

7^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques,
Montrouge, 25 Nov 1993.

INTERPRETATION DE L'ARC HAUTE FREQUENCE MESURE LORS DE L'OXYDATION DE 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

L'arc capacitif haute fréquence observé sur le graphe de l'impédance d'une électrode métallique en cours de dissolution anodique, tel un métal en cours de polissage électrochimique, est souvent attribué à la présence d'un film de sel ou d'oxyde. La fréquence maximale des analyseurs de fonctions de transfert n'est pas toujours suffisante pour effectuer une caractérisation complète de cet arc et les valeurs de ses paramètres sont alors déterminées par identification paramétrique. On discute de la précision de cette détermination en comparant les résultats obtenus par identification paramétrique lorsque l'on considère que l'arc capacitif haute fréquence est décrit par un circuit contenant une capacité ou par un CPE. On discute les résultats obtenus lors de l'étude du polissage électrochimique du nickel.

Introduction

Des travaux récents concernant le polissage électrochimique des métaux présentent des diagrammes d'impédances mesurés en différents points des courbes stationnaires courant-tension, notamment sur le plateau de courant où se produit le polissage [1-9]. Les modèles proposés dans la littérature prennent souvent en compte la présence de films salins et/ou d'oxydes masquant la surface de l'électrode et dont la formation est attribuée à la saturation interfaciale de l'électrolyte en ions métalliques dissous. La présence de ces films à la surface de l'électrode est étayée par l'exploitation de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance électrochimique modélisée par des circuits électriques composés de résistances, de capacités et d'inductances. Les évolutions des valeurs de certains composants tel que la résistance haute fréquence et la capacité associée à l'arc haute fréquence sont caractéristiques, selon les auteurs, d'interfaces métalliques recouvertes de films.

La fréquence maximale de mesure des Analyseurs de Fonction de Transfert (par exemple, 65 kHz pour l'AFT Schlumberger 1250) est insuffisante pour que le diagramme d'impédance d'électrode soit tracé en entier [1-4, 6, 7]. Les valeurs des éléments des circuits sont déterminées par identification paramétrique et la méthode de mesure de la résistance haute fréquence correspond à une extrapolation. Nous nous proposons d'estimer la précision de la mesure des paramètres des modèles et leur validité.

Résultats expérimentaux

Evolution des graphes d'impédance avec la tension d'électrode

Le polissage du nickel est réalisé dans l'électrolyte $\text{LiCl } 10 \text{ mol.l}^{-1}$, $\text{Ni}^{2+} 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$, $\text{HCl } 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ en solution aqueuse. Les diagrammes d'impédance sont mesurés à l'aide de l'ensemble Interface Electrochimique Schlumberger 1286 et Analyseur de Fonction de Transfert Schlumberger 1250, commandé par le logiciel SAMDIE [10]. Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment [6].

La figure 1 présente les diagrammes d'impédance obtenus en différents points de la courbe stationnaire densité de courant, tension d'électrode pour une vitesse de rotation de l'électrode de 500 tr.mn^{-1} . L'exploration est effectuée des fréquences les plus élevées (65 kHz) vers les fréquences les plus basses (0.1 Hz) avec 8 points par décade de fréquence. L'amplitude de la modulation du signal sinusoïdal est fixée à 10 mV rms. Les graphes a, b, f et g sont classiques, ceux correspondant au début du palier de polissage (c, d et e) présentent des formes basses fréquences complexes, le dernier point en fréquence (0.1 Hz) se trouvant successivement dans les quadrants IV, I et II lorsque la tension d'électrode est fixée à 0.25, 0.5 et 0.75 V/ECS.

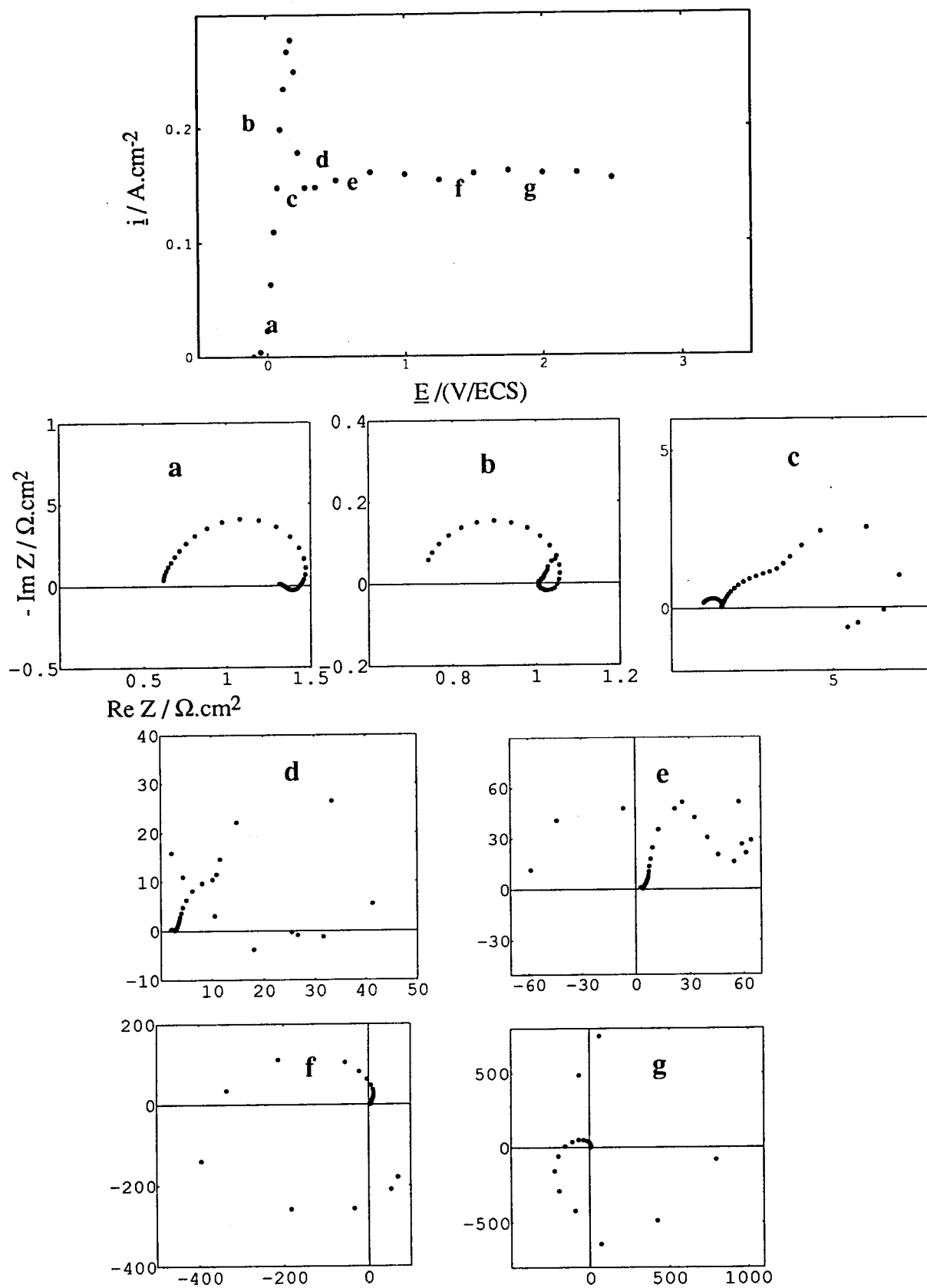


Fig. 1: Diagrammes d'impédance relevés le long de la courbe de polarisation du nickel:
 $E / \text{V/Hg/HgSO}_4 = 0$ (a); 0.1 (b); 0.25 (c); 0.5 (d); 0.75 (e); 1.5 (f); 2.0 (g).

Evolution des graphes d'impédance avec la vitesse de rotation d'électrode

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode à une tension correspondant aux conditions d'électropolissage. Des diagrammes d'impédance sont tracés avec la même électrode pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, la tension d'électrode est fixée à 2.0 V/ECS et le balayage en fréquence est effectué de 100 Hz à 65 KHz. L'électrode est préalablement polarisée pendant 15 mn à la tension de travail. La durée de tracé d'un diagramme est constitué d'un temps d'attente de 1 mn avec enregistrement temporel de la densité de courant, d'un temps de 1 mn 15 s correspondant au choix automatique de la gamme de résistance de mesure, d'une durée de 1 mn 15 s d'acquisition des points d'impédance et d'un temps final de 45 s correspondant à la mesure du courant après tracé d'un diagramme. Le changement de la vitesse de rotation de l'électrode est effectué manuellement après acquisition de la valeur du courant pendant la dernière séquence. Le nouveau régime hydrodynamique est fixé pendant 2 mn avant tracé du diagramme d'impédance, temps qui représente un bon compromis entre l'atteinte d'un courant stationnaire dû au changement de la vitesse de rotation et l'évolution de l'électrode au cours du temps. Le tracé du graphe $i = f(\sqrt{\Omega})$ permet de vérifier que le courant d'oxydation est contrôlé par un transport de matière.

Le critère de Levich se trouve vérifié lorsque la vitesse de rotation varie de 280 à 2000 $\text{tr} \cdot \text{mn}^{-1}$. Les diagrammes d'impédance obtenus sont présentés sur la figure 3.

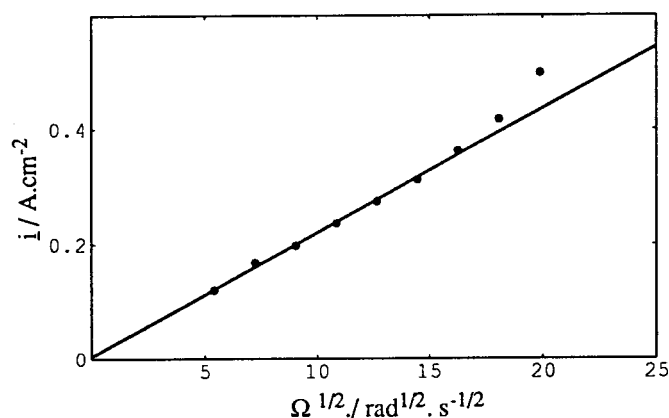


Fig. 2: Evolution de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation d'un disque de nickel sur le palier de polissage ($E = 2 \text{ V/ECS}$).

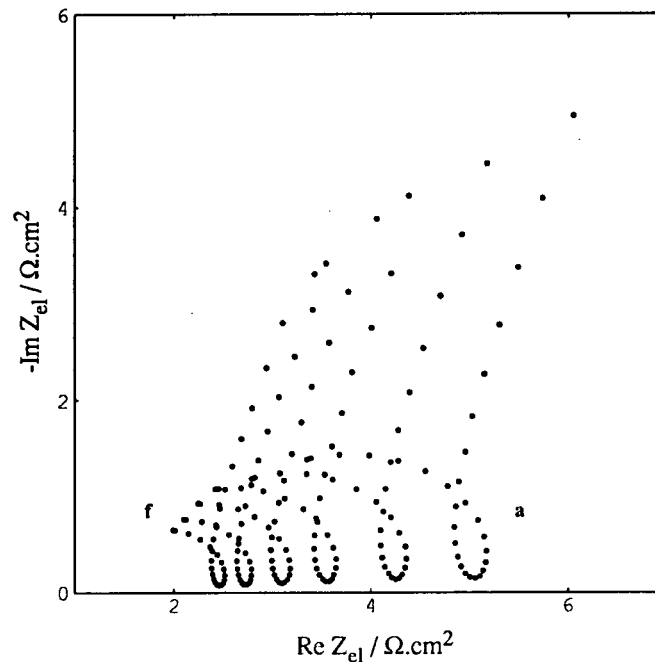


Fig. 3: Evolution de l'impédance d'électrode aux hautes fréquences (100 Hz à 65 KHz) avec la variation de la vitesse de rotation de l'électrode. $\Omega / \text{tr} \cdot \text{mn}^{-1}$: $a = 280, f = 2000$.

Les diagrammes d'impédance sont formés d'un arc de cercle capacitif aux hautes fréquences puis d'une boucle présentant un point double (≈ 1 et 10 kHz). La fraction de l'arc haute fréquence mesuré diminue lorsque la vitesse de rotation augmente.

Interprétation des résultats expérimentaux

Modélisation haute fréquence de l'impédance d'électrode

Clerc et al. [2, 3] ont proposé un circuit électrique équivalent de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance mesurés sur le nickel en cours d'électropolissage. L'arc haute fréquence, attribué à une couche d'oxyde, est modélisé par un circuit constitué de résistances et de capacités. La valeur des composants est déterminée par identification paramétrique. L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques semble excellent et les auteurs expliquent la variation de la résistance extrapolée aux hautes fréquences par la présence d'un film à la surface de l'électrode de nickel.

On peut se demander si la partie haute fréquence des diagrammes des figures 1 et 3 ne serait pas mieux modélisée en remplaçant la capacité par un élément à phase constante (CPE), d'impédance $1/Kp^\alpha$. Nous nous sommes proposés de comparer les mesures de la résistance haute fréquence lorsque l'on tient compte d'une capacité ou d'un CPE et d'estimer la précision de détermination de cette résistance, aucune estimation de l'incertitude de détermination des paramètres n'étant donné par les auteurs précédemment cités.

La forme du graphe de l'impédance d'électrode implique que la limite haute fréquence de la phase de l'impédance faradique est inférieure à $-\pi/2$. Nous avons montré que l'impédance faradique est de nature inductive aux hautes fréquences [9] et que sa structure s'écrit

$Z_f(p) = R_t + k (1 + \tau_1 p) / [(1 + \tau_2 p)(1 + \tau_3 p)]$
 où $p = j\omega$ et $\tau_1 < 0$. Le modèle de l'impédance d'électrode est présenté sur la figure 4.

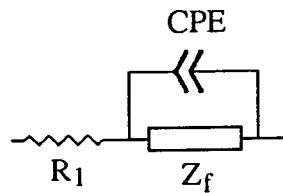


Fig. 4: Modèle de l'impédance d'électrode aux hautes fréquences

L'expression de l'impédance d'électrode Z_{el} s'écrit

$$Z_{el} = R_1 + Z_f / (1 + Z_f K p^\alpha)$$

où R_1 est la résistance à fréquence infinie.

Identification des paramètres des modèles

La procédure d'identification paramétrique consiste à chercher les valeurs des paramètres p_i d'un modèle minimisant une distance objet-modèle D_{OM} . Nous avons choisi la distance définie par

$$D_{OM} = \sum_i |Z_{O_i} - Z_{M_i}|$$

où Z_{O_i} est l'impédance d'électrode à la pulsation ω_i et Z_{M_i} l'impédance théorique correspondante. La procédure d'identification est écrite en Mathematica [11].

Nous avons effectué une première série d'identification paramétrique avec une capacité simple, en fixant la valeur de α à l'unité. Ce modèle comprend 7 paramètres R_1 , R_t , C , k , τ_N , τ_{D1} et τ_{D2} . Les résultats de l'identification sont présentés sur la figure 5. Nous avons ensuite effectué une deuxième série d'identification paramétrique en introduisant le paramètre supplémentaire α . Les résultats sont présentés sur la figure 6.

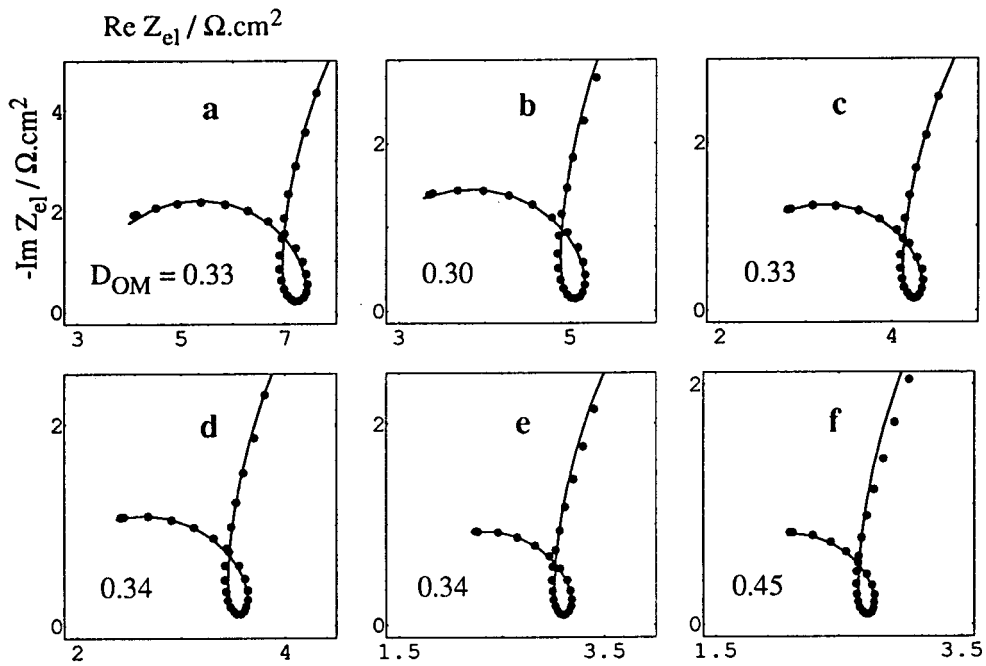


Fig. 5: Diagrammes de Nyquist expérimentaux (•) et identification paramétrique du modèle 1 (—). $\Omega / \text{tr.mn}^{-1}$: $a = 280, b = 500, c = 780, d = 1125, e = 1530, f = 2000$.

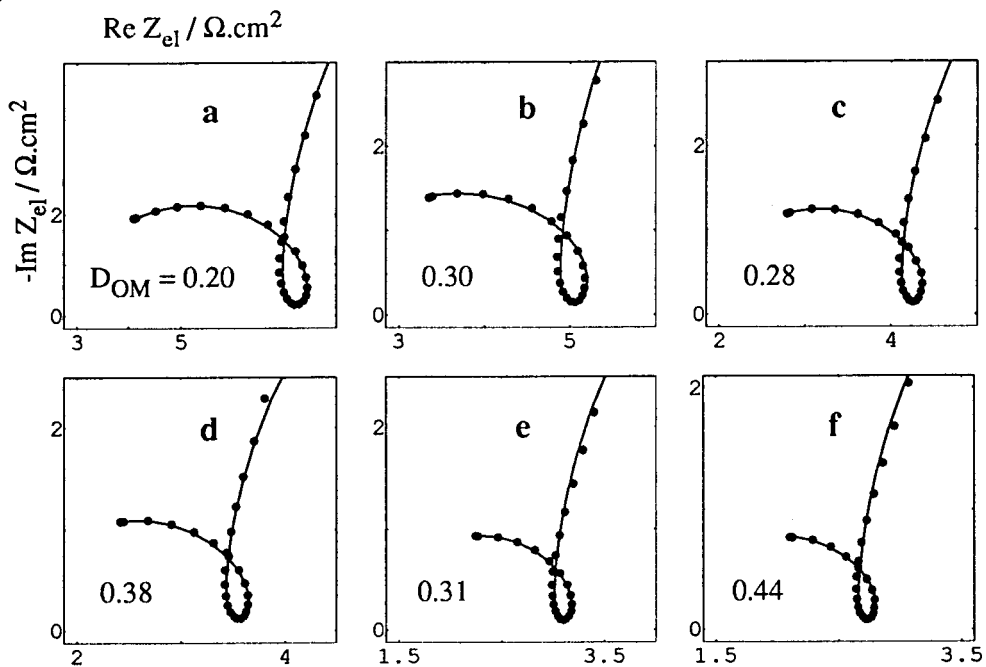


Fig. 6: Diagrammes de Nyquist expérimentaux (•) et identification paramétrique du modèle 2 (—). $\Omega / \text{tr.mn}^{-1}$: $a = 280, b = 500, c = 780, d = 1125, e = 1530, f = 2000$.

Les résultats des deux identifications sont visuellement identiques. Les distances objet-modèle sont légèrement plus faibles avec le deuxième modèle, l'écart moyen entre D_{OM} des deux modèles est d'environ 10 %. L'introduction d'un paramètre supplémentaire permet d'obtenir un meilleur accord avec les points expérimentaux et le modèle d'impédance d'électrode avec CPE représente mieux l'arc haute fréquence. Les évolutions des résistances R_1 et R_t avec la vitesse de rotation de l'électrode sont comparées sur la figure 7. L'écart moyen entre les valeurs obtenues est de 35 % pour R_1 et de 25 % pour R_t .

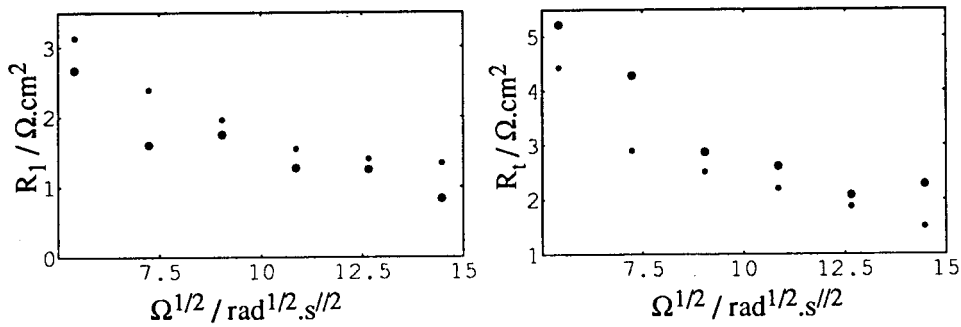


Fig. 7: Comparaison des évolutions des résistances R_1 et R_t en fonction de $\Omega^{1/2}$.
Modèle avec CPE (\bullet), modèle avec capacité (\circ).

Estimation de la précision de détermination des valeurs des paramètres

Nous avons estimé la précision de détermination des valeurs des paramètres obtenus par identification en traçant l'évolution de D_{OM} avec un paramètre p_i , les autres paramètres étant fixés à leur valeur nominale p_n obtenue par identification.

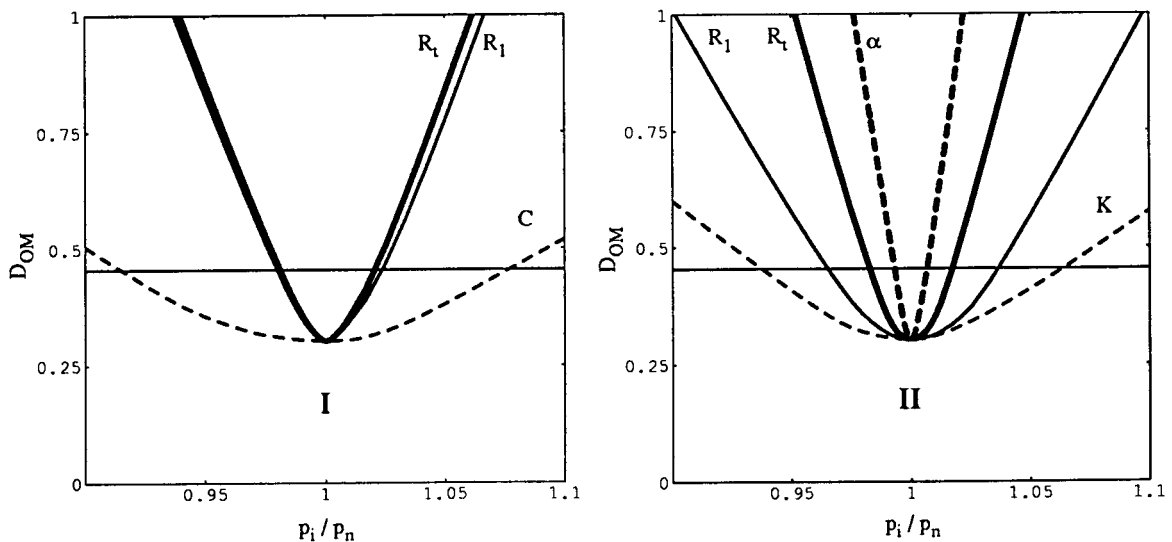


Fig. 8: Evolutions de la distance objet-modèle en fonction d'un paramètre p_i .
I modèle avec capacité. II modèle avec CPE.

Les graphes des figures 8 présentent les résultats obtenus à la vitesse de rotation de 500 tr.mn^{-1} . On peut estimer la précision de détermination de la valeur d'un paramètre par identification en recherchant les valeurs p_{\min} et p_{\max} telles que $D_{\text{OM}}(p_{\min}) = D_{\text{OM}}(p_{\max}) = (1 + \epsilon) D_{\text{OMmin}}$ où ϵ est choisi arbitrairement à 50%. On obtient pour ce choix d'écart de distance objet-modèle $R_1 = 2.39 \pm 0.06 \Omega.\text{cm}^2$, $R_t = 2.90 \pm 0.06 \Omega.\text{cm}^2$ (modèle 1) et $R_1 = 1.60 \pm 0.06 \Omega.\text{cm}^2$, $R_t = 4.28 \pm 0.07 \Omega.\text{cm}^2$ (modèle 2). Les écarts absolus sur les valeurs des résistances sont très proches dans les deux cas.

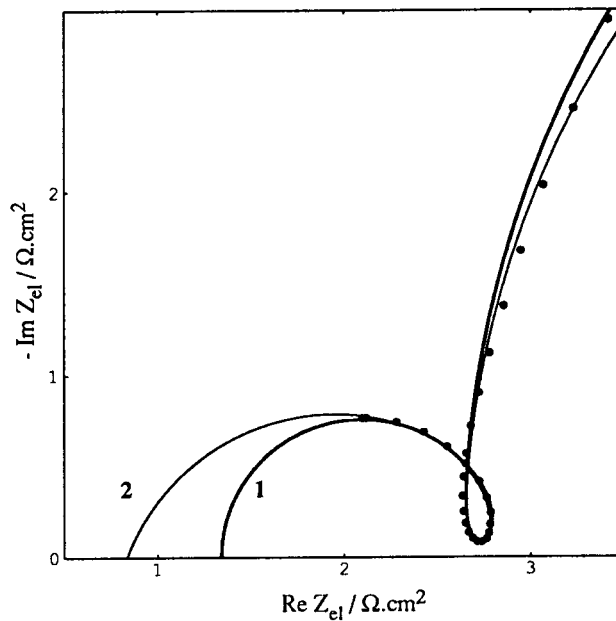


Fig. 9: Comparaison des résultats des identification paramétriques: 1 modèle avec capacité, 2 modèle avec CPE.

Conclusion

Nous avons proposé une structure d'impédance faradique qui permet d'expliquer la partie haute fréquence des graphes d'impédance mesurés sur une électrode de nickel s'électropolissant. Cette structure ne présuppose ni circuit électrique équivalent ni modèle de film. L'introduction d'un CPE dans la modélisation conduit à diminuer l'écart observé entre les résultats expérimentaux et théoriques. Cet écart observé entre les valeurs des paramètres des deux modèles est élevé et voisin de 30 % (Fig. 9) mais il ne semble pas remettre en cause les lois d'évolution de la résistance haute fréquence mesurée sur une électrode de nickel en cours d'électropolissage.

Références

- [1] S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2878 (1985).
- [2] C. Clerc, Thèse EPFL No. 631, Lausanne (1986).
- [3] C. Clerc and D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 33, 859 (1988).
- [4] C. Clerc and R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 25 (1991).
- [5] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta*, 36, 1183 (1991).
- [6] J.-P. Diard, P. Landaud, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, 6^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, (1992).
- [7] R. D. Grimm, A. C. West and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1622 (1992).
- [8] S. Magaino, M. Matlosz and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1365 (1993).
- [9] F. Berthier, J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, CA 2.6, Journées d'électrochimie 93, Grenoble, (7-10 Juin 1993).
- [10] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, 4^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, (1990).
- [11] S. Wolfram, *Mathematica "A System for Doing Mathematics by Computer"*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 2nd Edition, 1991, Redwood City, California.