

INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES SUR L'IMPÉDANCE DE DIFFUSION RESTREINTE

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

*UMR 5631, CNRS-INPG, Laboratoire d'Électrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire - B.P. 75
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

Résumé

Les électrodes composites présentent le plus souvent une distribution de taille de particules électroactives. Une modélisation est présentée, prenant en compte cette distribution, pour la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique, méthode couramment utilisée pour la caractérisation des matériaux d'insertion. L'application à la diffusion linéaire restreinte et la diffusion radiale sphérique est envisagée. La généralisation à d'autres conditions est possible.

Introduction

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude des réactions d'insertion et la détermination des coefficients de diffusion d'espèces insérées dans les matériaux hôtes. Les relations théoriques tirées de la littérature sont valides dans le cas de la diffusion restreinte dans des films minces ou dans des particules de même taille au sein d'une électrode composite. Cependant, les électrodes composites, par exemples celles de générateurs électrochimiques (Ni-MH, lithium-ion), présentent le plus souvent une distribution de taille de particules électroactives.

À notre connaissance, aucune étude théorique n'a été publiée pour prédire l'influence d'une distribution de taille de particules (DTP) sur l'impédance d'une électrode composite. Notons toutefois le travail de Gabrielli et al. [1] qui ont calculé l'impédance d'une électrode modifiée en supposant l'épaisseur du film polymère greffé distribuée de manière normale (Gaussienne) ou log-normale autour d'une valeur moyenne, ainsi que l'étude de Song et al. [2, 3] présentant le calcul d'impédance d'une électrode poreuse avec distribution de taille des pores, étude relative à des processus non-Faradiques.

Le calcul théorique de l'impédance d'une électrode composite en présence de DTP est présentée ici en faisant l'hypothèse d'une distribution log-normale de longueur de diffusion, l'application à d'autres distributions s'en déduisant facilement. On envisage successivement le cas de la diffusion linéaire restreinte puis celui de la diffusion radiale dans des particules sphériques.

Distribution log-normale de la longueur de diffusion

Supposons que la longueur de diffusion L au sein de particules de matériau hôte suive une distribution log-normale, de variable x , de valeur moyenne μ et d'écart type σ :

$$x = \ln(L/L_0), \quad y(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

où x est le logarithme du quotient de L par une unité de longueur arbitraire L_0 . Il est utile d'introduire la variable centrée réduite, z , et la fonction de distribution, $y(z)$, telle que $\int_{-\infty}^{\infty} y(z) dz = 1$:

$$z = (x - \mu) / \sigma, \quad y(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-z^2/2) \quad (2)$$

Impédance de diffusion et distribution de longueur de diffusion

On néglige par la suite tout gradient de potentiel dans l'électrode composite et l'on suppose le transfert de charge très rapide à l'interface matériau hôte | solution. Soit $y_d(L, \omega)$ l'admittance d'une particule de longueur caractéristique de diffusion L , fonction de la pulsation ω . D'après (1) et (2), L est liée à la variable centrée réduite de la distribution log-normale, z , selon :

$$L = L_0 \exp(\mu + \sigma z) \quad (3)$$

En remplaçant L par son expression dans $y_d(L, \omega)$, l'admittance de la particule devient $y_d(z, \omega)$ et l'admittance totale de l'électrode composite, due à l'association en parallèle de toutes les particules, se calcule selon:

$$Y_{d,\sigma}(\omega) = N \int_{-\infty}^{\infty} y_d(z, \omega) y(z) dz \quad (4)$$

où N désigne le nombre total de particules. L'impédance de diffusion correspondante s'en déduit aisément en prenant l'inverse de l'admittance:

$$Z_{d,\sigma}(\omega) = 1/Y_{d,\sigma}(\omega) \quad (5)$$

Application à la diffusion linéaire restreinte

Électrode idéale

Pour une électrode idéale toutes les particules ont la même taille et l'expression de l'impédance de diffusion linéaire restreinte s'écrit de manière conventionnelle:

$$Z_d(u) = R_d \coth(iu)^{1/2} / (iu)^{1/2}, \quad u = \omega L^2 / D \quad (6)$$

$$R_d = (FAm |dc/dE|)^{-1}, \quad m = D/L, \quad \tau_d = L^2/D \quad (7)$$

où R_d est la résistance de diffusion, $i = \sqrt{-1}$, $u = \omega \tau_d$ est la fréquence réduite, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, f la fréquence, $A = Na$ désigne la surface totale des particules, a celle d'une particule, E le potentiel d'électrode, c la concentration de l'espèce insérée, dc/dE la pente de l'isotherme d'insertion $c(E)$, m la constante de diffusion, D le coefficient de diffusion et τ_d la constante de temps de diffusion.

Le graphe d'impédance dans le plan complexe ($\sigma = 0$, Fig. 1) est bien connu, présentant une droite de Warburg dans le domaine des hautes fréquences (HF, diffusion semi-infinie):

$$\lim_{u \rightarrow \infty} Z_d(u) = W(\omega) = (1 - i) / (FA \sqrt{2\omega D} |dc/dE|) \quad (8)$$

et une droite verticale dans celui des basses fréquences (BF, insertion uniforme):

$$\lim_{u \rightarrow 0} Z_d(u) = R_d(1/3 - i/u) \quad (9)$$

Les deux comportements limites correspondent aux asymptotes de pentes -1 et $-1/2$ dans la représentation de Bode du module de l'impédance sur la Fig. 2A ($\sigma = 0$), en BF et HF respectivement, tandis que l'angle de phase sur la Fig. 2B ($\sigma = 0$) est égal à $-\pi/2$ et $-\pi/4$ dans les mêmes conditions.

Électrode composite avec DTP

La diffusion linéaire de l'ion lithium dans les particules de graphite d'électrodes composites a été envisagée par Levi et Aurbach [4]. Ces auteurs ont noté que la partie BF des graphes d'im-

impédance expérimentaux ne peut être modélisée correctement par l'expression (6) de l'impédance de diffusion restreinte, et attribué cet écart à l'influence d'une DTP.

Pour simplifier, on suppose que toutes les particules ont la même surface électroactive, a , et que l'insertion de l'ion Li^+ se déroule de manière symétrique dans chaque particule. La longueur caractéristique de diffusion est alors égale à la demi-épaisseur L de la particule. En introduisant les notations:

$$R_d = [FAD|dc/dE|/(L_0 \exp \mu)]^{-1}, \quad u = \omega L_0^2 \exp(2\mu)/D \quad (10)$$

respectivement pour la résistance de diffusion et la fréquence réduite, avec $A = Na$, l'impédance de l'électrode composite, déduite des relations (3) à (7), s'écrit:

$$Z_{d,\sigma}(u) = R_d \int_{-\infty}^{\infty} (iu)^{1/2} \text{th}[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] y(z) dz \quad (11)$$

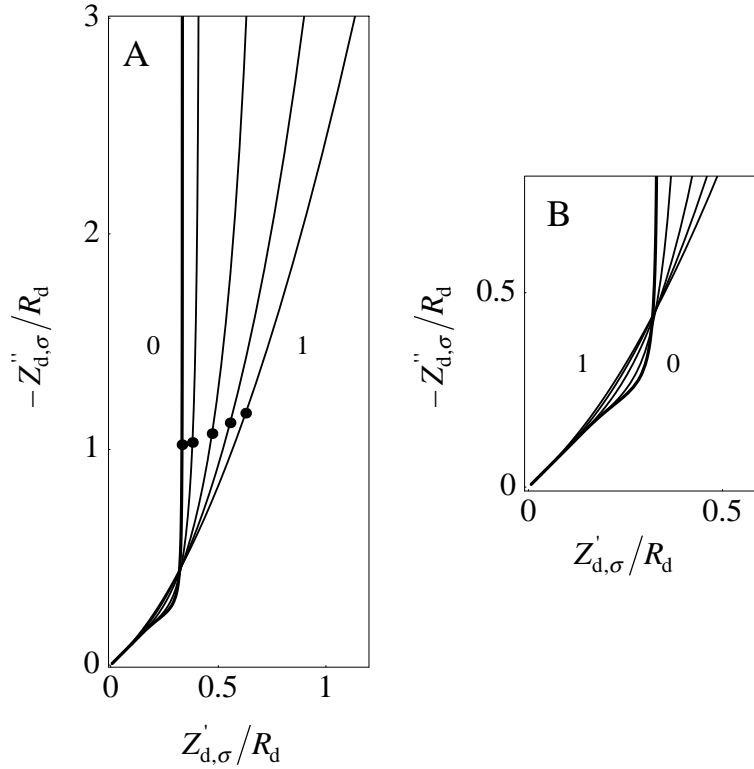


Fig. 1: Impédance de diffusion restreinte pour des électrodes composites avec DTP, calculée d'après (11) et tracée sous forme adimensionnelle, $Z_{d,\sigma}/R_d$, pour $\sigma = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 . (A) Représentation de Nyquist. La valeur de fréquence réduite, $u = \omega \tau_d = 1$, est indiquée sur chaque diagramme (\bullet). (B) Zoom de la partie HF.

Le principe de calcul consiste à réécrire le nombre complexe dans l'intégrale, en posant $\gamma = \sqrt{2u}$ and $\zeta = \gamma \exp(\sigma z)$, selon:

$$(iu)^{1/2} \text{th}[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] = \gamma \frac{[-\sin \zeta + \text{sh} \zeta + i(\sin \zeta + \text{sh} \zeta)]}{2(\cos \zeta + \text{ch} \zeta)} \quad (12)$$

puis à utiliser la Fonction NIntegrate du logiciel Mathematica™ [5] pour calculer l'impédance de diffusion. Cette impédance, adimensionalisée par division par R_d , est tracée dans le plan complexe (Fig. 1) pour différentes valeurs d'écart type de la distribution log-normale et comparée au cas limite d'une électrode idéale ($\sigma = 0$). Les représentations dans le plan de Bode, module et phase vs. logarithme de la fréquence réduite, sont données sur la Fig. 2.

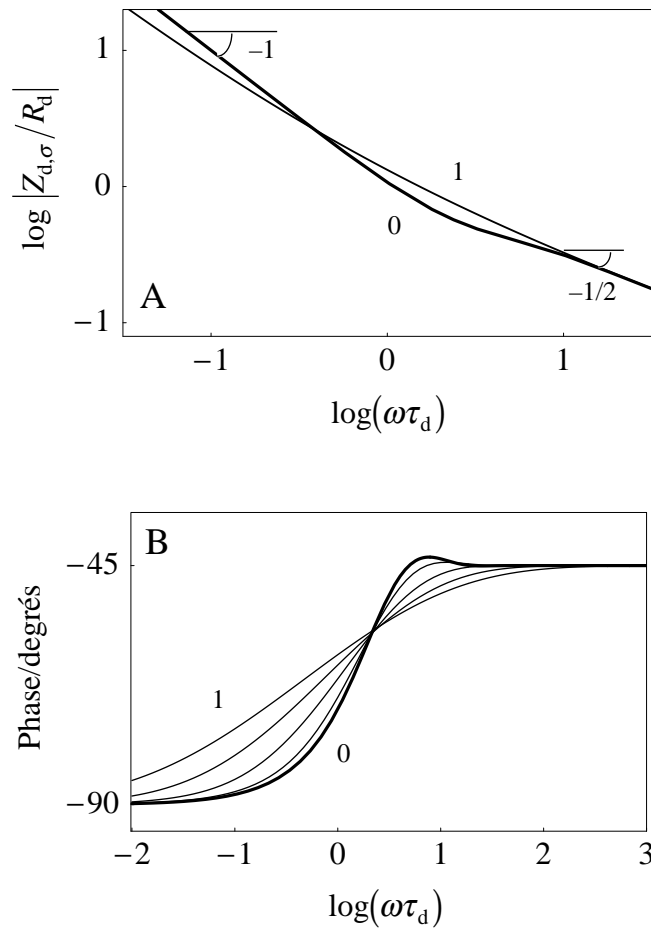


Fig. 2: Représentation de Bode, module (A) et phase (B), pour les diagrammes de la Fig. 1.

Pour de faibles valeurs d'écart type, le diagramme d'impédance s'écarte du diagramme limite ($\sigma = 0$) essentiellement en BF. À l'inverse, le domaine de Warburg (HF) est également modifié lorsque σ croît. Notons que les graphes d'impédance tracés pour $\sigma \neq 0$ sur la Fig. 1 diffèrent de ceux présentés par Gabrielli et al. dans la Fig. 4 de la Réf. [1], où seule la partie BF est modifiée par la distribution d'épaisseur du film polymère greffé.

Une DTP peut-elle induire un comportement de type CPE en BF ?

Song et al. [2] ont traité théoriquement le cas d'électrodes poreuses en absence de réactions Faradiques et prédit que la distribution de taille de pores induit un comportement BF de type CPE, $Z_{CPE} = k(i\omega)^{-\alpha}$, le coefficient α variant de 1 à 0.5 lorsque l'écart type de la distribution augmente de zéro à l'infini.

Le même comportement devrait être observé dans le cas de la diffusion linéaire restreinte dans des particules de matériau hôte. Cependant, l'impédance de diffusion a obligatoirement un comportement capacitif en BF compte-tenu de la condition de diffusion restreinte, donc bloquante, pour chaque particule. Le développement en série de (11) pour $\omega \rightarrow 0$ conduit à:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{d,\sigma}(\omega) = R_{in,\sigma} - i/(\omega C_{in,\sigma}) \quad (13)$$

où $R_{in,\sigma}$ and $C_{in,\sigma}$ sont respectivement la résistance et la capacité d'insertion, avec:

$$R_{in,\sigma} = R_{in} \exp(7\sigma^2/2), \quad R_{in} = [3FAD|dc/dE|/(L_0 \exp \mu)]^{-1} \quad (14)$$

$$C_{in,\sigma} = C_{in} \exp(\sigma^2/2), \quad C_{in} = FA|dc/dE|L_0 \exp \mu \quad (15)$$

Le logarithme du rapport $R_{in,\sigma}/R_{in}$, comme celui de $C_{in,\sigma}/C_{in}$, où R_{in} et C_{in} sont relatifs à une électrode idéale ($\sigma = 0$), varie linéairement avec le carré de l'écart type de la distribution, à nombre de particules constant.

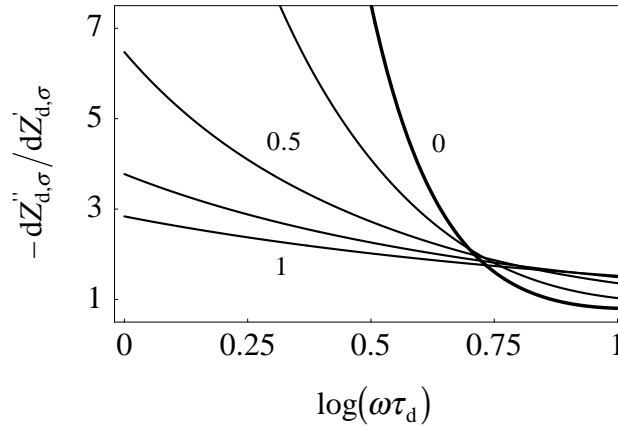


Fig. 3: Pente du graphe de Nyquist pour les diagrammes de la Fig. 1 en fonction du logarithme de la fréquence réduite.

Toutefois, le comportement capacitif BF prédit par (13) n'est observable qu'aux très faibles fréquences lorsque σ croît et, en pratique, ce comportement n'est pas nécessairement observé sur un graphe d'impédance expérimental. C'est également le cas des graphes de la Fig. 1 tracés pour $\sigma \geq 0.5$ dans le domaine de fréquence utilisé pour le calcul d'impédance.

Les pentes des graphes de Nyquist de la Fig. 1 sont portées en fonction du logarithme de la fréquence réduite sur la Fig. 3. La pente du graphe d'impédance dépend de la fréquence pour une électrode composite avec DTP, alors que celle du graphe d'impédance d'un CPE est constante et égale à $\text{tg}(\alpha\pi/2)$ en valeur absolue. Néanmoins, pour des valeurs suffisamment élevées de l'écart type ($\sigma \geq 1$), la pente du graphe d'impédance varie faiblement avec la fréquence (Fig. 3) et l'impédance de diffusion peut être approximée, au moins grossièrement, par celle d'un CPE dans le domaine BF accessible expérimentalement.

Impédance rapportée à l'unité de masse

Certains auteurs, dans le domaine des matériaux d'insertion, rapportent l'impédance à l'unité de masse d'électrode composite (Ω g). La masse totale d'une électrode composite (particules électroactives, liant, électrolyte, etc.) étant supposée proportionnelle à celle des particules électroactives, l'impédance calculée précédemment peut être rapportée à cette dernière:

$$M_\sigma = \rho AL_0 \exp(\mu + \sigma^2/2) \quad (16)$$

ρ désignant la masse volumique. On déduit de (11) et (16):

$$Z_{d,\sigma}(u) = R_d \exp(\sigma^2/2) \int_{-\infty}^{\infty} (iu)^{1/2} \text{th}[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] y(z) dz \quad (17)$$

$$R_d = \rho L_0^2 \exp(2\mu) / (FD |dc/dE|) \quad (18)$$

$Z_{d,\sigma}$ et R_d étant maintenant exprimés en Ω g, ce qui entraîne en particulier, d'après (13)-(15), dans le domaine BF, avec C_{in} donné en Fg^{-1} :

$$R_{in,\sigma} = (R_d/3) \exp(4\sigma^2), \quad C_{in,\sigma} = C_{in} = F |dc/dE| / \rho \quad (19)$$

Application à la diffusion dans des particules sphériques

La diffusion d'une espèce insérée dans des particules sphériques de matériau hôte a été envisagée, par exemple, pour décrire l'absorption de l'hydrogène dans LaNi_5 et plus généralement les alliages de type AB_5 [6] ainsi que l'insertion de l'ion lithium dans le graphite [7]. Pourtant, en dépit de la distribution de taille des particules, ce paramètre n'a pas été pris en compte par les auteurs.

Électrode idéale

L'expression théorique de l'impédance de diffusion dans des particules sphériques a été établie par Barral et al. [8] en termes de fonctions de Bessel, puis réécrite plus récemment par Jacobsen et West [9] à l'aide des fonctions hyperboliques équivalentes. En notant R_{ds} la résistance de diffusion sphérique:

$$R_{ds} = [FA(D/r) |dc/dE|]^{-1} \quad (20)$$

où r est le rayon des particules et $A = 4N\pi r^2$ leur surface totale, l'impédance de diffusion s'écrit:

$$Z_{ds}(u) = R_{ds} \left/ \left[(iu)^{1/2} \coth(iu)^{1/2} - 1 \right] \right., \quad u = \omega r^2 / D \quad (21)$$

Le graphe d'impédance dans le plan complexe ($\sigma = 0$, Fig. 4) s'écarte dès les hautes fréquences de la droite de Warburg et présente une droite verticale en BF (insertion uniforme):

$$\lim_{u \rightarrow 0} Z_{ds}(u) = R_{ds} (1/5 - 3i/u) \quad (22)$$

Les graphes correspondants dans la représentation de Bode, module et phase, sont tracés sur les Figs. 5A et B ($\sigma = 0$).

Électrode composite avec DTP

La DTP affecte dans ce cas à la fois la longueur de diffusion (rayon des particules) et leur surface active, $a = 4\pi r^2$. L'impédance de diffusion de l'électrode composite est alors tirée des relations (3) à (5), (20) et (21):

$$Z_{ds,\sigma}(u) = R_{ds} \left/ \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \coth \left[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \right] - 1 \right\} \exp(\sigma z) y(z) dz \right. \quad (23)$$

$$R_{ds} = (4NFD |dc/dE| \pi r_0 \exp \mu)^{-1}, \quad u = \omega \tau_{ds}, \quad \tau_{ds} = r_0^2 \exp(2\mu) / D \quad (24)$$

et le développement en série de (23) pour $\omega \rightarrow 0$ mène à:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{ds,\sigma}(\omega) = R_{ins,\sigma} - i / (\omega C_{ins,\sigma}) \quad (25)$$

où la résistance et la capacité d'insertion ont pour expressions pour la géométrie sphérique:

$$R_{ins,\sigma} = R_{ins} \exp(7\sigma^2/2), \quad R_{ins} = (20NFD |dc/dE| \pi r_0 \exp \mu)^{-1} \quad (26)$$

$$C_{ins,\sigma} = C_{ins} \exp(9\sigma^2/2), \quad C_{ins} = (4/3)NF |dc/dE| \pi r_0^3 \exp(3\mu) \quad (27)$$

Comme dans le cas de la diffusion linéaire, les logarithmes de la résistance et de la capacité d'insertion varient linéairement avec le carré de l'écart type, à nombre de particules constant.

L'impédance adimensionalisée, $Z_{ds,\sigma}/R_{ds}$, est tracée pour différentes valeurs d'écart type dans les représentations de Nyquist et de Bode respectivement sur les Figs. 4 et 5, et comparée au graphe limite de l'électrode idéale contenant des particules de même rayon ($\sigma = 0$). Une forte diminution du module de l'impédance et une augmentation simultanée de la phase (l'angle de phase est négatif) sont observées sur la Fig. 5 lorsque σ croît.

Est-il possible de distinguer diffusion linéaire et diffusion sphérique dans une électrode composite avec DTP uniquement sur la base de mesures d'impédance ?

Cela est évident pour des électrodes idéales, puisque les graphes d'impédance tracés pour $\sigma = 0$ sur les Figs. 1 et 2 d'une part, et les Figs. 4 et 5 d'autre part, sont parfaitement identifiables. Il n'en est pas de même par contre pour des électrodes composites avec DTP dans la mesure

où l'impédance de diffusion calculée selon (11) pour une valeur donnée de σ peut être approximée dans un large domaine de fréquence par (23) pour des valeurs différentes d'écart type et de résistance de diffusion, et vice-versa, dès lors que σ croît.

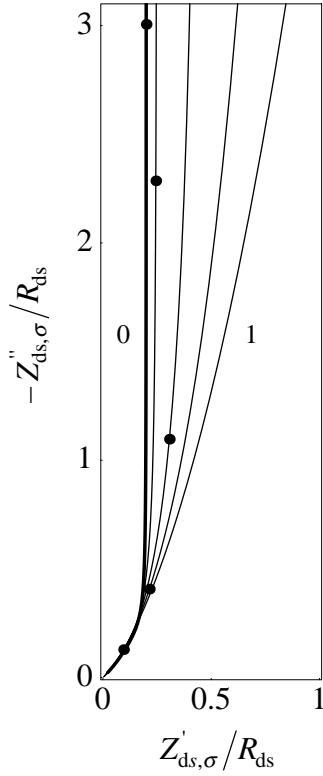


Fig. 4: Représentation de Nyquist de l'impédance de diffusion pour des électrodes composites formées de particules sphériques avec DTP, calculée d'après (23) et tracée sous forme adimensionnelle, $Z_{ds,\sigma}/R_{ds}$, pour $\sigma = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 . La valeur de fréquence réduite, $u = \omega\tau_{ds} = 1$, est indiquée sur chaque diagramme (\bullet).

Impédance rapportée à l'unité de masse

Comme précédemment, il peut être utile de rapporter l'impédance à l'unité de masse. La masse totale des particules est:

$$M_{s,\sigma} = (4/3)\rho N\pi r_0^3 \exp\left[3\left(\mu + 3\sigma^2/2\right)\right] \quad (28)$$

et d'après (23), (24) et (28), il vient, en exprimant impédance et résistance en Ω g:

$$Z_{ds,\sigma}(u) = R_{ds} \exp(9\sigma^2/2) \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \coth\left[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \right] - 1 \right\} \exp(\sigma z) y(z) dz \quad (29)$$

$$R_{ds} = \rho r_0^2 \exp(2\mu) / (3FD|dc/dE|) \quad (30)$$

En particulier, dans le domaine BF, on tire de (26), (27) et (30):

$$R_{ins,\sigma} = (R_{d,\sigma}/5) \exp(8\sigma^2) \quad (31)$$

$$C_{ins,\sigma} = C_{ins} = F|dc/dE|/\rho \quad (32)$$

avec C_{ins} donné en $F g^{-1}$.

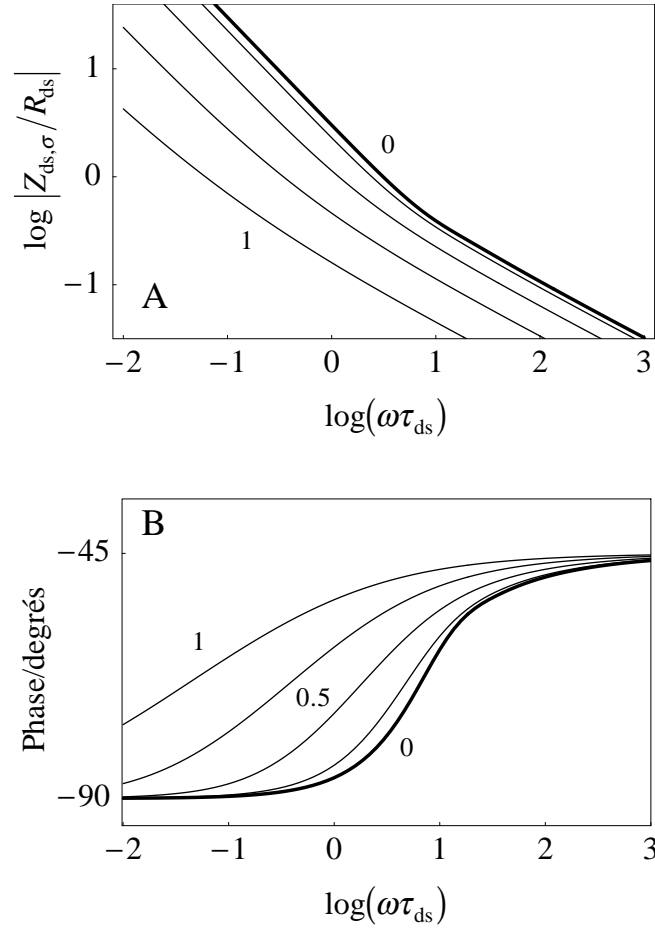


Fig. 5: Représentation de Bode, module (A) et phase (B), des diagrammes de la Fig. 4.

Conclusion

Nous avons présenté le principe de calcul de l'impédance de diffusion pour une électrode composite dont la taille des particules électroactives est distribuée selon une répartition log-normale, dans l'hypothèse où l'on néglige tout gradient de potentiel dans l'électrode. Le cas de la diffusion linéaire restreinte a d'abord été envisagé, puis celui de la diffusion dans des particules sphériques. Des mesures expérimentales d'impédance pour de telles électrodes pourraient être comparées en BF aux expressions théoriques obtenues, soit:

$$Z_{d,\sigma}(u) = R_d \int_{-\infty}^{\infty} (iu)^{1/2} \tanh[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] y(z) dz, \quad u = \omega\tau_d \quad (\text{A})$$

dans le cas de la diffusion linéaire restreinte pour des particules de surface identique, et:

$$Z_{ds,\sigma}(u) = R_{ds} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \coth[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] - 1 \right\} \exp(\sigma z) y(z) dz \quad (\text{B})$$

dans celui de la diffusion dans des particules sphériques, en utilisant trois paramètres: la résistance de diffusion qui est un facteur d'échelle, la constante de temps de diffusion (valeur moyenne)

et l'écart type de la distribution log-normale.

Si nécessaire, les impédances (A) et (B) peuvent être rapportées à l'unité de masse des particules, c'est à dire, à une constante multiplicative près, à l'unité de masse de l'électrode composite, selon:

$$Z_{d,\sigma}(u) = R_d \exp(\sigma^2/2) \left/ \int_{-\infty}^{\infty} (iu)^{1/2} \operatorname{th}[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] y(z) dz \right. \quad (\text{A}')$$

$$Z_{ds,\sigma}(u) = R_{ds} \exp(9\sigma^2/2) \left/ \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ (iu)^{1/2} \exp(\sigma z) \operatorname{coth}[(iu)^{1/2} \exp(\sigma z)] - 1 \right\} \exp(\sigma z) y(z) dz \right. \quad (\text{B}')$$

où résistance et impédance de diffusion sont ici exprimées en Ω g.

Que la diffusion soit linéaire ou radiale, le comportement BF de l'impédance est capacitif à cause de la condition de diffusion restreinte, donc bloquante, dans chaque particule. Toutefois, pour des valeurs suffisantes de l'écart type, l'impédance de diffusion peut être approximée, au moins grossièrement, par celle d'un élément à angle de phase constant dans une certaine plage de fréquence.

Le calcul présenté se généralise à d'autres types de distributions théoriques. Des distributions expérimentales de taille de particules pourraient également être envisagées. L'extension au cas de réactions d'insertion sous contrôle cinétique mixte par diffusion et transfert de charge interfacial ne pose pas de problème majeur. Le principe s'applique également au calcul de la réponse des mêmes électrodes à un échelon de potentiel, comme cela a été montré par ailleurs [10].

Références

- [1] C. Gabrielli, H. Takenouti, O. Hass, A. Tsukada, *J. Electroanal. Chem.* 302 (1991) 59.
- [2] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, Le H. Dao, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3513.
- [3] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, Le H. Dao, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2241.
- [4] M.D. Levi, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4641.
- [5] S. Wolfram, *Mathematica Version 3*, Cambridge University Press, 1996.
- [6] F. Feng, J. Han, M. Geng, D.O. Northwood, *J. Electroanal. Chem.* 487 (2000) 111.
- [7] P. Yu, B.N. Popov, J.A. Ritter, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 8.
- [8] G. Barral, J.-P. Diard, C. Montella, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 239.
- [9] T. Jacobsen, K. West, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 255.
- [10] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.