

IMPÉDANCE DE DIFFUSION LINÉAIRE RESTREINTE EN PRÉSENCE DE PIÈGES

J.-P. DIARD, B. LE GORREC*, C. MONTELLA**

*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble,
Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire, B.P. 75,
38402 Saint Martin d'Hères, France*

* Membre de l'Institut Universitaire de Technologie, Grenoble 1.

** Membre de Polytech'Grenoble.

Résumé :

L'expression théorique de l'impédance de diffusion linéaire restreinte en présence de pièges est établie en faisant l'hypothèse d'une distribution uniforme des pièges dans le matériau d'électrode. La forme du graphe de Nyquist dépend des rapports de résistances et constantes de temps caractéristiques des processus physiques mis en jeu. Le tracé d'un diagramme de zones permet de préciser les conditions d'observation des formes limites du graphe de Nyquist dans l'espace des paramètres du modèle. Le domaine de fréquence où se manifeste l'influence des pièges est enfin étudié.

1. INTRODUCTION

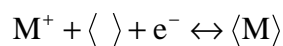
Les réactions d'insertion mettent en jeu un processus de transport de matière par diffusion ou diffusion-migration dans le matériau d'électrode. La présence de défauts de structure du matériau influe sur le transport de matière et est en général modélisée comme une réaction chimique en volume entre l'espèce insérée et ces défauts ou pièges. Le transport de l'hydrogène dans les métaux ou alliages, en présence de pièges, a été étudié depuis longtemps [1-3] à partir du modèle proposé par McNabb et Foster [4] puis Iino [5], en utilisant des cellules à perméation [6, 7] ou des électrodes avec condition de diffusion restreinte (paroi imperméable) [8, 9], et en choisissant dans les deux cas des méthodes d'étude temporelles (échelon de courant ou de potentiel).

Peu d'articles, par contre, ont été consacrés à l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Citons néanmoins le travail initial de Franceschetti [10], le calcul plus récent de Buckley et al. [11] qui ont établi l'expression théorique du flux de diffusion sur une face d'une feuille métallique soumise à une modulation sinusoïdale du flux sur l'autre face, l'article de Gabrielli et al. [12] consacré à l'étude de l'absorption et de la diffusion de l'hydrogène dans une couche mince de palladium par SIE et mesure de la fonction de transfert électro-gravimétrique, et enfin le travail de Bisquert [13] et Bisquert et Vikhrenko [14] sur l'influence des pièges sur le transport de matière dans les matériaux électrochromes. Cependant, les différentes allures possibles du graphe de l'impédance de diffusion en présence de pièges n'ont pas été étudiées de manière systématique dans les travaux précédents.

2. IMPÉDANCE DE DIFFUSION EN PRÉSENCE DE PIÈGES

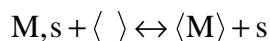
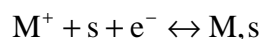
2.1. Impédance d'électrode

Le circuit équivalent (CE) de l'impédance d'électrode pour une réaction d'insertion directe:



où M^+ , $\langle \rangle$ et $\langle M \rangle$ désignent respectivement un cation dans l'électrolyte, un site disponible pour l'insertion dans le matériau hôte et l'espèce insérée, est représenté sur la Fig. 1a où R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge, Z_{mt} l'impédance de transport de matière, C_{dl} la capacité de double couche interfaciale, en négligeant toute limitation par le transport de matière dans l'électrolyte, ainsi que les effets de chute ohmique.

Le mécanisme d'insertion indirecte (en deux étapes) met en jeu une espèce intermédiaire adsorbée et conduit au CE de la Fig. 1b où R_{ct} , R_{ab} et C_{ad} sont la résistance de transfert de charge (première étape), la résistance d'absorption (seconde étape) et la pseudo-capacité d'adsorption:



Une adsorption chimique suivie d'une électroabsorption peut également être envisagée et mène au CE de la Fig. 1c où R_{ct} et R_{ad} désignent les résistances de transfert électronique (seconde étape) et d'adsorption (première étape) respectivement:

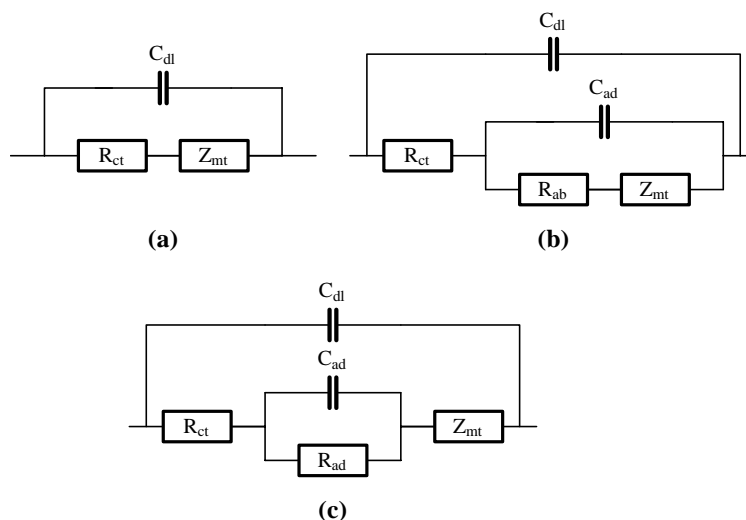
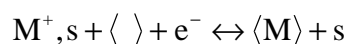
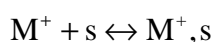


Fig. 1: CE de l'impédance d'électrode pour la réaction d'insertion directe (a) et la réaction d'insertion indirecte avec étapes d'électrosorption et d'absorption (b) ou d'adsorption et d'électroabsorption (c).

Des CE plus compliqués sont bien sûr possibles. Le point commun des CE de la Fig. 1 est la présence de l'impédance de transport de matière dont la structure dépend de la géométrie de diffusion, des conditions limites et de la présence éventuelle de défauts ou pièges. Seule cette impédance est étudiée dans la suite du texte. Elle est notée:

$$Z_{mt}(s) = Z_{d-tr}(s) \tag{1}$$

(d-tr pour "diffusion-trapping impedance") et calculée à partir du modèle de McNabb et Foster [4] en choisissant les conditions de diffusion linéaire restreinte (présence d'une paroi imperméable à l'espèce insérée sur une des faces du matériau hôte) classiques pour l'insertion.

2.2. Modèle de transport de matière

D'après le modèle de McNabb et Foster [4] la probabilité de capture de l'espèce qui diffuse par un piège est proportionnelle à la concentration de l'espèce $c(x,t)$ et à celle des pièges non occupés $N(1-n(x,t))$, où N est le nombre total de pièges par unité de volume et $n(x,t)$ la fraction de pièges occupés à l'abscisse x et au temps t . On ne fait pas d'hypothèse sur la nature exacte des pièges, mais ils sont supposés répartis de manière uniforme dans le matériau d'insertion. On note k_{tr} la constante de vitesse de capture de l'espèce insérée durant son transport et k_r celle de libération des pièges. En introduisant le taux d'insertion:

$$y(x,t) = \frac{c(x,t)}{C} \quad (2)$$

les équations de transport de l'espèce insérée et de bilan matière pour les pièges s'écrivent:

$$J(x,t) = -DC \frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} - \frac{N}{C} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = k_{tr} y(x,t) (1-n(x,t)) - k_r (1-y(x,t)) n(x,t) \quad (5)$$

où la concentration maximale possible de l'espèce insérée C dans le matériau hôte est introduite dans les constantes de vitesse pour simplifier la notation. Les équations précédentes sont munies de leurs conditions limites de continuité à l'interface électrolyte | électrode ($x = 0$), soit $J(0,t) = v_{in}(t)$ où $v_{in}(t)$ est la vitesse d'insertion, et de diffusion restreinte sur la surface imperméable à l'espèce insérée, soit $J(L,t) = 0$ où L est l'épaisseur du matériau hôte.

2.3. Impédance de transport de matière

La résolution des Eqs. (3-5) par transformation de Laplace mène à l'expression suivante de l'impédance de transport de matière [15]:

$$Z_{d-tr}(u) = R_d \coth \left(iu \frac{i u + \lambda + \sigma}{i u + \sigma} \right)^{1/2} / \left(iu \frac{i u + \lambda + \sigma}{i u + \sigma} \right)^{1/2}, \quad u = \omega \tau_d \quad (6)$$

où R_d est la résistance de diffusion, $i^2 = -1$, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, f la fréquence, $u = \omega \tau_d$ la pulsation réduite, τ_d la constante de temps de diffusion, y le taux d'insertion stationnaire et:

$$\lambda = \gamma \frac{k_{tr}k_r}{k_{tr}y + k_r(1-y)} \tau_d, \quad \sigma = (k_{tr}y + k_r(1-y))\tau_d, \quad \tau_d = L^2/D, \quad \gamma = N/C \quad (7)$$

Le graphe de Nyquist de cette impédance dépend uniquement des deux paramètres adimensionnels λ et σ qui sont fonction des constantes de vitesse de capture de l'espèce insérée et de libération des pièges, du nombre de pièges par unité de volume, du coefficient de diffusion, du taux d'insertion à l'équilibre et de l'épaisseur du film mince. En faisant $\lambda = \sigma = 0$ (absence de pièges) dans l'Eq. (6), on retrouve l'expression classique de l'impédance de diffusion linéaire restreinte:

$$Z_d(u) = R_d \frac{\coth \sqrt{iu}}{\sqrt{iu}} \quad (8)$$

On montre par ailleurs [15] que les deux paramètres précédents ont un sens physique précis. λ est le rapport de la résistance de diffusion sur la résistance de piégeage, alors que σ est celui des constantes de temps associées aux deux processus. Enfin λ/σ est le rapport des capacités d'insertion et de stockage dans les pièges, toutes ces grandeurs étant définies par les relations suivantes:

$$\lambda = R_d/R_{tr}, \quad \sigma = \tau_d/\tau_{tr}, \quad \lambda/\sigma = C_{tr}/C_{in} \quad (9)$$

$$R_{in} = \frac{R_d}{3} = \frac{1}{3n_e fALC |dy/dE|}, \quad C_{in} = \frac{\tau_d}{R_d} = n_e fALC |dy/dE| \quad (10)$$

$$R_{tr} = 3 \frac{R_{in}}{\lambda} = \frac{\tau_d}{\lambda C_{in}} = \frac{1}{n_e^2 fALN} \frac{k_{tr}y + k_r(1-y)}{k_{tr}k_r y(1-y)} \quad (11)$$

$$C_{tr} = \frac{\lambda}{\sigma} C_{in} = n_e^2 fALN \frac{k_{tr}k_r y(1-y)}{(k_{tr}y + k_r(1-y))^2} = n_e^2 fALN n(1-n) \quad (12)$$

$$\tau_{tr} = R_{tr} C_{tr} = \tau_d/\sigma = 1/(k_{tr}y + k_r(1-y)) \quad (13)$$

3. GRAPHES D'IMPÉDANCE

L'étude exhaustive des formes du graphe de Nyquist de l'impédance de transport de matière peut être réalisée [15] et résumée par la construction d'un diagramme de zones permettant de définir les conditions d'observation des différentes formes du graphe dans l'espace des paramètres du système étudié. La Fig. 2 ci-après est une partie de cette étude.

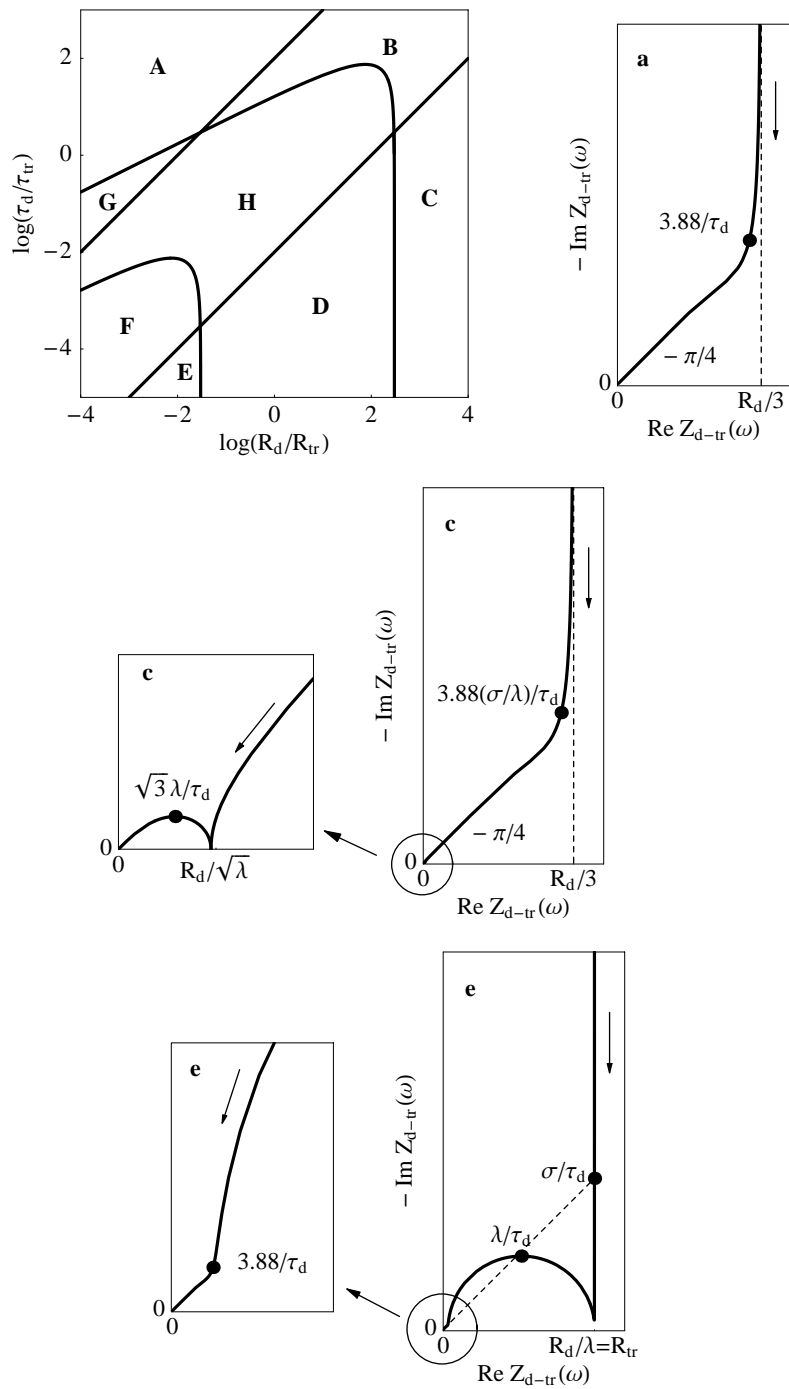


Fig. 2: Diagramme de zones d'observation des formes limites du graphe de Nyquist de l'impédance de transport de matière et trois graphes d'impédance associés parmi tous les possibles [15].

De plus, il est utile de préciser le domaine de fréquence où se manifeste l'influence du processus de piégeage sur l'impédance de transport de matière. Pour donner une idée de la possibilité de mise en évidence, ou non, de la présence de pièges dans le matériau d'insertion par mesure d'impédance, nous avons représenté sur la Fig. 3 les graphes d'impédance calculés pour différentes valeurs des paramètres adimensionnels, en portant sur chaque graphe la pulsation réduite $u = 1$, soit $\omega = 1/\tau_d$. Pour fixer les idées, les valeurs suivantes du coefficient de diffusion et de l'épaisseur du film de matériau hôte, $D = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $L = 10^{-3} \text{ cm}$, correspondent à une fréquence de $1.6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ pour le point repéré sur chaque graphe de la Fig. 3.

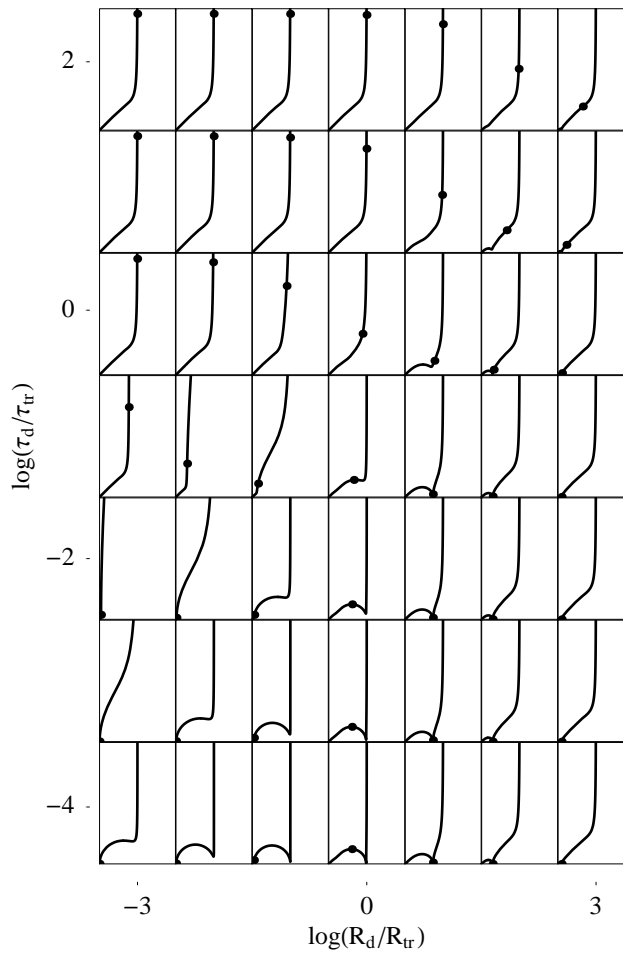


Fig. 3: Représentation sous forme de tableau du graphe de Nyquist de l'impédance de transport de matière en fonction des valeurs des paramètres adimensionnels (échelles logarithmiques). L'impédance est divisée par la limite BF de sa partie réelle et la pulsation $\omega = 1/\tau_d$ est indiquée par un point sur chaque graphe.

4. CONCLUSION

L'expression théorique de l'impédance de diffusion linéaire restreinte en présence de pièges a été établie à partir du modèle de McNabb and Foster [4]. Cette expression peut être utilisée pour un coefficient de diffusion constant ou fonction du taux d'insertion dans le matériau hôte. Les applications possibles sont l'absorption de l'hydrogène dans les métaux et alliages ainsi que les réactions d'insertion dans les matériaux à conduction mixte (matériaux électrochromes, matériaux d'électrode de générateurs électrochimiques).

Dans le domaine HF l'impédance précédente se réduit à une impédance de Warburg, alors que sa limite BF correspond à des gradients de concentration négligeables des espèces insérées et piégées dans le matériau d'électrode. La présence de pièges (défauts) dans ce matériau contribue à une composante résistive et une composante capacitive de l'impédance de transport de matière, en accord avec les résultats de Bisquert [13].

Il est possible, par le tracé d'un diagramme de zones, de préciser les conditions d'observation des formes caractéristiques de l'impédance de transport de matière en fonction des valeurs des paramètres du système étudié, qui correspondent par exemple aux cas limites d'un contrôle diffusionnel ou d'un contrôle par le processus de piégeage. Dans la plupart des cas, l'influence des pièges sur le transport de matière ne se manifeste que dans le domaine BF ou très BF. Compte tenu de la limite de fréquence accessible expérimentalement (10^{-3} Hz en général), cette influence n'est pas toujours observable en pratique.

Dans ce bref résumé, on se limite à une seule sorte de pièges et à leur répartition uniforme dans le matériau hôte. Il est cependant possible d'étendre l'étude à des situations plus complexes. D'autres formes de graphes d'impédance sont alors prévisibles [15]. Seule l'impédance de transport de matière a été étudiée dans ce texte. Elle n'est qu'une des composantes des CE de la Fig. 1. La prise en compte des limitations éventuelles par les cinétiques des processus de surface (transfert, adsorption, absorption) est nécessaire pour obtenir l'impédance totale d'électrode.

Références

- [1] M.A. Fullenwider, *Hydrogen Entry and Action in Metals*, Pergamon Press, New York, 1983.
- [2] P. Kedzierzawski, in R.A. Oriani et al. (ed.), *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publ., Park Ridge, New York, 1985.
- [3] B.G. Pound, in J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 25, Plenum Press, New York, 1993.
- [4] A. McNabb, P.K. Foster, *Trans. Metall. Soc. AIME* 227 (1963) 618.
- [5] M. Iino, *Acta Metall.* 30 (1982) 367.
- [6] J.B. Leblond, D. Dubois, *Acta Metall.* 31 (1983) 1459.
- [7] A. Turnbull, M.W. Carroll, D.H. Ferriss, *Acta Metall.* 37 (1989) 2039.
- [8] N.G. Krapivnyi, V.I. Sobornitskii, V.I. Chernenko, *Élektrokimiya* 25 (1989) 313.
- [9] T.-H. Yang, S.-I. Pyun, Y.-G. Yoon, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1701.
- [10] D.R. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem.* 178 (1984) 1.
- [11] P.F. Buckley, J.A. Fagan, P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3456.
- [12] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2199.
- [13] J. Bisquert, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2435.
- [14] J. Bisquert, V.S. Vikhenko, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3977.
- [15] J.-P. Diard, C. Montella, soumis à *J. Electroanal. Chem.*