

SAMDIE UN LOGICIEL PERMETTANT AUTOMATIQUEMENT LA MESURE DE DIAGRAMMES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

J.P. DIARD, B. LE GORREC, C. MONTELLA

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie
Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés
UA1212 du CNRS, Domaine Universitaire
BP 75, 38402 SAINT MARTIN D'HERES*

Résumé

Le logiciel SAMDIE: "Système Automatique de Mesure de Diagrammes d'Impédances Electrochimiques" pour micro ordinateur Hewlett-Packard ou compatible PC, commande une Interface Electrochimique Schlumberger 1286 et un analyseur de fonction de Transfert 1250.

Il permet l'étude de l'évolution de la tension libre d'une électrode, du courant qui la traverse en régime potentiostatique, le tracé de la courbe courant tension stationnaire d'une électrode et des évolutions temporelles du courant en différents points de cette courbe.

En fonctionnement dynamique périodique il permet l'étude de l'évolution temporelle du courant avant atteinte d'un régime stationnaire en un point de fonctionnement statique et celle de l'impédance du système électrochimique en ce point de fonctionnement.

INTRODUCTION

Les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires et leur fonctionnement dynamique n'est assimilable à ceux de modèles linéaires invariants dans le temps qu'autour d'un point de fonctionnement stationnaire pendant une durée limitée. Le fonctionnement expérimental linéaire du système électrochimique est obtenu en utilisant un signal modulé de faible amplitude de modulation en régime de fonctionnement permanent. L'impédance $Z(\omega)$ du système électrochimique linéarisé au point de fonctionnement stationnaire est alors caractéristique du comportement dynamique du système autour de ce point.

L'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert pour la mesure de l'impédance en un point de la caractéristique stationnaire courant tension d'un système électrochimique n'est donc correcte que dans la mesure où le point de fonctionnement est stationnaire, l'amplitude de la modulation suffisamment faible et le régime permanent.

Les analyseurs de fonction de transfert n'ont pas été conçus pour l'étude des systèmes électrochimiques et il est nécessaire de les associer à des régulations électrochimiques pour constituer des dispositifs de mesure d'impédances de systèmes électrochimiques. Ces chaînes de mesures ne sont correctement utilisables que dans la mesure où elles permettent de contrôler:

- la linéarité du fonctionnement du système électrochimique, par exemple, en traçant la courbe courant tension stationnaire autour du point de fonctionnement.
- l'extinction du régime transitoire et la stationnarité du point de fonctionnement, par exemple en traçant l'évolution $I(t) = f(t)$ du courant à la tension stationnaire \underline{E} de l'électrode.
- la stationnarité du point de mesure de l'impédance du système électrochimique, par exemple, en comparant les valeurs du courant moyen avant et après tracé du graphe d'impédance.

C'est dans ce but que nous avons conçu et écrit le logiciel SAMDIE: "Système d'Automatique de Mesure de Diagrammes d'Impédances Electrochimiques".

PRESENTATION DU LOGICIEL SAMDIE

SAMDIE est écrit en Basic HP.05 pour le micro ordinateur Hewlett-Packard HP-310 ou compatible PC équipé d'une carte HP 82300C, d'un Traceur HP 7475 et imprimante Hewlett-Packard Thinkjet. Il commande une Interface Electrochimique Schlumberger 1286 et un analyseur de fonction de Transfert 1250. Ce système est destiné à la mise en oeuvre automatique de méthodes d'étude électriques des systèmes électrochimiques.

SAMDIE permet:

- l'étude automatique des systèmes électrochimiques en fonctionnement statique: évolution de la tension d'abandon d'une électrode, évolution du courant qui traverse une électrode en régime potentiostatique, tracé de la courbe courant tension stationnaire d'une électrode et des évolutions temporelles du courant en différents points de cette courbe courant tension.

- l'étude automatique des systèmes électrochimiques en fonctionnement dynamique périodique. Tracé des graphes expérimentaux d'évolution temporelle du courant avant atteinte d'un régime stationnaire en un point de fonctionnement statique et impédance du système électrochimique en ce point de fonctionnement.

Le logiciel permet, en éliminant toute intervention en cours d'étude, le stockage des caractéristiques statiques et les diagrammes d'impédance de systèmes électrochimiques en fonctionnement et la reconstruction de la nappe d'impédance caractérisant totalement la réaction d'électrode.

EXEMPLES D'UTILISATION DU LOGICIEL SAMDIE

Pour présenter les possibilités actuelles de l'utilisation de ce logiciel nous avons choisi d'étudier la dissolution anodique du nickel en milieu H_2SO_4 pour laquelle les formes de diagrammes d'impédance le long de la caractéristique statique présentés dans la littérature sont bien établies^[1-6]. Dans chaque exemple d'utilisation sont indiquées les données indispensables au logiciel pour le bon fonctionnement de la chaîne de mesure.

L'utilisateur n'a pas à choisir la valeur de la résistance de mesure du courant d'électrolyse qui traverse le système électrochimique lors du tracé des diagrammes d'impédance. Les échelles des graphes sont ajustées automatiquement en temps réel et peuvent être modifiées lors de l'exploitation différée des résultats.

L'exportation de données expérimentales vers d'autres applications est possible.

Système électrochimique à l'abandon: tension libre d'une électrode.

Exemple de la mesure de la tension de corrosion d'une électrode de zinc dans une solution de chlorure de sodium.

Données expérimentales:

Temps en secondes entre deux mesures du potentiel >1s.....	3.00E+01
Nombre de mesures du potentiel <100.....	9.00E+01

Résultats de l'étude

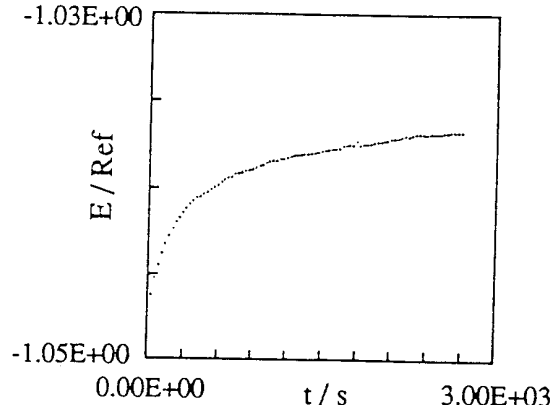


Fig. 1: Tension de corrosion d'une électrode de zinc dans une solution composée de chlorure de sodium 3% en poids et d'HCl 10⁻⁴ M.

Système électrochimique en fonctionnement statique: étude du courant I = f(t) au point de fonctionnement E.

Exemple de la dissolution anodique d'une électrode de nickel en milieu sulfurique.

Données expérimentales:

Tension de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	1.08E+00
Temps en secondes entre deux mesures du courant >1s.....	1.50E+01
Nombre de mesures du courant <100.....	8.00E+01

Résultats de l'étude

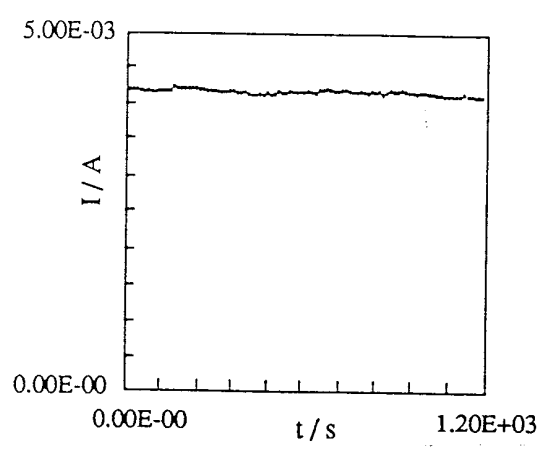


Fig. 2: Courant de dissolution anodique d'une électrode de nickel $\phi = 3$ mm, en milieu H₂SO₄ M au point de fonctionnement statique $E = 1080$ mV / (Hg | HgSO₄ | K₂SO₄).

Système électrochimique en fonctionnement statique: évolution du courant en différents points d'une courbe courant tension.

Exemple de la dissolution anodique d'une électrode de nickel en milieu sulfurique.

Données expérimentales:

Tension initiale V_i de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	-2.00E-01
Tension finale V_f de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	1.10E+00
Nombre d'intervalles de mesure entre V_i et $V_f < 100$	6.00E+01
Temps en secondes entre deux mesures du courant $> 1s$	1.50E+01
Nombre de mesures du courant < 100	8.00E+01

Résultats de l'étude

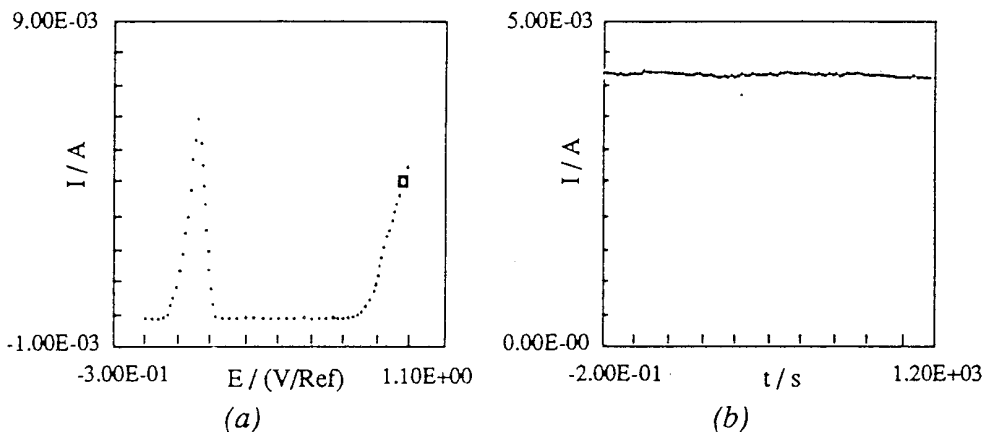


Fig. 3: (a) Courbe I, E de dissolution anodique d'une électrode d'une électrode de nickel $\phi = 3 \text{ mm}$, en milieu $H_2SO_4 \text{ M}$. (b) Evolution temporelle du courant I, t au point de fonctionnement $1080 \text{ mV} / (Hg / HgSO_4 / K_2SO_4)$.

Système électrochimique en fonctionnement dynamique: Diagramme d'impédance en un point de fonctionnement statique.

Exemple de la dissolution anodique d'une électrode de nickel en milieu sulfurique.
(Domaine de transpassivité du nickel)

Données expérimentales:

Tension de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	1.00E+00
Durée de la polarisation avant tracé du diagramme $\geq .1 \text{ mn}$...	2.00E+01
Amplitude dV de la modulation en millivolt.....	1.00E+01
Fréquence initiale en Hz.....	1.00E+00
Fréquence finale en Hz.....	1.00E+04

Balayage vers les Freq. croissantes (1) décroissantes (2).....	2.00E+00
Nombre de points par décade.....	8.00E+00
Nombre maximal de cycles d'intégration.....	5.00E+00
Nombre de cycles d'attente entre deux mesures.....	5.00E+00

Résultats de l'étude

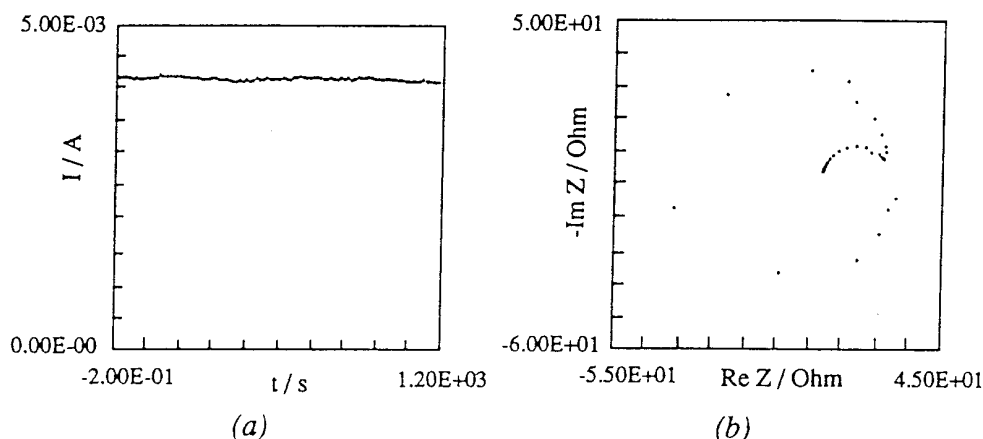


Fig. 4: (a) Evolution temporelle du courant I, t de dissolution anodique d'une électrode de nickel $\phi = 3 \text{ mm}$, en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ M}$ à la tension de $1080 \text{ mV} / (\text{Hg} / \text{HgSO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4)$ suivie du tracé du diagramme d'impédance en ce point de fonctionnement (b).

Système électrochimique en fonctionnement dynamique: étude de l'évolution du courant en différents points d'une courbe courant tension et tracé des diagrammes d'impédance associées aux points de fonctionnement.

Données expérimentales:

Tension initiale de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	-2.00E-01
Tension finale de polarisation de l'électrode en V/Ref.....	1.10E+00
Nombre de diagrammes d'impédance <100 répart. homogène	6.00E+01
Durée de la polarisation avant tracé du diagramme $\geq .1 \text{ mn}$...	2.00E+01
Amplitude dV de la modulation en millivolt.....	1.00E+01
Fréquence initiale en Hz.....	1.00E+00
Fréquence finale en Hz.....	1.00E+04
Balayage vers les Freq. croissantes (1) décroissantes (2).....	1.00E+00
Nombre de points par décade.....	8.00E+00
Nombre maximal de cycles d'intégration.....	5.00E+00
Nombre de cycles d'attente entre deux mesures.....	5.00E+00

Résultats de l'étude

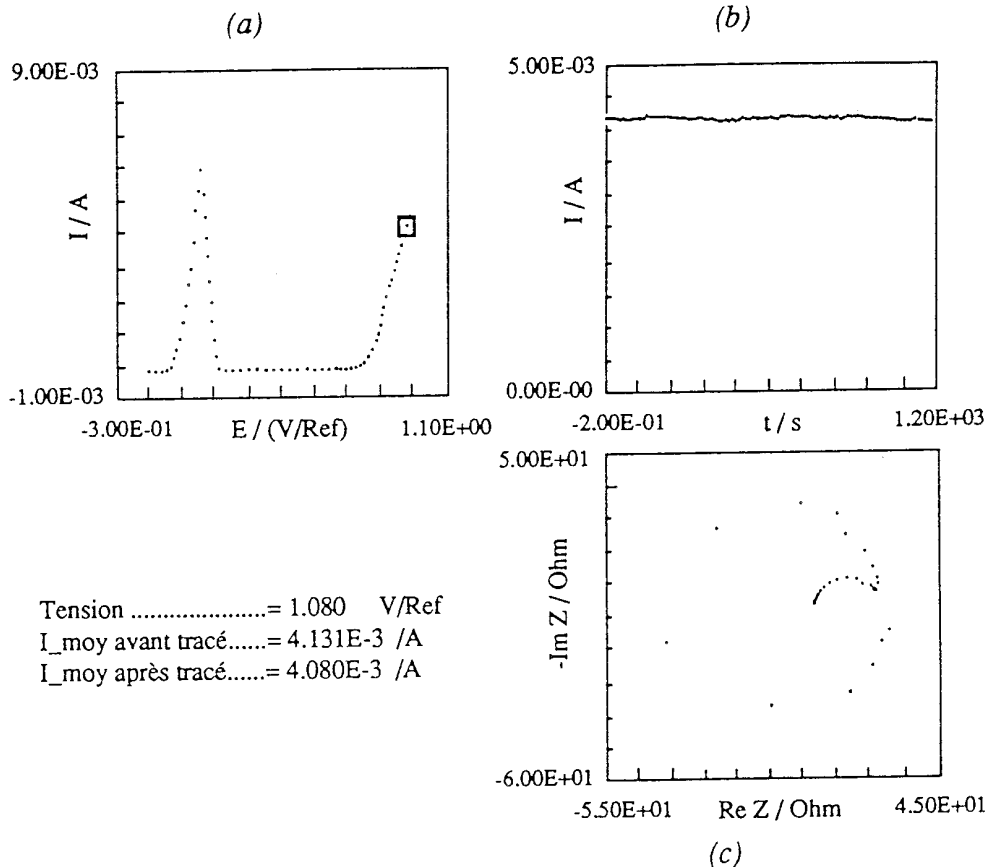


Fig. 5: (a) Courbe I, E de dissolution anodique d'une électrode de nickel $\phi = 3$ mm, en milieu H_2SO_4 M. (b) Evolution temporelle du courant I, t au point de fonctionnement 1080 mV/(Hg |HgSO₄ |K₂SO₄) suivie du tracé du diagramme d'impédance en ce point de fonctionnement (c).

CONCLUSION

Il est essentiel avant d'interpréter des diagrammes d'impédance de disposer de mesures qui permettent de vérifier:

- la stationnarité du point de fonctionnement avant tracé du diagramme d'impédance (évolution temporelle $I(t) = f(t)$ du courant à la tension stationnaire \underline{E} de l'électrode)
- la stationnarité du point de fonctionnement au cours du tracé du diagramme d'impédance (comparaison du courant moyen avant et après tracé du graphe d'impédance),

- la linéarité du fonctionnement du système électrochimique en traçant la courbe courant tension stationnaire autour du point de fonctionnement,

- la cohérence des résultats obtenus en statique et dynamique (comparaison de la limite basse fréquence du diagramme d'impédance et l'inverse de la pente de la courbe courant tension au point de fonctionnement).

L'utilisation du logiciel SAMDIE ou de logiciels possédant les mêmes fonctionnalités devrait permettre de certifier que les digrammes d'impédance obtenus en différents points de fonctionnement d'un système électrochimique sont des diagrammes d'impédance ce qui n'est le cas que dans la mesure où le point de fonctionnement est stationnaire, l'amplitude de la modulation suffisamment faible et le régime permanent.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Epelboin, M. Keddou et J.-C. Lestrade
Revue Générale d'Electricité, 76(1967)777.
- [2] M. Keddou, thèse, Paris (1968).
- [3] A. Jouanneau, Thèse, Bordeaux, 1974.
- [4] A. Jouanneau, M. Keddou, M. C. Petit, Electrochim. Acta, 21(1976)287.
- [5] M. Keddou, H. Takenouti, N. Yu, J. Electrochem. Soc, 132(1985)2561.
- [6] N. Yu, Thèse, Paris, 1986.