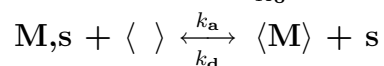
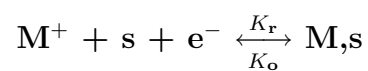
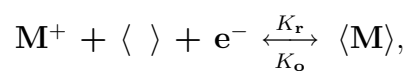
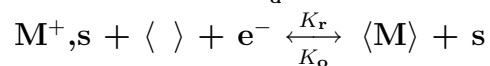
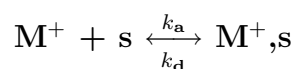


Étude de Réactions Electrochimiques par Spectroscopie d'Impédance



et



RÉACTIONS d'INSERTION

ER@SE/LEPMI

J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella

Hébergé par Bio-Logic @ www.bio-logic.info



February 25, 2008

Contents

1	Réaction d'insertion directe	5
1.1	Réaction d'insertion directe	5
1.1.1	Fiche résumée [1, 4]	5
1.1.2	Étude de différents cas cinétiques	6
2	Réaction d'insertion indirecte en deux étapes	13
2.1	Insertion indirecte avec électrosorption préalable	13
2.1.1	Fiche résumée [3]	13
2.1.2	Étude d'un cas	16
2.2	Insertion indirecte avec adsorption préalable	19
2.2.1	Fiche résumée [2]	19
2.2.2	Diagramme de zones	20
2.2.3	Étude d'un cas	21

Chapter 1

Réaction d'insertion directe

1.1 Réaction d'insertion directe

1.1.1 Fiche résumée [1, 4]

Réaction : $M^+ + \langle \rangle + e^- \xrightleftharpoons[K_o]{K_r} \langle M \rangle$

Hypothèses : électrode plane, pas de limitation par le transport de M^+ dans l'électrolyte, diffusion linéaire restreinte de l'espèce insérée $\langle M \rangle$, isotherme d'insertion de Langmuir : $M^+(0, t) \approx M^{+*}$, $J_{\langle M \rangle}(L, t) = 0$, $K_r = k_r \exp(-\alpha_r f E)$, $K_o = k_o \exp(\alpha_o f E)$.

Schéma de la réaction (Fig. 1.1).

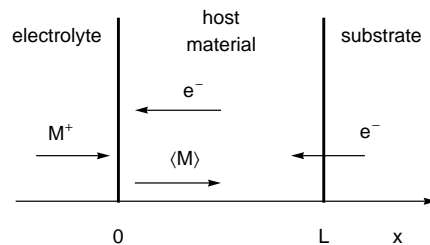


Figure 1.1: Schéma de la réaction d'insertion directe.

État stationnaire

$$\text{Taux d'insertion : } y_{\langle M \rangle} = \frac{\langle M \rangle}{\langle M \rangle_{\max}} = \frac{K_r M^{+*}}{K_r M^{+*} + K_o} = \frac{1}{1 + \frac{k_o}{k_r M^{+*}} \exp(f E)}$$

$$\text{Densité de courant : } i_f(E) = 0, \forall E$$

Impédance

$$\text{Impédance faradique : } Z_f(p) = R_t + Z_{\langle M \rangle}(p)$$

Résistance de transfert : $R_t = \frac{K_o + K_r M^{+*}}{f F K_o K_r M^{+*} \langle M \rangle_{\max}} = \frac{1}{f i_o}$ où $i_o = i_o(E)$

Impédance de concentration de l'espèce insérée :

$$Z_{\langle M \rangle}(p) = R_{\langle M \rangle} \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{\sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}, \quad m_{\langle M \rangle} = \frac{D_{\langle M \rangle}}{L}, \quad \tau_{d\langle M \rangle} = \frac{L^2}{D_{\langle M \rangle}}$$

$$R_{\langle M \rangle} = -\frac{1}{F m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} dy_{\langle M \rangle}/dE}$$

$$= \frac{1}{f F m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} y_{\langle M \rangle} (1 - y_{\langle M \rangle})} = \frac{R_t (K_o + K_r M^{+*})}{m_{\langle M \rangle}}$$

Impédance d'électrode : $Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)}$

$$R_{bf} = R_t + R_{in}, \quad R_{in} = R_{\langle M \rangle}/3$$

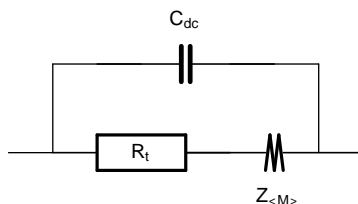


Figure 1.2: Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction d'insertion directe (en une seule étape) lorsque $M^+(0, t) \approx M^{+*}$ et $J_{\langle M \rangle}(L, t) = 0$. Le symbole M (impédance de diffusion restreinte) désigne l'impédance $Z_{\langle M \rangle}$.

1.1.2 Étude de différents cas cinétiques

Différents comportements sont présentés sur les Figs. 1.3-1.7. Le potentiel thermodynamique standard et la constante standard de vitesse de transfert électronique sont définis pour $M^{+*} = M^{+o} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ et $y_{\langle M \rangle}^o = 1/2$.

$$E^o = \frac{1}{f} \ln \frac{k_r M^{+o}}{k_o}$$

$$k^o = k_o \exp(\alpha_o f E^o) = k_r M^{+o} \exp(-\alpha_r f E^o) = k_o^{\alpha_r} (k_r M^{+o})^{\alpha_o}$$

On présente successivement le diagramme de zones de comportement cinétique dans le plan $\log \Lambda$ vs $\log \xi$, avec :

$$\Lambda = k^o/m_{\langle M \rangle}, \quad \xi = f(E - E^o) + \log \frac{M^{+o}}{M^{+*}} = f E + \log \frac{k_o}{k_r M^{+*}}$$

l'évolution du taux d'insertion, de la résistance de transfert, de celle d'insertion, des graphes de Nyquist de l'impédance faradique et de l'électrode avec la tension d'électrode.

Transfert électronique rapide

Figs. 1.3 et 1.4.

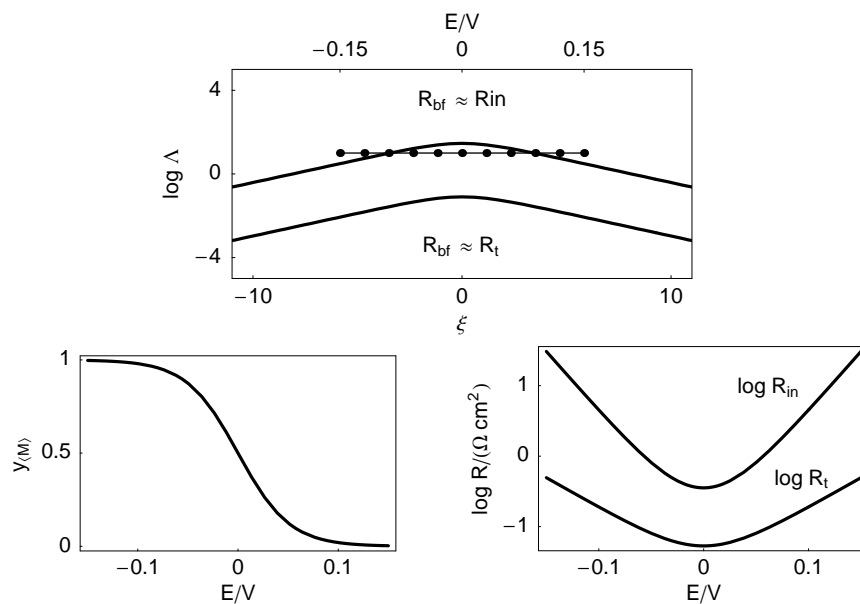


Figure 1.3: Trajectoire en tension d'électrode et évolutions du taux d'insertion, des logarithmes décimaux de la résistance de transfert et de celle d'insertion avec la tension d'électrode pour un transfert électronique rapide. $k_o = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; $k_r = 10 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ (soit $k^o = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; $E^o = 0 \text{ V}$); $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $M^{+*} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\langle M \rangle_{\max} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $D_{(M)} = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 10^{-4} \text{ cm}$.

Transfert électronique intermédiaire

Fig. 1.5 et 1.6.

Transfert électronique lent

Fig. 1.7 et 1.8.

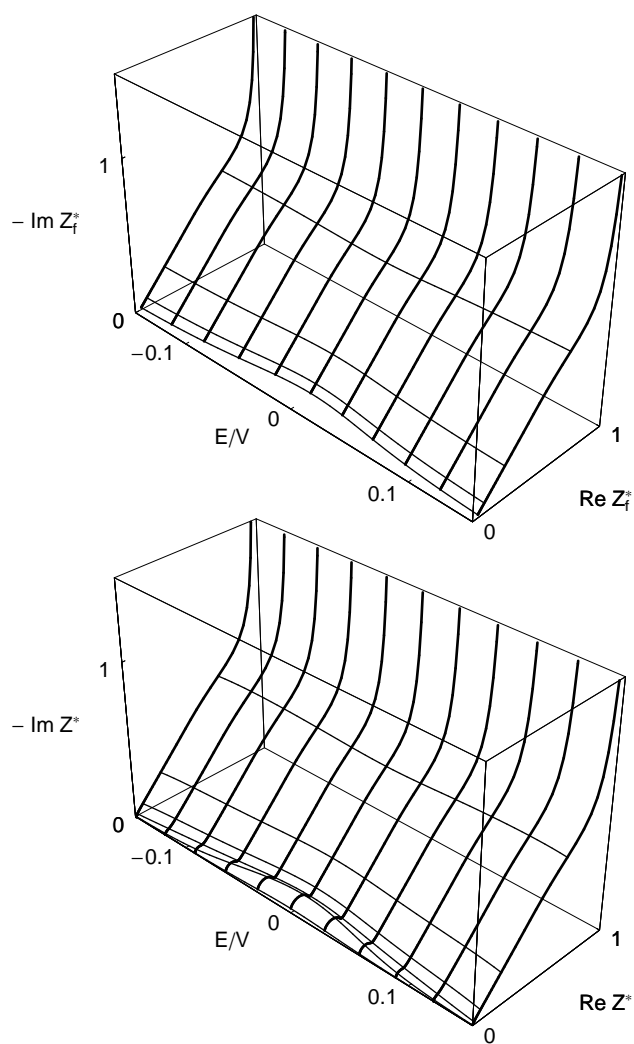


Figure 1.4: Évolutions à 25°C des graphes de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode normalisées pour un transfert électronique rapide. $Z_f^* = Z_f/R_{bf}$, $Z^* = Z/R_{bf}$. $C_{dc} = 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ et valeurs des paramètres de la Fig. 1.3. Traits épais : graphes d'impédance, traits fins : courbes iso-fréquences.

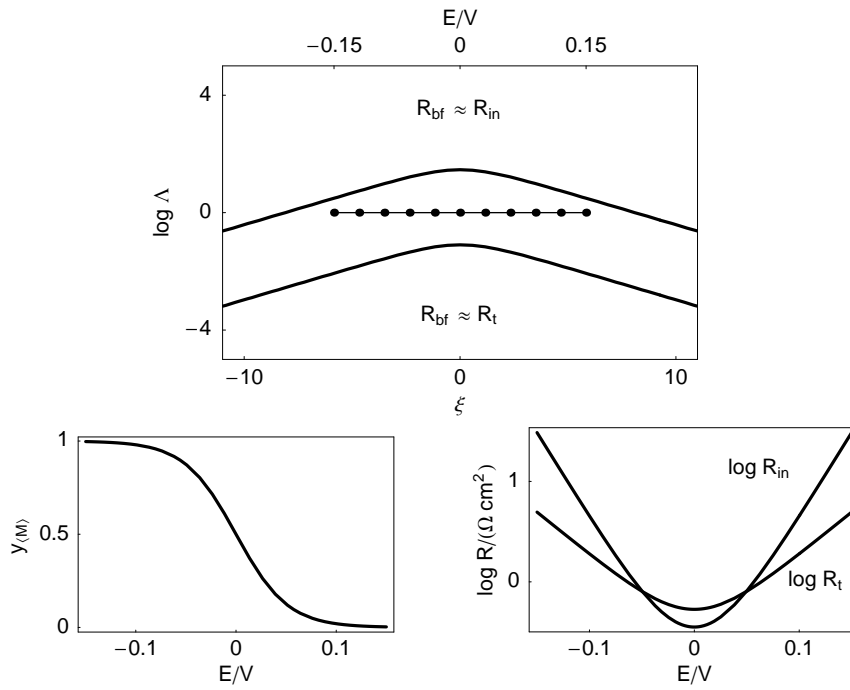


Figure 1.5: Trajectoire en tension d'électrode et évolutions du taux d'insertion, des logarithmes décimaux de la résistance de transfert et de celle d'insertion avec la tension d'électrode pour un transfert électronique intermédiaire. $k_o = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $k_r = 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ (soit $k^o = 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; $E^o = 0 \text{ V}$); $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $M^{+*} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\langle M \rangle_{\text{max}} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $D_{\langle M \rangle} = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 10^{-4} \text{ cm}$; $C_{\text{dc}} = 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$.

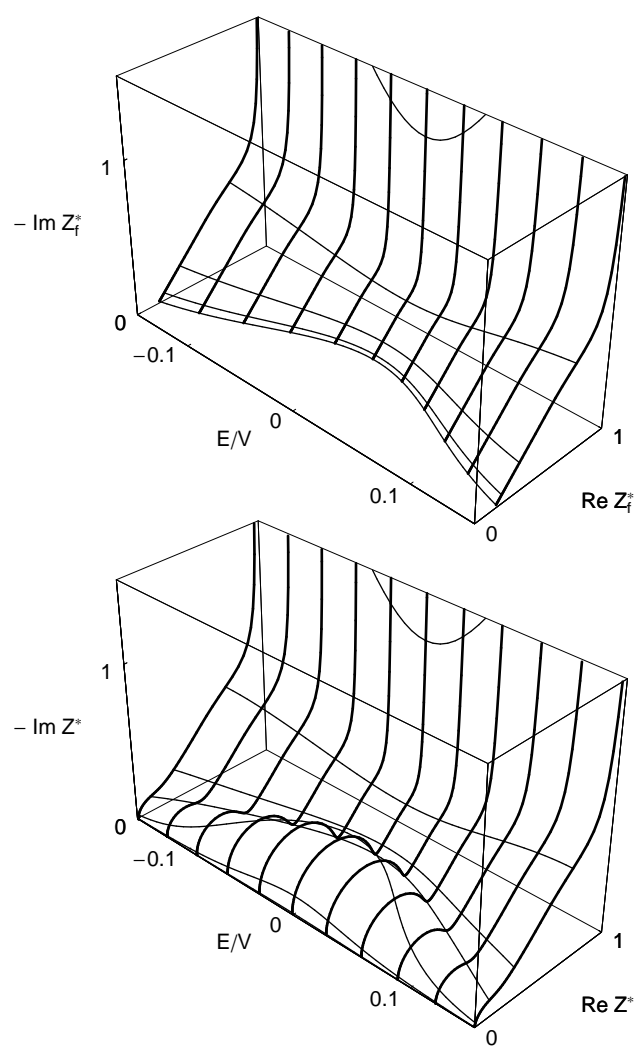


Figure 1.6: Évolutions à 25°C des graphes de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode normalisées pour un transfert électronique intermédiaire. $Z_f^* = Z_f/R_{bf}$, $Z^* = Z/R_{bf}$, $R_{bf} = R_t + R_{in}$. $C_{dc} = 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ et valeurs des paramètres de la Fig. 1.3. Traits épais : graphes d'impédance, traits fins : courbes iso-fréquences.

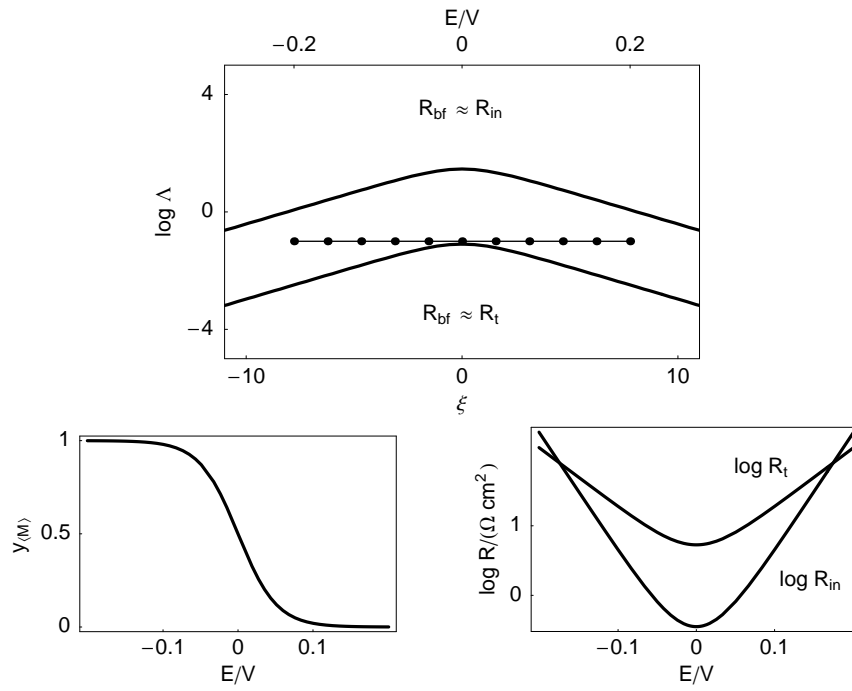


Figure 1.7: Trajectoire en tension d'électrode et évolutions du taux d'insertion, des logarithmes décimaux de la résistance de transfert et de celle d'insertion avec la tension d'électrode pour un transfert électronique lent. $k_o = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; $k_r = 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ (soit $k^o = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; $E^o = 0 \text{ V}$); $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $M^{+*} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $\langle M \rangle_{\max} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$; $D_{(M)} = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 10^{-4} \text{ cm}$; $C_{dc} = 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$.

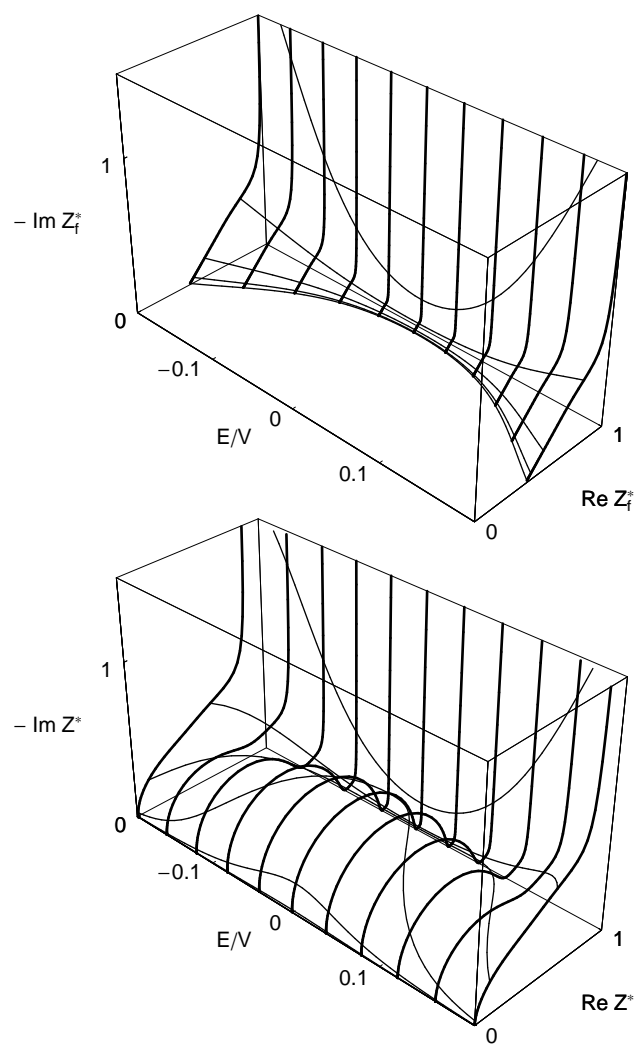


Figure 1.8: Évolutions à 25°C des graphes de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode normalisées pour un transfert électronique lent. $Z_f^* = Z_f/R_{bf}$, $Z^* = Z/R_{bf}$, $R_{bf} = R_t + R_{in}$. $C_{dc} = 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ et valeurs des paramètres de la Fig. 1.7. Traits épais : graphes d'impédance, traits fins : courbes iso-fréquences.

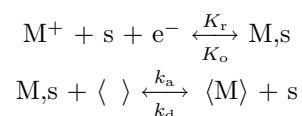
Chapter 2

Réaction d'insertion indirecte en deux étapes

2.1 Insertion indirecte avec électrosorption préalable

2.1.1 Fiche résumée [3]

Réaction :



Hypothèses : électrode plane, pas de limitation par le transport de M^+ dans l'électrolyte, diffusion linéaire restreinte de l'espèce insérée $\langle M \rangle$, isotherme d'insertion de Langmuir, isotherme d'adsorption de Langmuir : $M^+(0, t) \approx M^{+*}$, $J_{\langle M \rangle}(L, t) = 0$, $K_r = k_r \exp(-\alpha_r f E)$, $K_o = k_o \exp(\alpha_o f E)$.

Schéma de la réaction (Fig. 2.1).

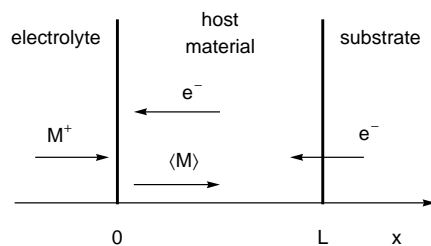


Figure 2.1: Schéma de la réaction d'insertion indirecte #1.

État stationnaire

Taux d'insertion :

$$y_{\langle \rangle} = \frac{\langle \rangle}{\langle M \rangle_{\max}} = \frac{k_d K_o}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_a k_r M^{+*}}{k_d k_o} \exp(-f E)}$$

$$y_{\langle M \rangle} = \frac{\langle M \rangle}{\langle M \rangle_{\max}} = \frac{k_a K_r M^{+*}}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_d k_o}{k_a k_r M^{+*}} \exp(f E)}$$

Taux d'adsorption :

$$\theta_s = \frac{s}{\Gamma} = \frac{K_o}{K_o + K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_r M^{+*}}{k_o} \exp(-f E)}$$

$$\theta_M = \frac{M, s}{\Gamma} = \frac{K_r M^{+*}}{K_o + K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_o}{k_r M^{+*}} \exp(f E)}$$

Densité de courant : $i_f(E) = 0, \forall E$ **Impédance**Impédance faradique : $Z_f(p) = R_t + Z_\theta(p)$

Résistance de transfert :

$$R_t = \frac{1}{f F \Gamma (\alpha_o K_o \theta_M + \alpha_r K_r M^{+*} \theta_s)} = \frac{K_o + K_r M^{+*}}{f F \Gamma K_o K_r M^{+*}}$$

Impédance de concentration des espèces de la phase adsorbée :

$$Z_\theta(p) = \frac{R_t (K_o + K_r M^{+*}) \left(1 + \Gamma (k_a \theta_M + k_d \theta_s) \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{m_{\langle M \rangle} \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}} \right)}{\langle M \rangle_{\max} (k_a y_{\langle \rangle} + k_d y_{\langle M \rangle}) + \left(1 + \Gamma (k_a \theta_M + k_d \theta_s) \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{m_{\langle M \rangle} \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}} \right) p}$$

$$Z_\theta(p) = \frac{\frac{R_t (K_o + K_r M^{+*})}{\langle M \rangle_{\max} (k_a y_{\langle \rangle} + k_d y_{\langle M \rangle})} \left(1 + \Gamma (k_a \theta_M + k_d \theta_s) \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{m_{\langle M \rangle} \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}} \right)}{1 + \frac{1}{R_t (K_o + K_r M^{+*})} \frac{R_t (K_o + K_r M^{+*})}{\langle M \rangle_{\max} (k_a y_{\langle \rangle} + k_d y_{\langle M \rangle})} \left(1 + \Gamma (k_a \theta_M + k_d \theta_s) \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{m_{\langle M \rangle} \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}} \right) p}$$

avec comme pour l'insertion directe :

$$m_{\langle M \rangle} = \frac{D_{\langle M \rangle}}{L}, \quad \tau_{d\langle M \rangle} = \frac{L^2}{D_{\langle M \rangle}}$$

On reconnaît aisément l'impédance d'un circuit constitué d'une résistance en série avec une impédance proportionnelle à $\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p} / \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}$, ces deux

2.1. INSERTION INDIRECTE AVEC ÉLECTROSORPTION PRÉALABLE 15

éléments étant en parallèle avec un condensateur :

$$Z_\theta(p) = \frac{R_{ab} + R_{\langle M \rangle} \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{\sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}}{1 + p C_{ad} \left(R_{ab} + R_{\langle M \rangle} \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}}{\sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}} \right)}$$

avec :

$$\begin{aligned} R_{ab} &= \frac{R_t (K_o + K_r M^{+*})}{\langle M \rangle_{\max} (k_a y_{\langle \rangle} + k_d y_{\langle M \rangle})} \\ &= \frac{R_t (k_d K_o + k_a K_r M^{+*})}{\langle M \rangle_{\max} k_a k_d} = \frac{(k_d K_o + k_a K_r M^{+*}) (K_o + K_r M^{+*})}{f F \Gamma \langle M \rangle_{\max} k_a k_d K_o K_r M^{+*}} \\ C_{ad} &= \frac{1}{R_t (K_o + K_r M^{+*})} = \frac{f F \Gamma K_o K_r M^{+*}}{(K_o + K_r M^{+*})^2} \\ \tau_{ab} = R_{ab} C_{ad} &= \frac{(k_d K_o + k_a K_r M^{+*})}{\langle M \rangle_{\max} k_a k_d (K_o + K_r M^{+*})} \\ \\ R_{\langle M \rangle} &= \frac{R_t (K_o + K_r M^{+*}) \Gamma (k_a \theta_M + k_d \theta_s)}{m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} (k_a y_{\langle \rangle} + k_d y_{\langle M \rangle})} \\ &= \frac{R_t \Gamma (k_d K_o + k_a K_r M^{+*})^2}{m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} k_a k_d (K_o + K_r M^{+*})} = \frac{(k_d K_o + k_a K_r M^{+*})^2}{f F m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} k_a k_d K_o K_r M^{+*}} \\ \\ R_{bf} &= R_t + R_{ab} + R_{in}, \quad R_{in} = R_{\langle M \rangle} / 3 \\ \\ \text{Impédance d'électrode : } Z(p) &= \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)} \end{aligned}$$

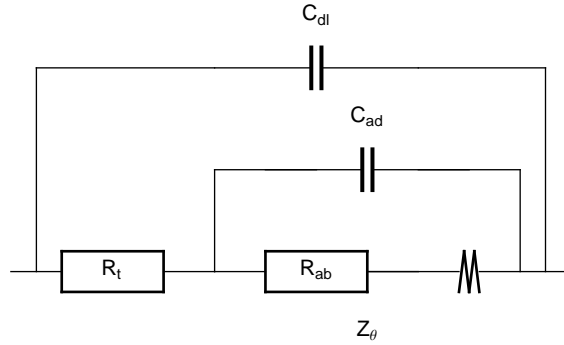


Figure 2.2: Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction d'insertion indirecte avec électrosorption préalable lorsque $M^+(0, t) \approx M^{+*}$ et $J_{\langle M \rangle}(L, t) = 0$. Le symbole \mathbf{M} (impédance de diffusion restreinte) désigne l'élément d'impédance $R_{\langle M \rangle} \coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p} / \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle} p}$.

2.1.2 Étude d'un cas

Où l'on a recherché les valeurs des paramètres telles que le graphe d'impédance soit constitué de trois parties découplées en fréquence et d'importance (!) comparable. Il existe plein d'autres cas !

Le graphe de l'impédance Z_θ peut être constitué d'un arc haute fréquence voisin d'un demi-cercle lorsque la constante de temps $R_{ab} C_{ad}$ est très supérieure à la constante de temps $\tau_{d\langle M \rangle}$ de transport de M. Lorsque la constante de temps $R_t C_{dc}$ de l'impédance de transfert est très supérieure à la constante de temps $\tau_{d\langle M \rangle}$ alors les trois pulsations caractéristiques sont placés comme dans l'exemple de la Fig. 2.4.

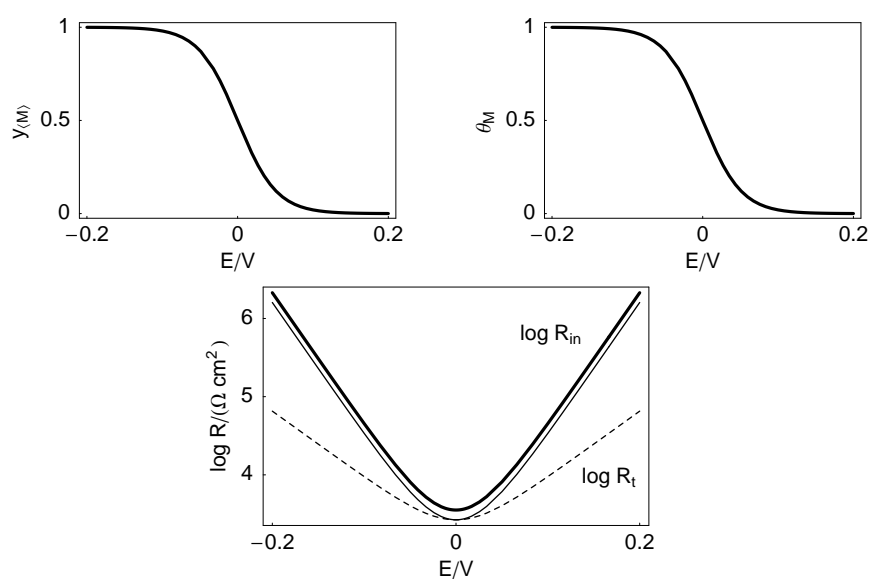


Figure 2.3: Évolutions à 25°C du taux d'insertion, du taux de recouvrement et des logarithmes décimaux de la résistance de transfert (trait pointillé), de celle d'absorption (trait fin) et de celle d'insertion (trait épais) avec la tension d'électrode. $k_o = k_r M^{+*} = 10^1 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $k_a = k_d = 2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\langle M \rangle_{\max} = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $D_{\langle M \rangle} = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 10^{-3} \text{ cm}$; $\Gamma = 2 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

2.1. INSERTION INDIRECTE AVEC ÉLECTROSORPTION PRÉALABLE 17

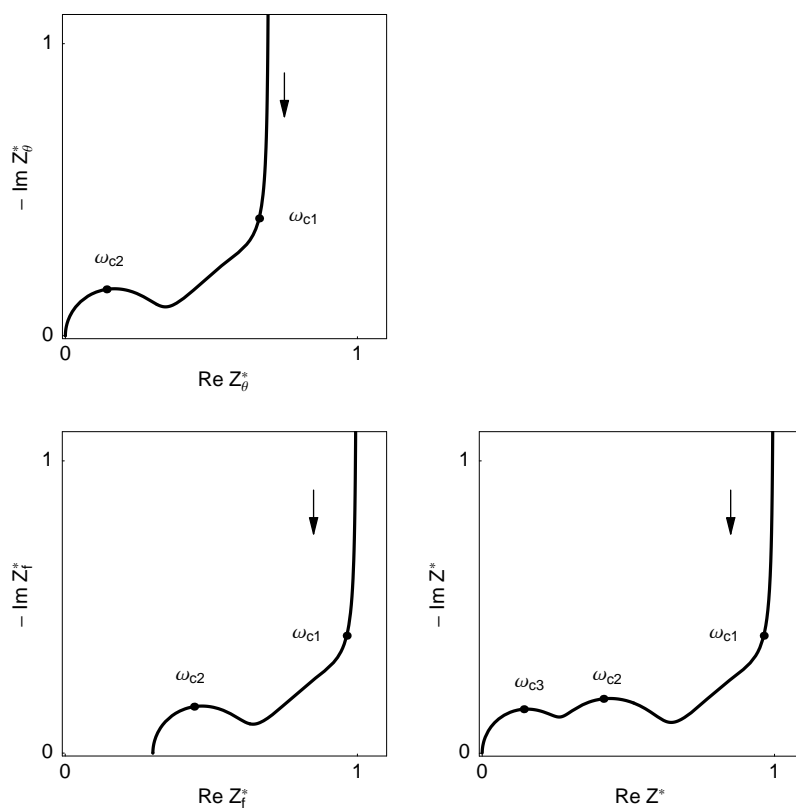


Figure 2.4: Graphes de Nyquist de $Z_\theta^* = Z_\theta/R_{\text{bf}}$, $Z_f^* = Z_f/R_{\text{bf}}$ et $Z^* = Z/R_{\text{bf}}$ calculés à la tension $E = 0$ V. $C_{\text{dc}} = 10^{-6}$ F cm^{-2} . $\omega_{c1} = 3.88/\tau_{\text{d(M)}}$, $\omega_{c2} = 1/(R_{\text{ab}} C_{\text{ad}})$ et $\omega_{c3} = 1/(R_{\text{t}} C_{\text{dc}})$.

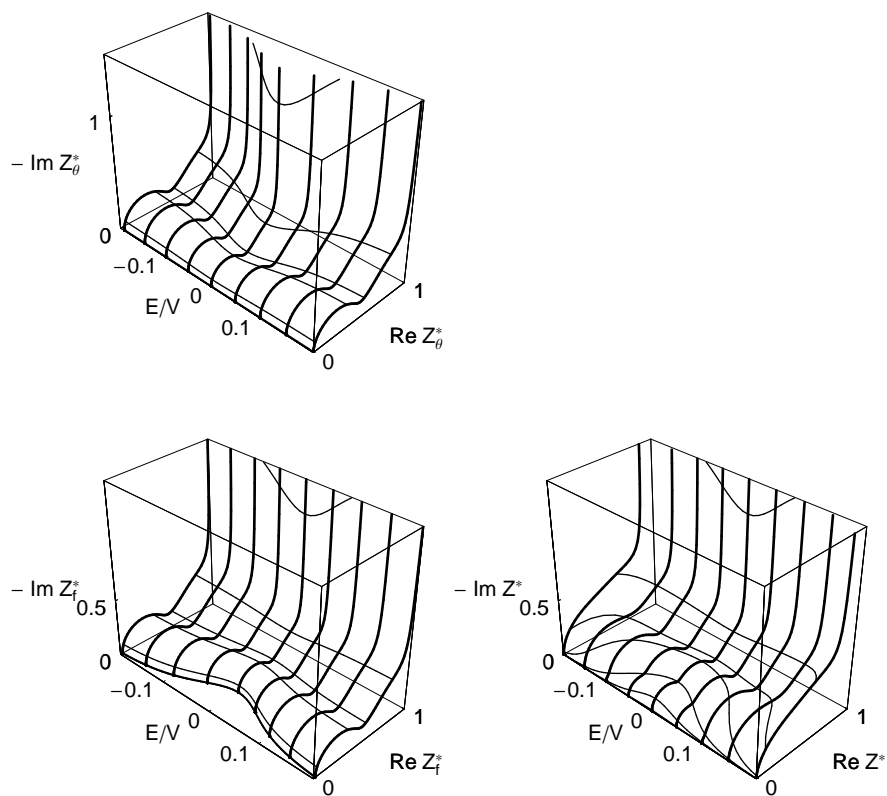
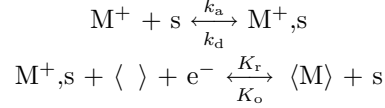


Figure 2.5: Évolutions à 25°C des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces de la phase adsorbée, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode.

2.2 Insertion indirecte avec adsorption préalable

2.2.1 Fiche résumée [2]

Réaction :



Hypothèses : électrode plane, pas de limitation par le transport de M^+ dans l'électrolyte, diffusion linéaire restreinte de l'espèce insérée $\langle M \rangle$, isotherme d'insertion de Langmuir, isotherme d'adsorption de Langmuir : $M^+(0, t) \approx M^{+*}$, $J_{\langle M \rangle}(L, t) = 0$, $K_r = k_r \exp(-\alpha_r f E)$, $K_o = k_o \exp(\alpha_o f E)$.

Schéma de la réaction (Fig. 2.6).

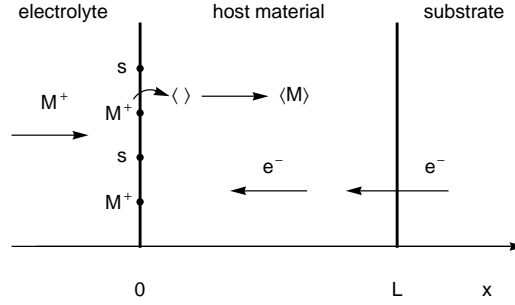


Figure 2.6: Schéma de la réaction d'insertion indirecte #2.

État stationnaire

Taux d'insertion :

$$y_{\langle \rangle} = \frac{\langle \rangle}{\langle M \rangle_{\max}} = \frac{k_d K_o}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_a k_r M^{+*}}{k_d k_o} \exp(-f E)}$$

$$y_{\langle M \rangle} = \frac{\langle M \rangle}{\langle M \rangle_{\max}} = \frac{k_a K_r M^{+*}}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{1}{1 + \frac{k_d k_o}{k_a k_r M^{+*}} \exp(f E)}$$

Taux d'adsorption :

$$\theta_s = \frac{s}{\Gamma} = \frac{k_d}{k_d + k_a M^{+*}}, \quad \theta_{M^+,s} = \frac{M^+,s}{\Gamma} = \frac{k_a M^{+*}}{k_d + k_a M^{+*}}$$

Densité de courant : $i_f(E) = 0, \forall E$

Impédance

Impédance faradique : $Z_f(p) = R_t + Z_\theta(p) + Z_{\langle M \rangle}(p)$

Résistance de transfert :

$$\begin{aligned} R_t &= \frac{1}{f F \Gamma \langle M \rangle_{\max} (\alpha_r K_r y_{\langle \rangle} \theta_{M^+} + \alpha_o K_o y_{\langle M \rangle} \theta_s)} \\ &= \frac{(k_d + k_a M^{+*}) (k_d K_o + k_a K_r M^{+*})}{f F \Gamma k_a k_d K_o K_r \langle M \rangle_{\max} M^{+*}} \end{aligned}$$

Impédance de concentration des espèces de la phase adsorbée :

$$Z_\theta(p) = \frac{R_t \langle M \rangle_{\max} (K_r y_{\langle \rangle} + K_o y_{\langle M \rangle})}{k_d + k_a M^{+*} + p} = \frac{R_t \langle M \rangle_{\max} (K_r y_{\langle \rangle} + K_o y_{\langle M \rangle})}{(k_d + k_a M^{+*}) \left(1 + \frac{p}{k_d + k_a M^{+*}}\right)}$$

$$Z_\theta(p) = \frac{R_{ad}}{1 + \tau_{ad} p}$$

$$\begin{aligned} R_{ad} &= \frac{R_t \langle M \rangle_{\max} (K_r y_{\langle \rangle} + K_o y_{\langle M \rangle})}{k_d + k_a M^{+*}} = \frac{R_t K_o K_r \langle M \rangle_{\max}}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{k_d + k_a M^{+*}}{f F \Gamma k_d k_a M^{+*}} \\ C_{ad} &= \frac{f F \Gamma k_a k_d M^{+*}}{(k_d + k_a M^{+*})^2}, \quad \tau_{ad} = R_{ad} C_{ad} = \frac{1}{k_d + k_a M^{+*}} \end{aligned}$$

Impédance de concentration de l'espèce insérée :

$$\begin{aligned} Z_{\langle M \rangle}(p) &= R_{\langle M \rangle} \frac{\coth \sqrt{\tau_{d\langle M \rangle}} \bar{p}}{\sqrt{\tau_{d\langle M \rangle}} \bar{p}}, \quad m_{\langle M \rangle} = \frac{D_{\langle M \rangle}}{L}, \quad \tau_{d\langle M \rangle} = \frac{L^2}{D_{\langle M \rangle}} \\ R_{\langle M \rangle} &= \frac{R_t \Gamma (K_r \theta_{M^+} + K_o \theta_s)}{m_{\langle M \rangle}} = \frac{R_t \Gamma (k_d K_o + k_a K_r M^{+*})}{m_{\langle M \rangle} (k_d + k_a M^{+*})} \\ &= \frac{(k_d K_o + k_a M^{+*} K_r)^2}{f F m_{\langle M \rangle} \langle M \rangle_{\max} k_a M^{+*} k_d K_o K_r} \end{aligned}$$

$$R_{bf} = R_t + R_{ad} + R_{in}, \quad R_{in} = R_{\langle M \rangle}/3$$

$$\text{Impédance d'électrode : } Z(p) = \frac{Z_f(p)}{1 + p C_{dc} Z_f(p)}$$

2.2.2 Diagramme de zones

On cherche les zones de valeurs des paramètres cinétiques telles que le graphe d'impédance comporte un, deux ou trois arcs, en utilisant un critère basé sur l'expression de la limite aux basses pulsations de la partie réelle de l'impédance faradique :

$$R_{bf} = R_t + R_{ad} + R_{in}, \quad R_{in} = R_{\langle M \rangle}/3$$

Adimensionnalisation

On adimensionnalise en divisant R_{bf} par R_t

$$\frac{R_{bf}}{R_t} = 1 + \frac{R_{ad}}{R_t} + \frac{R_{in}}{R_t}$$

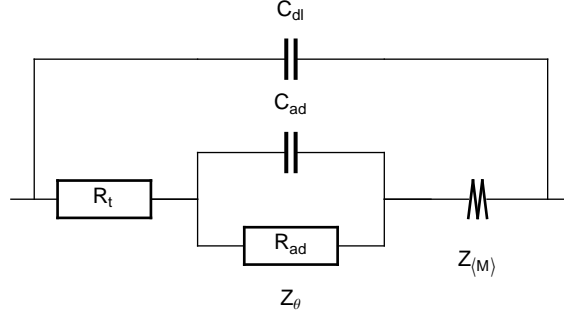


Figure 2.7: Circuit équivalent de l'impédance d'électrode pour la réaction d'insertion indirecte avec adsorption préalable lorsque $M^+(0, t) \approx M^{+*}$ et $J_{(M)}(L, t) = 0$. Le symbole **M** (impédance de diffusion restreinte) désigne l'impédance $Z_{(M)}$.

avec :

$$\frac{R_{ad}}{R_t} = \frac{K_o K_r \langle M \rangle_{\max}}{k_d K_o + k_a K_r M^{+*}} = \frac{\Lambda \exp(\alpha_o \xi')}{1 + \exp \xi'}, \quad \Lambda = \frac{k^o \langle M \rangle_{\max}}{(k_a M^{+*})^{\alpha_r} k_d^{\alpha_o}}$$

$$\xi' = f(E - E^o) + \ln \frac{k_d}{k_a M^{+*}}, \quad E^o = \frac{1}{f} \ln \frac{k_r}{k_o}, \quad k^o = k_o^{\alpha_r} k_r^{\alpha_o}$$

$$\frac{R_{in}}{R_t} = \frac{\Gamma (k_d K_o + k_a K_r M^{+*})}{3 m_{(M)} (k_d + k_a M^{+*})} = \frac{K \Lambda}{3} \exp(-\alpha_r \xi') (1 + \exp \xi')$$

$$K = \frac{k_a M^{+*} k_d \Gamma}{m_M \langle M \rangle_{\max} (k_a M^{+*} + k_d)}$$

Plusieurs représentation sont possibles On peut faire des coupes pour une valeur fixée de K (Figs. 2.8), ou tracer un diagramme de zones unique dans la représentation de la Fig. 2.9 après avoir posé :

$$\Lambda' = \Lambda \frac{\exp(\alpha_o \xi')}{1 + \exp \xi'}, \quad K' = 2 K (1 + \exp \xi')$$

Dans cette seconde représentation la trajectoire en tension d'électrode est, lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, une demi-droite d'équation :

$$\log \Lambda' = \frac{1}{2} \log(K \Lambda^2) - \frac{1}{2} \log K'$$

c'est-à-dire une demi-droite de pente $-1/2$ et d'ordonnée à l'origine :

$$\frac{1}{2} \log(K \Lambda^2) = \frac{1}{2} \frac{k_a M^{+*} k_d \Gamma}{m_M \langle M \rangle_{\max} (k_a M^{+*} + k_d)} \left(\frac{k^o \langle M \rangle_{\max}}{(k_a M^{+*})^{\alpha_r} k_d^{\alpha_o}} \right)^2$$

2.2.3 Étude d'un cas

Les valeurs des paramètres sont choisies de telle sorte que le graphe d'impédance soit constitué de trois parties découplées en fréquence et d'importance (!) comparable. Il existe de nombreux autres cas !

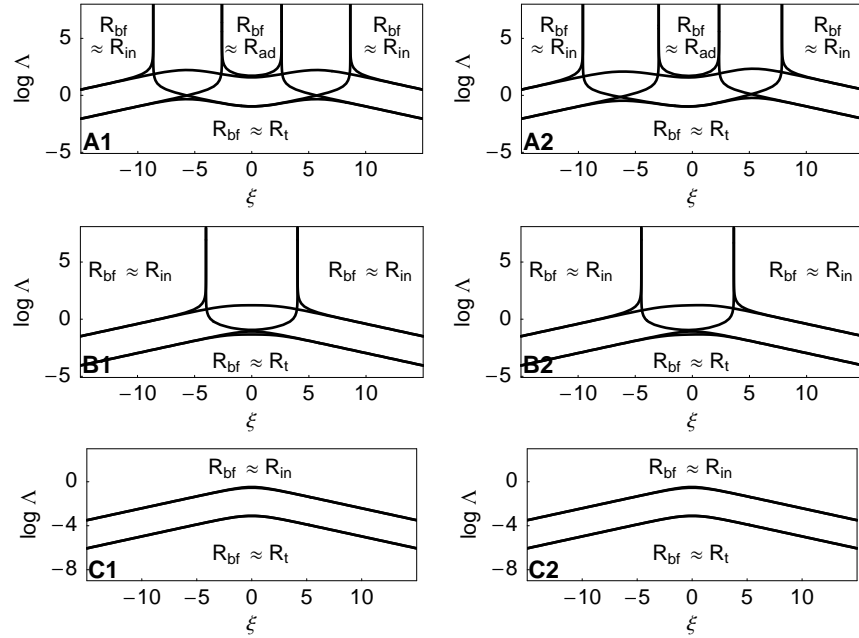


Figure 2.8: Diagramme de zones de prédominance d'une des résistances R_t , R_{ad} et R_{in} dans le plan $\log \Lambda$ vs. $\log \xi$. A : $K = 10^{-2}$, B : $K = 1$, C : $K = 10^2$. 1 : $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, 2 : $\alpha_o = 0.4$, $\alpha_r = 0.6$. Trajectoire en tension d'électrode : horizontale d'ordonnée $\log \Lambda$.

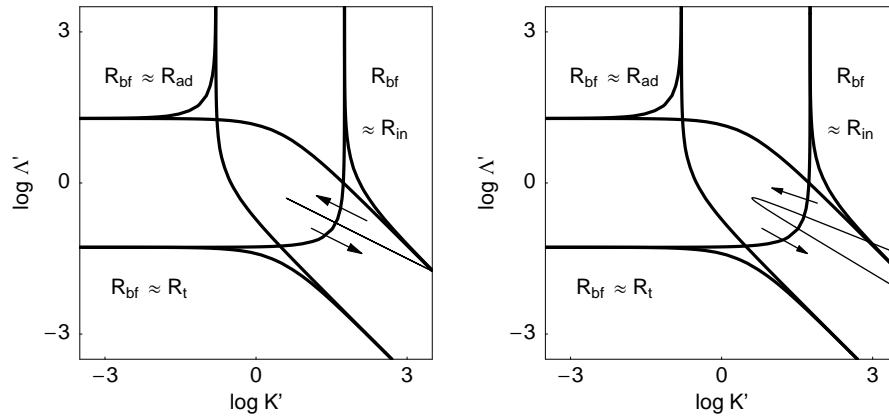


Figure 2.9: Diagramme de zones de prédominance d'une des résistances R_t , R_{ad} et R_{in} dans le plan $\log \Lambda'$ vs. $\log K'$. Gauche : $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, droite : $\alpha_o = 0.4$, $\alpha_r = 0.6$. Trajectoires en tension d'électrode tracée pour $\Lambda = 1$ et $K = 1$. Les flèches indiquent le sens de la la tension croissante.

Le graphe de l'impédance Z_θ est un demi-cercle de constante de temps $R_{\text{ad}} C_{\text{ad}}$ ⁽¹⁾. Lorsque la constante de temps τ_{ad} est très supérieure à la constante de temps $\tau_{\text{d}\langle M \rangle}$ de transport de M, l'impédance faradique comprend un arc voisin d'un demi-cercle. Lorsque la constante de temps $R_t C_{\text{dc}}$ est très supérieure à la constante de temps $\tau_{\text{d}\langle M \rangle}$ alors les trois pulsations caractéristiques sont placés comme dans l'exemple de la Fig. 2.11.

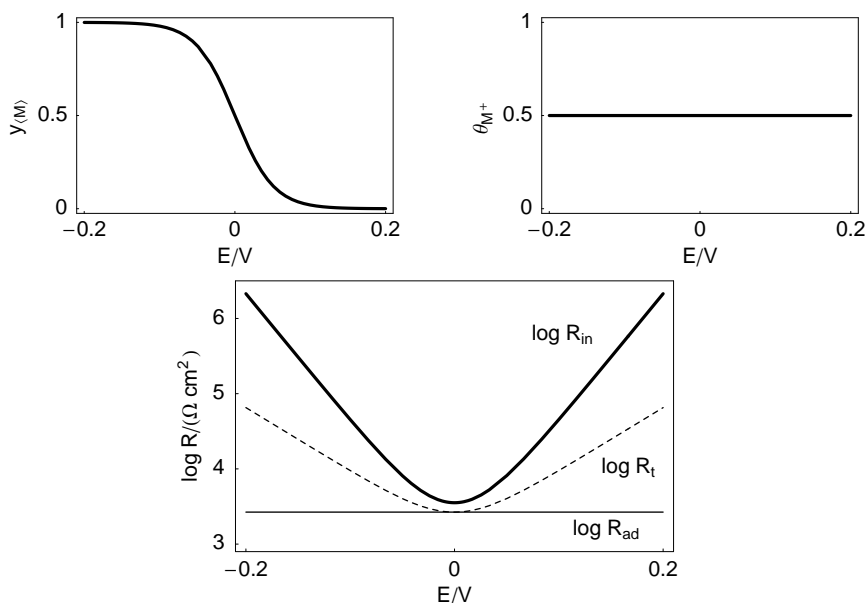


Figure 2.10: Évolutions à 25°C du taux d'insertion, du taux de recouvrement et des logarithmes décimaux de la résistance de transfert (trait pointillé), de celle d'adsorption (trait fin) et de celle d'insertion (trait épais) avec la tension d'électrode. $k_a M^{+*} = k_d = 10^1 \text{ cm s}^{-1}$; $k_o = k_r = 2 \times 10^6 \text{ mol}^1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$; $\langle M \rangle_{\text{max}} = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$; $D_{\langle M \rangle} = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 10^{-3} \text{ cm}$; $\Gamma = 2 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

¹ Le lecteur attentif a noté le changement justifié de notation (R_{ad} au lieu de R_{ab}).

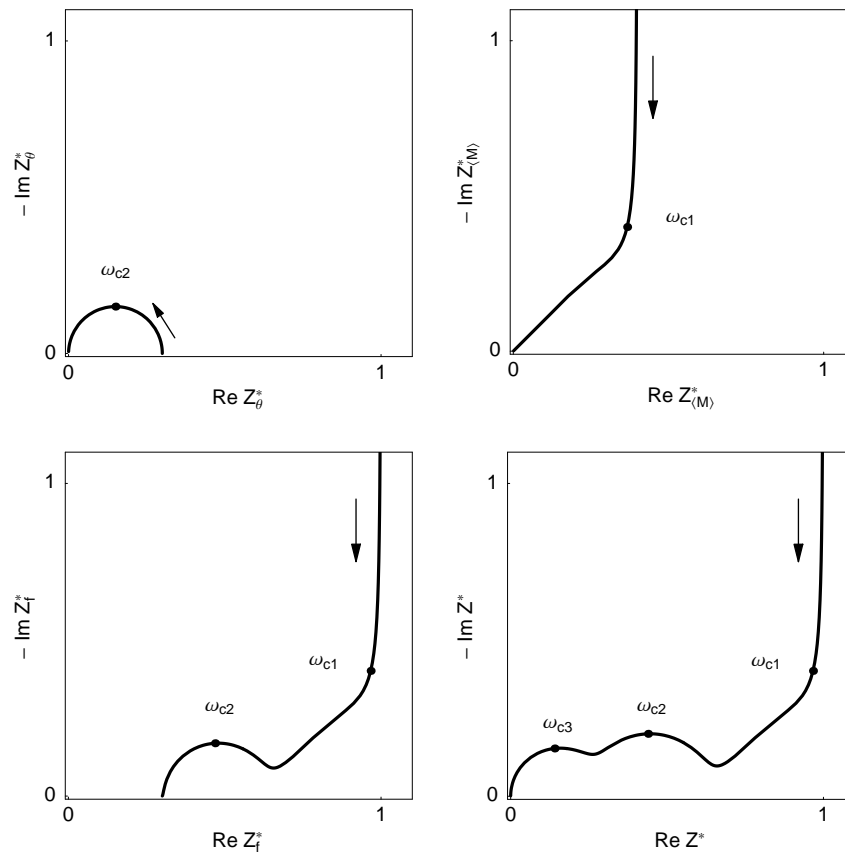


Figure 2.11: Graphes de Nyquist de $Z_\theta^* = Z_\theta/R_{bf}$, $Z_{(M)}^* = Z_{(M)}/R_{bf}$, $Z_f^* = Z_f/R_{bf}$ et $Z^* = Z/R_{bf}$ calculés à la tension $E = 0$ V. $C_{dc} = 10^{-6}$ F cm $^{-2}$. $\omega_{c1} = 3.88/\tau_{d(M)}$, $\omega_{c2} = 1/\tau_{ad}$ et $\omega_{c3} = 1/(R_t C_{dc})$. $C_{dc} = 10^{-6}$ F cm $^{-2}$.

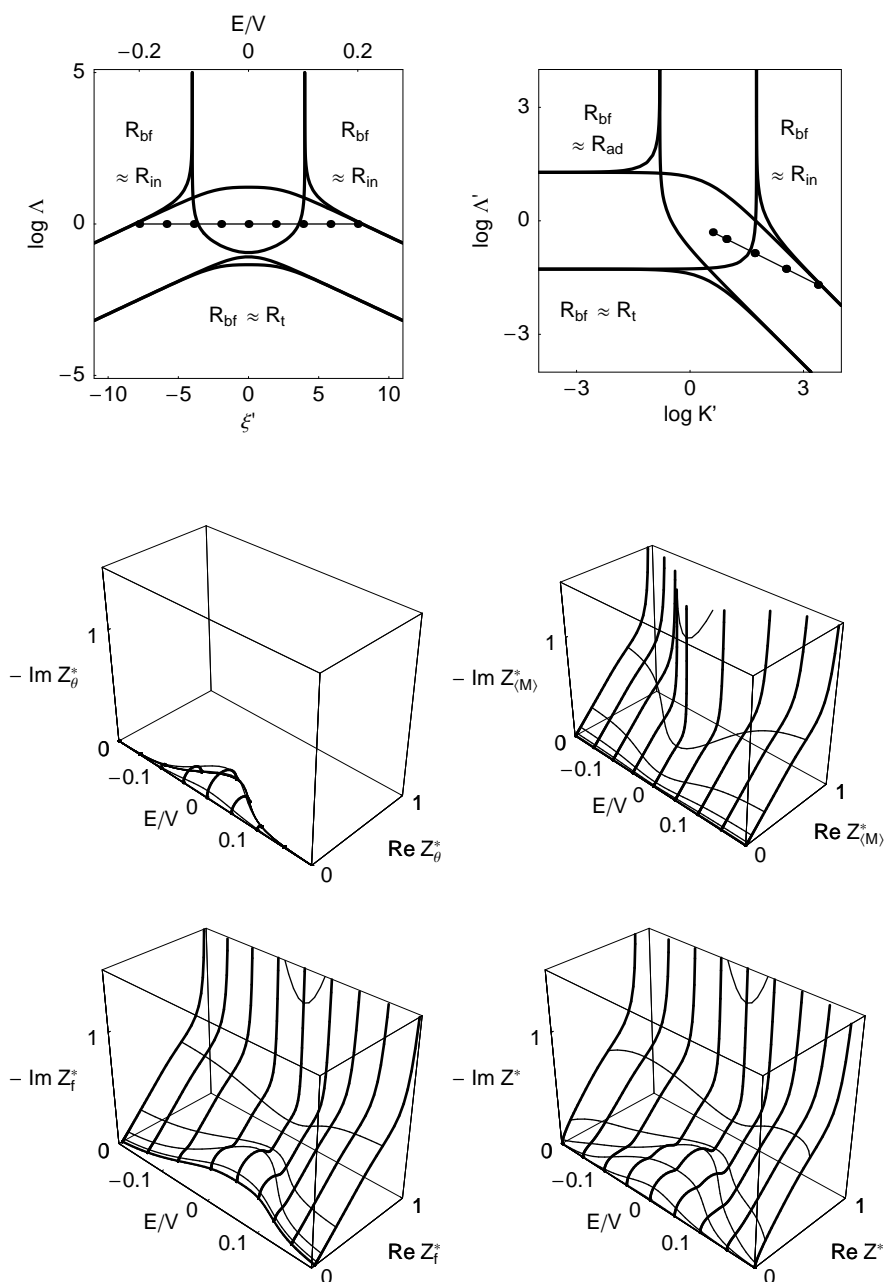


Figure 2.12: Diagrammes de zone, trajectoire en tension d'électrode et évolutions à 25°C des graphes de Nyquist de l'impédance de concentration des espèces de la phase adsorbée, de l'impédance de concentration des espèces insérées, de l'impédance faradique et de l'impédance d'électrode.

Bibliography

- [1] DIARD, J.-P., LEGORREC, B., AND MONTELLA, C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [2] DIARD, J.-P., AND MONTELLA, C. Diffusion-trapping impedance under restricted linear diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003), 19–36.
- [3] MONTELLA, C. EIS study of hydrogen insertion under restricted diffusion conditions. I. Two-step insertion reaction. *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001), 3–17.
- [4] MONTELLA, C., DIARD, J.-P., AND LEGORREC, B. *Exercices de cinétique électrochimique. II. Méthode d'impédance*. Hermann, Paris, 2005.