

10^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 3 Déc. 1996, p. 75-85.

CRITÈRE DE BIFURCATION ET SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

F. BERTHIER¹, V. SEIGNOLE¹, J.-P. DIARD²

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

²*Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble,
Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
UMR. 5631 INPG-CNRS, associé à l'UJF, erase@grenet.fr,
Domaine Universitaire - B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères (France)*

Résumé

Le critère de Nyquist permet de décider de la stabilité d'un système dont le graphe de l'immittance (impédance ou admittance) est connu pour une fréquence variant de zéro à l'infini. Ce critère est utilisé depuis longtemps en électrochimie. Un nouveau critère basé sur les mêmes graphes a été proposé plus récemment par M. T. M. Koper. Ce critère prévoit la présence d'une bifurcation lorsque le graphe de l'immittance passe par l'origine du plan complexe. Une bifurcation statique de type noeud-col et une commutation sont prévues lorsque l'origine est atteinte à fréquence nulle, une bifurcation de Hopf et des oscillations le sont lorsque l'origine est franchie pour une fréquence différente de zéro. On discute ce critère sur des exemples.

Introduction

L'étude de l'impédance d'un système est un outil efficace pour déterminer la stabilité de ce système. L'analyse des pôles et des zéros de l'impédance renseigne sur la stabilité du système lors d'une commande en tension ou en courant. Un système est stable pour une commande en tension (respectivement en courant) lorsque la partie réelle des zéros de l'impédance (resp. des pôles) est strictement négative. L'utilisation du critère de Nyquist permet de déterminer la différence entre le nombre de zéros et de pôles à partie réelle positive : un système électrochimique est stable si et seulement si le nombre de fois où le contour symétrisé du graphe d'impédance dans le plan de Nyquist encercle l'origine du plan ($-\text{Im } Z, \text{Re } Z$) est égal au nombre de pôles à partie réelle positive [1]. En conséquence, le nombre de zéros à partie réelle positive est égal à la différence entre le nombre d'encerclements de l'origine et le nombre de pôles à partie réelle positive. Pour déterminer la stabilité lors d'une commande en tension il est donc nécessaire d'estimer le nombre de fois où le graphe encercle l'origine du plan et également le nombre de pôles. À partir de cette analyse M. T. M Koper a établi un critère sur la possibilité de présence de bifurcations [2, 3]. Pour une tension (respectivement un courant) d'électrode imposée,

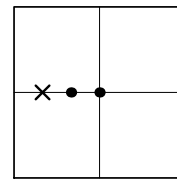
- si $Z(j\omega) = 0$ (resp. $Y(j\omega) = 0$) pour $\omega = 0$ alors on est en présence d'une bifurcation noeud-col,
- si $Z(j\omega) = 0$ (resp. $Y(j\omega) = 0$) pour $\omega = \omega_H \neq 0$ alors on est en présence d'une bifurcation de Hopf.

On propose de discuter à l'aide d'exemples la validité de ce critère et en particulier le fait que l'assertion réciproque n'est pas vraie : la condition est nécessaire mais non suffisante.

Fonction de transfert à zéro à l'origine

Considérons, à titre d'exemple une fonction de transfert écrite sous la forme d'une fraction rationnelle qui présente un zéro à l'origine :

$$Z(j\omega) = - \frac{j\omega(j\omega+1)}{j\omega+2}$$



Cette fonction de transfert a un second zéro réel de valeur égale à -1 (représenté par un point sur la carte des pôles et des zéros) et un pôle réel égal à -2 (représenté par une croix). La présence d'un zéro à l'origine correspond pour une commande en tension à la présence d'une bifurcation de type noeud-col lorsque le zéro traverse l'axe et prend des valeurs positives. Le graphe d'impédance de cette fonction de transfert est représenté dans le plan de Nyquist (figure 1). On constate que l'on a effectivement $Z(j\omega) = 0$ pour $\omega = 0$.

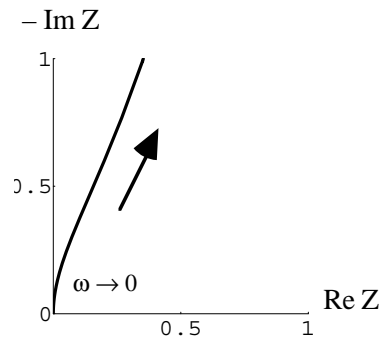
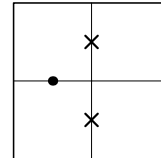


Fig. 1: Graphe dans le plan complexe de l'impédance (Eq. 1). La flèche indique le sens des pulsations croissantes. Pour $\omega = 0 \text{ rd.s}^{-1}$, le graphe de l'impédance passe par l'origine du plan complexe.

Fonction de transfert à pôles imaginaires purs

On considère le fonction de transfert décrite ci-dessous ainsi que la carte des pôles et zéros:

$$Z(j\omega) = \frac{1 + j \omega}{(j - j \omega)(j + j \omega)}$$



Cette fonction de transfert a un zéro réel égal à -1 et deux pôles complexes imaginaires purs égaux à $\pm j$ qui entraînent la présence d'une bifurcation de Hopf lorsque la partie réelle des pôles complexes traverse l'axe des imaginaires purs pour une commande en courant. Le graphe dans le plan de Nyquist a une allure très particulière constitué de deux parties discontinues (fig. 2 a). Le tracé de l'admittance (fig. 2 b) permet d'observer le passage de Y par l'origine du plan complexe pour une valeur de la pulsation différente de zéro.

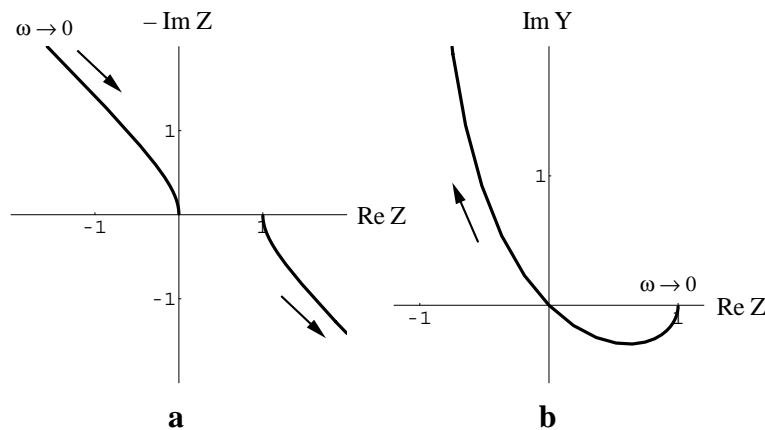
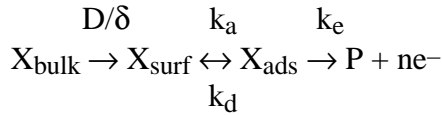


Fig. 2: Graphes dans le plan complexe de l'impédance (a) et de l'admittance (b) (Eq. 2). Les flèches indiquent le sens des pulsations croissantes. Pour $\omega = 1 \text{ rd.s}^{-1}$, le graphe de l'impédance est discontinu.

Vérification du critère de bifurcation de Koper Etude de la réaction de Koper–Sluyters

Le mécanisme de la réaction d'électrocatalyse de Koper–Sluyters (KS) comprend deux étapes : une étape d'adsorption chimique et une étape d'électrodésorption. Ce mécanisme s'écrit avec les notations des auteurs [3, 4] :



où D est le coefficient de diffusion, δ est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst, k_a , k_d et k_e sont les constantes de vitesse pour l'adsorption, la désorption et le transfert d'électrons. En négligeant l'effet de la chute ohmique dans l'électrolyte les équations différentielles d'évolution du taux de recouvrement θ en adsorbat et de u , concentration interfaciale réduite en espèce électroactive X de l'électrolyte sont données par :

$$\frac{du}{dt} = -k_a \exp(\gamma \frac{\theta}{2}) u (1 - \theta) + k_d \exp(-\gamma \frac{\theta}{2}) \theta + 1 - u = f(u, \theta) \quad (1)$$

$$b \frac{d\theta}{dt} = k_a \exp(\gamma \frac{\theta}{2}) u (1 - \theta) - k_d \exp(-\gamma \frac{\theta}{2}) \theta - k_e \exp(\alpha_o f E) \theta = g(u, \theta) \quad (2)$$

où $u = c_0/c^*$ et $b = 2\Gamma_{\text{max}}/(\delta c^*)$. c_0 et c^* représentent les concentrations de l'espèce X à l'interface et dans le volume. t , k_a , k_d et k_e sont égaux à $2Dt/\delta^2$, $k_a\delta/D$, $k_d\Gamma_{\text{max}}\delta/(c^*D)$ et $k_e\Gamma_{\text{max}}\delta/(c^*D)$. γ représente le paramètre de Frumkin (une valeur positive de γ traduit des interactions attractives), Γ_{max} est le nombre total de sites libres ou occupés par unité de surface, E est la tension d'électrode et α_o le facteur de symétrie de transfert électronique. La densité de courant adimensionnalisée s'écrit sous la forme $J = k_e \exp(\alpha_o f E) \theta$; $f = F/RT$. (3)

En régime stationnaire, on a $d\theta/dt = 0$ et $du/dt = 0$. Il est alors possible de résoudre numériquement les équations 1 et 2. Les solutions stationnaires u_s et E_s peuvent également être déterminées de manière analytique en fonction θ_s :

$$u_s = \frac{1 + k_d \theta_s \exp(-g(\theta_s/2))}{1 + (1 - \theta_s) k_a \exp(g(\theta_s/2))}, \quad E_s = (\alpha_o f)^{-1} \text{Log} \left[\frac{1 - u_s}{k_e \theta_s} \right]. \quad (4)$$

L'expression de l'impédance faradique de la réaction KS s'écrit :

$$Z_f = R_t + (2 \exp(\gamma(\theta/2)) (1 + \exp(\gamma(\theta/2)) k_a - \exp(\gamma(\theta/2)) k_a \theta + p)) / \text{Den}(p), \quad (5)$$

avec :

$$R_t = (\alpha_o f \exp(\alpha_o f E_s) k_e \theta_s)^{-1} = (\alpha_o f J)^{-1},$$

$$\text{Den}(p) = \alpha_o f \theta \{ 2k_d - \gamma k_d \theta + 2 \exp(\gamma \theta) k_a u_s - \exp(\gamma \theta) \gamma k_a u_s + \exp(\gamma \theta) \gamma k_a \theta u_s + [2b \exp(\gamma(\theta/2)) + 2b \exp(\gamma \theta) k_a + 2k_d - 2b \exp(\gamma \theta) k_a \theta - \gamma k_d \theta + 2 \exp(\gamma \theta) k_a u_s - \exp(\gamma \theta) \gamma k_a u_s + \exp(\gamma \theta) \gamma k_a \theta u_s] p + 2b \exp(\gamma(\theta/2)) p^2 \}.$$

La courbe courant-tension (fig. 3a) présente un pic de dissolution. On représente l'évolution de la partie réelle des pôles et des zéros de l'impédance faradique dans la zone de tension correspondant au pic.

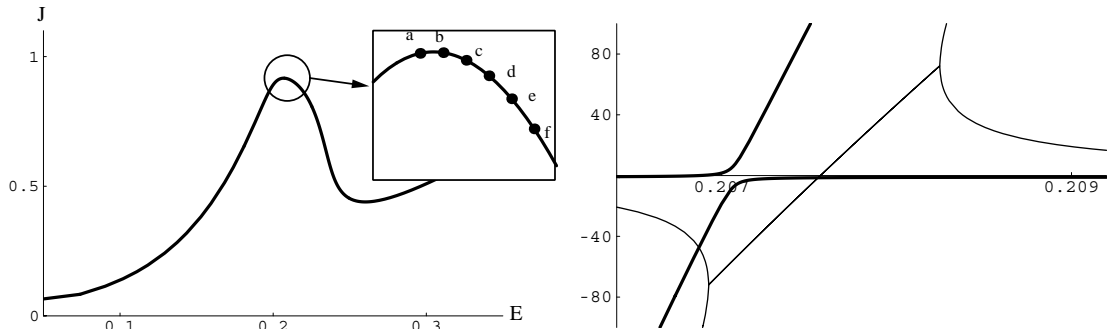


Fig. 3: (a) Courbe courant-tension stationnaire. (b) Evolution de la partie réelle des pôles (traits épais) et de la partie réelle des zéros (traits fins) de l'impédance faradique avec la tension d'électrode.

Pour de faibles valeurs de la tension on a en présence deux pôles réels qui coalescent en deux pôles complexes conjugués dont la partie réelle s'annule lorsque la tension d'électrode est égale à $E = 0.207564$, donnant lieu à une bifurcation de Hopf, puis devient positive. Les évolutions des graphes d'impédance faradique sont représentées sur les figures 4 et 5.

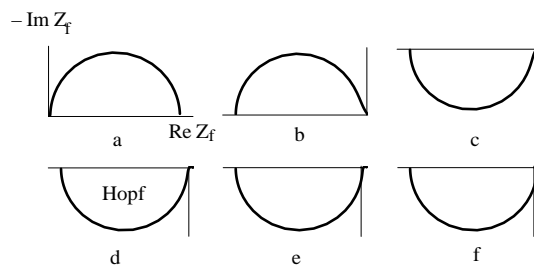


Fig.4 : Evolution des graphes d'impédance faradique avec la tension au voisinage de la tension de Hopf (d).

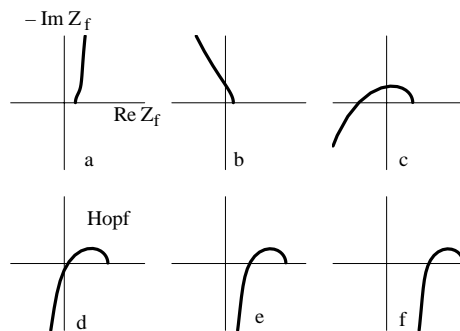


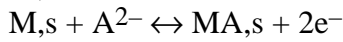
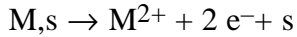
Fig.5 : Agrandissement de la figure 4.

A la tension de Hopf le graphe de l'impédance passe par l'origine du plan complexe pour une pulsation $\omega_H = 72.19 \text{ rd.s}^{-1}$ que l'on détermine numériquement et qui est égale à la valeur propre du Jacobien du système d'équations différentielles qui régit les processus à la tension de bifurcation.

Le critère de Koper de présence d'une bifurcation de Hopf pour une commande en tension est donc vérifié sur cet exemple.

Etude d'un mécanisme de dissolution-passivation de Schuhmann

On considère le mécanisme de dissolution passivation proposé par D. Schuhmann [5, 6]:



L'équation différentielle d'évolution du taux de recouvrement θ de l'espèce adsorbée MA,s en considérant l'isotherme d'adsorption de Frumkin, s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) \exp(2 \alpha_{o2} f \xi) \exp(-\alpha_{o2} g(\theta - \frac{1}{2})) - \theta \exp(-2 \alpha_{r2} f \xi) \exp(\alpha_{r2} g(\theta - \frac{1}{2})),$$

où $\xi = f(E - E^\circ)$. (6)

où $f = F/(RT)$, α_{o2} et α_{r2} représentent les coefficients de transfert électronique de la réaction d'électrosorption et g le paramètre de Frumkin.

La densité de courant s'écrit sous la forme adimensionnelle :

$$\Psi = \frac{\exp(2 \alpha_{o1} f \xi)}{1 + \exp(\xi - g(\theta - (1/2)))}, \text{ avec } \xi = \text{Log}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + g(\theta - \frac{1}{2}). \quad (7)$$

L'évolution du taux de recouvrement et de la densité de courant en régime stationnaire sont représentés sur la figure 6 lorsque g prend la valeur -6 . Pour des valeurs de g inférieures à la valeur critique (-4) on est en présence de courbes multivoques à états stationnaires multiples.

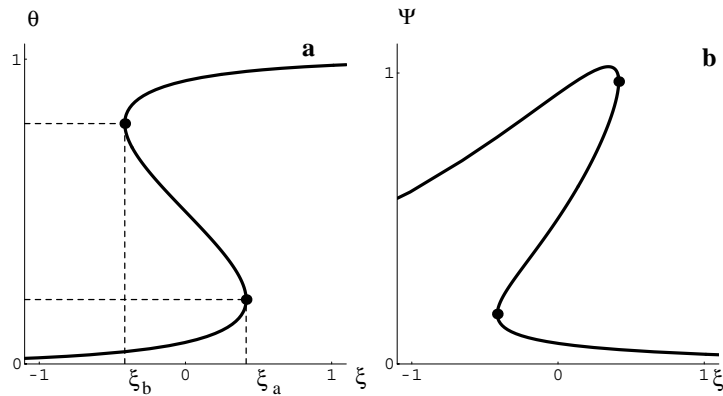


Fig. 6: Evolution du taux de recouvrement (a) et courbe courant-tension adimensionnelle stationnaire (b).

$$\alpha_{o1} = .5, \alpha_{o2} = .3, \alpha_{r2} = 1 - \alpha_{o2}, \Lambda = 1, g = -6.$$

L'impédance faradique de la réaction de dissolution-passivation s'écrit :

$$Z_f^*(p) = (p - \Psi_{2\theta}) / [\Psi_{1\theta}\Psi_{2\xi} - \Psi_{2\theta}\Psi_{1\xi} + p(\Psi_{1\xi} + \Psi_{2\xi})] \quad (8)$$

où * indique une variable adimensionnelle, p est la variable de Laplace, $\Psi_{ix} = \partial\Psi_i/\partial x$ et

$$\Psi_1 = \Lambda (1 - \theta) \exp [2\alpha_{o1}\xi] \quad (9)$$

$$\Psi_2 = (1 - \theta) \exp[2\alpha_{o2}\xi] \exp[-\alpha_{o2}g(\theta - 1/2)] - \theta \exp[-2\alpha_{r2}\xi] \exp[\alpha_{r2}g(\theta - 1/2)], \quad (10)$$

où $\Lambda = (k_{o1} \exp[2\alpha_{o1}fE^\circ])/k^\circ$.

L'étude des pôles et des zéros de l'impédance faradique en fonction de la tension d'électrode permet de déterminer les domaines de stabilité : on est en présence d'un zéro réel qui prend des valeurs positives entre ξ_a et ξ_b (fig. 7 a) lorsque le taux de recouvrement est compris entre θ_a et θ_b (fig. 6 a), et d'un pôle réel qui prend des valeurs positives à partir d'une valeur de tension légèrement inférieure à ξ_a . Les tensions ξ_a et ξ_b sont des tensions de bifurcation noeud-col. On a $Z(j\omega) = 0$ pour $\omega = 0$ et le critère de bifurcation de Koper est bien vérifié.

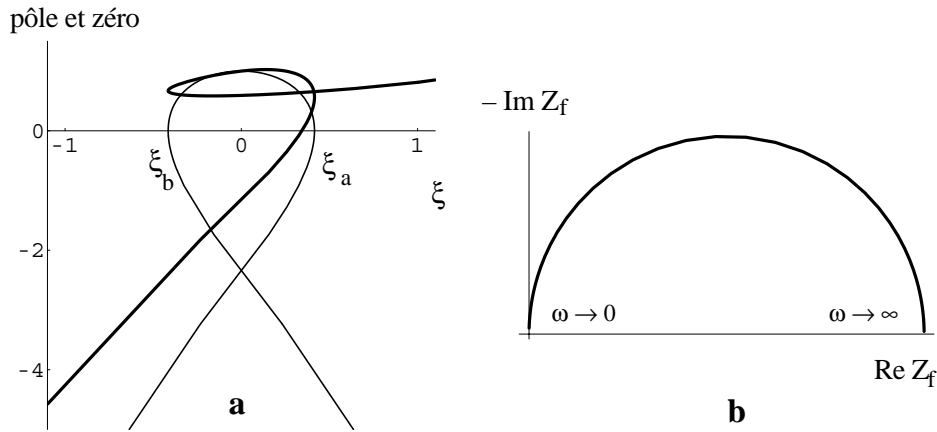


Fig. 7 : **a**) Evolution du pôle (traits épais) et du zéro (traits fins) de l'impédance faradique avec la tension d'électrode. **b**) Impédance faradique pour les valeurs de tensions telles que le zéro soit nul (ξ_a et ξ_b).

Exemple de vérification expérimentale du critère de bifurcation de Koper

Etude de la dissolution transpassive du nickel en milieu H_2SO_4 1M

Le nickel présente en domaine transpassif une succession de graphes d'impédance qui tournent autour de l'origine [7–9]. A la tension de basculement d'un cadran (partie réelle positive) au cadran opposé (partie réelle négative) on a pour une commande en courant des oscillations. Une modélisation de l'impédance faradique par une fraction rationnelle d'ordre deux permet de reproduire les résultats expérimentaux. L'étude de l'évolution des pôles et des zéros de l'impédance d'électrode par identification paramétrique avec la

tension permet de montrer la présence de pôles complexes. La partie réelle de ces pôles prend des valeurs négatives en début de transpassivité, s'annule, prend des valeurs positives, s'annule et prend de nouveau des valeurs négatives. Les tensions pour lesquelles la partie réelle des pôles s'annule sont donc des tensions de bifurcation de Hopf. Le diagramme d'impédance de l'électrode déterminé pour la plus faible des deux valeurs de tension de Hopf est représenté sur la figure 8a.

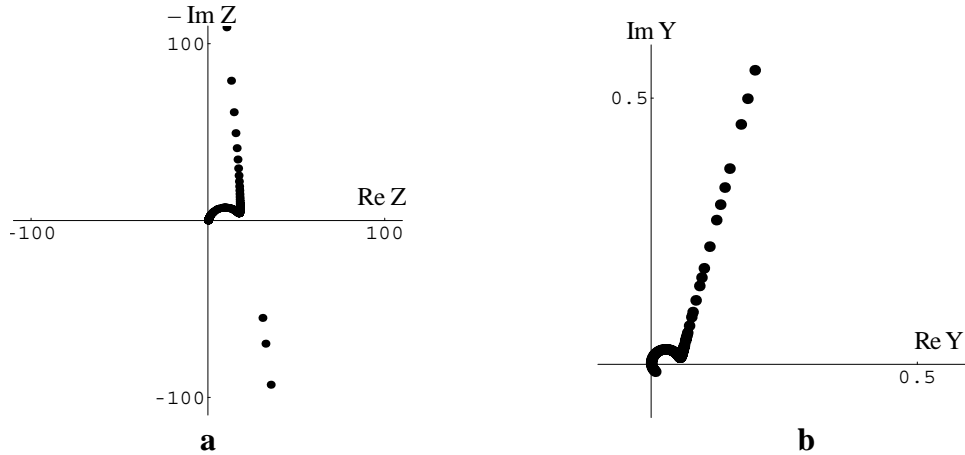
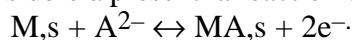


Fig. 8 : **a**) Diagramme d'impédance et **b**) d'admittance ($E = 0.868$ V/ESS) obtenu par extrapolation.

Le graphe d'admittance (fig. 8b) traverse l'origine pour une pulsation non nulle $\omega_H = 1.18$ rd.s⁻¹. Le critère de Koper est donc expérimentalement vérifié. Il l'est également pour la seconde bifurcation.

Condition nécessaire mais non suffisante Réaction d'électrosorption

On considère à présent la réaction d'électrosorption



Il s'agit en fait de la deuxième étape du mécanisme de dissolution-passivation proposé par D. Schuhmann. Les équations 6 à 10 décrivent donc cette réaction lorsqu'on pose $\Lambda = 0$. En régime stationnaire la densité de courant est nulle quelle que soit la valeur de la tension d'électrode et la valeur du paramètre de Frumkin. L'évolution du taux de recouvrement est multivoque pour une valeur de g inférieure à la valeur critique, elle est décrite par l'équation 6 (fig. 6a).

L'expression de l'impédance faradique est analogue à celle d'un circuit électrique composé d'une résistance associée en série avec une capacité [10]:

$$Z_f^*(p) = R_t^* + \frac{1}{p C_{ads}^*}, \quad (11)$$

$$R_t^* = \{(1 - \theta) \exp[2\alpha_{o2}\xi] \exp[-\alpha_{o2}g(\theta - 1/2)]\}^{-1},$$

$$C_{ads}^* = -\frac{\theta(1 - \theta)}{g\theta^2 - g\theta - 1}.$$

Cette fonction de transfert a un zéro réel dont la valeur varie avec la tension. Entre ξ_a et ξ_b le zéro de l'impédance faradique prend des valeurs positives (fig. 9a). Pour les valeurs de ξ_a et ξ_b le zéro s'annule et ces points de fonctionnement correspondent à une bifurcation noeud-col.

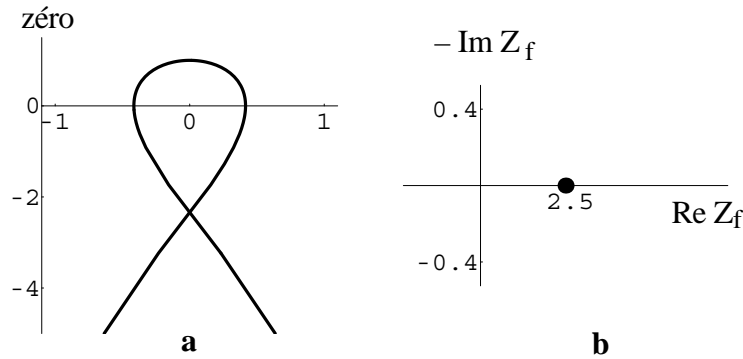


Fig. 9 : **a)** Evolution du du zéro de l'impédance faradique avec la tension d'électrode. **b)** Impédance faradique pour ξ_a et ξ_b (où le zéro est nul). $\alpha_{o1} = .5$, $\alpha_{o2} = .3$, $\alpha_{r2} = 1 - \alpha_{o2}$, $g = -6$.

Lorsque la tension de l'électrode est égale à ξ_a ou ξ_b le taux de recouvrement est solution de l'équation :

$$g\theta^2 - g\theta - 1 = 0, \tag{12}$$

la capacité prend donc une valeur infinie et l'impédance faradique se réduit à une résistance (fig. 9b). Quelle que soit la valeur de la pulsation le graphe d'impédance ne passe pas par l'origine du plan complexe. La présence d'une bifurcation noeud-col n'entraîne donc pas la présence de $Z(j\omega) = 0$ pour $\omega = 0$. Il s'agit donc bien d'une condition nécessaire mais pas suffisante.

Contre exemple du critère de bifurcation de Koper

On considère le mécanisme de dissolution passivation décrit précédemment pour montrer que la présence d'un diagramme d'impédance passant par l'origine n'entraîne pas obligatoirement la présence d'une bifurcation.

L'évolution du taux de recouvrement et de la densité de courant en régime stationnaire sont représentés sur la figure 10 lorsque le paramètre de Frumkin prend la valeur critique - 4. Les deux courbes présentent une partie à tangente verticale pour un taux de recouvrement égal à 0.5.

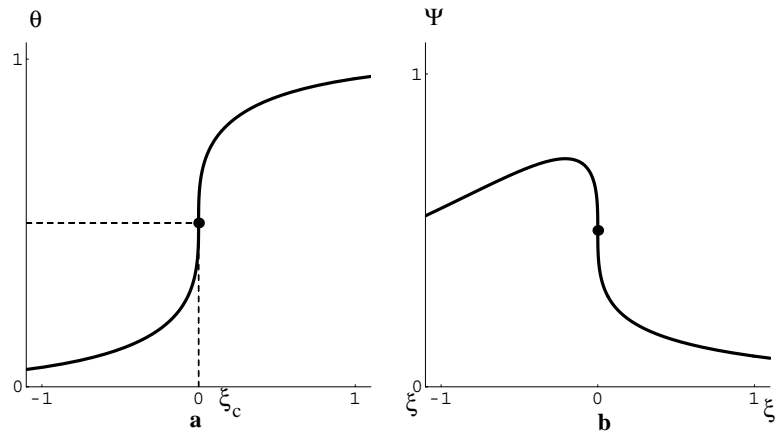


Fig. 10 : Evolution du taux de recouvrement (a) et courbe courant-tension stationnaire (b). $\alpha_{01} = .5$, $\alpha_{02} = .5$, $\alpha_{r2} = 1 - \alpha_{02}$, $\Lambda = 1$, $g = -4$.

D'un point de vue expérimental, il est possible de tracer l'ensemble de la courbe courant tension contrairement à précédemment où des parties de la courbe ne pouvaient être atteinte. Le système ne présente pas de commutation. La trajectoire en tension des pôles et des zéros est représentée sur la figure 11a.

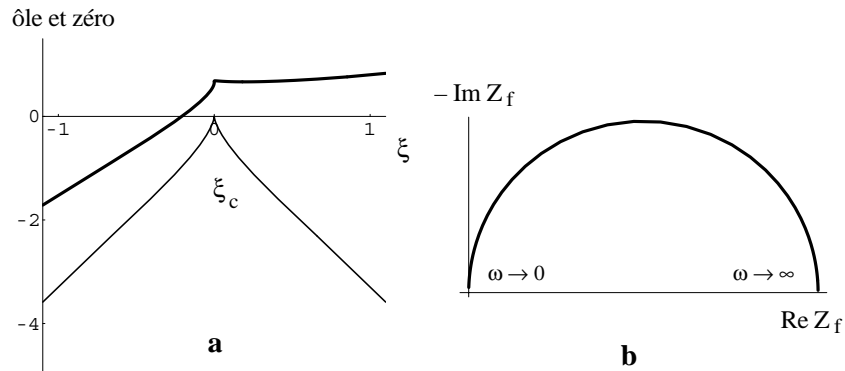


Fig. 11 : a) Evolution de la partie réelle des pôles (traits épais) et de la partie réelle des zéros (traits fins) de l'impédance faradique avec la tension d'électrode. b) Impédance faradique au point de rebroussement.

Pour la tension correspondant à la valeur du taux de recouvrement égale à 0.5 on observe un point de rebroussement appelé également bifurcation dégénérée. Le zéro de l'impédance faradique est nul à cette tension mais ne correspond pas à une bifurcation noeud-col. L'impédance faradique à la tension de bifurcation dégénérée est représentée sur la figure 11b. Bien que le graphe de l'impédance passe par l'origine du plan complexe pour $\omega \rightarrow 0$, il y a absence de bifurcation noeud-col. Il s'agit donc bien d'un contre exemple du critère de bifurcation de Koper.

Conclusion

Les méthodes d'impédance permettent d'étudier la stabilité des systèmes électrochimiques par analyse des cartes des pôles et des zéros et/ou par analyse des graphes d'impédance. Il est ainsi possible de prévoir un comportement instable avec la présence d'oscillations, pour une commande en courant, dans le cas de la dissolution transpassive du nickel en milieu sulfurique par l'étude des graphes d'impédance pour une commande en tension. Le critère de Koper constitue une actualisation du critère de Nyquist. Le passage par l'origine de l'immittance pour une pulsation nulle entraîne la présence d'une bifurcation noeud-col, et pour une pulsation non nulle une bifurcation de Hopf. Ce critère est vrai lorsque les pôles (et / ou les zéros) traversent l'axe des imaginaires. Lorsque la trajectoire des pôles (et / ou des zéros) reste tangente à l'axe des imaginaires ou présente un point de rebroussement le critère n'est pas forcément vérifié : le passage de l'immittance par l'origine du plan complexe n'entraîne pas la présence d'une bifurcation noeud-col ou de Hopf. Il s'agit toutefois de cas pathologiques. Il est également nécessaire de noter que la présence d'une bifurcation de Hopf ou noeud-col ne conduit pas forcément au passage par l'origine de l'immittance.

Références

- 1 C. Gabrielli, Thèse, Paris, 1973, n° CNRS AO 9060
- 2 M. T. M. Koper, *Advances in Chemical Physics*, vol XCII (1996) 161.
- 3 M. T. M. Koper, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 371 (1994) 149.
- 4 F. Berthier, J.-P. Diard et S. Nugues, *J. Electroanal. Chem.*, A paraître.
- 5 D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 17 (1968) 45.
- 6 F. Berthier, J.-P. Diard et C. Montella, *Actes du 7^{ème} forum sur les Impédances Electrochimiques*, Montrouge, (1993) 109.
- 7 M. Keddou, H. Takenouti, N. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2561.
- 8 M. Bojinov, *J. Electroanal. Chem.*, 405 (1996) 15.
- 9 M. Bojinov, K. Salmi, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.*, 347 (1993) 207.
- 10 A. Sadkowsky, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 263.