

# CALCUL D'IMPÉDANCE FARADIQUE À L'AIDE DES RELATIONS DE KRAMERS-KRÖNIG

J.P. DIARD, J.M. LE CANUT, B. LE GORREC, C. MONTELLA

*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,  
Centre de Recherche en Électrochimie Minérale  
et en Génie des Procédés  
UA 1212 du CNRS, Domaine Universitaire - BP 75  
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

## Résumé

Comme la partie imaginaire d'une impédance d'électrode est indépendante de la valeur de la résistance d'électrolyte et que la partie réelle de l'admittance d'électrode à laquelle on a soustrait la résistance d'électrolyte est indépendante de la valeur de la capacité de double couche, il est théoriquement possible de calculer l'impédance faradique d'une réaction d'électrode sans que ne soient connues ni la valeur de la résistance d'électrolyte ni celle de la capacité de double couche en utilisant les transformations de Kramers-Kronig. Des applications sont présentées. Les limites de la méthode sont discutées.

### Introduction

Les relations de Kramers-Kronig (KK) sont utilisées en cinétique électrochimique pour tester la validité de mesures d'impédance<sup>1,2,3,4,5</sup>. Des tentatives ont été faites pour déterminer la résistance de polarisation à l'aide de ces relations<sup>6</sup>. Ces relations peuvent théoriquement être utilisées pour calculer directement l'impédance faradique d'une réaction électrochimique à partir de résultats expérimentaux.

Le principe est décrit sur l'exemple de points expérimentaux simulés et calculés pour le circuit de Randles de la figure 1. Le diagramme d'impédance  $Z_m$  (figure 1a) a été calculé avec 8 points par décade de fréquence pour une plage de fréquence qui s'étend de  $10^{-1}$  Hz à  $10^4$  Hz et pour les valeurs suivantes des composants:  $R_{el} = 0,2 \Omega$ ;  $R_t = 0,6 \Omega$ ;  $R_d = 1,2 \Omega$ ;  $\tau_d = 10^{-1}$  s;  $C_{dc} = 10^{-3}$  F. Le graphe de l'impédance est constitué, pour ces valeurs, de deux arcs capacitifs incomplètement découplés en fréquence et aucune partie du graphe n'est assimilable à une droite faisant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des réels. L'impédance  $Z_m$  est la somme de l'impédance  $Z$  du circuit de Randles et de la résistance  $R_{el}$  équivalente à la portion d'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en l'absence de problèmes de mesure dus à l'électrode de référence<sup>7</sup>

$$Z_m = R_{el} + Z \quad (1)$$

et les parties imaginaire de  $Z_m$  et de  $Z$ , égales, sont indépendantes de la valeur de  $R_{el}$

$$\text{Im } Z_m = \text{Im } Z \quad (2)$$

L'une des relations de KK<sup>8</sup>

$$\text{Re } Z_{KK}(\omega) - \text{Re } Z(\infty) = - (2/\pi) \int_0^\infty \frac{x \text{Im } Z(x) - \omega \text{Im } Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3)$$

permet le calcul de la partie réelle de  $Z_m$ , donc celle de  $Z$ , à partir de l'évolution avec la pulsation de la partie imaginaire de l'impédance mesurée  $Z_m$ . L'impédance  $Z$  de la figure 1b a été calculée de cette façon. On effectue une correction automatique de la résistance d'électrolyte sans avoir déterminé la valeur de cette dernière. Il est possible de la déterminer a posteriori en calculant l'évolution avec la pulsation de la différence

$$\Delta R(\omega) = \text{Re } Z_m(\omega) - \text{Re } Z_{KK}(\omega) \quad (4)$$

Cette différence tend vers la valeur de  $R_{el}$  lorsque  $\omega$  tend vers l'infini (Fig. 1c).

L'impédance d'électrode  $Z$  est constituée de l'impédance faradique  $Z_f$  et de la capacité de double couche  $C_{dc}$  en parallèle, en l'absence de comportements de type CPE. L'expression de l'admittance d'électrode

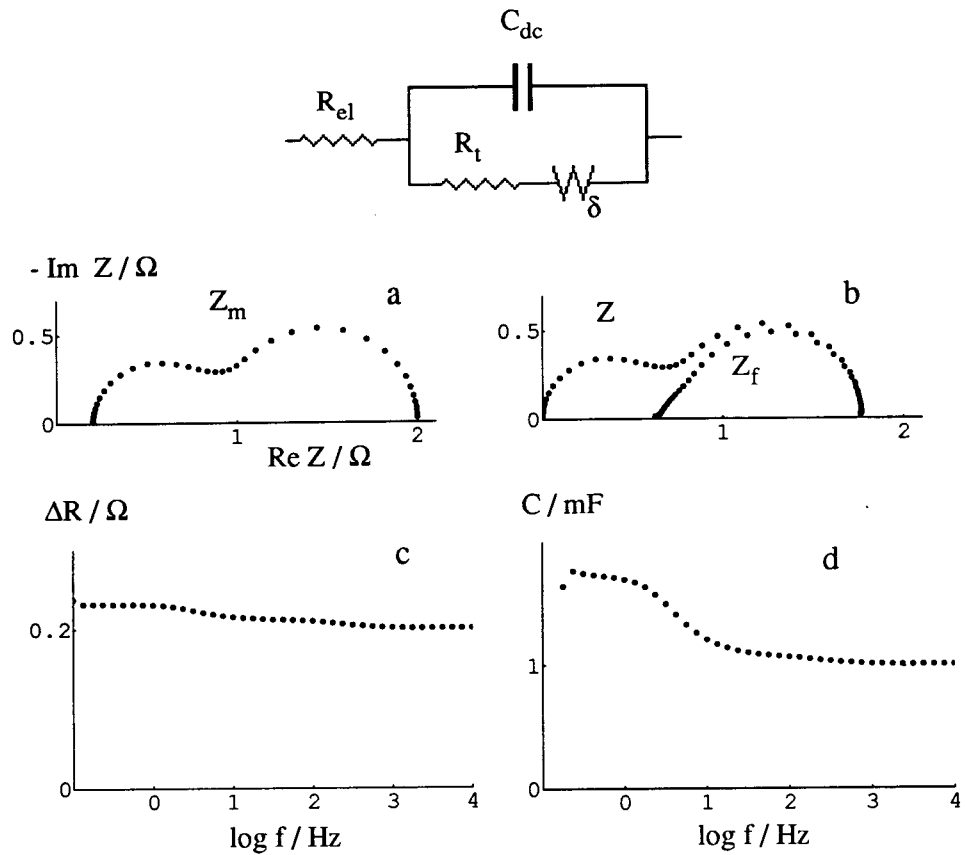


Fig. 1: Principe de calcul de l'impédance faradique: exemple du circuit équivalent de Randles:  $R_{el} = 0,2 \Omega$ ;  $R_t = 0,6 \Omega$ ;  $R_d = 1,2 \Omega$ ;  $\tau_d = 10^{-1} s$ ;  $C_{dc} = 10^{-3} F$ .

$$Y = 1 / Z \tag{5}$$

qui vaut

$$Y = Y_f + j\omega C_{dc} \tag{6}$$

montre que les parties réelles de Y et de  $Y_f$ , égales, sont indépendantes de la valeur de la capacité de double couche.

$$\text{Re } Y = \text{Re } Y_f \tag{7}$$

Une seconde relation de KK

$$\text{Im } Y_{KK}(\omega) = (2\omega/\pi) \int_0^{\infty} \frac{\text{Re } Y(x) - \text{Re } Y(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \tag{8}$$

permet le calcul de la partie imaginaire de Y, donc de  $Y_f$ , puis finalement celui de  $Z_f$ . L'impédance  $Z_f$  de la figure 1b a été calculée de cette façon. On obtient une "correction"

automatique de la capacité de double couche. L'impédance faradique est calculée correctement. Il est possible de déterminer a posteriori la capacité de double couche en calculant l'évolution avec la pulsation du terme

$$C(\omega) = [\text{Im } Y(\omega) - \text{Im } Y_{\text{KK}}(\omega)] / \omega$$

Sur la figure 1d on constate que la valeur de  $C(\omega)$  tend vers la valeur de  $C_{\text{dc}}$  lorsque  $\omega$  tend vers l'infini. Il serait possible pour terminer de recommencer la procédure initiale afin de mesurer automatiquement la valeur de la résistance de transfert de la réaction d'électrode. Les transformations de KK ont été programmées en Mathematica<sup>TM 9,10,11</sup>.

La figure 2 montre la dégradation de l'impédance faradique calculée lorsque le résultat expérimental est entaché d'erreur. Le digramme 2a a été calculé en simulant un bruit relatif d'amplitude maximale de 1 %. La forme de l'impédance faradique reste reconnaissable malgré la dispersion de ses points hautes fréquences.

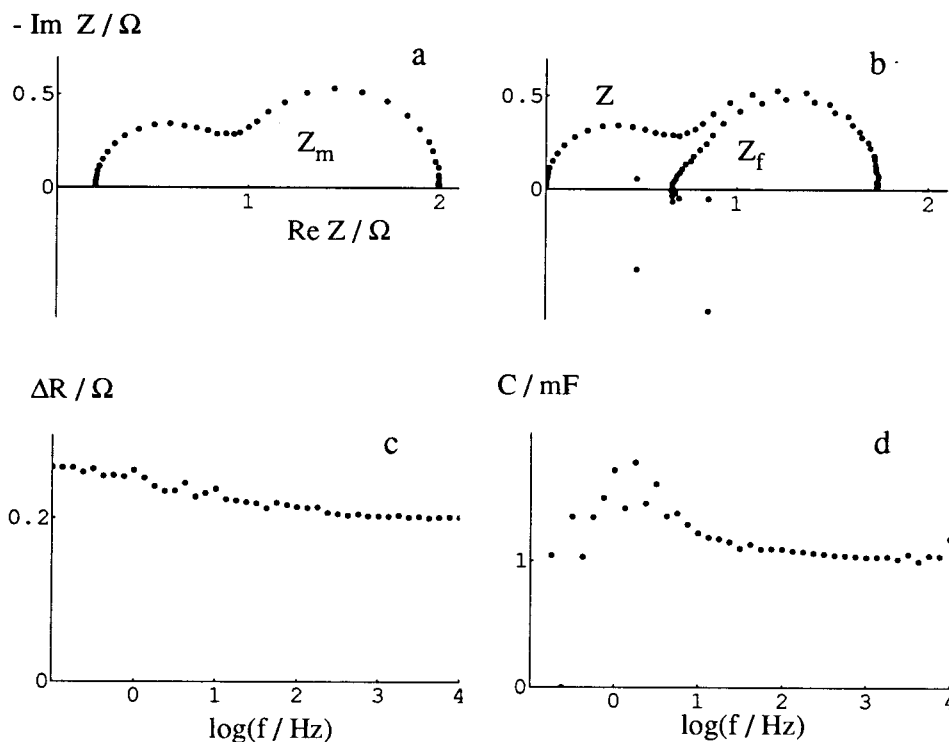


Fig. 2: Influence d'un bruit de mesure.

La figure 3 montre l'influence d'un comportement de double couche de type CPE. Le diagramme  $Z_m$  de la figure 3a a été calculé pour les valeurs précédentes des paramètres en remplaçant la capacité de double couche par un CPE d'impédance

$$Z_{\text{CPE}} = 1/(K p^\alpha)$$

La valeur 0,95 choisie pour  $\alpha$ , bien que proche de un produit une déformation importante de l'impédance faradique calculée et entraîne l'apparition d'un arc erroné haute fréquence (Fig. 3b). La présence d'un CPE ne provoque pas d'erreur sur la mesure de la résistance d'électrolyte (Fig. 3c).

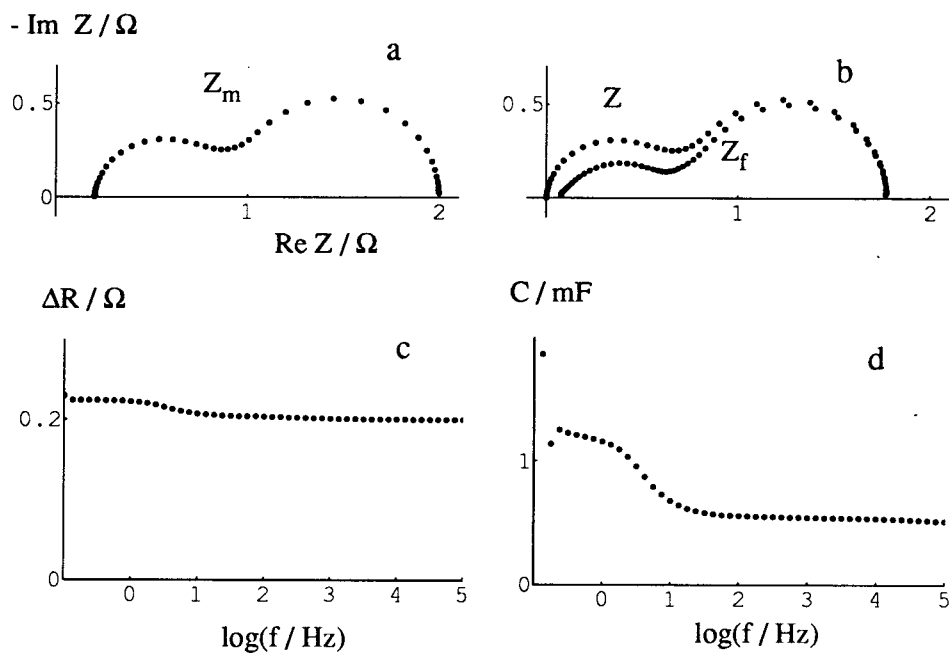


Fig. 3: Influence d'un comportement de double couche de type CPE.

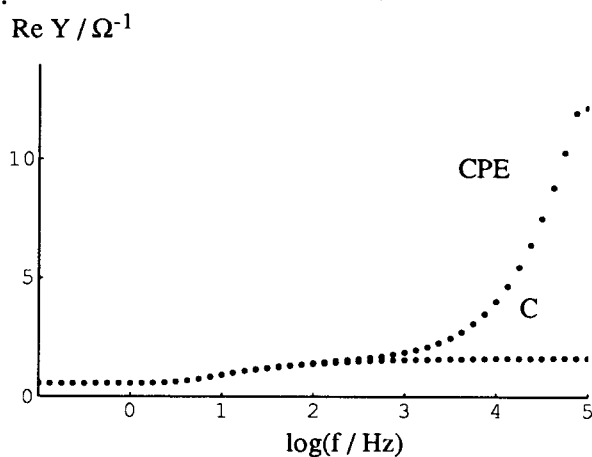


Fig. 4: Comparaison de l'évolution avec la fréquence de la partie réelle de l'admittance d'électrode calculée selon 5 lorsque la double couche électrochimique se comporte comme un condensateur (C) ou comme un élément à phase constant (CPE).

Elle provoque une erreur de 50 % sur la valeur estimée de la capacité de double couche. Il est possible de contrôler le comportement de la capacité de double couche en traçant le graphe de l'admittance d'électrode  $Y$ , calculée à l'aide de 5. Le graphe de l'admittance faradique est en haute fréquence une droite verticale pour une capacité et une droite faisant un angle inférieur à  $\pi/2$  pour un CPE, et un critère de diagnostic consiste à tracer l'évolution de la partie réelle de l'admittance avec la fréquence (Fig. 4).

### Applications au cas d'une réaction redox

La figure 5 présente les résultats obtenus à deux tensions d'électrode lors de la réduction d'une solution de  $\text{FeCl}_3$   $2,5 \cdot 10^{-2}$  M en milieu  $\text{HCl}$  1 M sur une électrode de platine de 2 mm de diamètre tournant à la vitesse de  $2000 \text{ tr.mn}^{-1}$ . Les diagrammes d'impédance  $Z_m$  mesurés sont constitués de deux arcs capacitif découplés en fréquence. L'arc basse fréquence présente une partie assimilable à une droite faisant un angle voisin de  $45^\circ$  avec l'axe des réels. Il est nécessaire avant tout traitement numérique de ces diagrammes de vérifier qu'ils respectent les relations de KK. Les évolutions des parties imaginaires des diagramme ont été calculées à l'aide d'une relation de Kramers-Kronig et comparées aux résultats expérimentaux. la figure 5a et 6a permettent de conclure que les diagrammes  $Z_m$  ont été mesuré dans de bonnes conditions de linéarité et de stationnarité.

Les figure 5b et 6b montrent le résultat du traitement numérique appliqué sur les diagramme  $Z_m$ . La forme du graphe de  $Z_f$  fait apparaître une partie linéaire faisant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des réels ainsi qu'un faible arc capacitif supplémentaires haute fréquence. Cet arc est sans doute un artefact qui révèle un comportement de double couche de type CPE.

### Applications au cas de l'électrodissolution du cuivre

La figure 7 présente les résultats obtenus lors de l'étude de l'électrodissolution anodique d'une électrode tournante de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique molaire<sup>12</sup>. Le diagramme d'impédance d'électrode  $Z_m$  mesuré à la tension de  $-0,16 \text{ V / ECS}$  est présenté sur la figure 7. Ce diagramme est constitué de deux arcs capacitif découplés en fréquence. La fréquence du sommet de l'arc basse fréquence est voisine de 1Hz, celle du sommet de l'arc haute fréquence est voisine de 1 kHz. Le diagramme  $Z_m$  a été mesuré dans de bonnes conditions de linéarité et de stationnarité (Fig. 7a)

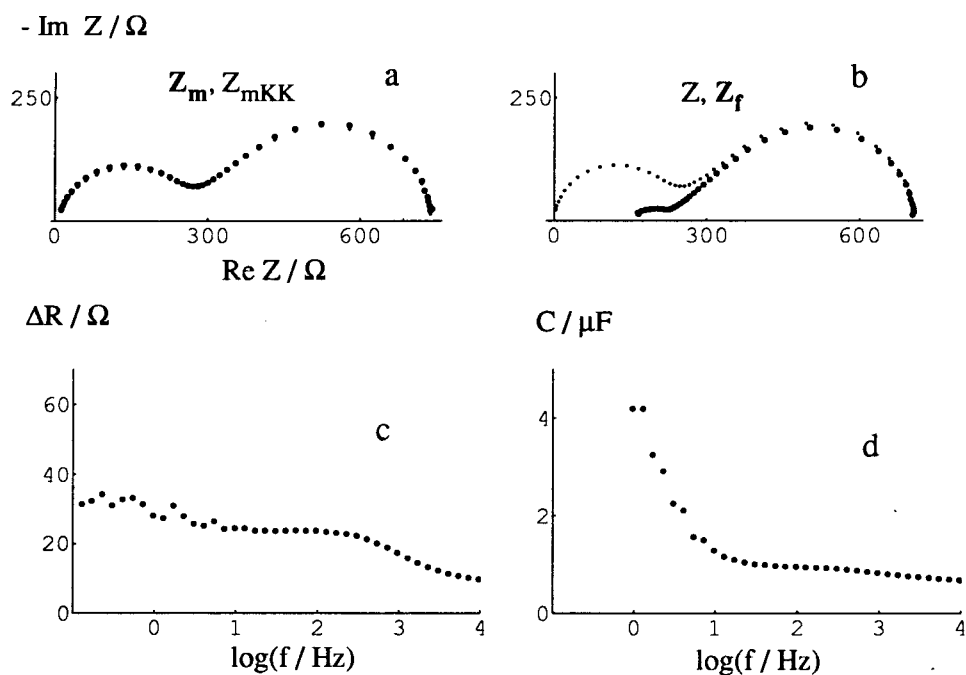


Fig. 5: Calcul de l'impédance faradique d'une électrode de platine en milieu  $\text{FeCl}_3$  à la tension de 0,22 V / ECS.

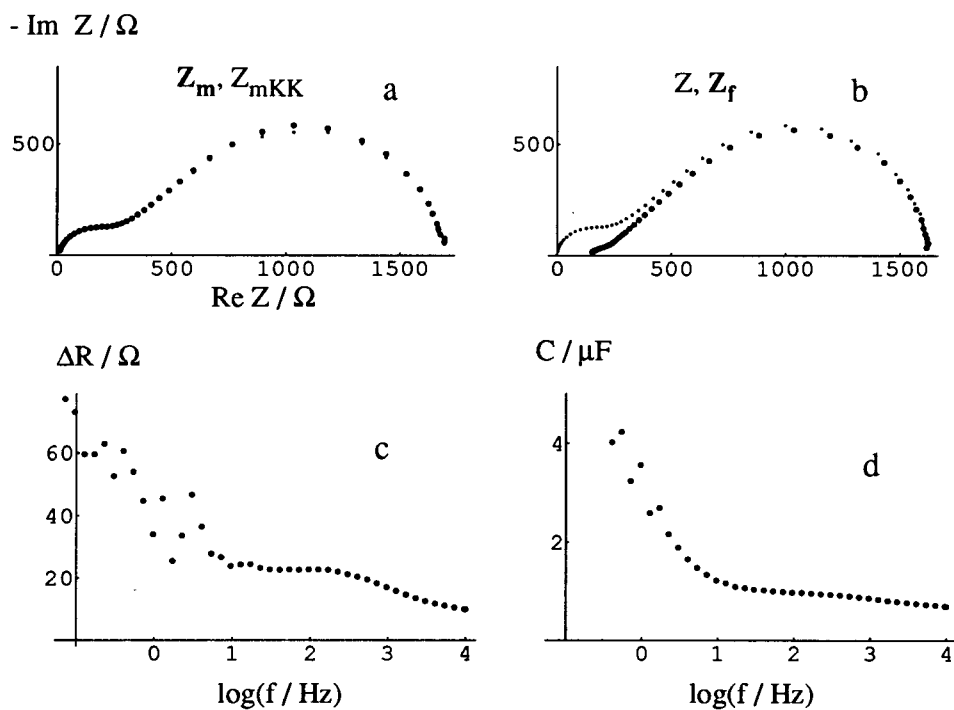


Fig. 6: Calcul de l'impédance faradique d'une électrode de platine en milieu  $\text{FeCl}_3$  à la tension de 0,12 V / ECS.

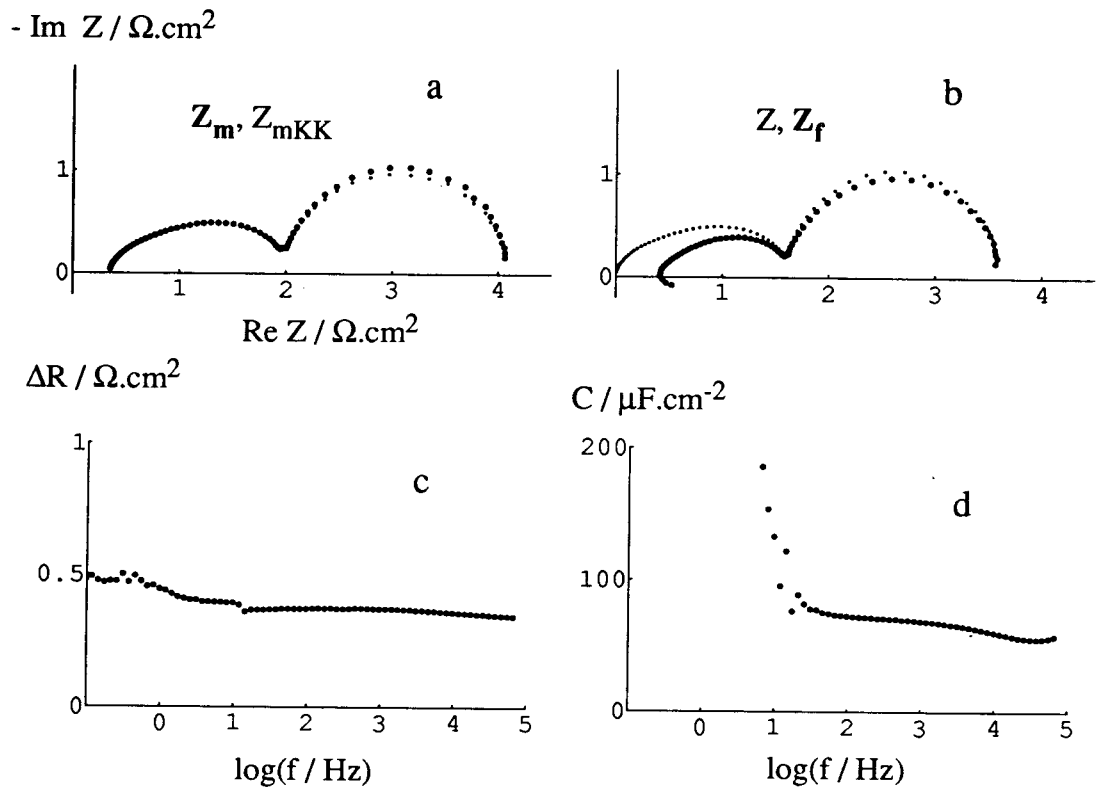
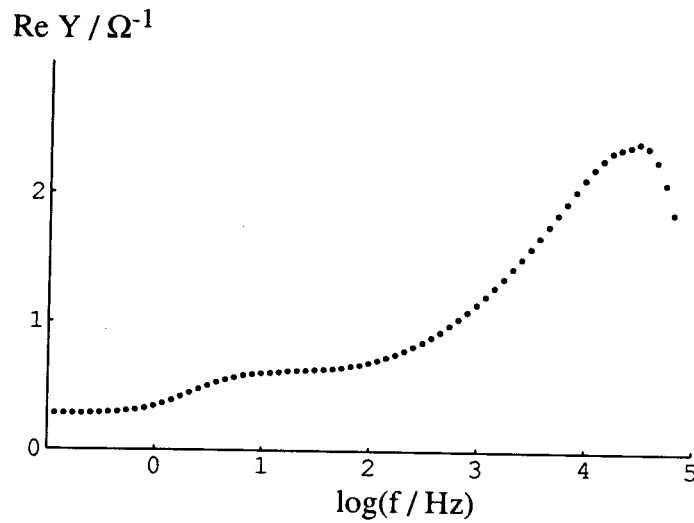


Fig. 7: Calcul de l'impédance faradique d'une électrode de cuivre en milieu HCl 1 M.

La figure 7b montre le résultat du traitement numérique appliqué sur le diagramme  $Z_m$ . Le diagramme d'impédance faradique calculé  $Z_f$  est constitué de deux boucles capacitatives. L'arc basse fréquence est identique à l'arc observé sur l'impédance  $Z_m$  mesurée. La forme de la boucle haute fréquence de  $Z_f$  est très voisine de la boucle obtenue pour le circuit de Randles dans le cas d'une double couche électrochimique se comportant comme un CPE. Nous avons porté sur la figure 8 l'évolution avec la fréquence de la partie réelle de l'admittance  $Y$ . L'évolution, voisine de celle observée pour les résultats simulés avec le circuit de Randles, indique que cette boucle est, au moins en partie, due à un comportement de type CPE.





*Fig.6: Evolution avec la fréquence de la partie réelle de l'admittance de l'électrode de cuivre.*

### **Conclusion**

L'utilisation des transformations de Kramers-Kronig permet théoriquement le calcul de l'impédance faradique d'une réaction d'électrode sans qu'il soit nécessaire de déterminer la résistance d'électrolyte ou la capacité de double couche. Cette méthode est applicable en l'absence de problèmes de mesure haute fréquence, en l'absence de comportement de la double couche de type CPE et lorsque les points expérimentaux vérifient les relations de Kramers-Kronig. On montre pour des résultats expérimentaux obtenus sur une électrode de cuivre en milieu HCl M que l'utilisation de la méthode permet de détecter un comportement de de type CPE faiblement marqué.

- <sup>1</sup> R. L. Van Meirhaeghe, E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, *Electrochim. Acta*, 21 (1976), 39.
- <sup>2</sup> D. D. Macdonald et M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2316.
- <sup>3</sup> D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1509.
- <sup>4</sup> T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 9.
- <sup>5</sup> C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, 5ème forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge, 28 Nov. 1991.
- <sup>6</sup> M. Kendig et F. Mansfeld, *Corrosion*, 39, (1983) 466.
- <sup>7</sup> S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddam, H. Takenouti et H. Mazille, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1125.
- <sup>8</sup> H. W. Bode, *Network Analysis and Feedback Amplifier Design*, D. Van Nostrand Co. Inc., New York (1945).
- <sup>9</sup> S. Wolfram, *Mathematica™*, Addison Wesley, Redwood City (1988).
- <sup>10</sup> J.-P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, 6ème Forum sur les Impédances Electrochimiques, Montrouge, 26 Nov. 1992.
- <sup>11</sup> J.-P. Diard, P. Landaud, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrochim. Acta*, sous presse.
- <sup>12</sup> J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, C. Montella, ce congrès.