

SIMULATION DE LA MESURE EN COURANT DE L'IMPÉDANCE FARADIQUE DE RÉACTIONS BLOQUANTES

J.-P. DIARD¹, C. MONTELLA²

*1 UMR 5631 CNRS-INPG-UJF,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de
Grenoble, Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et
Interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères,
France. erase@lepmi.inpg.fr*

2 Membre de Polytech' Grenoble

Résumé

Toute valeur de tension est tension d'équilibre pour les réactions électrochimiques bloquantes, réactions d'électrosorption ou d'insertion par exemple, et la valeur du courant stationnaire est alors nulle. La mesure de l'impédance faradique des réactions bloquantes peut s'envisager pour une commande en tension d'électrode. Dans le cas d'une isotherme de Frumkin présentant une multivocité ($g < -4$) il n'est dès lors pas possible d'accéder à tous les états de l'électrode. On montre que la mesure de l'impédance faradique est théoriquement possible pour tous les points de l'isotherme pour une commande en courant de la réaction bloquante.

1 Introduction

Toute valeur de tension E est tension d'équilibre pour les réactions électrochimiques bloquantes, réactions d'électrosorption ou d'insertion par exemple, et la valeur du courant stationnaire i_f est nulle :

$$i_f(E) = 0, \forall E$$

Pour la réaction d'électrosorption la condition de stationnarité sur la valeur du taux de recouvrement en adsorbat entraîne que la vitesse de la réaction et la densité de courant faradique sont nulles. Pour la réaction d'insertion c'est la condition sur la flux à distance finie de l'interface électrode | solution électrolytique qui entraîne une vitesse et une densité de courant nulles.

La mesure de l'impédance faradique des réactions bloquantes peut s'envisager pour une commande en tension d'électrode. Dans le cas d'une isotherme de Frumkin présentant une multivocité ($g < -4$) il n'est dès lors pas possible de faire une mesure d'impédance pour toutes les valeurs du taux de recouvrement de l'électrode :

- si l'on envisage de mesurer l'impédance d'électrode pour un point de la branche instable de l'isotherme, toute modulation de la tension provoque une commutation vers une branche stable (Fig. 1A),
- si l'on envisage de mesurer l'impédance d'électrode pour une commande en tension au voisinage d'un point tournant, le graphe d'impédance est constitué de deux parties discontinues, pour une amplitude $\delta\xi$ de la modulation suffisamment grande, la mesure aux valeurs élevées de la pulsation Ω correspond à la branche basse de l'isotherme et à la branche haute aux valeurs faibles [2, 1, 3] (Fig. 1B, C).

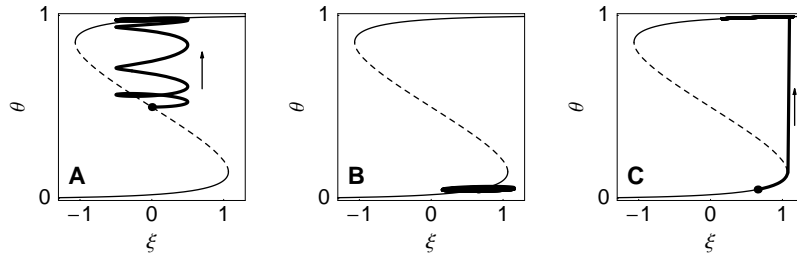


Figure 1: Simulation de la réponse à une commande sinusoïdale de la tension d'électrode en un point de la branche instable de l'isotherme pour une commande en tension d'électrode (A) et au voisinage d'un point tournant (B) et (C). $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $g = -8$; $\delta\xi = 0.5$; (A) : $\theta_i = 0.5$; $\Omega = 10$. (B) : $\theta_i = 0.05$; $\Omega = 10$. (C) : $\theta_i = 0.05$; $\Omega = 10^{-2}$.

On se propose de montrer sur l'exemple de la réaction d'électrosorption que la mesure de l'impédance faradique est possible pour une commande en courant pour tous les points de l'isotherme de Frumkin lorsque $g < -4$ et que l'isotherme présente des états stationnaires multiples pour une commande en tension d'électrode.

2 Réaction d'électrosorption

L'étude est présentée pour la réaction d'électrosorption, celle de la réaction d'insertion s'en déduisant dans le cas de l'insertion homogène.

Soit la réaction électrochimique constituée d'une seule étape d'électrosorption :



L'anion A^- s'adsorbe en s'oxydant lorsque la réaction se déroule de la gauche vers la droite. On suppose que la variation de concentration interfaciale de l'anion A^- est négligeable en solution ($A^-(0, t) \approx A^{-*}$).

La vitesse de la réaction (1) s'écrit ⁽¹⁾:

$$v(t) = K_o(t) A^{-*} \Gamma \theta_s(t) - K_r(t) \Gamma \theta_A(t) = K_o(t) A^{-*} \Gamma (1 - \theta(t)) - K_r(t) \Gamma \theta(t) \quad (2)$$

puisque $\theta_s + \theta_A = 1$. Les constantes de vitesse de la réaction dans le sens de l'oxydation et dans celui de la réduction sont fonction du taux de recouvrement en adsorbat lorsque le comportement de la phase adsorbée est décrit à l'équilibre par l'isotherme de Frumkin, c'est-à-dire lorsque des interactions entre les espèces de la phase adsorbée existent dans la phase adsorbée, selon [4] :

$$K_o(t) = k_o \exp(\alpha_o (f E(t) - g \theta(t))) \quad (3)$$

$$K_r(t) = k_r \exp(-\alpha_r (f E(t) - g \theta(t))) \quad (4)$$

où g est le paramètre d'interaction de Frumkin [6]. On a :

$$i_f(t) = F v(t) = F \Gamma \frac{d\theta(t)}{dt} \quad (5)$$

L'équation d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat s'écrit, après adimensionnalisation :

$$\frac{d\theta(\tau)}{d\tau} = (1 - \theta(\tau)) \exp(\alpha_o (\xi(\tau) - g (\theta(\tau) - 1/2))) - \theta(\tau) \exp(-\alpha_r (\xi(\tau) - g (\theta(\tau) - 1/2))) \quad (6)$$

où $\xi = f(E - E^o)$ est la tension adimensionnelle d'électrode, $\tau = k^o t$ et k^o est la constante standard de vitesse de la réaction.

L'expression de l'impédance faradique adimensionnelle s'écrit selon [1] :

$$Z_f^*(P) = f F \Gamma k^o Z_f(p) = \frac{\Delta\xi(P)}{\Delta\Psi(P)} = R_t^* + \frac{1}{P C_{ads}^*} \quad (7)$$

où :

$$R_t^* = f F \Gamma k^o R_t = \frac{1}{\theta^{\alpha_o} (1 - \theta)^{\alpha_r}}, \quad C_{ads}^* = \frac{C_{ads}}{f F \Gamma} = \frac{1}{g + \frac{1}{\theta(1 - \theta)}}, \quad P = i\Omega, \quad i = \sqrt{-1}$$

L'étude de stabilité de la réaction d'électrosorption est présentée sur la Fig. 2 pour la valeur $g = -8$ du paramètre d'interaction de Frumkin conduisant à une isotherme d'adsorption multivoque en tension d'électrode.

¹Afin de simplifier les notations on écrit par la suite $\theta_A = \theta$.

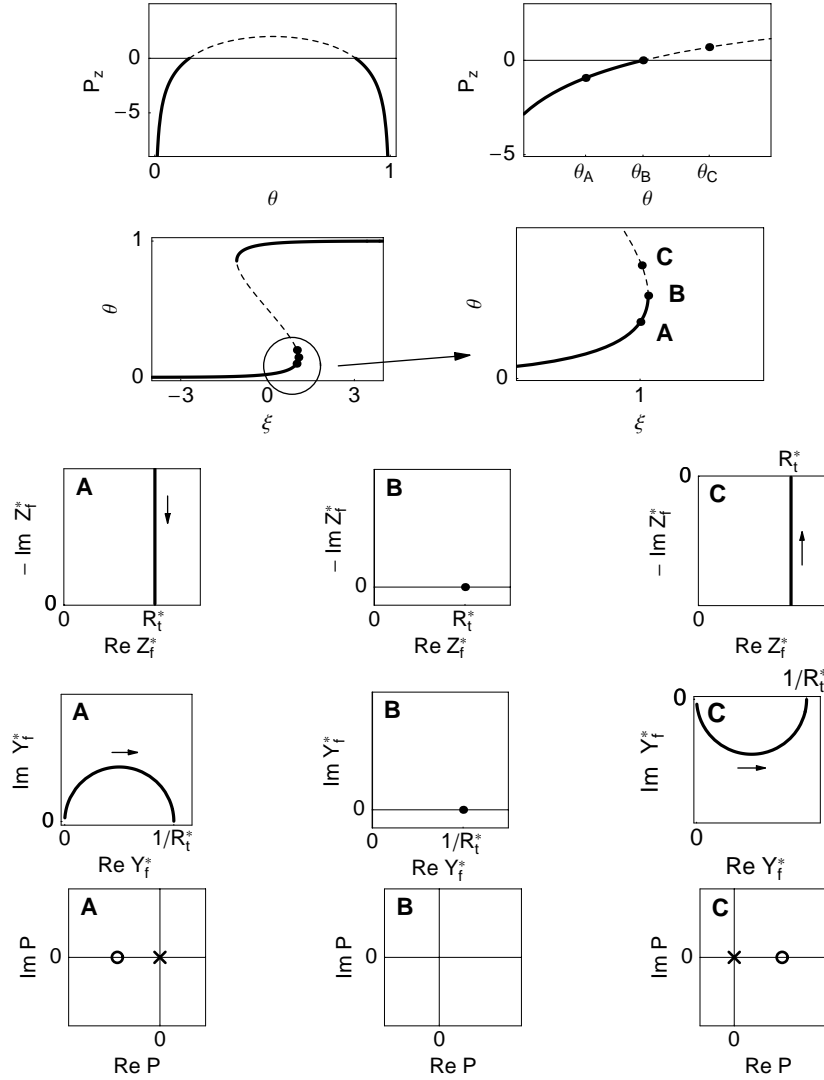


Figure 2: Évolution du zéro de l'impédance faradique avec θ . Trait continu : états stationnaires stable pour une commande en tension d'électrode, trait pointillé : états stationnaires instables pour une commande en tension d'électrode. Isotherme d'adsorption et points d'étude de l'impédance faradique pour la réaction d'électrosorption. Graphes de Nyquist de l'impédance et admittance faradique et allures des cpz de l'impédance faradique. A : états stables, B : points tournants, C : états instables. $g = -8$. Les flèches indiquent le sens des pulsations croissantes sur les graphes d'immittance.

3 Simulation de la mesure d'impédance pour une commande en courant

3.1 Évolution du taux de recouvrement

L'évolution du taux de recouvrement en adsorbat est reliée à la densité de courant adimensionnelle $\Psi(\tau)$ par la relation :

$$\Psi(\tau) = \frac{i_f(t)}{F k^o \Gamma} = \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} \quad (8)$$

La commande sinusoïdale du courant faradique, de pulsation ω , est de la forme :

$$\Delta\Psi(\tau) = \Psi(\tau) - \Psi_i = \Psi(\tau) = \delta\Psi \sin(\Omega \tau), \quad \Omega = \omega/k^o \quad (9)$$

puisque l'on part en régime stationnaire d'un état d'équilibre tel que $\Psi_i = 0$.

Des Éqs. (8) et (9) on déduit :

$$\frac{d\theta(\tau)}{d\tau} = \delta\Psi \sin(\Omega \tau) \quad (10)$$

qui, compte tenu de la condition initiale $\theta(\tau = 0) = \theta_i$, s'intègre en :

$$\theta(\tau) = \theta_i + \frac{1}{\Omega} \delta\Psi (1 - \cos(\Omega \tau)) \quad (11)$$

La Fig. 3 montre l'évolution temporelle du taux de recouvrement.

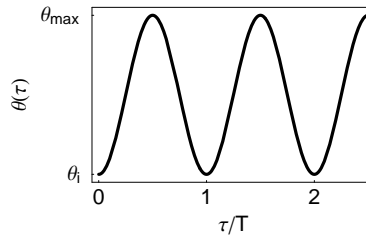


Figure 3: Évolution temporelle du taux de recouvrement pour une commande sinusoïdale du courant faradique de période adimensionnelle T .

Le taux de recouvrement est toujours supérieur à sa valeur initiale. Il varie entre θ_i et une valeur maximale θ_{\max} obtenue pour $\tau = T/2$, avec $T = 2\pi/\Omega$. Cette valeur est donnée par :

$$\theta_{\max} = \theta_i + \frac{2\delta\Psi}{\Omega} = \theta_i + \frac{\delta\Psi T}{\pi}$$

Elle croît avec l'amplitude du signal d'excitation et décroît lorsque la fréquence augmente. La valeur de θ_{\max} ne peut devenir supérieure à 1. Il n'est donc pas possible d'imposer un courant sinusoïdal d'amplitude supérieure à ⁽²⁾ :

$$\delta\Psi_{\max} = (1 - \theta_i) \frac{\Omega}{2} = (1 - \theta_i) \frac{\pi}{T} \quad (12)$$

²Il est toujours possible d'imposer expérimentalement, pour une réaction d'électrosorption, un courant d'amplitude supérieure. Une autre réaction électrochimique, concernant le solvant, par exemple, serait alors mise en jeu.

Par ailleurs, il y a redressement faradique et le niveau continu (moyen) du taux de recouvrement varie avec l'amplitude et la pulsation adimensionnelles selon :

$$\theta = \theta_i + \frac{\delta\Psi}{\Omega}$$

3.2 Équation différentielle d'évolution de la tension d'électrode

Compte tenu de (10), l'Éq. (6) s'écrit :

$$\delta\Psi \sin(\Omega \tau) = (1 - \theta(\tau)) \exp(\alpha_o (\xi(\tau) - g (\theta(\tau) - 1/2))) - \theta(\tau) \exp(-\alpha_r (\xi(\tau) - g (\theta(\tau) - 1/2))) \quad (13)$$

Cette équation n'est plus une équation différentielle, mais une simple équation en $\xi(\tau)$, compte tenu de l'expression (11) de $\theta(\tau)$, qu'il est sans doute possible de résoudre numériquement⁽³⁾. Plus simplement, en différenciant cette dernière équation, on trouve :

$$\begin{aligned} \delta\Psi \Omega \cos(\Omega \tau) = \exp(-\alpha_r (g/2 - g\theta(\tau) + \xi(\tau))) & \left((-1 - \alpha_r g\theta(\tau)) \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} + \alpha_r \theta(\tau) \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} \right) \\ + \exp(\alpha_o (g/2 - g\theta(\tau) + \xi(\tau))) & \left((-1 - \alpha_o g + \alpha_o g\theta(\tau)) \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} - \alpha_o (-1 + \theta(\tau)) \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

puis, en remplaçant $d\theta(\tau)/d\tau$ et $\theta(\tau)$ par leurs expressions respectives (10) et (11), on obtient l'équation différentielle d'évolution de la tension adimensionnelle d'électrode, pouvant être résolue numériquement par la fonction NDSolve de *Mathematica* [7], $\forall \alpha_o$ et g .

3.3 Réponse linéaire

La réponse (en comportement linéaire) à une entrée sinusoïdale du courant faradique d'amplitude $\delta\Psi$ est calculable analytiquement, à partir de l'expression de l'impédance faradique (7) puisque :

$$Z_f^*(P) = \frac{\Delta\xi(P)}{\Delta\Psi(P)} = R_t^* + \frac{1}{P C_{ads}^*} \Rightarrow \Delta\xi(P) = \left(R_t^* + \frac{1}{P C_{ads}^*} \right) \frac{\delta\Psi \Omega}{P^2 + \Omega^2}$$

d'où l'on tire par transformation de Laplace inverse :

$$\Delta\xi(\tau) = \xi(\tau) - \xi_i = \delta\Psi \frac{1 - \cos(\Omega \tau) + R_t^* C_{ads}^* \Omega \sin(\Omega \tau)}{C_{ads}^* \Omega} \quad (15)$$

3.4 Simulation de la réponse en tension d'électrode

La réponse simulée numériquement à partir de l'Eq. (14) et celle calculées analytiquement à l'aide de (15) dans les conditions de linéarité sont présentées sur la Fig. 4. Elles sont semblables sur le premier exemple, mais pas pour le second. On remarque dans les deux cas l'absence de tout régime transitoire. Tenter de résoudre l'Éq. (14) pour une valeur $\delta\Psi > \delta\Psi_{\max}$ mène à une divergence de la fonction NDSolve.

³Une solution analytique existe pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $\forall g$, elle n'est pas donnée faute de place.

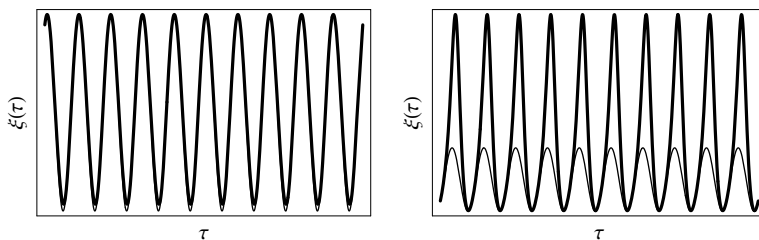


Figure 4: Simulation de la réponse à une commande sinusoïdale du courant faradique. Comparaison de l'évolution de la tension adimensionnelle simulée numériquement (traits épais) et réponse dans les conditions de linéarité (traits fins). $\theta_i = 1/2$, $\delta\Psi = 0.1$, $\Omega = 1$, $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $g = -8$ (gauche). $\theta_i = 0.9$, $\delta\Psi = 0.04$, $\Omega = 1$, $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $g = -8$ (droite).

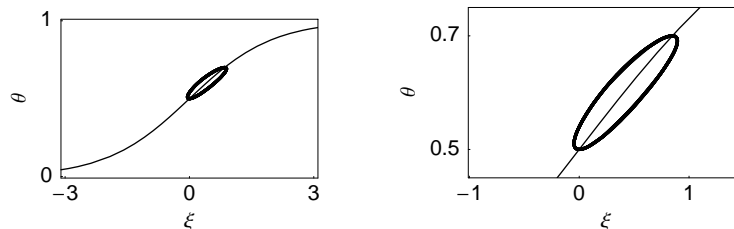


Figure 5: Simulation de la réponse à une commande sinusoïdale du courant faradique. $\theta_i = 1/2$, $\delta\Psi = 0,1$, $\Omega = 1$, $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $g = 0$. À droite zoom de la partie gauche.

La Fig. 5 présente un exemple de simulation lors d'une commande sinusoïdale du courant faradique dans le cas de l'isotherme de Langmuir ($g = 0$). La Fig. 6 présente des exemples de simulation lors d'une commande sinusoïdale du courant faradique dans le cas où l'isotherme d'adsorption est multivoque ($g < -4$), sur la branche basse de l'isotherme, au voisinage du point tournant et en un point de la branche instable en tension. Ce dernier résultat montre que le cycle qui entoure la branche de l'isotherme est stable, contrairement à ce qui s'observe si l'on tente de moduler la tension d'électrode en un point de la branche instable pour une commande en tension d'électrode (Fig. 1).

3.5 Simulation de la mesure d'impédance

La simulation numérique de la mesure d'impédance faradique de la réaction d'électrosorption est conçue pour mimer le fonctionnement des Analyseurs de Fonction de Transfert (AFT). Après sélection d'un taux de recouvrement stationnaire, et donc d'une tension adimensionnelle d'électrode initiale, d'une amplitude de modulation en courant, d'une liste de pulsations de mesure et d'un sens de balayage, on calcule numériquement, en partant de l'état stationnaire, pour un certain nombre de périodes du signal de modulation, l'évolution temporelle de la tension adimensionnelle. Un développement numérique en série de Fourier de la dernière période de cette tension adimensionnelle est alors effectué. Il permet de déterminer l'impédance ou l'admittance faradique de la réaction d'électrosorption dans les conditions de mesure d'un AFT [5].

La valeur minimale de la pulsation de simulation impose la valeur d'amplitude de la modulation lorsque l'on réalise la simulation à valeur d'amplitude de modulation constante (Éq. (12)).

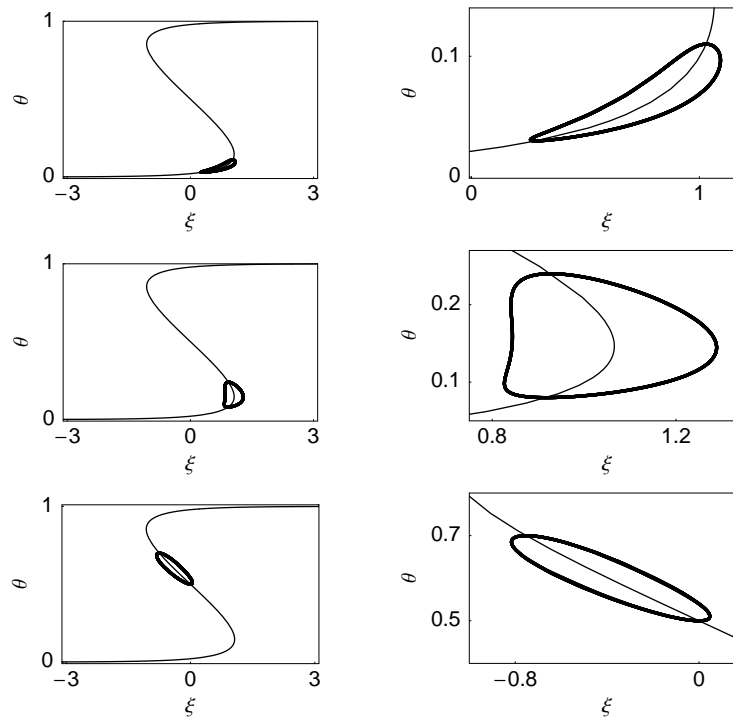


Figure 6: Simulation de la réponse à une commande sinusoïdale du courant faradique. $g = -8$, $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $\Omega = 1$. Haut : $\theta_i = 0.03$, $\delta\Psi = 0,04$. Milieu : $\theta_i = 0.08$, $\delta\Psi = 0.08$. Bas : $\theta_i = 1/2$, $\delta\Psi = 0.1$. (droite) zoom de la partie gauche.

3.5.1 Isotherme de Langmuir

La Fig. 7 présente le résultat de la simulation dans le cas de l'isotherme de Langmuir ($g = 0$) dans la représentation en admittance qui laisse voir plus clairement la déformation des graphes. Pour une faible amplitude de la modulation du courant le graphe simulé de l'admittance faradique est identique au graphe théorique tracé dans les conditions de linéarité. Une déformation du graphe simulé et un glissement vers les hautes pulsations sont observés pour une amplitude de modulation plus élevée.

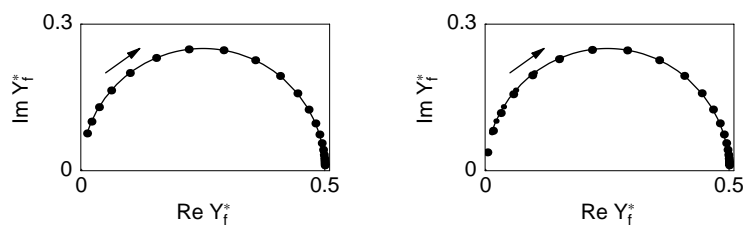


Figure 7: Simulation de mesures d'admittance pour une commande sinusoïdale du courant faradique. $\theta_i = 1/2$, $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $g = 0$ (cf. Fig. 5). Gauche : $\delta\Psi = 0,02$, droite : $\delta\Psi = 0,0788$. Gros points : simulation numérique, petits points admittance linéaire aux mêmes pulsations.

3.5.2 Isotherme de Frumkin ($g < -4$)

La Fig. 8 présente le résultat de la simulation dans le cas de l'isotherme de Frumkin pour une valeur du paramètre d'interaction ($g = -8$) conduisant à une courbe multivoque en tension d'électrode.

Pour une faible amplitude de la modulation du courant le graphe simulé de l'admittance faradique est identique au graphe théorique tracé dans les conditions de linéarité. Une déformation du graphe et un glissement vers les hautes fréquences sont observés pour une amplitude de modulation plus élevée. Ce résultat est obtenu pour tous les points de l'isotherme, stable ou instable pour une commande en tension d'électrode. Au voisinage du point tournant, il est possible d'envisager une mesure pour une amplitude suffisamment petite de la modulation du courant faradique. Pour une amplitude plus élevée, le graphe de l'admittance reste continu, contrairement à ce que l'on peut observer pour une commande en tension, la partie basse pulsation correspondant à la branche intermédiaire de l'isotherme et la partie haute pulsation à la branche basse, phénomène dû à la rectification faradique.

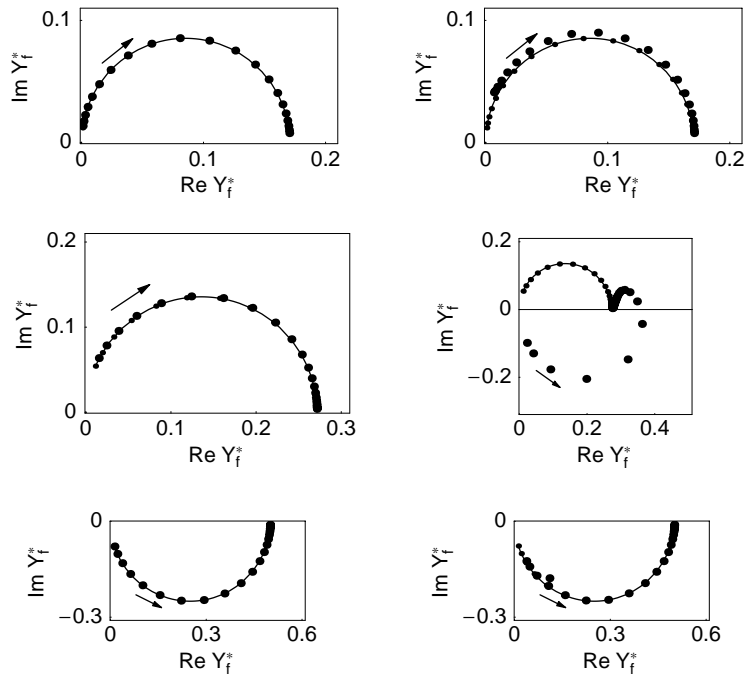


Figure 8: Simulation de mesures d'admittance pour une commande sinusoïdale du courant faradique. $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $g = -8$ (cf. Fig. 6). Haut : $\theta_i = 0.03$, gauche : $\delta\Psi = 10^{-3}$, droit : $\delta\Psi = 0.015$. Milieu : $\theta_i = 0.08$, gauche : $\delta\Psi = 2 \times 10^{-3}$, droit : $\delta\Psi = 0.12$. Bas : $\theta_i = 0.5$, gauche : $\delta\Psi = 0.02$, droit : $\delta\Psi = 0.075$. Gros points : simulation numérique, petits points : admittance linéaire aux mêmes pulsations.

4 Conclusion

Lorsque le comportement d'une réaction bloquante est décrit, à l'équilibre, par une isotherme d'adsorption de type Frumkin menant à des états stationnaires multiples en tension d'électrode, la mesure de l'impédance faradique de la réaction n'est pas possible pour une commande en tension. Elle l'est pour une commande en courant. Il est possible d'envisager de la même sorte la simulation de la mesure de l'impédance d'électrode en tenant compte du courant capacitif dû à la présence du condensateur de double couche interfaciale. On a en effet alors :

$$\Psi(\tau) = \Psi_f(\tau) + K_{dc} \frac{d\xi(\tau)}{d\tau}$$

où K capacité adimensionnelle du condensateur de double couche est donnée par $K_{dc} = C_{dc}/(f F \Gamma)$. Le système d'équation différentielle qui s'écrit pour une modulation sinusoïdale de la densité de courant :

$$\delta\Psi \sin(\Omega \tau) = \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} + K_{dc} \frac{d\xi(\tau)}{d\tau}$$

$$\begin{aligned} \delta\Psi \Omega \cos(\Omega \tau) = & \exp(-\alpha_r (g/2 - g\theta(\tau) + \xi(\tau))) \left((-1 - \alpha_r g\theta(\tau)) \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} + \alpha_r \theta(\tau) \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} \right) \\ & + \exp(\alpha_o (g/2 - g\theta(\tau) + \xi(\tau))) \left((-1 - \alpha_o g + \alpha_o g\theta(\tau)) \frac{d\theta(\tau)}{d\tau} - \alpha_o (-1 + \theta(\tau)) \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} \right) \\ & + K_{dc} \frac{d^2\xi(\tau)}{d\tau^2} \end{aligned}$$

se laisse résoudre par la fonction NSDolve de *Mathematica* [7]. Il est donc possible d'envisager la simulation et la mesure de l'impédance de systèmes électrochimiques au comportement analogue, tels que les générateurs électrochimiques fonctionnant en régime d'insertion homogène.

References

- [1] BERTHIER, F., DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. Discontinuous immittance due to saddle node bifurcation. I: 1-, 2- and 3-part immittance diagrams. *J. Electroanal. Chem.* 458 (1998), 231–240.
- [2] BERTHIER, F., DIARD, J.-P., AND MONTELLA, C. Discontinuous impedance near a saddle-node bifurcation. *J. Electroanal. Chem.* 410 (1996), 247–249.
- [3] BERTHIER, F., DIARD, J.-P., AND MONTELLA, C. Discontinuous immittance due to saddle node bifurcation. II: Tangent bifurcation and critical slowdown during isotherm branch switching. *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999), 226–233.
- [4] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [5] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. Non-linear impedance for a two-step electrode reaction with an intermediate adsorbed species. *Electrochim. Acta* 42 (1997), 1053–1072.
- [6] SADKOWSKI, A. On the problem of phase transitions in electrochemical adsorption reactions. *J. Electroanal. Chem.* 208 (1986), 69–76.
- [7] WOLFRAM, S. *The Mathematica Book, Fourth Edition*. Wolfram Media/Cambridge University Press, 1999.