

**IMPÉDANCE DE DIFFUSION.
EXPRESSION GÉNÉRALE
ET APPLICATIONS**

G. BARRAL, 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'Hères.*

Résumé

La diffusion linéaire dans les électrodes à couche mince peut être décrite par une relation matricielle, par analogie avec la théorie des quadripôles électriques. Une expression générale de l'impédance de diffusion s'en déduit indépendamment des conditions aux limites des couches minces. Des applications pratiques sont présentées: diffusion restreinte avec comportement BF capacitif ou pseudo-capacitif, diffusion dans des électrodes multi-couches, etc.

Introduction

La méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est couramment utilisée pour l'étude de réactions mettant en jeu une ou plusieurs espèces diffusant dans des matériaux en couche mince, par exemple l'absorption d'hydrogène dans des métaux ou alliages, l'insertion du proton ou de l'ion Li^+ et de l'électron dans des oxydes métalliques, le transfert ion-électron dans des films polymère (électrodes modifiées). À partir des équations de diffusion de Fick, il est possible d'établir une expression générale de l'impédance de diffusion indépendamment des conditions de transport de matière aux limites de la couche mince. Cette expression permet de retrouver comme cas limites celles relatives à la diffusion semi-infinie, la diffusion restreinte, etc. Elle permet également de traiter le cas du comportement pseudo-capacitif fréquemment observé en basse fréquence lors de l'étude de l'insertion dans les solides, celui de la diffusion dans des électrodes multi-couches ou dans des membranes de cellules à perméation, etc.

Expression générale de l'impédance de diffusion

Considérons la diffusion linéaire d'une espèce dans une couche mince plane d'épaisseur L . L'espèce est produite à la surface d'abscisse $x = 0$ et différentes conditions limites de transport de matière peuvent être envisagées à la surface d'abscisse L selon que cette surface est perméable ou imperméable à l'espèce qui diffuse.

On note $c(x, t)$ et $J(x, t)$ la concentration et le flux de diffusion de l'espèce dans la couche à l'abscisse x et au temps t . Le symbole Δ représente les variations de concentration et de flux par rapport aux valeurs initiales de ces grandeurs et $\Delta X(x, s)$ est la transformée de Laplace de $\Delta X(x, t)$, où s est la variable complexe de Laplace et $X = c$ ou J . La diffusion dans la couche est décrite par la relation matricielle suivante tirée de la résolution des équations de Fick [1]:

$$\begin{pmatrix} \Delta c(0, s) \\ \Delta J(0, s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh v & \sinh v / (mv) \\ mv \sinh v & \cosh v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta c(L, s) \\ \Delta J(L, s) \end{pmatrix} \quad (1)$$

avec:

$$m = D/L, \quad v = L(s/D)^{1/2} \quad (2)$$

où D est le coefficient de diffusion, m la constante de transport de matière et v une variable complexe sans dimension. Cette matrice de diffusion est équivalente à la matrice caractéristique d'un quadripôle électrique [2] si l'on remplace potentiels et courants aux bornes d'entrée et de sortie du quadripôle respectivement par les variations de concentration et de flux aux limites de la couche mince.

Soit la fonction de transfert de matière (concentration/flux) adimensionnée par multiplication par m :

$$M(x, s) = m \Delta c(x, s) / \Delta J(x, s) \quad (3)$$

On déduit des Éqs. (1) et (3):

$$M(0, s) = \frac{M(L, s) + \tanh v/v}{1 + v \tanh v M(L, s)} \quad (4)$$

Cette équation établit une relation entre la fonction de transfert à $x = 0$ et la même grandeur à $x = L$. Elle s'applique indépendamment des conditions de transport de matière aux limites de la couche mince.

L'impédance de diffusion calculée à l'interface d'abscisse $x = 0$ se déduit de la fonction de transfert par multiplication par la résistance de diffusion:

$$Z_d(s) = R_d M(0, s) \quad (5)$$

En terme de circuit électrique équivalent, cette impédance peut être représentée (Fig. 1) par une ligne de transmission homogène RC (URC dans les ouvrages de langue anglaise [3]) fermée sur une impédance $Z_L(s)$ proportionnelle à la fonction de transfert $M(L, s)$. Écrite sous forme adimensionnelle, $Z^*(s) = Z_d(s)/R_d$, l'impédance de diffusion est identique à la fonction de transfert $M(0, s)$:

$$Z^*(s) = M(0, s) = \frac{M(L, s) + \tanh v/v}{1 + v \tanh v M(L, s)} \quad (6)$$

En faisant $s = i\omega$ et $u = \omega L^2/D$ dans les Éqs. (2) et (6), où $i = (-1)^{1/2}$, ω est la pulsation ($\omega = 2\pi f$), f la fréquence et u la fréquence réduite, on obtient:

$$Z^*(u) = M(0, u) = \frac{M(L, u) + \tanh (iu)^{1/2}/(iu)^{1/2}}{1 + (iu)^{1/2} \tanh (iu)^{1/2} M(L, u)} \quad (7)$$

qui est l'expression générale et sans dimension de l'impédance de diffusion linéaire, dans le domaine fréquentiel. Il reste, dans chaque cas particulier envisagé ci-après, à écrire la condition limite à la surface d'abscisse $x = L$, à en déduire l'expression correspondante de $M(L, u)$ puis, en utilisant l'Éq. (7), celle de l'impédance de diffusion.

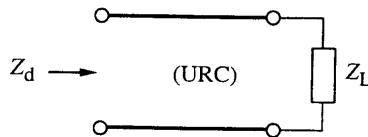


Figure 1 : Représentation schématique d'une ligne de transmission homogène RC terminée par une impédance Z_L (URC: uniformly distributed RC structure [3]). L'impédance de diffusion linéaire dans une couche mince, tirée de l'Éq. (7), est équivalente à celle de ce circuit.

Où l'on retrouve des cas limites bien connus

En supposant la concentration constante à la surface d'abscisse $x = L$, soit $\Delta c(L, t) = 0$, il vient $M(L, u) = 0$ et d'après (7):

$$Z^*(u) = \tanh(iu)^{1/2}/(iu)^{1/2} \quad (8)$$

qui, en terme de circuit équivalent (Fig. 1), correspond à $Z_L = 0$ (bornes de sortie du quadripôle en court-circuit). Le diagramme tracé sur la Fig. 2A dans la représentation de Nyquist, $-Z''(u)$ versus $Z'(u)$, où Z' et Z'' désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, est classique. L'expression (8) s'applique à la diffusion de l'hydrogène dans les membranes métalliques des cellules à perméation lorsque la condition $\Delta c(L, t) = 0$ est satisfaite. Elle s'applique aussi aux cellules symétriques à couche mince d'électrolyte. Cette expression est également utilisable comme approximation de l'impédance de diffusion-convection au voisinage des EDT, ainsi que le montre le graphe d'impédance caractéristique de la réduction du complexe cyané du fer présenté sur la Fig. 2B.

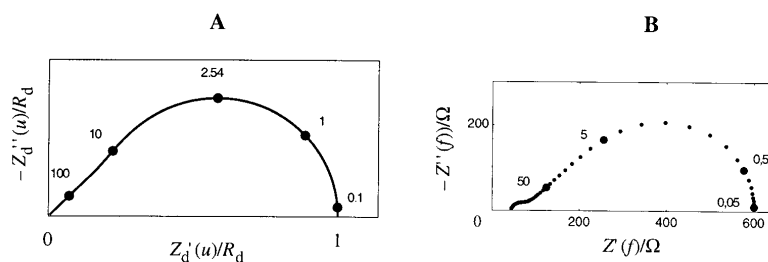


Figure 2 : (A) Représentation de Nyquist du diagramme d'impédance tiré de l'Éq. (8). Le graphe est paramétré en fréquence réduite (u). (B) Graphe d'impédance d'électrode pour la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sur EDT de Pt ($\phi = 2 \text{ mm}$) dans une solution désaérée de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10^{-2} M et KCl $0,5 \text{ M}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. $\Omega = 2000 \text{ tr min}^{-1}$, $E = 0,270 \text{ V/ECS}$. Le graphe est paramétré en fréquence/Hz.

Un deuxième cas limite simple est obtenu en faisant $M(L, u) \rightarrow \infty$ dans l'Éq. (7), ce qui correspond à $Z_L = \infty$ dans le circuit équivalent de la Fig. 1 (bornes de sortie du quadripôle en circuit ouvert):

$$Z^*(u) = \coth(iu)^{1/2}/(iu)^{1/2} \quad (9)$$

Cette impédance est caractéristique de la diffusion restreinte dans les couches minces, soit $\Delta J(L, t) = 0$, rencontrée par exemple pour la diffusion de l'hydrogène dans une couche mince métallique déposée sur un substrat imperméable à cette espèce, l'insertion ionique dans des matériaux hôtes, le transfert électronique dans des films polymère greffés. Le diagramme d'impédance de la Fig. 3A est classique et l'exemple de la diffusion restreinte de l'hydrogène dans une couche mince de palladium, tiré de [4, 5], est montré sur la Fig. 3B.

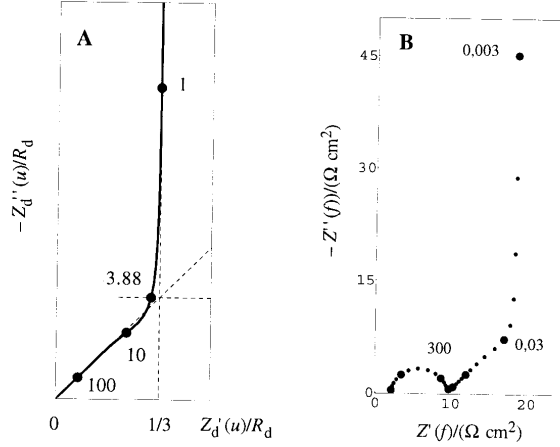


Figure 3 : (A) Représentation de Nyquist du diagramme d'impédance tiré de l'Éq. (9). Le graphe de l'impédance de diffusion restreinte est paramétré en fréquence réduite (u). (B) Graphe d'impédance d'électrode, d'après [4, 5], pour l'insertion de l'hydrogène réalisée de manière symétrique sur les deux faces d'une feuille de Pd, d'épaisseur 50 μm , plongée dans une solution désaérée d' H_2SO_4 1M à 20 °C. $E = 115$ mV/ERH. Le graphe est paramétré en fréquence/Hz.

D'autres expressions limites se déduisent de l'Éq. (7), correspondant par exemple à une impédance Z_L finie et différente de zéro dans le circuit équivalent de la Fig. 1. Le cas d'un comportement résistif et celui d'un comportement capacitif ont été traités dans la Réf. [6].

Où l'on décrit des conditions de diffusion conduisant à un comportement pseudo-capacitif en basse fréquence

Récemment, Bisquert et al. [7] ont proposé un modèle d'électrode à insertion présentant un comportement de type Warburg (diffusion semi-infinie) en haute fréquence (HF) et un comportement pseudo-capacitif en basse fréquence (BF). Ce modèle est un cas particulier de l'équation générale (7) obtenu en faisant $M(L, u) = 1/[K(iu)^\alpha]$, soit $Z_L(\omega) = Z_{\text{CPE}}(\omega) = 1/[Q(i\omega)^\alpha]$ avec $0 < \alpha < 1$ en terme de circuit équivalent de la Fig. 1, soit:

$$Z^*(u) = \frac{\coth(iu)^{1/2} [1 + K(iu)^{(\alpha-1/2)} \tanh(iu)^{1/2}]}{(iu)^{1/2} [1 + K(iu)^{(\alpha-1/2)} \coth(iu)^{1/2}]} \quad (10)$$

Cette impédance est représentée sur la Fig. 4A, pour différentes valeurs des paramètres α et K , en utilisant une représentation matricielle des diagrammes ('Graphics Array Function' du logiciel Mathematica™ [8]). La droite de Warburg est observée en HF pour toute valeur de K . Dans le domaine des fréquences intermédiaires, par contre, le graphe d'impédance peut prendre la forme du diagramme de la Fig. 2A ou de celui de la Fig. 3A, respectivement

lorsque $K \gg 1$ et $K \ll 1$. En BF finalement une droite de pente $\tan(\alpha\pi/2)$ est prévisible (comportement de type CPE). Toutefois, le diagramme d'impédance tend de plus en plus lentement vers son asymptote BF au fur et à mesure que K décroît. Cette asymptote n'est ainsi pas visible sur la Fig. 4A pour les valeurs les plus faibles de ce paramètre.

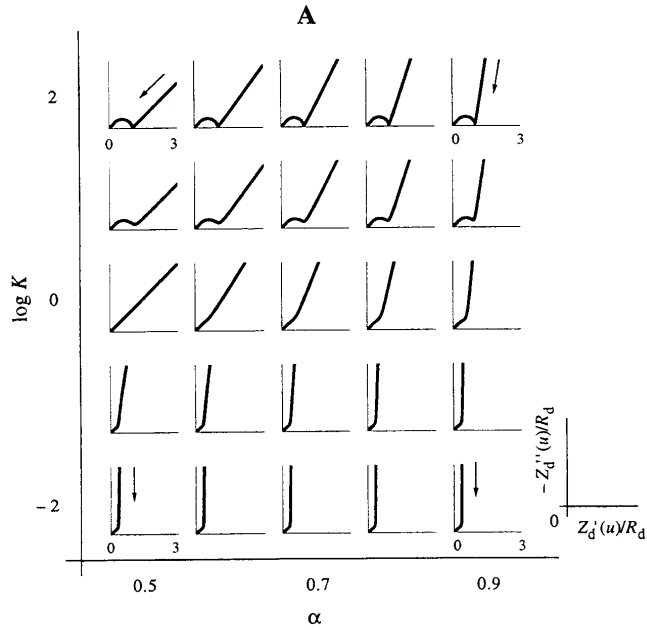


Figure 4A : Représentation de Nyquist du diagramme d'impédance tiré de l'Éq. (10) pour différentes valeurs des paramètres α et K (échelle logarithmique). Les flèches indiquent le sens des fréquences croissantes.

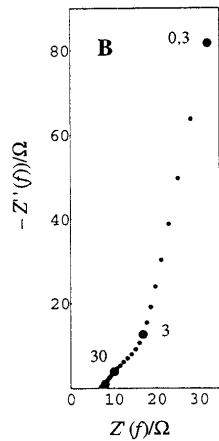


Figure 4B : Graphe d'impédance d'électrode, d'après [9], pour l'insertion du proton dans une couche de $H_xNb_2O_5$ ($x = 7 \times 10^{-4}$), d'épaisseur $1,5 \mu m$ sur substrat de verre recouvert de SnO_2 dopé, plongée dans une solution désaérée d' H_2SO_4 1M à $20^\circ C$. $E = -325 mV/ECS$. Le graphe est paramétré en fréquence/Hz.

D'après Bisquert et al. [7], l'impédance décrite par l'Éq. (10) peut être expliquée en terme d'interface rugueuse, poreuse ou fractale à l'abscisse $x = L$. L'insertion cationique dans les oxydes métalliques, dans des conditions de diffusion restreinte (substrat imperméable), fournit un exemple de processus physique décrit par cette équation. L'insertion du proton dans une couche mince de Nb_2O_5 préparée par oxydation à l'air à 300 °C de NbN_x pulvérisé sur substrat de verre recouvert préalablement de SnO_2 dopé [9] est illustrée par le graphe d'impédance d'électrode de la Fig. 4B, à titre d'exemple.

Où l'on envisage la diffusion dans des électrodes multi-couches

L'Éq. (7) décrit également la diffusion linéaire dans les électrodes multi-couches avec différentes conditions aux limites. Par exemple, $\alpha = 1/2$ porté dans l'Éq. (10) mène à une expression d'impédance caractéristique de la diffusion dans une électrode bicouche composée d'une première couche d'épaisseur L et d'une seconde couche semi-infinie. L'impédance Z_L de la Fig. 1 est alors l'impédance de Warburg et la fonction de transfert de matière à $x = L$ prend la forme $M(L, \omega) = 1/[k(i\omega)^{1/2}]$, soit $M(L, u) = 1/[K(iu)^{1/2}]$ avec $K = kD^{1/2}/L$, d'où:

$$Z^*(u) = \frac{\coth(iu)^{1/2} [1 + K \tanh(iu)^{1/2}]}{(iu)^{1/2} [1 + K \coth(iu)^{1/2}]} \quad (11)$$

L'influence du paramètre K sur le graphe d'impédance a été étudiée dans la Réf. [6].

Considérons ensuite la diffusion linéaire dans des électrodes composées de deux couches minces superposées. L_1 and D_1 désignent l'épaisseur et le coefficient de diffusion dans la première couche, L_2 et D_2 les mêmes grandeurs relatives à la seconde couche. En posant $u = \omega L_1^2/D_1$, en remplaçant m par $m_1 = D_1/L_1$ dans l'Éq. (3) et $M(L, u)$ par $M(L_1, u)$ dans l'Éq. (7), cette dernière décrit la diffusion dans l'électrode bicouche en utilisant l'expression ad hoc de la fonction de transfert $M(L_1, u)$. La diffusion dans des membranes bicouche de cellules à perméation a ainsi été traitée [6]:

$$Z^*(u) = \frac{\tanh(iu)^{1/2} + \Lambda \tanh[\lambda(iu)^{1/2}]}{(iu)^{1/2} \{1 + \Lambda \tanh(iu)^{1/2} \tanh[\lambda(iu)^{1/2}]\}} \quad (12)$$

en accord avec les résultats de Yoon et Pyun [10]. L'Éq. (12) est aussi valide pour la réduction de O_2 sur EDT de platine recouverte d'un film polymère [11]. Par ailleurs, un modèle de diffusion de l'ion Cl^- simultanément dans l'électrolyte et dans un film de CuCl a été proposé par Crundwell [12] pour l'oxydation anodique du cuivre en milieu chlorure. L'Éq. (12) décrit la diffusion de Cl^- dans ce système bicouche dans l'hypothèse d'une épaisseur de film de CuCl constante.

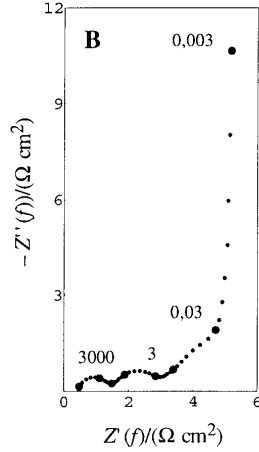


Figure 5B : Graphe d'impédance d'électrode, d'après [4, 13], pour l'insertion de l'hydrogène dans une couche de Pd de 1 μm pulvérisée sur chaque face d'un film de Pd77Ag23 de 50 μm et plongée dans une solution désaérée d' H_2SO_4 1M à 20 °C. $E = 165$ mV/ERH. Le graphe est paramétré en fréquence/Hz.

D'autres cas plus complexes peuvent être envisagés, par exemple la diffusion restreinte dans des films bicouches avec comportement pseudo-capacitif BF, qui est décrite en portant l'expression suivante dans l'Éq. (7):

$$M(L_1, u) = A \frac{\coth [\lambda(iu)^{1/2}] \{1 + K(iu)^{(\alpha-1/2)} \tanh [\lambda(iu)^{1/2}]\}}{(iu)^{1/2} \{1 + K(iu)^{(\alpha-1/2)} \coth [\lambda(iu)^{1/2}]\}} \quad (14)$$

ou celui des électrodes comportant plus de deux couches, etc.

Conclusion

Écrite sous forme adimensionnelle, l'impédance de diffusion linéaire dans une électrode à couche mince, $Z^*(u) = Z_d(u)/R_d$, est identique à la fonction de transfert de matière, $M(0, u)$, définie à l'interface électrode | électrolyte. Une relation simple peut être établie entre $M(0, u)$ et $Z^*(u)$ d'une part et la fonction de transfert de matière sur l'autre face de la couche mince, $M(L, u)$, d'autre part, indépendamment des conditions limites de transport de matière aux interfaces. En posant $u = \omega L^2/D$, la forme générale de l'impédance de diffusion linéaire est:

$$Z_d(u) = R_d \frac{M(L, u) + \tanh(iu)^{1/2}/(iu)^{1/2}}{1 + (iu)^{1/2} \tanh(iu)^{1/2} M(L, u)} \quad (15)$$

Cette expression permet de décrire des comportements expérimentaux variés en choisissant les expressions ad hoc de la fonction de transfert $M(L, u)$. La diffusion de l'hydrogène dans les membranes de cellules à perméation, les cellules symétriques à couche mince d'électrolyte, la diffusion-convection au voisinage des EDT, la diffusion restreinte avec com-

portement capacitif ou pseudo-capacitif en basse fréquence, la diffusion dans des électrodes multi-couches avec différents types de conditions aux limites, sont des exemples de processus physico-chimiques caractérisables par l'expression précédente, comme le montrent les graphes d'impédance expérimentaux présentés ci-dessus.

Références

- [1] J.S. Chen, J.-P. Diard, R. Durand, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 1.
- [2] A. Angot, *Compléments de Mathématiques*, 6^{ème} édition, Masson, Paris, 1972, p.197.
- [3] G.C. Temes, J.W. Lapatra, *Circuit Synthesis and Design*, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 349.
- [4] J.S. Chen, Thesis, Grenoble, 1992.
- [5] J.S. Chen, J.-P. Diard, R. Durand, C. Montella, *Electrochemistry and Materials Science of Hydrogen Absorption and Adsorption*, Electrochemistry Society Meeting, B.E. Conway, G. Jerkiewicz (ed.), San Francisco, 1994, p. 207.
- [6] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 126.
- [7] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem.* 452 (1998) 229.
- [8] S. Wolfram, *Mathematica Version 3*, Cambridge University Press, 1996.
- [9] R. Cabanel, J. Chaussy, J. Mazuer, C. Delabouglisse, J. C. Joubert, G. Barral, C. Montella, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1444.
- [10] Yoon, S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 999.
- [11] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3308.
- [12] F.K. Crundwell, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1183.
- [13] J.S. Chen, R. Durand, C. Montella, *J. Chim. Phys.* 91 (1994) 383.