

6^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques,
Montrouge, 26 Nov 1992.

INTERPRETATION CINETIQUE DU PALIER DE POLISSAGE ELECTROCHIMIQUE DES METAUX

J.-P. DIARD, P. LANDAUD, J.-M. LE CANUT, B. LE GORREC

*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie
et d'Electrometallurgie de Grenoble,
Centre de Recherche en Electrochimie Minérale
et en Génie des Procédés,
U.A. C.N.R.S. 1212, Domaine Universitaire - B.P. 75
38402 Saint Martin d'Hères (France)*

Résumé

Les courbes stationnaires densité de courant, tension obtenues lors du polissage électrochimique des métaux sont constituées d'un pic suivi d'un plateau en courant contrôlé par un transport de matière. L'hypothèse de la saturation en ions métalliques à l'électrode ne permet pas d'expliquer la présence d'un plateau en courant, une modélisation simple de la saturation interfaciale montre, au contraire, une accélération de la vitesse de dissolution du métal. Un mécanisme électrochimique comprenant 3 étapes : dissolution directe, électrosorption et désorption chimique contrôlée par le transport de matière d'une espèce provenant du sein de l'électrolyte et consommée à l'électrode, permet d'obtenir une courbe densité de courant, tension possédant les caractéristiques requises. Des diagrammes d'impédance théoriques tracés en différents points de la courbe stationnaire densité de courant, tension présentent une allure globale proche des diagrammes expérimentaux obtenu dans le cas du polissage du nickel en milieu LiCl/KCl.

Palier de polissage: transport d'une espèce produite ou consommée?

Depuis les premières études systématiques effectuées par Jacquet en 1936^{1,2}, le polissage électrochimique fait l'objet de nombreux travaux et différentes théories essayent d'expliquer l'aplanissement de la surface du métal. Des modèles tiennent compte de la présence d'une couche liquide visqueuse au voisinage de l'anode, de la formation de couches d'oxydes sur le métal, de la saturation en ions métalliques à l'anode ou encore de la formation de films salins résistifs devant l'électrode^{3,4,5,6,7,8}. Les combinaisons métal/électrolyte qui conduisent au polissage de la surface du métal ont pour point commun une allure identique de la courbe stationnaire courant, tension: lorsque la tension imposée au métal augmente, le courant croît exponentiellement, atteint un maximum puis le courant décroît jusqu'à une valeur constante dans un large domaine de tension. Le polissage électrochimique du métal se produit sur ce plateau de courant limite qui est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant, comportement caractéristique d'une cinétique contrôlée par le transfert de matière selon la théorie de Levich. Les travaux de Levich sont souvent cités pour justifier la relation^{9,10,11,12}:

$$i_{lim} = n F m_x (X_{sat} - X^*)$$

où n est le nombre d'électrons, F la constante de Faraday, m_x la constante de vitesse de transport de matière, X_{sat} la concentration de saturation à l'électrode en ions métalliques dissous et X^* la concentration du sein de la solution. Pour une électrode à disque tournant, la constante de vitesse de transport de matière m_x est reliée au coefficient de diffusion de l'espèce D_x , à la viscosité cinématique de l'électrolyte ν et à la vitesse angulaire de rotation de l'électrode Ω par la relation :

$$m_x = D_x / \delta_x = 0.62 D_x^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}$$

Il n'est pas évident, selon nous, que Levich a démontré la relation reliant le courant limite de dissolution d'un métal à une concentration de saturation interfaciale^{13,14}. La relation classique établissant la proportionnalité entre le courant limite et la racine carrée de la vitesse de rotation d'un disque tournant n'est démontrée que dans le cas où une espèce provenant du sein de la solution est consommée à l'électrode. Levich, lorsqu'il traite de la dissolution des solides dans les liquides, se réfère à une équation empirique: $Q = k (X_{sat} - C_0) S$, où Q est la quantité de matière dissoute par unité de temps, S la surface, k une constante de proportionnalité, X_{sat} la concentration d'une solution saturée et X_0 la concentration de la solution au temps t . Cette relation traduit le point de vue de la théorie de Nernst sur les réactions hétérogènes, c'est à dire que le liquide immédiatement adjacent à la surface du solide se dissolvant est toujours saturé. Une variation de la concentration modifie l'équilibre et conduit au transport diffusionnel du soluté. Dans le cas où le départ des produits est lent, Levich indique que l'équation de diffusion convection peut ne pas avoir de solution, près de l'interface, il y aurait accumulation de produits qui catalyseraient et accéléreraient le processus et un état stationnaire ne pourrait se maintenir.

Polissage électrochimique du Nickel

Le polissage du nickel peut s'effectuer dans l'électrolyte $\text{LiCl } 10 \text{ mol.l}^{-1} + \text{HCl } 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ en solution aqueuse¹⁵. Des mesures des courbes stationnaires i , E et des diagrammes d'impédance, ont été réalisés en utilisant un banc d'impédance, constitué d'un microordinateur Hewlett-Packard 300 pilotant une interface électrochimique Schlumberger 1286 configurée en commande potentiostatique et un analyseur de fonction de transfert Schlumberger 1250. Le logiciel SAMDIE¹⁶ développé au laboratoire gère l'ensemble des opérations: initialisations, commandes de l'interface électrochimique et de l'analyseur de fonction de transfert, acquisitions de données, stockage des fichiers sur disquettes et retraitement des fichiers. Il permet le tracé automatique de diagrammes d'impédance en plusieurs points de la courbe d'impédance et dispose d'un algorithme de choix de la résistance de mesure. Les électrodes de travail sont constituées de disques de nickel Specpure Johnson Matthey, de diamètre 2 mm, gainées dans du PTFE et montées sur électrode tournante. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé munie d'une allonge (KCl), l'électrode auxiliaire est constituée d'une grille de platine séparée de l'électrolyte par un tube à fond poreux. La courbe stationnaire de la figure 1 a été tracée en imposant la tension d'électrode de travail pendant 4 mn avant mesure du courant stationnaire. L'observation visuelle du disque de nickel au cours de cette manipulation montre que la surface du métal devient brillante lorsqu'on se situe sur le plateau de courant limite.

Des diagrammes d'impédance ont été tracés tous les 400 mV dans l'intervalle de tension 0 V à 2 V en effectuant un balayage vers les fréquences croissantes de 1 Hz à 65 kHz avec 8 points par décade de fréquence. L'amplitude de la modulation du signal sinusoïdal surimposé est fixée à 20 mV. Le premier graphe (A) est déterminé à une valeur de tension située au pied de la courbe, il s'apparente à un demi-cercle et présente un petit arc inductif basse fréquence. Le deuxième (B) présente un arc de cercle aux fréquences élevées puis une boucle aux basses fréquences. Les impédances de ces deux diagrammes ont une partie réelle toujours positive. Les impédances des diagrammes C, D et E ont leur partie réelle positive aux hautes fréquences puis négative aux basses fréquences; les impédances de C et D s'apparentent à des arcs de cercles. Le dernier diagramme (F) présente une impédance à partie réelle positive. Lorsque l'on se trouve sur le palier de polissage, on observe une forme particulière de l'impédance d'électrode aux fréquences élevées; celle-ci se caractérise par un arc de cercle aux hautes fréquences et une boucle apparaissant à des fréquences plus basses (F', G').

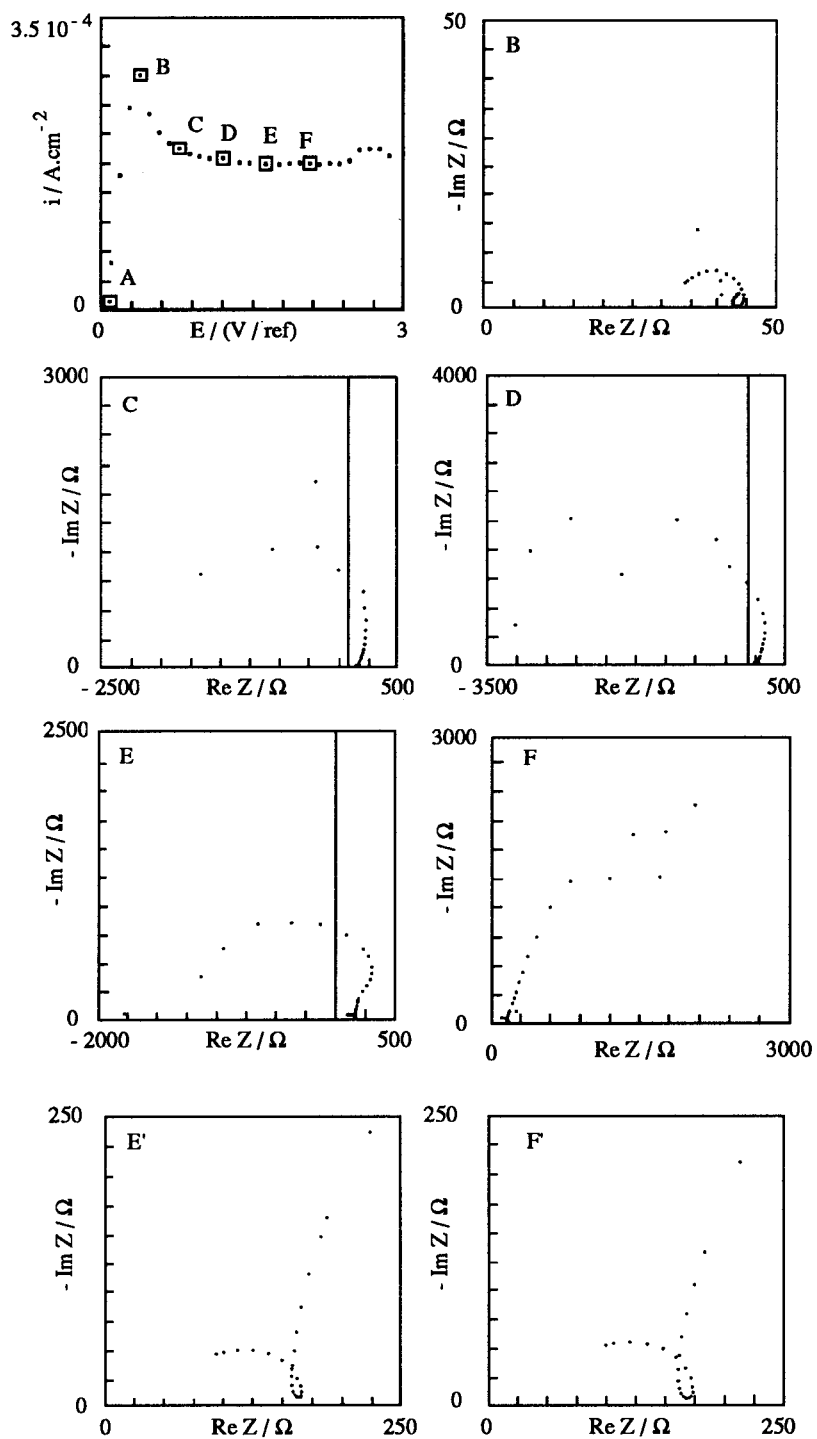
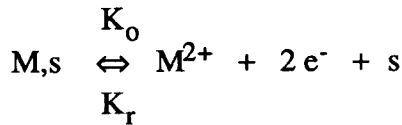


Fig. 1: Diagrammes d'impédance relevés le long de la courbe de polarisation du Nickel:
 $E / V / Hg / HgSO_4 = 0,4 (B); 0,8 (C); 1,2 (D); 1,6 (E, E'); 2 (F, F')$.

Interprétation cinétique du palier de polissage

Transport d'une espèce dissoute

Le mécanisme le plus simple de dissolution anodique d'un métal M s'écrit:



avec: $\text{K}_o(t) = k_o \exp[2\alpha_o fE(t)]$

$\text{K}_r(t) = k_r \exp[-2\alpha_r fE(t)]$; avec $f = F/RT = 39 \text{ V}^{-1}$ et $\alpha_o + \alpha_r = 1$

où k_o et k_r sont les constantes de vitesse d'oxydation et de réduction, α_o et α_r les facteurs de symétrie du transfert électronique, F le Faraday (96500 C.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température absolue. L'activité d'un métal pur est égale à 1¹⁷ et on écrit que la vitesse partielle d'oxydation est égale à $\text{K}_o(t)$. Les expressions de la densité de courant stationnaire i_f et de la concentration interfaciale en ions métalliques dissous $\underline{\text{M}}^{2+}(0)$ s'écrivent:

$$i_f = 2 F (\underline{\text{K}}_o - \underline{\text{K}}_r \underline{\text{M}}^{2+*}) / (1 + \underline{\text{K}}_r / \underline{m}_{\text{M}^{2+}})$$

$$\underline{\text{M}}^{2+}(0) = \text{M}^{2+*} + i_f / (2 F \underline{m}_{\text{M}^{2+}})$$

La densité de courant et la concentration interfaciale en ions M^{2+} tendent vers l'infini (Fig. 2) lorsque l'on se déplace vers les tensions les plus positives. Considérons désormais que l'espèce M^{2+} précipite selon $\text{M}^{2+} \rightarrow \langle \text{M}^{2+} \rangle$, où $\langle \text{M}^{2+} \rangle$ indique que l'espèce M^{2+} est à l'état solide, lorsque la valeur de sa concentration devient supérieure à une valeur de saturation M^{2+}_s en supposant que cette précipitation ne produit pas de film pouvant bloquer partiellement ou totalement la surface de l'électrode. On suppose que les équations précédentes décrivent la réaction d'électrode tant que sa tension est telle que $\underline{\text{M}}^{2+}(0) < \text{M}^{2+}_s$, c'est à dire tant que $\underline{E} < \underline{E}_s$, où \underline{E}_s représente la tension d'électrode où $\underline{\text{M}}^{2+}(0) = \text{M}^{2+}_s$. Au delà de la tension de saturation \underline{E}_s , on remplace l'expression de la concentration $\underline{\text{M}}^{2+}(0)$ par la valeur de saturation M^{2+}_s . Les équations du système électrochimique deviennent pour $\underline{E} \geq \underline{E}_s$:

$$i_f = 2 F (\underline{\text{K}}_o - \underline{\text{K}}_r \text{M}^{2+}_s)$$

$$\underline{\text{M}}^{2+}(0) = \text{M}^{2+}_s$$

Des graphes de l'évolution de la densité de courant et de la concentration interfaciale en ions M^{2+} en fonction de la tension d'électrode sont tracés avec les valeurs de paramètres choisies précédemment pour la dissolution simple.

Au delà de la tension d'électrode à laquelle $\underline{\text{M}}^{2+}(0) = \text{M}^{2+}_s$, le courant faradique de la réaction de dissolution avec concentration de saturation augmente fortement par rapport à celui de la réaction de dissolution simple. L'hypothèse d'une concentration de saturation à l'électrode n'entraîne pas la présence d'un courant limite et l'on constate, au contraire, l'accélération de la vitesse de dissolution. Ce résultat s'explique, bien sûr, par la structure des équations cinétiques. Le courant faradique comprend deux courants partiels, l'un

d'oxydation et l'autre de réduction : $i_f = i_{fox} + i_{fred} = 2F K_o - 2F K_r M^{2+}(0)$. Le courant partiel d'oxydation est le même pour les deux mécanismes. Au delà de la tension de saturation E_s , les courants partiels de réduction des deux mécanismes s'écrivent :

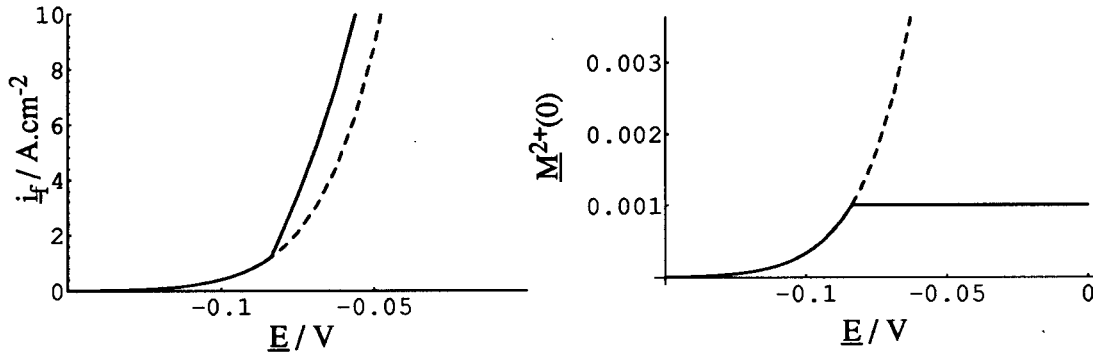


Fig. 2: Evolutions de la densité de courant et de la concentration interfaciale avec la tension d'électrode. (---: mécanisme D, — : mécanisme DS): $\alpha_o = 0.5$, $\alpha_r = 0.5$, $k_o = 5 \cdot 10^{-4} mol.cm^{-2}.s^{-1}$, $k_r = 5 \cdot 10^{-4} cm.s^{-1}$, $D_{M^{2+}} = 10^{-5} cm^2.s^{-1}$, $v = 10^{-2} cm^2.s^{-1}$, $\Omega = 100 rd.s^{-1}$, $M^{2+*} = 10^{-9} mol.cm^{-3}$, $M_s = 10^{-3} mol.cm^{-3}$.

- dissolution simple : $i_{fredD} = -2 F K_r [M^{2+*} + i_f / (2 F \underline{m}_{M^{2+}})]$
- dissolution-saturation : $i_{fredDS} = -2 F K_r M_s^{2+}$

Au delà de la tension de saturation E_s Le courant partiel de réduction du mécanisme de dissolution-saturation est plus faible en valeur absolue que celui du mécanisme de dissolution simple et le courant faradique croît plus fortement dans le cas du mécanisme DS que dans le cas du mécanisme D.

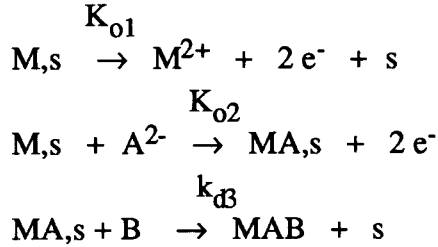
L'équation du flux interfacial des ions M^{2+} s'écrit :

$$J_{M^{2+}}(0) = i_f / (2 F) = - \underline{m}_{M^{2+}} [M^{2+*} - M^{2+}(0)]$$

Au delà de la tension de saturation E_s , la concentration interfaciale devient constante et égale à M_s^{2+} . La densité de flux des ions M^{2+} à l'électrode s'écrit : $J_{M^{2+}}(0) = - \underline{m}_{M^{2+}} (M^{2+*} - M_s^{2+})$ et prend une valeur constante. Pour ce mécanisme le flux interfacial de l'espèce M^{2+} est proportionnel au courant faradique et ne peut donc prendre une valeur constante. Il y a incompatibilité entre les deux expressions du flux. La modélisation de la réaction de dissolution d'un métal avec saturation interfaciale en produit formé est incompatible avec les expressions du flux interfacial. Nous avons montré qu'il en était de même lorsque l'on modélise la réaction de précipitation du sel dans l'électrolyte selon le mécanisme EC¹⁸.

Transport d'une espèce consommée à l'interface électrode, électrolyte

Soit le mécanisme:



On suppose que l'appauvrissement interfacial en espèce chimique A^{2-} reste faible et on intègre cette concentration dans la constante cinétique k_{o2} . Seule l'espèce chimique B à une concentration suffisamment faible pour qu'il y ait appauvrissement interfacial à l'interface électrode, solution. Pour simplifier les notations MA,s est noté A,s.

La résolution des équations stationnaires et le calcul d'impédance, effectuée au moyen du logiciel CASIDIE Formel¹⁹, conduisent aux solutions suivantes:

- densité de courant faradique de la réaction d'électrode :

$$i_f = F[\Gamma k_{dB} K_{o1} K_{o2} + (K_{o1} + K_{o2}) B^* k_{dB} m_B + K_{o1} K_{o2} m_B + \Gamma k_{dB} K_{o2}^2 + K_{o2}^2 m_B - (K_{o1} + K_{o2})(\Gamma^2 k_{dB}^2 K_{o2}^2 - 2B^* \Gamma k_{dB}^2 K_{o2} m_B + 2\Gamma k_{dB} K_{o2}^2 m_B + B^* k_{dB}^2 m_B^2 + 2B^* k_{dB} K_{o2} m_B^2 + K_{o2}^2 m_B^2)^{1/2}] / (k_{dB} K_{o2})$$

- concentration interfaciale en espèce de l'électrolyte consommée:

$$\underline{B}(0) = [B^* - K_{o2}/k_{dB} - (\Gamma K_{o2})/m_B + (\Gamma^2 k_{dB}^2 K_{o2}^2 - 2B^* \Gamma k_{dB}^2 K_{o2} m_B + 2\Gamma k_{dB} K_{o2}^2 m_B + B^* k_{dB}^2 m_B^2 + 2B^* k_{dB} K_{o2} m_B^2 + K_{o2}^2 m_B^2)^{1/2} / (k_{dB} m_B)] / 2$$

- taux de recouvrement en adsorbant :

$$\theta_{A,s} = [1 - (B^* m_B)/\Gamma K_{o2} - m_B/\Gamma k_{dB} + (\Gamma k_{dB}^2 K_{o2}^2 - 2B^* k_{dB}^2 K_{o2} m_B + 2k_{dB} K_{o2}^2 m_B + B^* k_{dB}^2 m_B^2/\Gamma + 2B^* k_{dB} K_{o2} m_B^2/\Gamma + K_{o2}^2 m_B^2/\Gamma)^{1/2} / (k_{dB} K_{o2})] / 2$$

L'électrode est totalement recouverte d'adsorbant et l'appauvrissement interfacial de l'espèce B est total aux tensions d'électrode les plus élevées pour les valeurs des paramètres de la figure 3. La courbe stationnaire densité de courant, tension présente un pic suivi par un palier limite de courant. Le courant de dissolution directe du métal passe par un maximum puis décroît jusqu'à devenir nul aux tensions élevées. Le plateau de courant limite correspond au courant faradique partiel de la deuxième étape. Le courant limite est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. La limitation de la vitesse de dissolution du métal est obtenue par la limitation du transport de l'espèce chimique B provenant du sein de la solution d'électrolyte par appauvrissement interfacial à l'électrode.

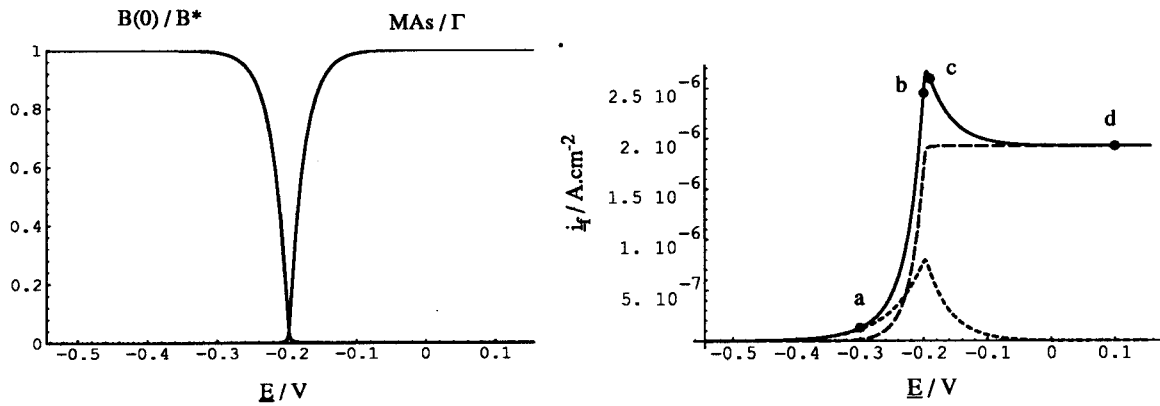


Fig 3. Evolution de de la concentration interfaciale, $B(0) / B^*$ et du taux de recouvrement en espèce adsorbée, $\theta_{A,s}$ avec la tension d'électrode, du courant faradique global (----), du courant partiel de dissolution directe du métal i_{f1} (----) et du courant partiel de la deuxième étape i_{f2} (—) avec la tension d'électrode: $\Gamma = 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, $B^* = 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-3}$, $\omega = 260 \text{ rad.s}^{-1}$, $\alpha_{o1} = 0.25$, $\alpha_{o2} = 0.6$, $k_{o1} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, $k_{o2} = 100 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, $k_{d3} = 5 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$

L'impédance faradique s'écrit:

$$Z_f(p) = R_t + Z_s(p)$$

où R_t est la résistance de transfert de la réaction d'électrode et Z_s l'impédance de concentration en sites libres s, avec:

$$R_t = 1 / [4 f F (\alpha_{o1} K_{o1} + \alpha_{o2} K_{o2}) s]$$

$$Z_s(p) = R_t [\alpha_{o2} K_{o2} (1 + \Gamma \theta_{A,s} M_B(p) k_{d3}) (K_{o1} + K_{o2})] / [B(0) k_{d3} (\alpha_{o1} K_{o1} + \alpha_{o2} K_{o2}) + K_{o1} K_{o2} (\alpha_{o1} - \alpha_{o2}) + \Gamma \theta_{A,s} k_{d3} K_{o1} K_{o2} M_B(p) (\alpha_{o1} - \alpha_{o2}) + p (\alpha_{o1} K_{o1} + \alpha_{o2} K_{o2}) + \Gamma \theta_{A,s} k_{d3} M_B(p) p (\alpha_{o1} K_{o1} + \alpha_{o2} K_{o2})]$$

où $M_B(p)$ est donné pour une électrode tournante par:

$$M_B(p) = (D_B/\delta_B) \text{th}(p \delta_B^2/D_B)^{1/2} / (p \delta_B^2/D_B)^{1/2}$$

L'impédance de la réaction d'électrode Z_{el} s'obtient en ajoutant l'impédance de la capacité de double couche C_{dc} et celle de la résistance de l'électrolyte R_{el} , il vient :

$$Z_{el} = R_{el} + Z_f / (1 + Z_f p C_{dc})$$

Les graphes d'impédance dans le plan de Nyquist de la réaction d'électrode sont tracés pour 4 valeurs de la tension correspondant aux points particuliers a, b, c et d de la courbe i_f E.

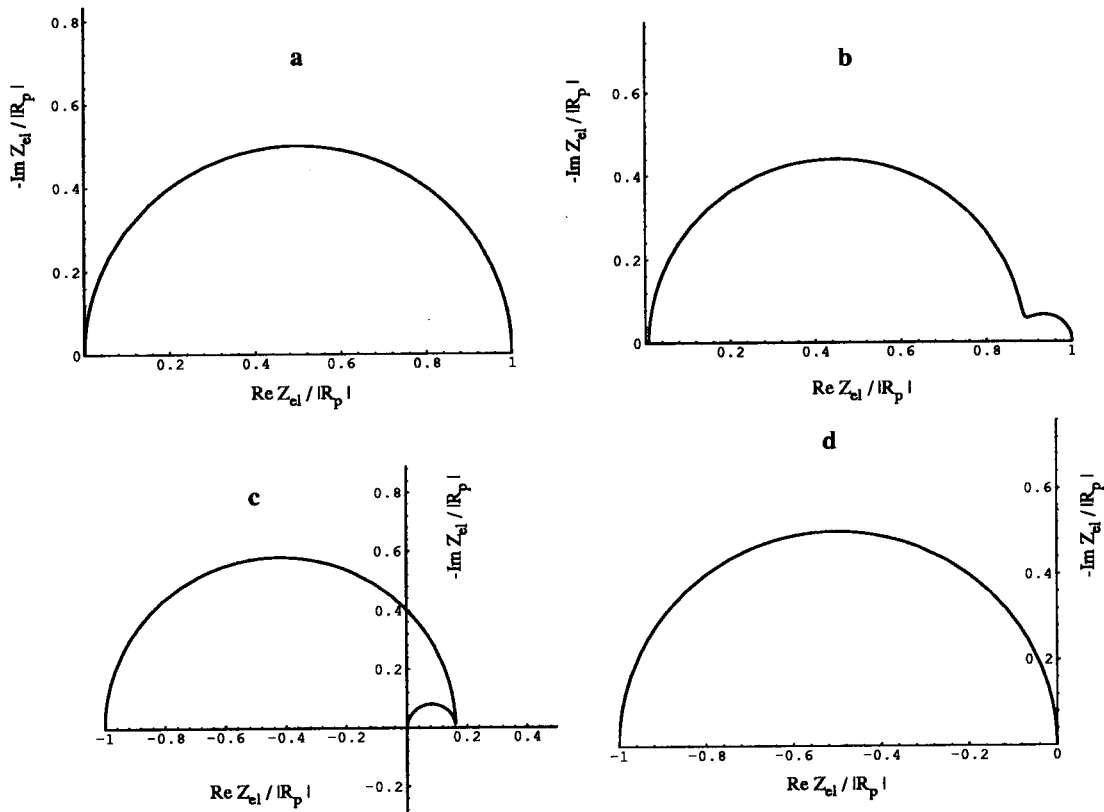


Fig. 4: Graphes d'impédance dans le plan de Nyquist du mécanisme de dissolution contrôlé par le transfert de matière: $E = -0.3 \text{ V (a)} ; -0.2 \text{ V (b)} ; -0.19 \text{ V (c)} ; 0.1 \text{ (d)} ; C_{dc} = 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}, R_{el} = 100 \Omega.\text{cm}^2$.

Les formes des graphes d'impédance sont constitués, pour les valeurs des paramètres de la figure 3, d'un ou deux demi-cercles (Fig. 4). L'un est dû à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert et apparaît aux fréquences élevées. L'autre demi-cercle est dû à l'impédance faradique dont l'expression est équivalente à $K / (1 + \tau p)$ pour les valeurs de paramètres choisies. L'impédance Z_s qui peut s'écrire:

$$Z_s(p) = K [1 + a_1 M_B(p)] / [1 + b_1 p + b_2 M_B(p) + b_3 p M_B(p)]$$

n'est pas une fraction rationnelle en p . Elle comprend des termes en p , en $M_B(p)$ et des termes en $p M_B(p)$. L'expression de $Z_s(p)$ peut conduire à de nombreuses formes de diagrammes d'impédance. Certaines valeurs des paramètres permettent de mettre en évidence une allure originale de diagramme d'impédance théorique. Cette forme est proche pour une certaine plage de fréquence des résultats expérimentaux obtenus sur le palier de polissage du nickel.

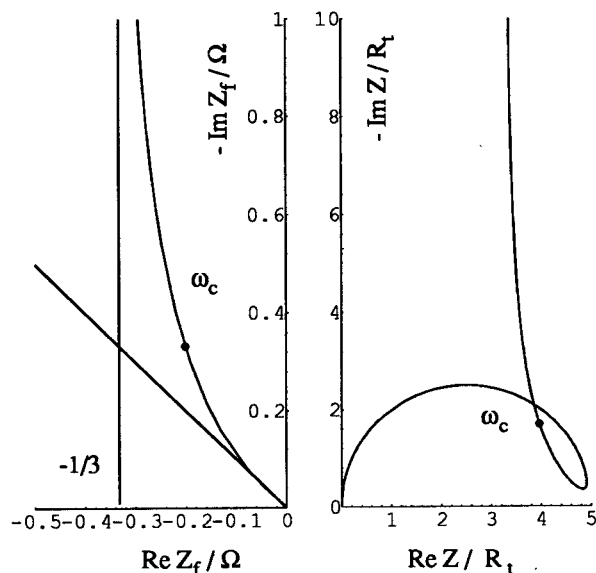


Fig. 5: Impédance faradique $Z_f = th(\tau p)^{1/2} / [p(\tau p)^{1/2}]$ et impédance d'électrode; $\tau = \delta_B^2 / D_B$.

Ce graphe se présente sous la forme d'un demi-cercle hautes fréquences dû à la capacité de double couche placée en parallèle sur la résistance de transfert de la réaction d'électrode. On observe ensuite une boucle à des fréquences intermédiaires puis un comportement capacitif avec une impédance variant comme $1/p$ aux fréquences plus basses. On démontre que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}[th(p \delta_B^2 / D_B)^{1/2} / [(\delta_B^2 / D_B) p (p \delta_B^2 / D_B)^{1/2}]] = -1/3$$

Cette allure est proche des diagrammes expérimentaux obtenus sur le palier de polissage du nickel aux hautes fréquences. Une publication récente présente des diagrammes semblables obtenus lors de la dissolution du fer dans $FeCl_2^{20}$.

Conclusion

Un mécanisme qui explique la forme particulière de la courbe stationnaire densité de courant, tension obtenue lors du polissage électrochimique des métaux a été proposé. Le plateau de courant de la courbe densité de courant, tension est contrôlé par le transport de matière d'une espèce *consommée* à l'interface électrode, électrolyte. Nous avons tracé des diagrammes d'impédance théoriques proches de ceux obtenus expérimentalement. La structure originale de cette impédance devrait permettre de justifier les comportements hautes fréquences des diagrammes expérimentaux.

Nous remercions P. Valenti et la Société LABELLE pour l'aide qu'ils ont apportée à ce travail.

- ¹ P. A. Jacquet, C.R. Acad. Sc. Paris 202, 402 (1936).
- ² P. A. Jacquet, Trans. Electrochem. Soc. 69, 629 (1936).
- ³ T. P. Hoar and G. P. Rothwell, Electrochim. Acta 9, 135 (1964).
- ⁴ D. Schuhmann, Thèse, Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air (1962).
- ⁵ P. Poncet, M. Braizaz, B. Pointu, J. Rousseau, J. Chim. Phys., 75, 3 (1978).
- ⁶ P. Poncet, Thèse, Lyon (1974), B. Pointu, Thèse, Lyon (1980).
- ⁷ P. Valenti, J.-P. Caire, E. Chainet, J.-C. Delachaume, T. Laederich, B. Nguyen, P. Ozil, Journées d'Electrochimie 1991, Brest, 27-30 mai 1991.
- ⁸ P. Valenti, Thèse INPG, 1992.
- ⁹ H. F. Walton, J. Electrochem. Soc. 97 (1950).
- ¹⁰ T. P. Hoar and J. A. S. Mowat, Nature 165, 4185 (1950).
- ¹¹ H. Cheng Kuo, D. Landolt, Electrochim. Acta 20, 393 (1975).
- ¹² M. Datta and D. Vercruysse, J. Electrochem. Soc. 137, 10 (1990).
- ¹³ V. G. Levich, Acta Physicochimica U.R.S.S., Vol.17, 257 (1942).
- ¹⁴ V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, New York (1962).
- ¹⁵ C. Clerc and D. Landolt, Electrochim. Acta 33, 859 (1988).
- ¹⁶ J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 4^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, (1990).
- ¹⁷ J. Besson, Précis de Thermodynamique & Cinétique Electrochimiques, Ellipses-Edition Marketing, Paris (1984)
- ¹⁸ J.-M. Le Canut, DEA, Grenoble, 1992.
- ¹⁹ J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 5^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, 145 (1991).
- ²⁰ R. D. Grimm, A. C. West and D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 139, 6 (1992).