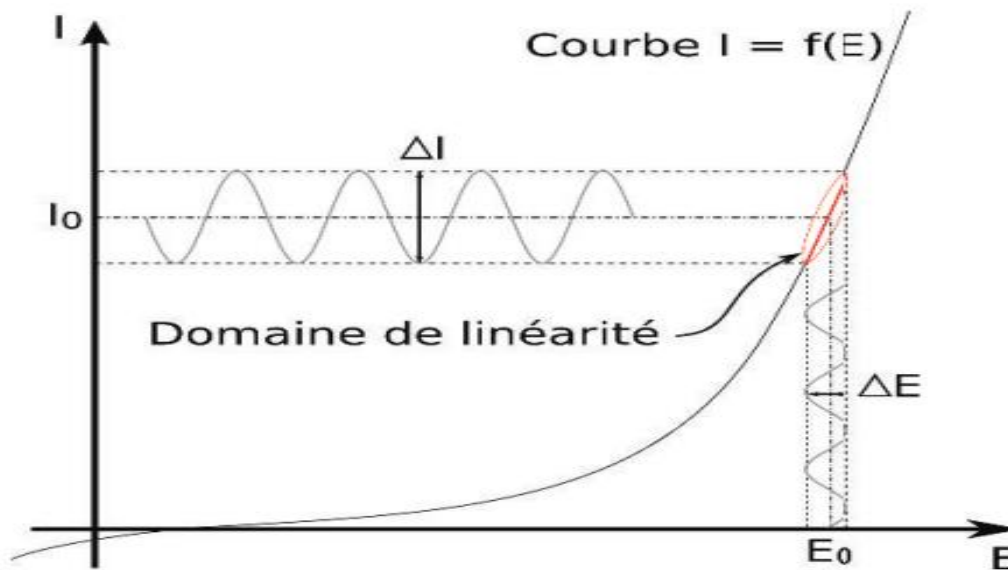


Figure II.8 :Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale(11).

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. II.8).

le tracé de la fonction :

$$\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f \quad \text{EQII.13(11).}$$

$$\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. La figure I.3 présente deux exemples de ce type de courbe pour deux systèmes différents, le nickel passif et le fer en milieu sulfurique, à deux fréquences différentes, respectivement 40 et 10 Hz. Au vue du graphique, il est clair qu'un domaine de

linéarité peut être défini (partie horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe) qui dépend de la fréquence.

pour un matériau donné. La figure II.10 donne un exemple de domaine de linéarité en fonction de la fréquence et du potentiel de polarisation E_0 (U_1, U_2, U_3).

Pour que les mesures d'impédance soient acceptables, il est nécessaire de se placer dans la zone non hachurée.

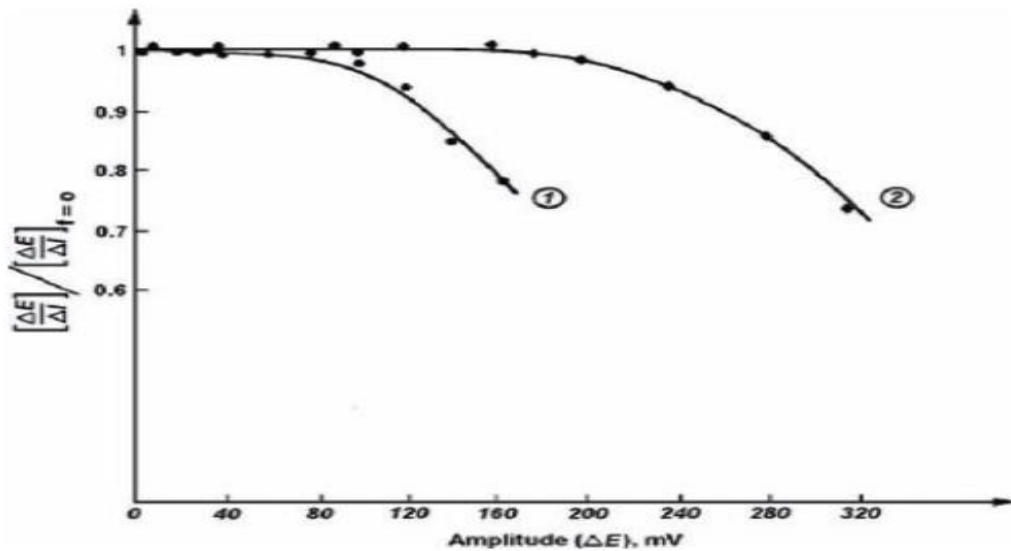


Figure II.9 : Tracé de l'équation (II.13) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz(11).

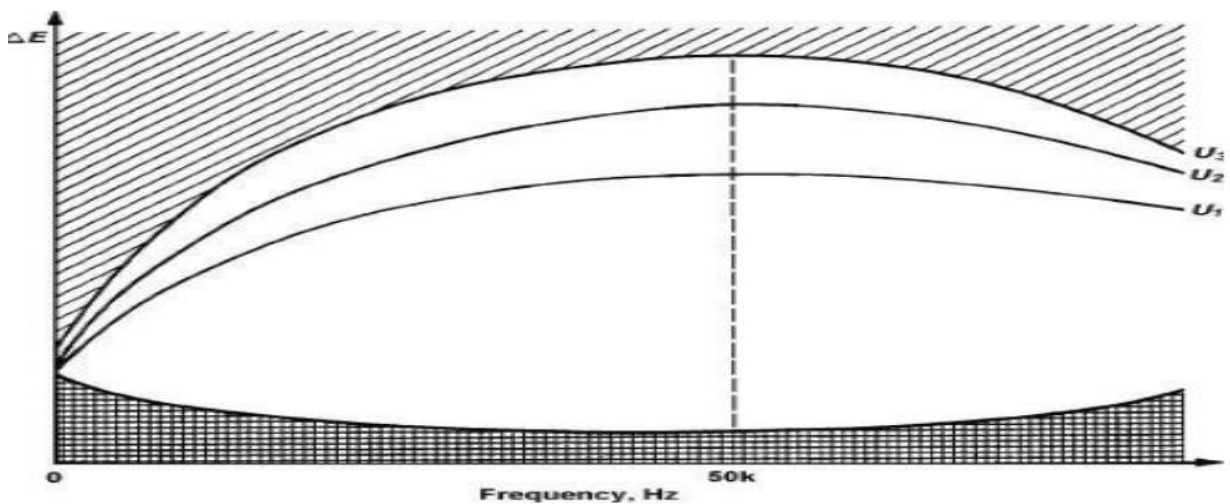


Figure II.10: Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation (II.13) en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U_1, U_2, U_3), pour un système électrochimique donné(11).

II.9-Les applications de SIE:

Il y'a plusieurs des applications de SIE, parmi ces applications;

- la corrosion des métaux.
- l'adsorption et de la désorption sur la surface de l'électrode
- la synthèse électrochimique des matériaux.
- la cinétique de la réaction catalytique.
- Capteurs de détection.
- Étudier la mobilité des ions dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les supercondensateurs[12] .

II.10-Matériels:

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un Potentiostat Autolab® PGSTAT 301 (Eco Chemie B.V) équipé d'un module pour mesure d'impédance, capable de fonctionner dans la gamme de fréquence 10^{-3} Hz – 1MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV, il est piloté par le logiciel FRA (Frequency Response Analyser).

les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- Fréquence initiale : 10^5 Hz.
- Fréquence finale : 10^{-2} Hz.
- Amplitude rms de la perturbation en potentiel : $|\Delta V|$ 5 mV.
- Echantillonnage lors du balayage en fréquence : 5 points/décade[13] .

le montage expérimental pour les mesures d'impédance se compose d'une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (ET) (carbone vitreux), une contre-électrode (CE) (en platine) et une électrode de référence (ER) au calomel saturée en KCl ($E = 0, 248V$ /ENH).

la cellule d'une capacité maximale de 300 μ L est thermostatée à une température de 37°C[14] .

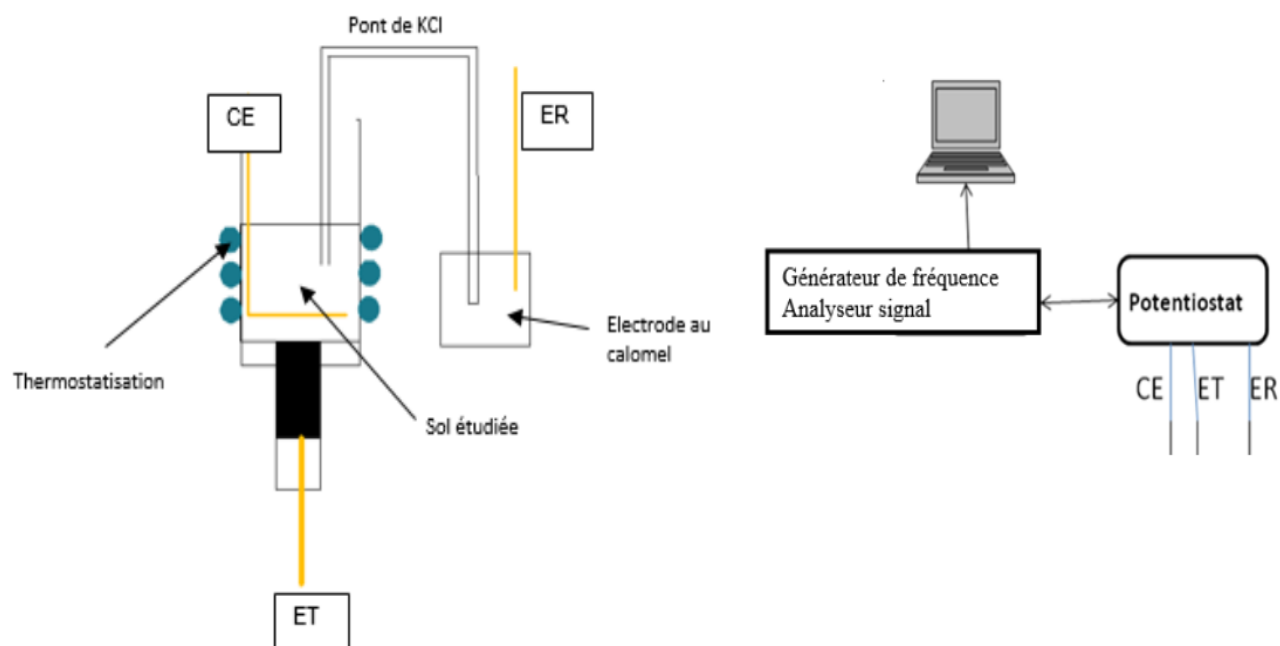


Figure II.11: montage expérimental de la mesure de SIE(14).

II.11-Les éléments de Modélisation d'un spectre d'impédance:

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre observé avec un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système. Cette partie vise à présenter les éléments électriques et leurs associations utilisés pour les interprétations spectrales de ce rapport[15] .

11.1- La résistance ohmique:

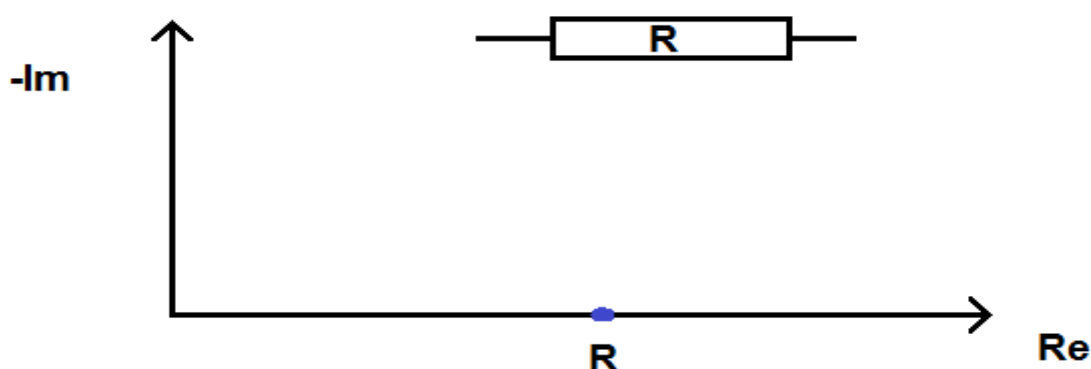


Figure II.12: Impédance d'un résistance(15) .

La résistance ohmique est un composant électrique dipolaire passif, c'est-à-dire qu'il ne comporte pas de sinusoïdale potentiostatique sera un signal galvanostatique sinusoïdale impacté par la résistance de l'élément (loi d'ohmi) sans variation de phase . par conséquent l'association en série de x résistance engendrera une impédance égale à la somme des

résistances . Dans le cas d'une association en parallèle l'admittance ($1/Z$) sera égale à la somme des admittances des éléments associés. Le graphique d'impédance de tous ces cas sera équivalent à celui présenté dans la figure suivante [15] :

$$Z_0 = R$$

$$\varphi = 0$$

II.11.2-Le condensateur électrique:

En électronique pure , le condensateur électrique est un composant deux lamelles fixes planes et parallèles séparée par un composé électrique (permittivité relative ϵ_r) .

Les charges électriques vont alors être stockées sur chacune des armatures et pourront être restituées à la demande. dans des cas des microbatteries , ce condensateur va plutôt correspondre à une capacité de double couche correspondant à une accumulation de charge opposées autour d'une interface commune .

l'impédance d'un condensateur de capacité C sera par :

$$Z = \frac{1}{j\omega c} = -\frac{j}{\omega c} \quad \text{EQ II.14(15).}$$

d'où

$$z_0 = \frac{1}{\omega c} \quad \text{déphasé de} \quad \varphi = -\frac{\pi}{2}$$

la représentation de cette perturbation dans le diagramme de Nyquist sera la suivante [15] :

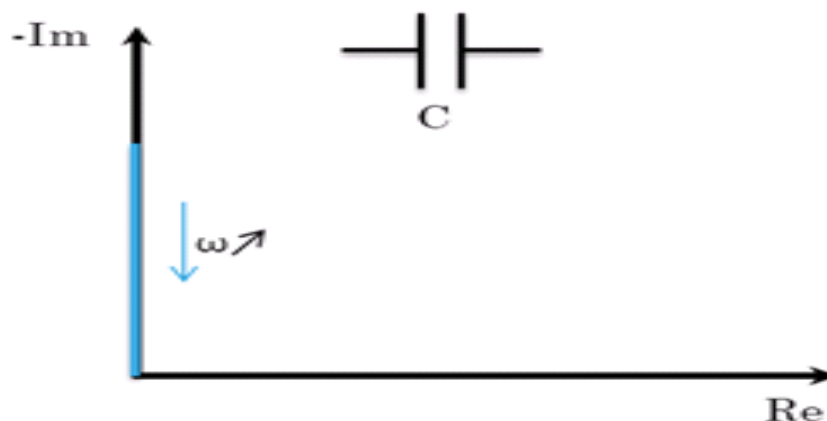


Figure II.13 : impédance d'un condensateur électrique(15).

II.11.3- condensateur en parallèle d'une résistance:

Dans le cas d'une réaction électrochimique d'interface ou bien d'une migration ionique au sein d'une couche, l'analogie électrique sera associée à une résistance correspondant au transfert de charges (cas d'une interface électrochimique) ou à la facilité de transfert ionique (cas d'une couche). Résistance qui sera alors associée en parallèle à la capacité de double couche (ou au film). L'impédance d'un tel circuit correspondra à une fonction de transfert de constante de temps RC et de gain statique R et pourra s'exprimer sous cette forme :

$$Z = (1/R - wC/j)^{-1} \quad \text{EQ II.15(15).}$$

$$Z_0 = (\frac{1}{R^2} + w^2 C^2)^{-1/2} \quad \text{EQ II.16(15).}$$

déphasé de

$$\varphi = \tan^{-1}(-RwC) \quad \text{EQ II.17(15).}$$

aux basses fréquences l'impédance sera équivalente à R tandis qu'aux hautes fréquences elle tendra vers zéro.

la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle, aussi nommée fréquence de relaxation, sera égale à :

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \quad \text{EQ II.18(15).}$$

le spectre d'impédance associé sera le suivant [15] :

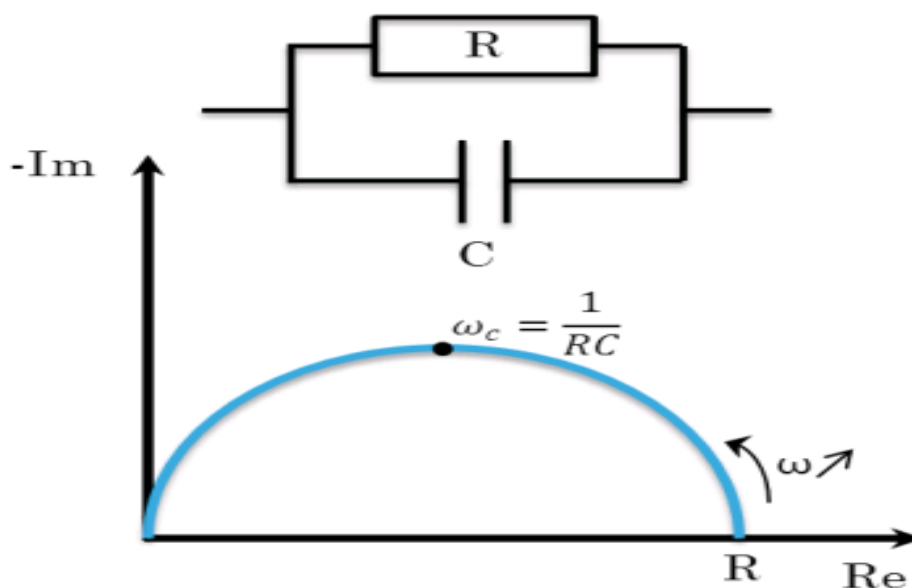


Figure II.14 : impédance d'un circuit R/C(15).

II.11.4- Elément de Phase Constant:

Le cas où l'association d'une résistance et d'un condensateur permet d'obtenir un demi-cercle parfait est un cas particulier correspondant à un système idéal. Dans une micro bactérie ,La présence de rugosités ou de défauts de matériaux générant une distribution de propriétés locales mais aussi de très légères fuites électronique va avoir tendance à modifier les propriétés du condensateur associer , ce qui se traduit généralement au niveau du spectre par un demi-cercle écrasé , L'introduction d'éléments à impédance distribuée(éléments à phase constante) permet de mieux rendre compte du fonctionnement réel. Sa fonction d'impédance empirique est donnée ci-dessous:

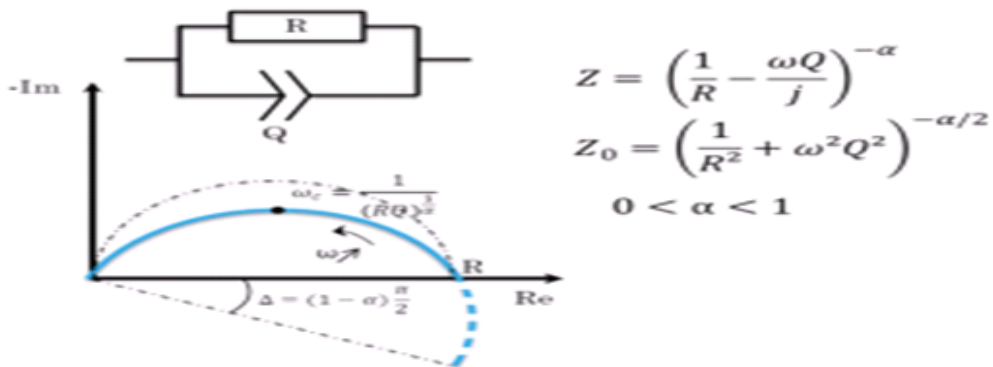


Figure II.15 : Impédance d'un R//CPE incluant une CPE(15).

étant donné que les valeurs prises par alpha peuvent être totalement différentes d'un système à un autre , il sera plus utile de convertir le circuit RQ en un circuit RC .Pour cela, il faut déterminer la capacitance du système grâce à un affinement de la courbe . A partir de là, il est possible de calculer la pseudo-capacitance avec l'équation suivante [15] :

$$\frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\alpha}}} = \frac{1}{RC} \quad \text{EQ II.19(15).}$$

D'où

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot R^{\frac{1}{\alpha}-1} \quad \text{EQ II.20(15).}$$

II.11.5- Impédance de Warburg:

Dans le cas où les électrodes sont composés d'un matériau d'insertion du lithium, l'impédance ne peut pas être limitée à une simple accumulation de charge au sein de ce matériau .Il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes diffusioennels provoqués

par le déplacement d'ions (Li^+ dans le cas des microbatteries) au cœur d'une phase volumique semi-infinie .L'impédance de ce type d'électrode peut s'écrire ainsi :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{EQ II.21(15).}$$

Dans la représentation de Nyquist l'impédance de Warburg est exprimée sous forme d'une droite d'angle $\frac{\pi}{2}$ [15] :

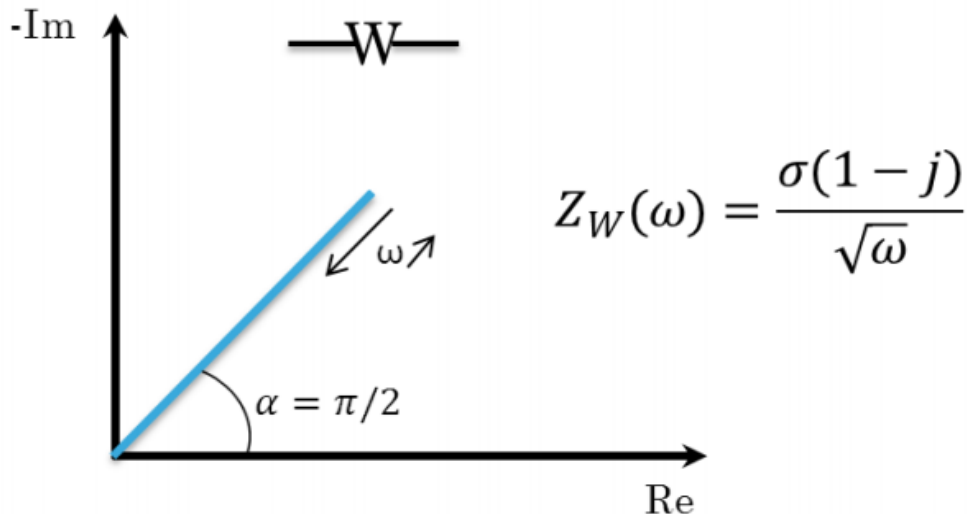


Figure II.16 :représentation d'une impédance de Warburg de diagramme de Nyquist(15).

II.11.6- Le circuit de Randles:

Afin de pouvoir modéliser le comportement dynamique de la réaction d'oxydation dans le cas d'une demi-pile comprenant un matériau d'insertion du lithium , Randles a proposé un circuit électrique équivalent comportant deux résistances, un condensateur ainsi qu'une impédance de diffusion de Warburg .

L'impédance de ce circuit sera équivalente à la somme de l'impédance de chaque élément pris séparément (en tenant compte de l'assemblage série et parallèle).

l'expression finale s'écrira ainsi :

$$Z_\omega = \frac{R_0 + R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - j \left[\omega C \left(R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2 + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \left(1 + C\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \right) \right]}{\left(1 + C\sigma\omega^{\frac{1}{2}} \right)^2 + (\omega C)^2 + \left(R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2} \quad \text{EQ II.22(15).}$$

avec R_0 : Résistance de l'électrolyte, R : transfert de charge , C : capacitance de double couche et W : diffusion semi-infinie dans le matériau hôte .

à partir de cette équation ,il est possible de déterminer les valeurs limites du spectre quand les fréquences tendent vers zéro ,démontrant que le spectre tend vers une droite de pente 1 aux basses fréquences :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R + \sigma \omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ II.23(15).}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} -\text{Im}(Z) = \sigma \omega^{\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C \quad \text{EQ II.24(15).}$$

avec l'extrapolation de cette droite à l'intersection de l'axe des réels quand $-\text{Im}=0$:

$$R_{\text{Im}=0} = R - 2\sigma^2 C \quad \text{EQ II.25(15).}$$

Le tracé du spectre d'impédance dans le plan de Nyquist sera un demi-cercle de rayon $R_0 + R$ suivi d'une droite de pente 1 [15] :

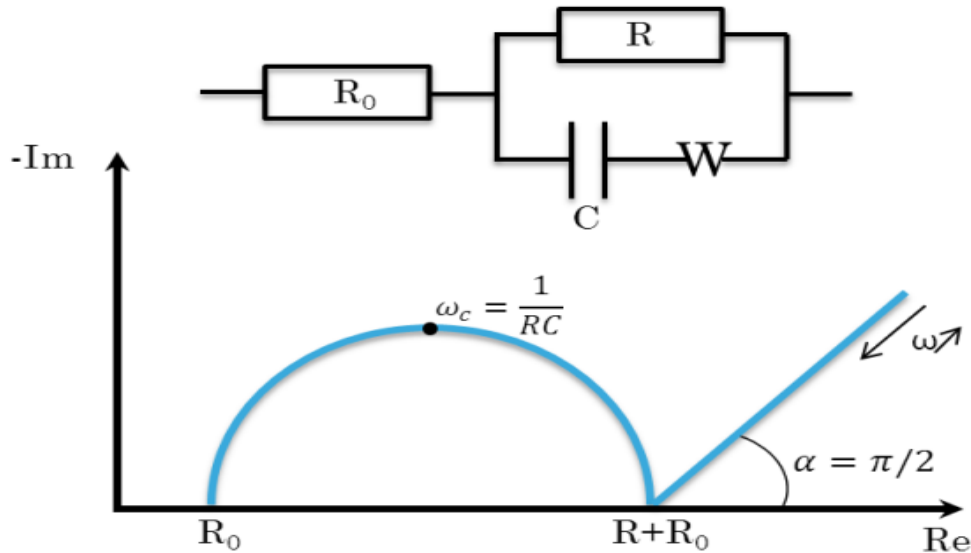


Figure II.17: diagramme d'impédance d'un circuit de Randles(15).

II.12-Types des circuits équivalents:

II.12.1-Impédance équivalente d'éléments en série:

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances[9] :

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad \text{EQII. 26(9).}$$

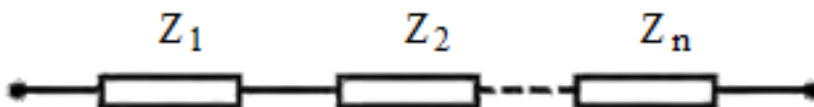


Figure II.18:impédance en série(9).

II.12.2-Impédance équivalente d'éléments en parallèle:

L'impédance équivalente d'impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances:

$$\frac{1}{z_{eq}} = \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n} \quad \text{EQII. 27(9).}$$

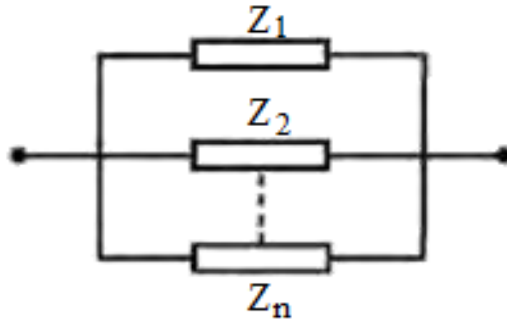


Figure II.19:impédance en parallèle(9)

II.12.3- Circuit RC série:

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{EQII. 28(9).}$$

son admittance s'écrivant :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} \quad \text{EQII. 29(9).}$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z (figure II.20). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point Y=1/R aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à $\omega=1/RC$ (figure II.20).

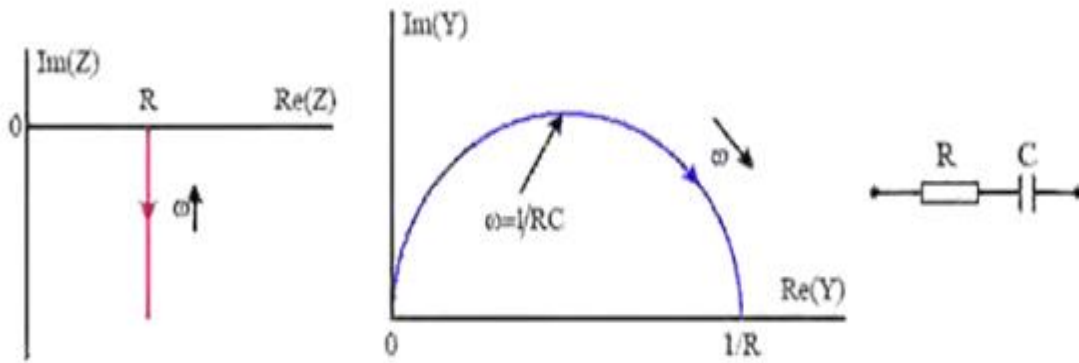


Figure II.20: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série(9).

II.12.4- Circuit RC parallèle:

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur " C " placés en parallèle est:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jRC\omega} \quad \text{EQII. 30(9).}$$

sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon R/2. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à $Z = R$. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à $\omega = 1/RC$ (figure II.21). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point $Y = 1/R$ pour une fréquence tendant vers zéro (figure II.21).

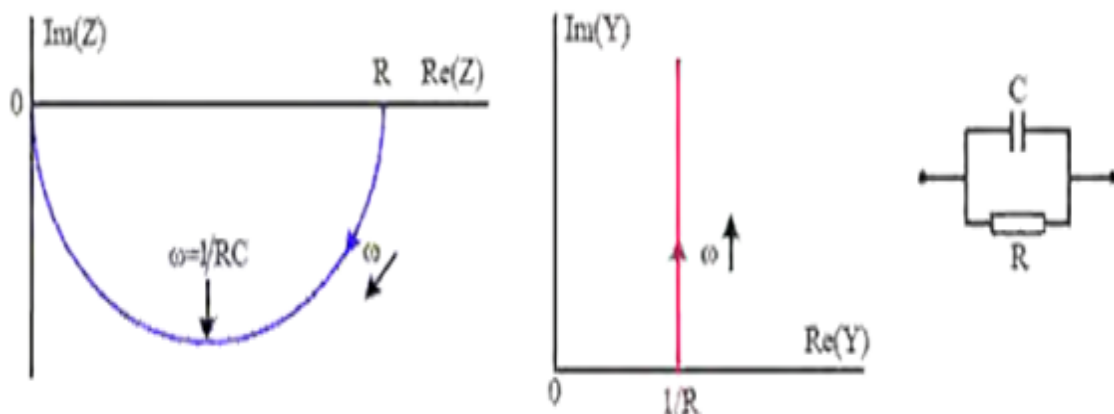


Figure II.21: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle(9).

II.13- Les avantages de la SIE:

La technique de polarisation linéaire est valide pour les métaux nus dans plusieurs de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux, La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes.

Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient principal de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution.

un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système[16].

Il y'a autres avantages:

- Utile sur les matériaux à haute résistance tels que les peintures et les revêtements.
- Des données dépendantes du temps.
- Non-destructeur.
- Données quantitatives disponibles[17] .

II.14- Conclusion générale:

Dans ce travail nous avons essayé autant que possible de rapprocher le concept de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Nous avons vu dans le premier chapitre les applications de l'électrochimie parmi ces applications les méthodes d'analyse et de mesure tels que : conductimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarographie, méthodes potentiométrique.

La capacité de double couche parmi les phénomènes physico-chimiques principales susceptibles d'apparaître à l'interface électrode/électrolyte.

Dans la deuxième chapitre avons su que la technique SIE est une technique transitoire les seules conditions de l'étude par cette dernière sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique.

La mesure de SIE est difficile dans le cas des systèmes non linéaires donc il faut établir des circuits équivalentes adaptés composés de résistances et condensateurs pour la simplifier

Références:

- [1] : M-G. Olivier, électrochimie et applications, univ de mons.
<https://moodle.umons.ac.be/mod/resource/view.php?id=5275>, 31-05-2017 p1,2,8 , 2009.
- [2] : www.universalis.fr/encyclopédie/électrochimie,15-05-2017.
- [3] : K.Morakchi, caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique, thèse, univ Badji Mokhtar -Annaba-, p16, 2010.
- [4] : Ni.Bertrand, caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé, thèse , univ-bordeaux 1,p22-26, 14-04-2011.
- [5] : P.Bommersbach, évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, thèse, univ-lyon, p31,32, 30-09-2005.
- [6]: A-R.Hillman, *Electrochimica Acta*, 2004
- [7] : M-E. Orazem, B.Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, deuxième édition, John Wiley Publication, 2008.
- [8] : G-G.Aguilar, Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91,thèse ,univ-pierre et marie curie Paris VI, p27,28, 13-07-2006.
- [9] : E-H.Aglzim, caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge, thèse ,Univ-Nancy I,p61,68-70, 13-11-2009.
- [10] : C.Gabrielli, méthodes électrochimiques mesures d'impédances, revue, volume 21, p3 ,1998.
- [11] : J-B.Jorcin, spectroscopie d'impédance électrochimique locale :caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages al-cu, thèse, univ-toulouse, p10,11, 14-03-2007.
- [12] : Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,
<http://web2.uconn.edu/rusling/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pptx>,p8,10/6/2015.
- [13] : Xiaodong Wang , couplage spectro-électrochimique raman-impédance : application à la polyaniline,thèse ,Univ-Pierre-et-Marie-Curie.Paris, p44, 04-02-2009.

[14] : G.Gianangelo, utilisation de la spectrométrie d'impédance électrochimique pour l'étude des mécanismes biochimique de la (peroxydase de raifort) hrp en solution, revue ,volume 16,p3,07-10-2016.

[15] : S.Larfaillou, Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, thèse, univ paris-saclay, p193-198, 03-03-2015.

[16] : N.Berdjough, M.Degachi, étude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, mémoire de master, univ d'el-oued, p18,19, 22-06-2014.

[17] : power point :electrochemical impedance spectroscopy,

<http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/ceramic2/EIS.ppt>, p3

Résumé:

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc...

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques.

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié, la perturbation imposée est sinusoïdale.

Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de diagramme de Nyquist.

il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

Les mots clés : SIE, Double Couche Diélectrique, Potentiel, Courant...etc.

Abstract:

Electrochemical impedance spectroscopy is a powerful analytical technic is widely used in various fields of research such as : electrical engineering, electrochemistry, microelectronics, pharmaceutical industry, etc.

It is also useful as a process for quality control, and can contribute to the interpretation of electrochemical phenomena.

The SIE relies on the measurement of a transfer function following the voluntary disturbance of the electrochemical system studied, the imposed perturbation is sinusoidal.

The impedance result is obtained as a Nyquist diagram.

It is possible to relate the results of the measurements to the physical and chemical properties of the material by modeling of the frequency response by suitable equivalent electrical circuits composed of resistors and capacitors indicating the resistive or capacitive nature of the material.

Key Words : EIS, Double Dielectric Layer, Potential, Current ... etc.

الملخص:

الممانعة الطيفية الكهروكيميائية هي تقنية تحليل قوية، تستخدم على نطاق واسع في عدة مجالات بحث مختلفة مثل : الهندسة الكهربائية، والكهروكيمياء ، والالكترونيات الدقيقة والأدوية وغيرها.

ويمكن أن تكون وسيلة مفيدة في عملية مراقبة الجودة ، ويمكن أن تسهم في تفسير الظواهر الكهروكيميائية.

يعتمد قياس الممانعة الطيفية الكهروكيميائية على دالة انتقال ناتجة عن اضطراب مفروض على النظام الكهروكيميائي المدروس يكون هذا الاضطراب جيبيا.

يتم رسم نتائج قياس الممانعة الطيفية الكهروكيميائية على مستوى بيان نيكويست .

من الممكن ربط نتائج القياس بالخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة وذلك من خلال نمذجة ملائمة بواسطة دارات كهربائية مكافئة مكونة من مقاومات ومكثفات تعكس طابع المقاومة والتكثيف لمادة معينة.

الكلمات المفتاحية: الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، طبقة عازلة ثنائية، الجهد، التيار... الغ.