

18^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, C. Gabrielli (Ed.),
Paris 7 Déc. 2005, p. 195-204.

IMPÉDANCE de CONCENTRATION INHABITUELLE pour le DÉPÔT CATALYTIQUE du CUIVRE

J.-P. DIARD¹, C. MONTELLA²

*1 UMR 5631 CNRS-INPG-UJF,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de
Grenoble, Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et
Interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères,
France. erase@lepmi.inpg.fr*

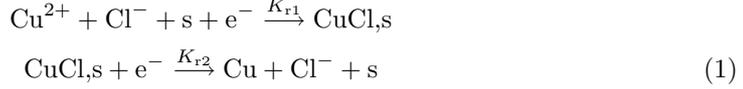
2 Membre de Polytech' Grenoble

Résumé

Un mécanisme de dépôt du cuivre a été récemment proposé par Gabrielli et al. [1]. Dans ce mécanisme l'ion cuivrique est réduit par deux chemins réactionnels différents. Le premier chemin est une réduction directe de l'ion cuivrique en deux étapes, et le second est un chemin parallèle de réduction par l'intermédiaire d'une complexation catalytique avec les ions chlorure et d'une adsorption du chlorure de cuivre (I) à la surface de l'électrode. Dans le second chemin l'ion chlorure est consommé dans la première étape et produit dans la seconde, il se comporte par conséquent comme un catalyseur. Les vitesses de ces deux étapes sont égales en régime stationnaire et la concentration en anion Cl^- est constante. Les vitesses des deux étapes ne sont pas, par contre, égales en régime dynamique, ce qui entraîne l'existence d'une impédance de concentration de l'ion chlorure dont l'expression est inhabituelle. Une telle impédance est calculée et étudiée dans ce texte. Pour conclure, la décomposition de l'impédance faradique en une somme d'impédances de concentration des espèces de la phase adsorbée et de celle de l'ion chlorure rend possible la détermination de la contribution de chaque espèce à l'impédance globale de l'électrode.

1 Introduction

Un mécanisme de dépôt du cuivre a été récemment proposé par Gabrielli et al [1]. Dans ce mécanisme l'ion cuivrique est réduit par deux chemins réactionnels différents. Le premier chemin est une réduction directe de l'ion cuivrique en deux étapes, et le second est un chemin parallèle de réduction par l'intermédiaire d'une complexation catalytique avec l'ion chlorure et d'une adsorption du chlorure de cuivre (I) à la surface de l'électrode. Le second chemin s'écrit :



Ce mécanisme comprend deux étapes de transfert électronique et fait intervenir un intermédiaire réactionnel adsorbé à la surface de l'électrode. Cl^- est consommé dans la première étape et produit dans la seconde. L'ion Cl^- intervient donc comme un catalyseur. Dans la suite CuCl_{s} désigne l'intermédiaire adsorbé et s un site libre à la surface de l'électrode.

2 Équations cinétiques

Dans leur article, Gabrielli et al. [1] tiennent compte de la variation de concentration interfaciale en ions Cu^{2+} . Dans cet article nous supposons, au contraire, que cette concentration est constante dans un but de simplicité, soit $Cu^{2+}(0, t) \approx Cu^{2+}$, où Cu^{2+} est la concentration au sein de la solution en Cu^{2+} et $Cu^{2+}(0, t)$ sa concentration interfaciale. Le flux interfacial en Cl^- et la vitesse de production de CuCl sont reliés aux vitesses, v_1 et v_2 , des deux étapes par les relations :

$$J_{\text{Cl}^-}(0, t) = -v_1(t) + v_2(t), \quad \Gamma \frac{d\theta_{\text{CuCl}}(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \quad (2)$$

où Γ est le nombre de sites d'adsorption par unité de surface. La densité du courant faradique est donnée par :

$$j_f(t) = -F (v_1(t) + v_2(t)) \quad (3)$$

où les vitesses des deux étapes ont pour expressions :

$$v_1(t) = \text{Cl}^-(0, t) \Gamma \theta_s(t) K_{r1}(t), \quad v_2(t) = \Gamma \theta_{\text{CuCl}}(t) K_{r2}(t) \quad (4)$$

en supposant l'irréversibilité cinétique de ces étapes dans la direction de la réduction, θ_s et θ_{CuCl} sont respectivement les taux de recouvrement de la surface par les sites libres et ceux occupés par l'adsorbé, avec $\theta_s(t) + \theta_{\text{CuCl}}(t) = 1$, et $\text{Cl}^-(0, t)$ désigne la concentration interfaciale en ion chlorure. En utilisant l'hypothèse de l'isotherme de Langmuir, en absence d'interactions entre les espèces en phase adsorbée, et introduisant la concentration constante en ion cuivrique dans la constante de vitesse de la première étape, on a :

$$K_{r1}(t) = k_{r1} Cu^{2+} \exp(-\alpha_{r1} f E(t)), \quad K_{r2}(t) = k_{r2} \exp(-\alpha_{r2} f E(t)) \quad (5)$$

où α_{r1} et α_{r2} sont les facteurs de symétrie du transfert d'électron dans la direction de la réduction et $f = F/(RT)$ où F , R et T ont leurs sens habituels.

3 Régime stationnaire

Dans les conditions stationnaires, on a :

$$\Gamma \frac{d\theta_{\text{CuCl}}}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 \quad (6)$$

et le flux de diffusion de Cl^- à l'interface est donné, lorsque l'on utilise une électrode à disque tournant (EDT) par [4] :

$$J_{Cl^-}(0) = -m \left(Cl^{-*} - Cl^-(0) \right) = -v_1 + v_2 = 0 \quad (7)$$

avec $m = D_{Cl^-}/\delta_{Cl^-}$, δ_{Cl^-} étant la longueur caractéristique de diffusion-convection de Cl^- tirée de la théorie de Levich [2]. On obtient à partir de l'Éq. (7) et des Eqs. (4)-(6) :

$$Cl^-(0) = Cl^{-*} \quad (8)$$

$$\theta_{CuCl} = \frac{Cl^{-*} K_{r1}}{Cl^{-*} K_{r1} + K_{r2}}, \theta_s = \frac{K_{r2}}{Cl^{-*} K_{r1} + K_{r2}} \quad (9)$$

avec $K_{r1} = k_{r1} Cu^{2+*} \exp(-\alpha_{r1} f E)$ et $K_{r2} = k_{r2} \exp(-\alpha_{r2} f E)$. La densité du courant stationnaire est finalement donnée par :

$$j_f = -\frac{2 F Cl^{-*} \Gamma K_{r1} K_{r2}}{Cl^{-*} K_{r1} + K_{r2}}. \quad (10)$$

Cette expression a la même structure que celle de la densité du courant obtenue pour le mécanisme de Volmer-Heyrovský [3, 4, 5] avec $1/j_f = 1/j_{f1} + 1/j_{f2}$, où j_{f1} et j_{f2} sont les densités des courants limites correspondant aux comportements limites $\theta_s \rightarrow 1$ et $\theta_{CuCl} \rightarrow 1$, respectivement avec $j_{f1} = -2 F Cl^{-*} \Gamma K_{r1}$ et $j_{f2} = -2 F \Gamma K_{r2}$.

Le comportement stationnaire du mécanisme de dépôt du cuivre dépend des valeurs respectives des deux facteurs de symétrie α_{r1} et α_{r2} . Une étude détaillée du comportement stationnaire sort du cadre de ce travail. Un exemple de courbes stationnaires, j_f vs. E et θ_{CuCl} vs. E , est donné sur la Fig. 1 pour $\alpha_{r1} > \alpha_{r2}$.

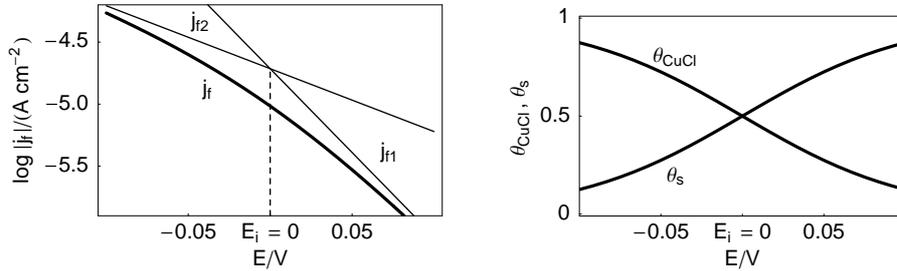


Figure 1: Courbes stationnaires densité du courant et taux de recouvrements vs. tension d'électrode pour le dépôt catalytique du cuivre, tracées pour : $k_{r1} = 10^5 \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_{r2} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\alpha_{r1} = 0.8$, $\alpha_{r2} = 0.3$, $\Gamma = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$, $Cl^{-*} = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $D_{Cl^-} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Omega = 100 \text{ tr mn}^{-1}$, à 25°C .

4 Impédance faradique

Dans l'article de Gabrielli et al. [1] il est écrit "As chloride ions are not consumed at the electrode, their concentration is considered as a constant", aussi l'influence des ions Cl^- sur l'impédance d'électrode est négligée. Une concentration constante des ions chlorure est prédite en régime stationnaire comme l'indique l'Éq. (8). Au contraire, en régime dynamique, on a :

$$\Gamma \frac{d\theta_{CuCl}(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \neq 0 \quad (11)$$

et, par conséquent :

$$J_{Cl^-}(0, t) = -v_1(t) + v_2(t) \neq 0 \Rightarrow Cl^-(0, t) \neq Cl^{-*}. \quad (12)$$

La relation, $v_1 = v_2$, valide en régime stationnaire n'implique pas que $v_1(t) = v_2(t)$, aussi l'impédance faradique, Z_f , doit inclure l'impédance de concentration des ions Cl^- .

L'impédance faradique, $Z_f = \Delta E / \Delta j_f$, est calculée, de manière classique, selon la méthode introduite par Gerischer et Mehl [8], Schuhmann [9] et Epelboin et Keddam [10] en utilisant un développement en série de Taylor limité au premier ordre de la densité du courant j_f . Cette dernière (Eqs. (3-4)) peut être explicitée en fonction de la tension d'électrode $E(t)$, de la concentration interfaciale en Cl^- et des taux de recouvrement en site libres et en adsorbé, selon :

$$j_f(t) = -F (v_1(t) + v_2(t)) = j_f[E(t), \theta_s(t), \theta_{\text{CuCl}}(t), \text{Cl}^-(0, t)] \quad (13)$$

La linéarisation de $j_f(t)$ puis la transformation du courant linéarisé dans le plan de Laplace montrent que l'impédance faradique est la somme de la résistance de transfert, R_{ct} , de l'impédance de concentration des espèces en phase adsorbée, Z_θ , (avec $Z_\theta = Z_s + Z_{\text{CuCl}}$), et de Z_{Cl^-} , l'impédance de concentration de l'ion Cl^- :

$$Z_f(s) = R_{\text{ct}} + Z_\theta(s) + Z_{\text{Cl}^-}(s) \quad (14)$$

avec :

$$R_{\text{ct}} = \frac{\text{Cl}^- K_{r1} + K_{r2}}{fF\Gamma(\alpha_{r1} + \alpha_{r2})\text{Cl}^- K_{r1} K_{r2}} \quad (15)$$

$$Z_\theta(s) = \frac{(\alpha_{r1} - \alpha_{r2})(\text{Cl}^- K_{r1} - K_{r2})(\text{Cl}^- K_{r1} + K_{r2}) R_{\text{ct}}}{(\text{Cl}^- K_{r1} + K_{r2})((\alpha_{r1} + \alpha_{r2})s + 2(\alpha_{r2}\text{Cl}^- K_{r1} + \alpha_{r1}K_{r2}) + 2\alpha_{r2}\Gamma K_{r1}K_{r2}) \frac{s \text{th} \sqrt{\tau s}}{m\sqrt{\tau s}}} \quad (16)$$

$$Z_{\text{Cl}^-}(s) = \frac{(\alpha_{r1} - \alpha_{r2})\Gamma K_{r1} K_{r2} R_{\text{ct}} \frac{s \text{th} \sqrt{\tau s}}{m\sqrt{\tau s}}}{(\text{Cl}^- K_{r1} + K_{r2})((\alpha_{r1} + \alpha_{r2})s + 2(\alpha_{r2}\text{Cl}^- K_{r1} + \alpha_{r1}K_{r2}) + 2\alpha_{r2}\Gamma K_{r1}K_{r2}) \frac{s \text{th} \sqrt{\tau s}}{m\sqrt{\tau s}}} \quad (17)$$

où $\tau = \delta_{\text{Cl}^-}^2 / D_{\text{Cl}^-}$ est la constante de temps de diffusion des ions chlorure.

L'impédance totale d'électrode s'obtient en supposant que le condensateur de double couche interfaciale C_{dl} est associé en parallèle avec l'impédance faradique et que sa capacité est indépendante de la tension d'électrode et du taux de recouvrement en espèces adsorbées :

$$Z(s) = \frac{Z_f(s)}{1 + s C_{\text{dl}} Z_f(s)} \quad (18)$$

4.1 Impédances de concentration

4.1.1 Impédance de concentration des espèces adsorbées

L'impédance de concentration des espèces adsorbées, $Z_\theta(s)$, (Éq. (16)) peut s'écrire

$$Z_\theta(u) = \frac{R_\theta}{1 + \gamma i u + \rho \sqrt{i u} \text{th} \sqrt{i u}} \quad (19)$$

où la fréquence réduite est donnée par $u = \tau \omega$, et :

$$R_\theta = \frac{(\alpha_{r1} - \alpha_{r2})(\text{Cl}^- K_{r1} - K_{r2}) R_{\text{ct}}}{2(\alpha_{r2}\text{Cl}^- K_{r1} + \alpha_{r1}K_{r2})} \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{\alpha_{r1} + \alpha_{r2}}{2\tau(\alpha_{r2}\text{Cl}^- K_{r1} + \alpha_{r1}K_{r2})}, \quad \rho = \frac{\alpha_{r2}\Gamma K_{r1} K_{r2}}{m\tau(\text{Cl}^- K_{r1} + K_{r2})(\alpha_{r2}\text{Cl}^- K_{r1} + \alpha_{r1}K_{r2})}. \quad (21)$$

Pour $\alpha_{r1} \neq \alpha_{r2}$, la résistance de concentration, R_θ , peut être positive, négative ou nulle selon la valeur de la tension d'électrode. R_θ s'annule lorsque $\text{Cl}^- K_{r1} - K_{r2} = 0$ c'est-à-dire à la

tension E_i d'intersection des deux droites de Tafel correspondant aux deux courants limites j_{f1} et j_{f2} . La décomposition de $1/Z_\theta(u)$, en éléments simples

$$\frac{1}{Z_\theta(u)} = \frac{1}{R_\theta} + \frac{\gamma i u}{R_\theta} + \frac{\rho \sqrt{i u}}{R_\theta \coth \sqrt{i u}} \quad (22)$$

permet de déduire le circuit équivalent, non intuitif, de Z_θ (Fig. 2).

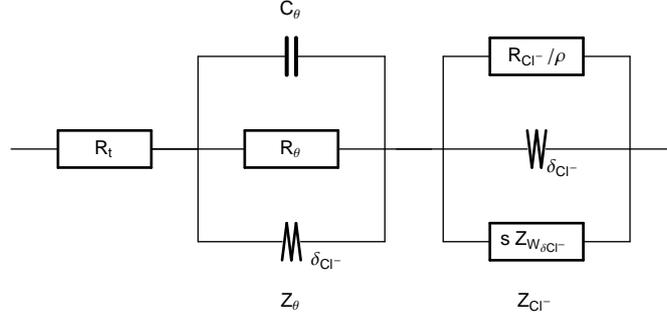


Figure 2: Circuit équivalent de l'impédance faradique du dépôt catalytique du cuivre.

D'une manière surprenante, le circuit équivalent de l'impédance de concentration des espèces adsorbées, Z_θ comprend une impédance de diffusion analogue à une impédance de diffusion linéaire restreinte $\coth \sqrt{i u} / \sqrt{i u}$ [11, 12, 13]. Par conséquent, l'impédance de concentration Z_θ dépend du transport de matière de Cl^- . Regrettons au passage l'absence de théorie générale relative à la structure de l'impédance faradique et concernant les mécanismes réactionnels faisant intervenir des espèces adsorbées en présence de limitations par le transport de matière, seul le cas d'électrodes à l'équilibre ayant été abordé par Harrington [14].

Les graphes d'impédance de Z_θ^* sont constitués au maximum de deux arcs capacitifs, mais ils peuvent être constitués plus simplement d'un seul demi-cercle ($\rho = 10$, $\gamma = 10^{-1}$, par exemple) ou d'un quart de cercle (pour ρ and $\gamma \rightarrow 0$). Z_θ^* est capacitif, $\forall \omega$, pour $R_\theta > 0$ et inductif pour $R_\theta < 0$, avec $\text{Re } Z_\theta < 0$.

4.1.2 Impédance de concentration de l'anion Cl^-

L'impédance de concentration, $Z_{\text{Cl}^-}(s)$, de l'anion Cl^- (Éq. (17)) peut s'écrire sous la forme équivalente :

$$Z_{\text{Cl}^-}(u) = \frac{R_{\text{Cl}^-} \sqrt{i u} \text{th } \sqrt{i u}}{1 + \gamma i u + \rho \sqrt{i u} \text{th } \sqrt{i u}} \quad (23)$$

où :

$$R_{\text{Cl}^-} = \frac{(\alpha_{r1} - \alpha_{r2}) \Gamma K_{r1} K_{r2} R_{ct}}{2 m \tau (\text{Cl}^- * K_{r1} + K_{r2}) (\alpha_{r2} \text{Cl}^- * K_{r1} + \alpha_{r1} K_{r2})} \quad (24)$$

et γ et ρ sont donnés par les Éqs. (21). R_{Cl^-} est positif ou négatif selon le signe de $\alpha_{r1} - \alpha_{r2}$, et nul pour $\alpha_{r1} = \alpha_{r2}$. Lorsque $\alpha_{r1} \neq \alpha_{r2}$, la décomposition de $1/Z_{\text{Cl}^-}(u)$ en éléments simples :

$$\frac{1}{Z_{\text{Cl}^-}(u)} = \frac{\rho}{R_{\text{Cl}^-}} + \frac{\gamma \sqrt{i u}}{R_{\text{Cl}^-} \text{th } \sqrt{i u}} + \frac{\sqrt{i u}}{R_{\text{Cl}^-} i u \text{th } \sqrt{i u}} \quad (25)$$

permet de déduire le circuit équivalent, non intuitif, de Z_{Cl^-} , qui comprend trois éléments, une résistance, une impédance de diffusion dans une couche mince, $\text{th } \sqrt{i u} / \sqrt{i u}$, et un troisième composant dont l'impédance réduite, $\sqrt{i u} \text{th } \sqrt{i u}$, ne correspond à aucune impédance de

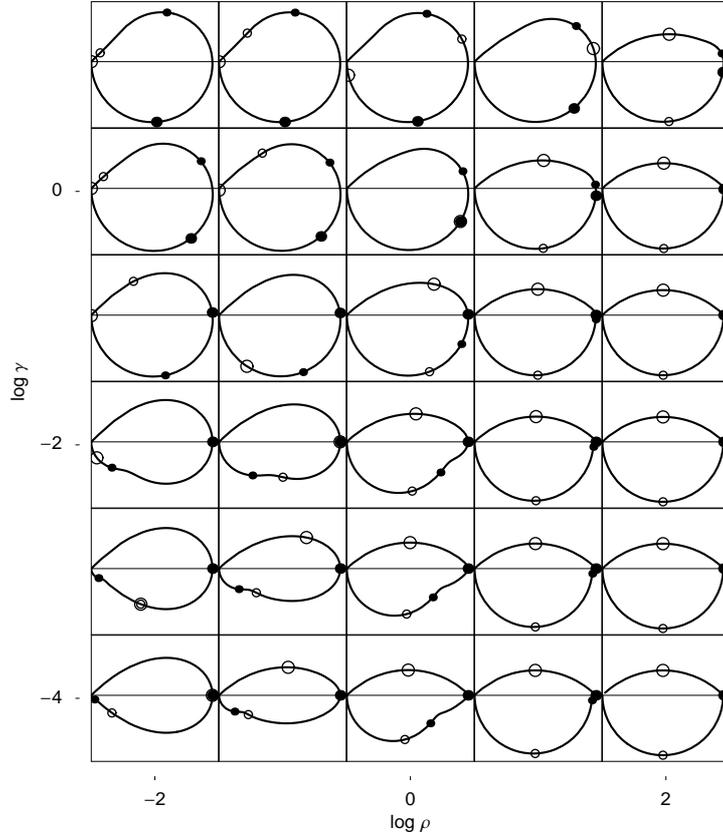


Figure 3: Graphes de Nyquist de l'impédance réduite, Z_{Cl^-}/R_{Cl^-} , calculée d'après l'Éq. (23) pour le dépôt catalytique du cuivre. Fréquences caractéristiques réduites : petits points : $u = 2.54$, gros points : $u = 1/\gamma$, petits cercles : $u = 1/\rho$, gros cercles : $u = (\rho/\gamma)^2$.

transport classique. Cette impédance est notée $sZ_{W_{\delta Cl^-}}$ dans le circuit équivalent de la Fig. 2.

Les différentes formes possible du graphe de Nyquist de l'impédance réduite, $Z_{Cl^-}^* = Z_{Cl^-}/R_{Cl^-}$, sont présentées sur la Fig. 3. L'impédance de concentration $Z_{Cl^-}^*$ dépend en particulier des paramètres de la réaction d'électrosorption. Les graphes de Nyquist de $Z_{Cl^-}^*$ sont inhabituels. La caractéristique singulière de cette impédance est sa limite basse fréquence (BF) :

$$\lim_{u \rightarrow 0} Z_{Cl^-}(u) = 0 \quad (26)$$

c'est-à-dire que l'impédance de concentration tend vers l'origine du plan complexe lorsque la fréquence tend vers zéro, en accord avec la condition d'état stationnaire, $Cl^-(0) = Cl^{*-}$. Le module de l'impédance Z_{Cl^-} ne décroît pas de manière continue avec la fréquence et son évolution présente un maximum. En conséquence, la modulation d'amplitude de la concentration interfaciale en ion chlorure ne décroît pas de manière continue avec la fréquence, mais elle croît avec la fréquence atteint un maximum puis décroît lorsque la fréquence croît. C'est un deuxième cas de phénomène de résonance électrochimique [15, 16].

Le graphe d'impédance de Z_{Cl^-} peut être constitué au plus de trois arcs, deux d'entre eux pouvant être inductifs pour $R_{Cl^-} > 0$, c'est-à-dire pour $\alpha_{r1} > \alpha_{r2}$. Les graphes limites sont constitués de deux arcs, un inductif et un capacitif ($\rho = 10^2$, $\gamma = 10^{-4}$ et $\rho = 10^{-2}$, $\gamma = 10^{-1}$ par exemple). Quelques graphes de Nyquist originaux et pittoresques méritent d'être remarqués (Fig. 3).

- Lorsque $\rho \rightarrow 0$,

$$Z_{Cl^-}^*(u) \approx \frac{\sqrt{i}u \operatorname{th} \sqrt{i}u}{1 + \gamma i u}. \quad (27)$$

- Lorsque $\gamma \rightarrow \infty$, le graphe de Nyquist est constitué de deux arcs, un demi-cercle inductif en BF avec $u = 1/\gamma$ pour pulsation réduite caractéristique et un quart de lemniscate capacitif en plus haute fréquence (HF) avec $u = 2.54$ pour pulsation réduite caractéristique.
- Lorsque $\gamma \rightarrow 0$, le graphe de Nyquist est constitué de deux arcs symétriques par rapport à l'axe des réels, comme une double impédance de Gerischer [17].
- Lorsque $\rho \rightarrow \infty$ and $\gamma \rightarrow 0$, le graphe de Nyquist est en forme de soupière, il est constitué de deux arcs, un demi-cercle inductif BF avec $u = 1/\rho$ pour pulsation caractéristique réduite et un quart de cercle capacitif HF avec $u = (\rho/\gamma)^2$ pour pulsation caractéristique.

5 Évolution de Z avec la tension d'électrode ($\alpha_{r1} > \alpha_{r2}$)

5.1 Évolution de Z

La Fig. 4 présente une courbe stationnaire, $\log |j_f|$ vs. E , calculée pour les valeurs typiques des paramètres de la légende, ainsi que des graphes d'impédance faradique et d'électrode calculés pour trois valeurs de la tension d'électrode, $E < E_i$, $E = E_i$ et $E > E_i$.

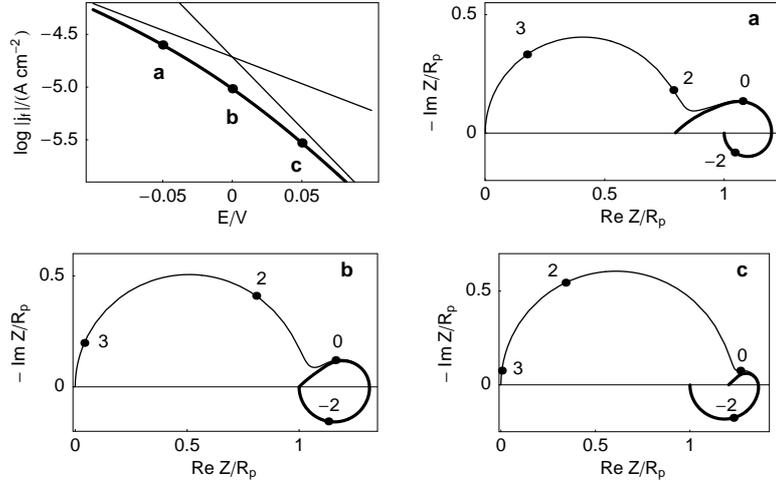


Figure 4: Courbe stationnaire, $\log |j_f|$ vs. E , (trait épais), $\log |j_{f1}|$ vs. E et $\log |j_{f2}|$ vs. E (traits fins), graphes de Nyquist de l'impédance (courbes fines) et de l'impédance faradique (traits épais) calculés pour $E = -0.05$ V (a), $E = E_i = 0$ V (b) et $E = 0.05$ V (c). $C_{dl} = 10^{-6}$ F cm $^{-2}$. Autres paramètres comme pour la Fig. 1. Des valeurs du logarithme décimal de la pulsation sont indiquées.

Les graphes de Nyquist de la Fig. 4 sont constitués de trois arcs, un arc inductif BF et deux autres capacitifs en plus haute fréquence. Expliquer un arc d'impédance BF par la relaxation des espèces de la phase adsorbée est tentant mais erroné et l'attribution des deux arcs de l'impédance faradique à deux espèces différentes, espèce en solution et espèce adsorbée, est incorrecte. Il n'est d'ailleurs pas possible d'expliquer la forme du graphe de l'impédance faradique sans tracer séparément les graphes de Nyquist de Z_θ et Z_{Cl^-} . Ce tracé simultané permet d'analyser la contribution relative de chaque impédance de concentration à l'impédance faradique, puis à l'impédance d'électrode.

5.1.1 $E < E_i$

Pour $E < E_i$, on a $R_\theta > 0$, et par conséquent Z_θ est capacitif dans tout le domaine de fréquence. Le graphe de Nyquist de Z_θ est alors voisin d'un demi-cercle, sauf en HF (Fig. 5). Le graphe de Nyquist de Z_{Cl^-} est par contre constitué de deux arcs, un arc inductif BF et un arc capacitif HF. Ces deux arcs se recouvrent en fréquence. La Fig. 5 montre que l'arc inductif de l'impédance faradique, c'est-à-dire le demi-cercle observé en BF est seulement dû à l'impédance de concentration Z_{Cl^-} des ions chlorure.

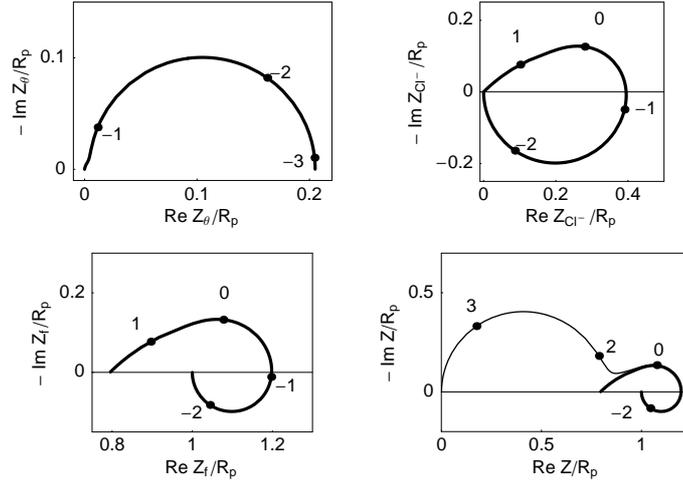


Figure 5: Graphes de Nyquist des impédances de concentration, Z_θ and Z_{Cl^-} , de l'impédance faradique, Z_f (traits épais), de l'impédance d'électrode, Z , (traits fins), calculés pour $E = -0.05$ V ($\log \rho = 0.771$, $\log \gamma = 0.556$). Valeurs des paramètres comme pour la Fig. 1, et $C_{dl} = 10^{-6}$ F cm $^{-2}$.

5.1.2 $E = E_i$

À cette tension particulière, on a $R_\theta = 0 \Rightarrow Z_\theta = 0, \forall \omega$, et l'impédance faradique est donnée par $Z_f = R_{ct} + Z_{Cl^-}$. De plus, $Z_{Cl^-} \rightarrow 0$ lorsque la fréquence tend vers zéro, et la résistance de polarisation est égale à la résistance de transfert dans ces conditions $R_p = R_{ct}$. Le graphe de Nyquist de l'impédance faradique est constitué de deux arcs, l'un inductif en BF et l'autre capacitif pour des fréquences plus élevées, qui sont tous les deux dus à Z_{Cl^-} , dont la mesure directe est alors possible (Fig. 6).

5.1.3 $E > E_i$

Pour $E > E_i$, on a $R_\theta < 0$, et Z_θ est alors inductif puisque $\text{Re } Z_\theta < 0$. Dans le cas de la Fig. 7, le graphe de Nyquist de Z_θ est voisin d'un demi-cercle. Par ailleurs, le graphe de Nyquist de Z_{Cl^-} est constitué de deux arcs, l'un inductif en BF, l'autre capacitif à des fréquences plus élevées. La partie BF du graphe de l'impédance à la forme d'un demi-cercle, tandis que l'arc HF est le quart de lemniscate bien connu pour les impédances de diffusion-convection avec une partie linéaire (droite de Warburg) faisant un angle de 45° avec l'axe des réels. Les deux impédances de concentration, Z_θ et Z_{Cl^-} , se recouvrent en fréquence. La Fig. 7 montre clairement que la partie inductive de l'impédance faradique est due à la fois à Z_θ et Z_{Cl^-} , de telle sorte que le demi-cercle BF peut être attribué à la "relaxation" simultanée des espèces de la phase adsorbée et de l'ions chlorure.

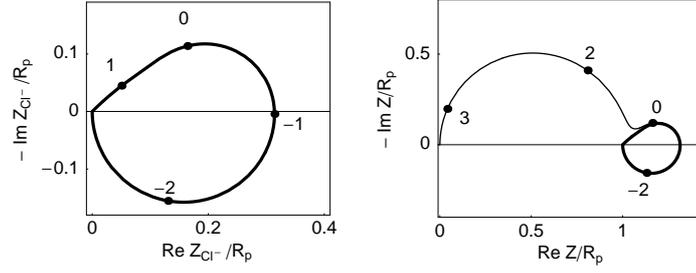


Figure 6: Graphes de Nyquist de l'impédance de concentration, Z_{Cl^-} , de l'impédance faradique, Z_f (traits épais), de l'impédance d'électrode, Z , (traits fins), calculés pour $E = -0.05$ V ($\log \rho = 0.770$, $\log \gamma = 0.971$) pour laquelle $Z_\theta = 0$. Valeurs des paramètres comme pour la Fig. 1, et $C_{dl} = 10^{-6}$ F cm^{-2} .

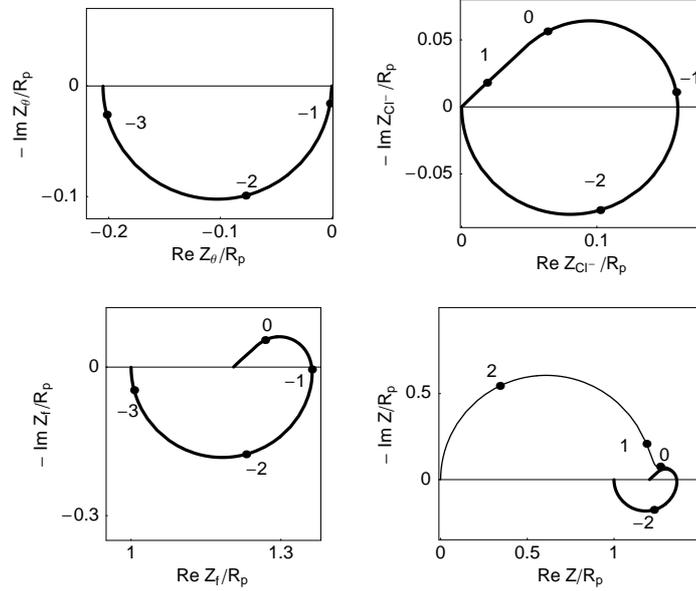


Figure 7: Graphes de Nyquist des impédances de concentration, Z_θ et Z_{Cl^-} , de l'impédance faradique, Z_f (traits épais), de l'impédance d'électrode, Z , (traits fins), calculés pour $E = 0.05$ V ($\log \rho = 0.591$, $\log \gamma = 1.305$). Valeurs des paramètres comme pour la Fig. 1, et $C_{dl} = 10^{-6}$ F cm^{-2} .

6 Conclusion

En dépit de la simplicité du mécanisme étudié, les graphes de l'impédance faradique présentent une grande diversité, dépendant des valeurs des paramètres cinétiques des deux étapes et de la tension d'électrode. De plus l'impédance de concentration de l'ion chlorure est assez inhabituelle. Quelles que soient les valeurs des paramètres et de la tension d'électrode, cette impédance est nulle, en basse comme en haute fréquence:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{Cl^-} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{Cl^-} = 0. \quad (28)$$

Ce résultat est la conséquence directe des conditions stationnaires, $v_1 = v_2$ et $J_{Cl^-}(0) = 0$, c'est-à-dire qu'il n'y pas d'appauvrissement de Cl^- en régime stationnaire. Néanmoins l'impédance de concentration de Cl^- n'est pas nulle $\forall \omega$ en régime dynamique. Dans le cas

général, le graphe de Nyquist de Z_{Cl^-} peut être constitué de trois arcs.

Il a été montré dans ce texte que :

- l'impédance de concentration des espèces adsorbées, Z_θ , ne dépend pas seulement de la cinétique du processus d'adsorption-désorption, mais aussi de celui du transport de matière de l'ion Cl^- . Son graphe de Nyquist peut être composé au plus de deux arcs,
- l'impédance de concentration de l'ion chlorure, Z_{Cl^-} , dépend du transport de matière de Cl^- , mais aussi de la cinétique du processus d'adsorption-désorption, et son graphe de Nyquist peut être constitué au plus de trois arcs,
- le circuit équivalent de l'impédance d'électrode ne peut pas être déduit simplement de la forme du graphe de Nyquist de Z_f .

Il est possible de conclure d'une manière plus générale que :

- le graphe de Nyquist de l'impédance de concentration d'une espèce électroactive est parfois constitué de plusieurs arcs,
- un arc d'impédance dépend rarement d'une seule espèce électroactive, et il ne peut pas être attribué dans ce cas à la "relaxation" de concentration ou du taux de recouvrement d'une seule espèce,
- un circuit équivalent d'une impédance d'électrode ne peut pas toujours être déduit directement de la forme d'un graphe d'impédance.

Finalement, seule l'étude complète du mécanisme (1), en tenant compte de l'appauvrissement interfacial en Cu^{2+} , permettrait de juger de la contribution respective des ions Cl^- et Cu^{2+} à l'impédance de la réaction de dépôt catalytique du cuivre.

References

- [1] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, R. Wiart, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 367.
- [2] V. G. Levich, Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall, 1962.
- [3] J.-P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, J. Electroanal. Chem. 255 (1988) 1.
- [4] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris, 1996.
- [5] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, Exercices de cinétique électrochimique. Méthode d'impédance, Hermann, Paris, 2005.
- [6] F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, L. Pronzato, E. Walter, J. Electroanal. Chem. 399 (1995)1.
- [7] R. H. Milocco, J. Electroanal. Chem. 471 (1999) 1.
- [8] H. Gerisher, W. Mehl, Z. Elektrochem. 59 (1955) 1049.
- [9] D. Schuhmann, J. Electroanal. Chem. 17 (1968) 45.
- [10] I. Epelboin, M. Keddam, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 1333.
- [11] C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 343.
- [12] G. Barral, J.-P. Diard, C. Montella, Electrochim. Acta 29 (1984) 239.
- [13] C. Montella, J. Electroanal. Chem. 462 (1999) 73.
- [14] D. A. Harrington, Electrochim. Acta 44 (1999), 4321.
- [15] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Montero-Ocampo, Electrochim. Acta 37 (1992) 177.
- [16] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Montero-Ocampo, J. Electroanal. Chem. 352 (1993)1.
- [17] H. Gerischer, Z. Physik.Chem. (Leipzig) 198 (1951) 286.