

10^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 3 Déc. 1996, p. 235-245.

DIAGRAMMES d'IMPÉDANCE DISCONTINUS ET RALENTISSEMENT CRITIQUE LORS DE L'ÉTUDE DE SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES À ÉTATS STATIONNAIRES MULTIPLES

F. BERTHIER¹, J.-P. DIARD², C. MONTELLA^{2,3}

¹*Laboratoire de Métallurgie Structurale, U.A. 1107 du CNRS,
Université de Paris XI, 91405 Orsay Cedex*

²*Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
UMR CNRS-INPG 5631
ENSEEG Domaine Universitaire - B.P. 75,
38402 Saint Martin d'Hères*

³ Membre de l'Institut des Sciences et Techniques de Grenoble

Résumé

On étudie un mécanisme de dissolution-passivation qui conduit à une courbe courant, tension à états stationnaires multiples en forme de Z lorsque l'isotherme d'adsorption de Frumkin est pris en compte. Les problèmes de mesure de l'impédance sont mis en évidence. La mesure de l'impédance par un analyseur de fonction de transfert est simulé par résolution numérique d'une équation différentielle ordinaire et développement en série de Fourier. On montre que le comportement de l'électrode aux temps longs ne correspond pas toujours à l'état stationnaire initial. Les graphes d'impédance sont dans ce cas constitués de plusieurs parties qui correspondent à des régimes permanents différents. Les conséquences sur la mesure d'impédance du phénomène de ralentissement critique mis en évidence sont étudiées.

Mécanisme de dissolution-passivation à états stationnaires multiples

Plusieurs causes de multivocité des courbes stationnaires densité de courant, tension d'électrode ont été proposées dans le cas de la dissolution-passivation des métaux : chute ohmique, réaction autocatalytique¹, interaction latérale entre les espèces adsorbées décrites par l'isotherme de Frumkin². Considérons, par exemple, le mécanisme de dissolution passivation proposé par D. Schuhmann³:



La densité de courant faradique adimensionnelle $\Psi = i_f/(n_2 F \Gamma k^\circ)$ est donnée, lorsque l'on considère que la concentration interfaciale en A^{n_2-} est constante et égale à la concentration standard de 1 mol l^{-1} et que les constantes de vitesse de la seconde étape varient avec le taux de recouvrement en adsorbat selon les hypothèses de Frumkin par ⁴ :

$$\Psi(\tau) = \Psi_1(\tau) + \Psi_2(\tau) \quad (2)$$

avec :

$$\Psi_1(\tau) = \Lambda [1 - \theta(\tau)] \exp [\alpha_{o1} n_1 \xi(\tau)] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Psi_2(\tau) = [1 - \theta(\tau)] \exp [\alpha_{o2} n_2 \xi(\tau)] \exp\{-\alpha_{o2} g[\theta(\tau) - 1/2]\} \\ - \theta(\tau) \exp [-\alpha_{r2} n_2 \xi(\tau)] \exp\{\alpha_{r2} g[\theta(\tau) - 1/2]\} \end{aligned} \quad (4)$$

où $\xi(\tau) = f[E(\tau) - E^\circ]$, $f = F/(RT)$, $\tau = k^\circ t$, $\Lambda = [n_1 k_{o1} \exp(\alpha_{o1} n_1 f E^\circ)]/(n_2 k^\circ)$ Les symboles g , E° , k° , α_{oi} , α_{ri} , R et T ont leurs sens habituels. L'équation différentielle d'évolution du taux de recouvrement en adsorbat A s'écrit

$$d\theta(\tau)/d\tau = \Psi_2(\tau) \quad (5)$$

Lorsqu'un état stationnaire est établi $d\theta/d\tau = \Psi_2 = 0$, et un état d'équilibre décrit par l'isotherme de Frumkin est atteint pour l'étape 2:

$$[\theta/(1 - \theta)] \exp [g(\theta - 1/2)] = \exp \xi \quad (6)$$

d'où l'on déduit l'équation de la courbe densité de courant, tension stationnaire sous forme paramétrique

$$\begin{aligned} \xi = \text{Log} [\theta/(1 - \theta)] + g(\theta - 1/2) \\ \Psi = \exp (\alpha_{o1} n_1 \xi) / \{1 + \exp [\xi - g(\theta - 1/2)]\} \end{aligned} \quad (7)$$

La courbe densité de courant, tension devient multivoque en courant et tension lorsque $g < -4$. (fig. 1)⁵, elle présente deux points à tangente verticale pour les valeurs des taux de recouvrement de bifurcation donnés par

$$\theta_{D1,2} = (1 \pm (1 + 4/g)^{1/2})/2 \quad (8)$$

Impédance de la réaction de dissolution-passivation

Pour mesurer l'impédance d'une réaction électrochimique on peut moduler la tension stationnaire ξ_i d'électrode selon:

$$\xi = \xi_i + \delta\xi \sin(\Omega\tau) \quad (9)$$

où $\delta\xi$ est l'amplitude de la modulation et Ω sa pulsation adimensionnelle, avec $\Omega = \omega/k^\circ$

La modulation de la tension d'électrode entraîne celle des concentrations des espèces électroactives et du courant faradique. La modulation du courant faradique dépend de la tension stationnaire, de l'amplitude de la modulation de tension et de sa pulsation. L'impédance mesurée est indépendante de l'amplitude de la modulation pour une amplitude suffisamment faible et est caractéristique du comportement dynamique permanent de la réaction au voisinage du point de fonctionnement stationnaire initial.

L'effet de la modulation sinusoïdale de la tension d'électrode dans la zone de tension à états stationnaires multiples a été étudié expérimentalement par Pagitsas et Sazou dans le cas du cobalt^{6,7} et du fer^{8,9}. Nous avons montré que les graphes d'impédance théorique d'une réaction d'électrosorption pouvaient présenter des discontinuités¹⁰ lorsque l'on tient compte des hypothèses de Frumkin. Le but de ce travail est de montrer sur l'exemple du mécanisme de dissolution-passivation (1) qu'il est possible de mesurer des graphes d'impédance discontinus constitués de 2 ou 3 parties correspondant chacune à un régime permanent particulier lorsque l'on étudie une réaction électrochimique à états stationnaires multiples.

Impédance faradique linéaire

L'utilisation de l'isotherme de Frumkin ne complique pas le calcul de l'impédance faradique. Après linéarisations des équations (2) et (5) par développement en série de Taylor, transformation et résolution des équations précédentes dans le plan de Laplace, les expressions suivantes sont obtenues :

$$Z_f^* = \Delta\Psi(P)/\Delta\xi(p) = R_t^* + R_\theta^* / (1 + R_\theta^* C_\theta^* P) \quad (10)$$

où * indique une variable adimensionnelle, P est la variable de Laplace réduite ($P = j\Omega$) et:

$$R_t^* = 1/(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi}) \quad (11)$$

$$R_p^* = \Psi_{2\theta}/(\Psi_{1\xi}\Psi_{2\theta} - \Psi_{1\theta}\Psi_{2\xi}) \quad (12)$$

$$R_\theta^* = R_p^* - R_t^* \quad (13)$$

$$C_\theta^* = -(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi})^2/[\Psi_{2\xi}(\Psi_{1\theta} + \Psi_{2\theta})] \quad (14)$$

avec

$$\Psi_{ix} = \partial\Psi_i/\partial x$$

d'où l'on déduit :

$$Z_f^* = (P - \Psi_{2\theta})/[\Psi_{1\theta}\Psi_{2\xi} - \Psi_{2\theta}\Psi_{1\xi} + P(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi})] \quad (15)$$

La forme des graphes d'impédance n'est pas modifiée par l'introduction de l'isotherme de Frumkin quelle que soit la tension d'électrode lorsque $g > -4$, elle l'est lorsque $g < -4$ pour les points de fonctionnement instable dans la zone de tension à états stationnaires multiples.

Impédance faradique non linéaire

L'équation (5) d'évolution du taux de recouvrement s'écrit en notation réduite

$$\begin{aligned} d\theta/d\tau = [1 - \theta(\tau)] \exp \{ \alpha_{o2}n_2[\xi_i + \delta\xi \sin(\Omega\tau)] \} \exp \{ -\alpha_{o2}g[\theta(\tau) - 1/2] \} \\ - \theta(\tau) \exp \{ -\alpha_{r2}n_2[\xi_i + \delta\xi \sin(\Omega\tau)] \} \exp \{ \alpha_{r2}g[\theta(\tau) - 1/2] \} \end{aligned} \quad (16)$$

lorsque la tension d'électrode est modulée selon (9). Cette équation est celle d'un système scalaire non autonome et le comportement de la réaction d'électrosorption est celui d'un oscillateur entretenu¹¹. Pour une valeur de tension stationnaire choisie dans la zone de tension à états stationnaires multiples, le comportement au temps longs de la réaction d'électrosorption dépend de l'état initial, de l'amplitude de la modulation sinusoïdale de tension et de sa pulsation. Pour simuler le comportement de la réaction (1) lorsqu'elle est étudiée par SIE il est possible de résoudre numériquement l'équation différentielle (16). La fonction NDSolve de Mathematica™ a été utilisée dans ce but¹². Deux études équivalentes peuvent être envisagées : choisir une pulsation et étudier l'influence de l'amplitude du signal de modulation ou choisir une amplitude et étudier l'influence de la pulsation. Une mesure d'impédance s'effectue en faisant varier la pulsation de la modulation sinusoïdale à amplitude constante et nous avons donc choisi la seconde méthode. On présente l'étude pour une valeur de la tension stationnaire proche de la tension de bifurcation ξ_{D2} .

(i) $\delta\xi < \xi_{D2} - \xi_i$

Il est toujours théoriquement possible de mesurer l'impédance en un point de fonctionnement aussi proche soit-il de la tension de bifurcation en choisissant une amplitude telle que $\delta\xi < \xi_{D2} - \xi_i$. La valeur du taux de recouvrement reste alors dans le voisinage du point de fonctionnement stationnaire quelle que soit la pulsation du signal sinusoïdal est le diagramme d'impédance mesuré est celui du point de la branche basse de l'isotherme.

(ii) $\xi_{D2} - \xi_i < \delta\xi < \xi_i - \xi_{D1}$

Deux comportements sont observables selon la pulsation. Pour des pulsations suffisamment élevées la valeur du taux de recouvrement reste voisine de celle de la valeur stationnaire (fig. 1A). Pour des pulsations plus faibles la trajectoire dans le plan ξ, θ après un transitoire rapide entoure aux temps longs le point de fonctionnement de la branche supérieure de l'isotherme. L'électrode commute de l'état actif à l'état passif (fig. 1B).

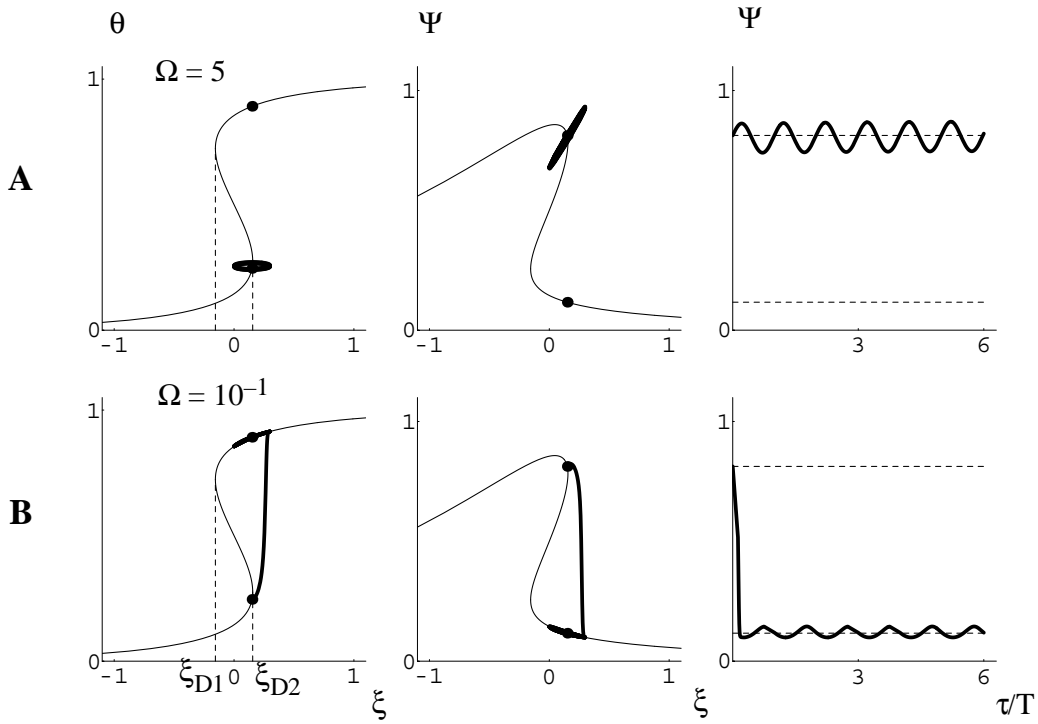


Figure 1 : Modulation sinusoidale d'une tension voisine de la tension de bifurcation. $g = -5$; $\alpha_{O1} = 0,5$; $n_1 = 1$; $\alpha_{O2} = 0,5$; $n_2 = 1$; $\Lambda = 1$; $\xi_i = 0,15$; $\delta\xi = 0,15$; A: $\Omega = 5$; B: $\Omega = 10^{-1}$.

(iii) $\delta\xi > \xi_i - \xi_{D1}$

Trois comportements sont observables selon la pulsation. Lorsque la pulsation du signal sinusoidal est élevée, la trajectoire en taux de recouvrement reste voisine de la valeur stationnaire et le signal est d'allure sinusoidal (fig. 2A). Lorsque la pulsation est plus basse la trajectoire du taux de recouvrement, après un transitoire rapide, reste voisine de la valeur stationnaire sur la partie supérieure de l'isotherme (fig. 2B). L'électrode commute de l'état actif de dissolution à l'état passif (fig. 1B). Pour des pulsations encore plus basses la trajectoire en taux de recouvrement englobe entièrement les deux branches stables de l'isotherme (fig. 2C). Le régime permanent est un cycle de relaxation qui englobe les états actifs et passifs.

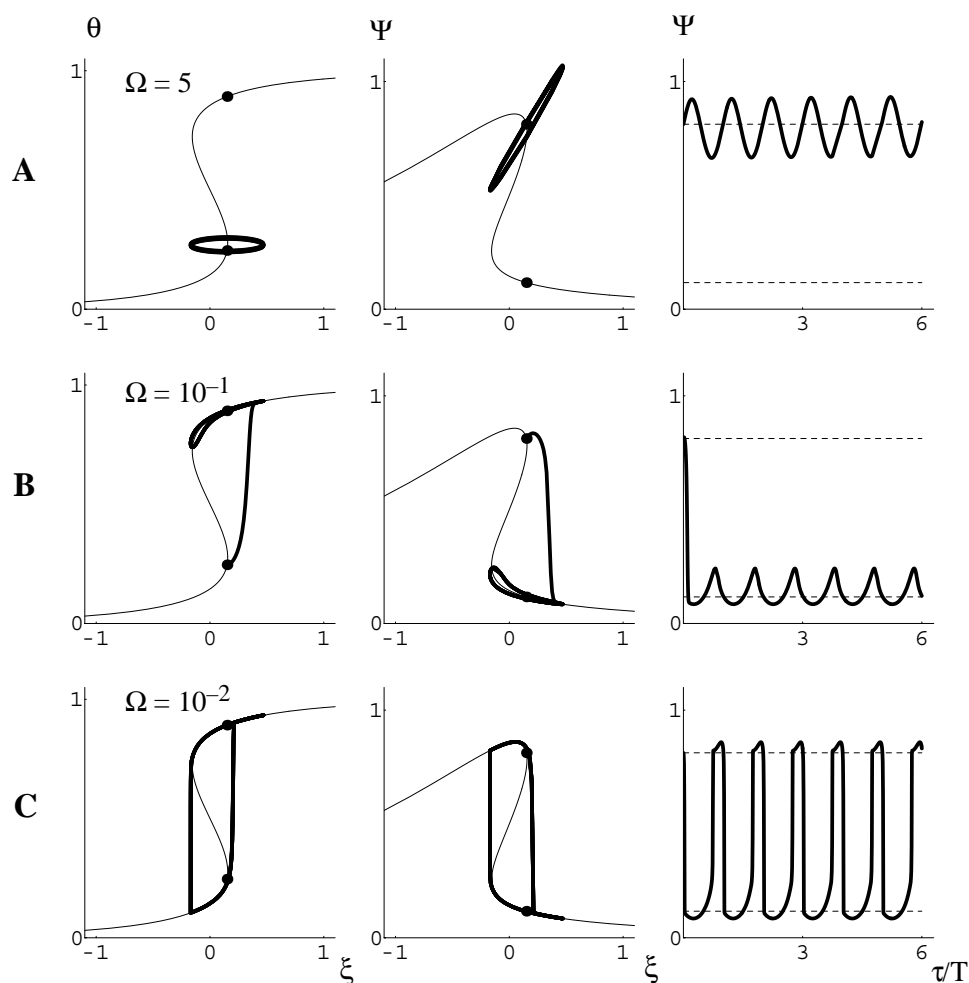


Figure 2 : Modulation sinusoïdale d'une tension voisine de la tension de bifurcation. $g = -5$; $\alpha_{o1} = 0,5$; $n_1 = 1$; $\alpha_{o2} = 0,5$; $n_2 = 1$; $\Lambda = 1$; $\xi_i = 0,15$; $\delta\xi = 0,32$; A : $\Omega = 5$; B : $\Omega = 10^{-1}$; C : $\Omega = 10^{-2}$.

Simulation numérique de la mesure de l'impédance

Afin de mettre en évidence les conséquences expérimentales des comportements précédemment décrits il est possible de simuler la mesure de l'impédance faradique de la réaction (1). Pour mesurer expérimentalement l'impédance d'une réaction électrochimique à l'aide d'un Analyseur de Fonction de Transfert (AFT) on choisit une tension stationnaire, une modulation d'amplitude, une loi de variation de la pulsation (ou expérimentalement de la fréquence), un sens de balayage en pulsation et une durée d'attente avant d'effectuer une mesure à une nouvelle pulsation. La simulation numérique de la mesure de l'impédance faradique de la réaction d'électrosorption est conçue pour mimer le fonctionnement des AFT. Après sélection d'une tension stationnaire, d'une d'amplitude de modulation, 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 période du signal de modulation, la valeur du courant adimensionnel. Un développement numérique en série de Fourier de la dernière période de ce courant adimensionnel est alors effectué. Il permet de déterminer l'impédance faradique non-linéaire Z_f^* de la réaction d'oxydation-passivation dans des conditions correspondant à ce qu'un FRA mesurerait expérimentalement. La valeur du taux de recouvrement après la dernière période sert de condition initiale pour le calcul numérique de l'évolution temporelle du taux de recouvrement pour la pulsation suivante et ainsi de suite. Différentes sortes de graphes d'impédance sont obtenues selon le point de fonctionnement stationnaire et l'amplitude choisis.

(i) $\delta\xi < \xi_{D2} - \xi_i$

L'impédance de la réaction de dissolution-passivation (1) peut être mesurée en choisissant une modulation d'amplitude suffisamment faible c'est à dire inférieure à $\xi_{D2} - \xi_i$. Bien que l'effet de non-linéarité se fasse d'autant plus sentir que l'on est proche de la seconde tension de bifurcation statique, en choisissant un signal d'amplitude suffisamment petit, il est possible de simuler la mesure d'impédance près de la tension de bifurcation. Les diagrammes d'impédance sont dans toute la plage de pulsation de calcul voisins des diagrammes d'impédance linéaire. Ils sont simulables pour un balayage à pulsations croissantes et à pulsations décroissantes.

(ii) $\xi_{D2} - \xi_i < \delta\xi < \xi_i - \xi_{D1}$: Diagrammes d'impédance discontinus en 2 parties

Ainsi qu'indiqué précédemment, aux hautes pulsations le fonctionnement correspond au point stationnaire de la branche basse de l'isotherme, puis pour des pulsations plus faibles à la branche supérieure de l'isotherme. Les diagrammes d'impédance non-linéaires sont donc discontinus et constitués de deux parties, chacune correspondant à un point de fonctionnement particulier (fig. 3A). Si la mesure est effectuée par pulsations croissantes le saut de branche d'isotherme à lieu dès la première pulsation de mesure et le diagramme d'impédance, constitué d'une seule partie, correspond au point de fonctionnement haut de l'isotherme (fig. 3B). Le diagramme mesuré dépend donc du sens de balayage en pulsation. L'écart aux basses pulsations entre le diagramme d'impédance linéaire et le diagramme déterminé par simulation numérique traduit l'effet de non-linéarité¹³.

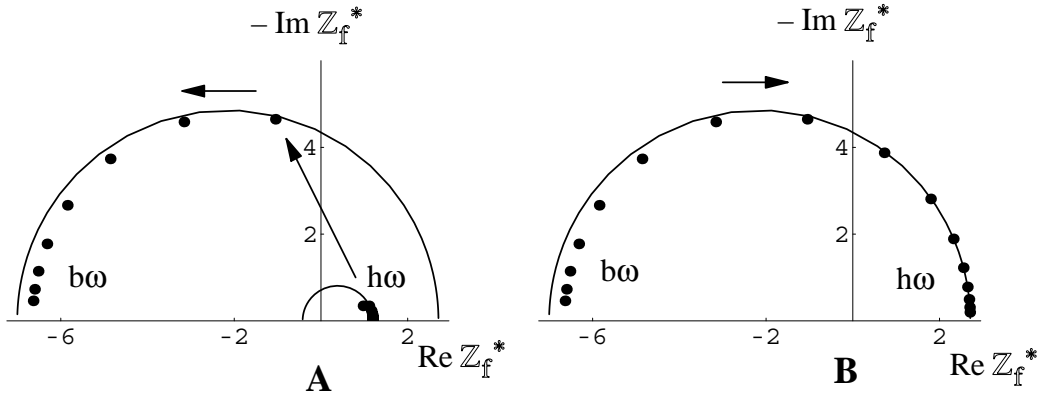


Figure 3 : Points : simulation de la mesure d'impédance faradique non-linéaire au voisinage d'une bifurcation nœud-col. A : mesure par pulsations décroissantes et diagramme en 2 parties. B : mesure par pulsations croissantes et diagramme en une seule partie. Traits continus : impédance linéaire. $\xi_i = 0,15$; $\delta\xi = 0,15$. Les flèches indiquent le sens de variation de la mesure. $b\omega$: basses pulsations, $h\omega$: hautes pulsations; autres paramètres comme fig. 1.

(iii) $\delta\xi > \xi_i - \xi_{D1}$: Diagrammes d'impédance discontinus en 3 parties

Le même résultat que précédemment est tout d'abord observé avec un écart plus grand entre les graphes des impédances linéaires et ceux des impédances non-linéaires puisque l'amplitude de la modulation est plus grande, puis lorsque comme l'amplitude en tension est suffisante, pour des pulsations plus basses, le cycle de variation du taux de recouvrement englobe les points haut et bas. Une troisième partie de diagramme d'impédance est alors obtenue.

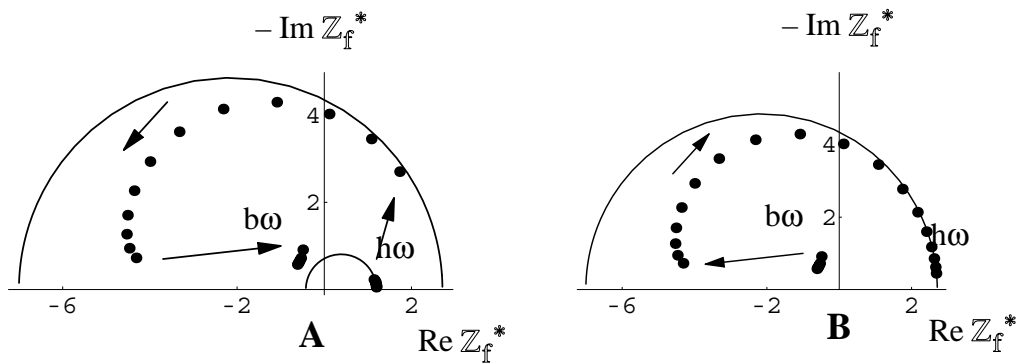


Figure 4 : Points : simulation de la mesure d'impédance faradique non-linéaire au voisinage d'une bifurcation nœud-col. A : mesure par pulsations décroissantes et diagramme en 2 parties. B : mesure par pulsations croissantes et diagramme en une seule partie. Traits continus : impédance linéaire. $\xi_i = 0,15$; $\delta\xi = 0,15$. Les flèches indiquent le sens de variation de la mesure, autres paramètres comme fig. 1.

Elle ne correspond ni à la branche supérieure ni à la branche inférieure de l'isotherme mais au cycle de relaxation entourant les 2 branches stables de l'isotherme. Le diagramme d'impédance est constitué de trois parties lorsque la mesure d'impédance est effectuée par pulsation décroissante (fig. 4A). Lorsque la simulation de la mesure est effectuée par pulsation croissante, à la première pulsation correspond le cycle de relaxation puis aux plus basses pulsation correspond le point de fonctionnement haut, et les diagrammes d'impédance ne sont constitués que de deux parties (fig. 4B).

Ralentissement critique

La commutation entre les deux branches d'isotherme s'effectue selon un mécanisme de type bifurcation tangente¹⁴. Lorsque la pulsation de la modulation sinusoïdale est proche de la pulsation de bifurcation, le temps pour atteindre le régime permanent augmente. Sur la figure 5A la commutation s'observe au bout de 3 périodes mais il est nécessaire d'attendre une dizaine de périodes dans le cas de la figure 5B. Pour mesurer le point du diagramme d'impédance correspondant à la branche haute de l'isotherme il est alors nécessaire d'attendre un temps de plus en plus long lorsque la pulsation de mesure est proche de la pulsation de bifurcation.

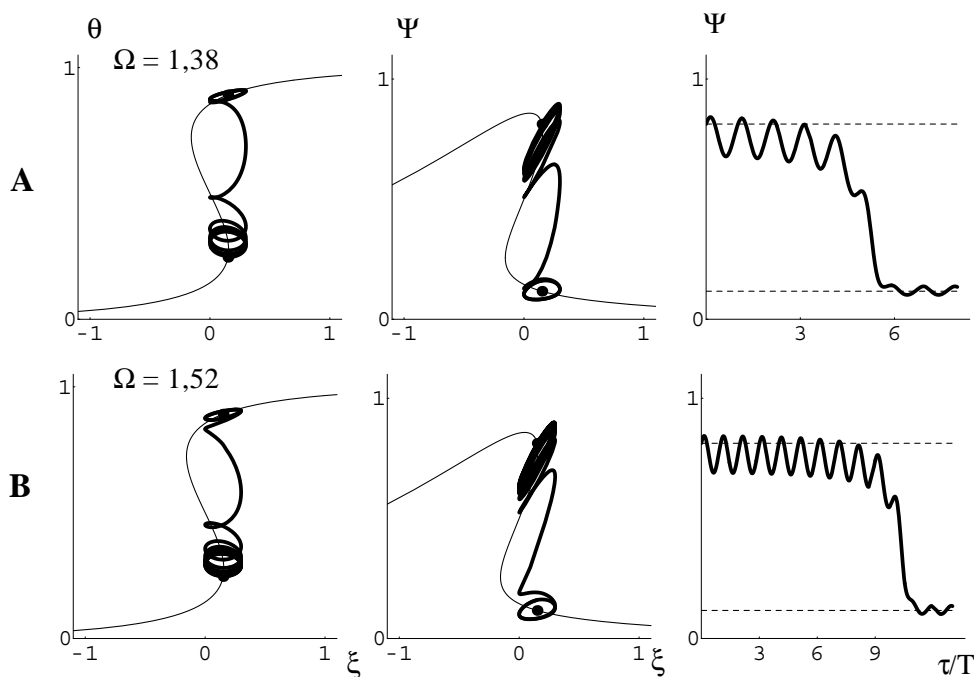


Figure 5 : Simulation de la mesure d'impédance faradique non-linéaire au voisinage d'une bifurcation nœud-col par pulsations décroissantes $\xi_i = 0,15$; $\delta\xi = 0,15$; A : $\Omega = 1,38$; B : $\Omega = 1,52$; autres paramètres comme fig. 1.

Conclusion

Les conditions de linéarité sont difficiles à remplir lorsque l'on mesure l'impédance d'une réaction électrochimique au voisinage d'une bifurcation nœud-col. Le comportement en régime permanent de la réaction d'électrode lorsque l'on mesure son impédance ne correspond pas toujours à l'état stationnaire initialement choisi en raison de la présence d'états stationnaires multiples. Bien qu'il soit théoriquement possible de mesurer une impédance aussi près soit-on d'une bifurcation, l'utilisation d'une amplitude non-nulle entraîne des artefacts expérimentaux tels que la commutation entre branches stables de l'isotherme. Des diagrammes d'impédances non-linéaires discontinus en 2 ou 3 parties peuvent alors être mesurés. L'existence de ces phénomènes étudiés pour une réaction de dissolution-passivation est également prévisible pour celle de Volmer-Heyrovsky de transferts successifs de 2 électrons qui présente des états stationnaires multiples dans le cadre des hypothèses de Frumkin¹⁵. Les prévisions théoriques ont été vérifiées sur une équivalente électrique des phénomènes électrochimiques de dissolution-passivation¹⁶.

- ¹ C. Gabrielli, Thèse, Paris, 1973, n° CNRS AO 9060, Métal, Corros. Ind. 573, 171 (1973); 574, 309 (1973); 578, 356 (1973).
- ² G. L. Griffin, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 18.
- ³ D. Schuhmann, J. Electroanal. Chem., 17 (1968) 45.
- ⁴ A. Sadkowsky, J. Electroanal. Chem., 223 (1987) 263.
- ⁵ F. Berthier, J.-P. Diard et C. Montella, Proc. 7^{ème} Forum sur le Impédances Electrochimiques, Montrouge, 1993, p. 109.
- ⁶ M. Pagitsas et D. Sazou, J. Electroanal. Chem., 386 (1995) 88.
- ⁷ M. Pagitsas et D. Sazou, Electrochim. Acta, 40 (1995) 755.
- ⁸ D. Sazou, A. Karantonis et M. Pagitsas, Int. J. of Bifurcations and Chaos 3 (1993) 981.
- ⁹ A. Karantonis, M. Pagitsas et D. Sazou, Chaos, 3 (1993) 243.
- ¹⁰ F. Berthier, J.-P. Diard et C. Montella, J. Electroanal. Chem., 410 (1996) 247.
- ¹¹ J. Hale et H. Koçak, Dynamics and Bifurcations, Springer-Verlag, 1991.
- ¹² S. Wolfram, Mathematica™, Addison Wesley, Redwood City, (1988).
- ¹³ J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Electrochim. Acta, 39 (1994) 539.
- ¹⁴ F. Berthier, J.-P. Diard et C. Montella, Proc. 9^{ème} Forum sur le Impédances Electrochimiques, Paris, 1995, p. 141.
- ¹⁵ F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, I. Volovik, J. Electroanal. Chem., 402 (1996) 29.
- ¹⁶ J.-P. Diard, P. Iandaud, B. Le Gorrec et C. Montella, 9^{ème} Forum sur le Impédances Electrochimiques, Paris, 1995, p. 259.