

Mesure des fluctuations de l'impédance d'un système électrochimique. Application au dégagement gazeux sur électrode en milieu liquide.

Anh Tuan Tran

► To cite this version:

Anh Tuan Tran. Mesure des fluctuations de l'impédance d'un système électrochimique. Application au dégagement gazeux sur électrode en milieu liquide.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2011. Français. NNT: . tel-01091335

HAL Id: tel-01091335 https://hal.science/tel-01091335

Submitted on 5 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE

Présentée par :

Anh Tuan TRAN

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet de la thèse :

MESURE DES FLUCTUATIONS DE L'IMPEDANCE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE. APPLICATION AU DEGAGEMENT GAZEUX SUR ELECTRODE EN MILIEU LIQUIDE

Thèse soutenue le 27 septembre 2011 devant le jury composé de :

M. Hamid KOKABI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie	Président
M. Abderrazak LATIFI, Professeur à l'ENSIC de Nancy	Rapporteur
M. Ricardo NOGUEIRA, Professeur à Grenoble/ INP	Rapporteur
M. Kieu NGO, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie	Examinateur
M. Jean-Luc SEGUIN, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III	Examinateur
M. François HUET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie	Directeur de thèse

A mon père et à la mémoire de ma mère, Aucun mot ne saurait témoigner de grands égards à mes parents. Je souhaite que Dieu préserve une longue vie pour mon père et le sourire de ma mère.

A ma femme et mes fils, Pour leurs temps d'avoir à supporter ma vie et mon travail.

A ma sœur et mes frères, Pour leurs encouragements et leur affection.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (UPR 15 du CNRS) de l'Université Pierre et Marie Curie, dirigé par Monsieur François HUET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et Directeur du laboratoire, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je joins à ces remerciements ma profonde reconnaissance pour son encadrement durant ma thèse, pour son appui, ses conseils, le temps qu'il m'a consacré, son aide de financement et également pour m'avoir inculqué la patience et la rigueur nécessaires pour mener un travail scientifique à son terme.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur Abderrazak LATIFI, Professeur à l'ENSIC de Nancy, Monsieur Ricardo NOGUEIRA, Professeur de Grenoble/ INP, qui sont les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Hamid KOKABI, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Monsieur Kieu NGO, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie et Monsieur Jean-Luc SEGUIN, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, en qualité d'examinateurs.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur Kieu NGO qui m'a fait bénéficier de son aide, de sa compétence et de son expérience. Je le remercie aussi pour son soutien moral et ses encouragements.

Je remercie Monsieur Philippe ROUSSEAU, pour avoir mené à bien l'élaboration du calcul numérique de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille et également pour la réalisation du logiciel « Simad » d'ajustement de courbes.

Je remercie Monsieur Vincent VIVIER d'avoir pris sur son temps et d'avoir mis à ma disposition son microscope électrochimique à balayage.

J'adresse mes remerciements aux personnes avec qui j'ai communiqué sur mon travail, Monsieur Daniel ROSE, Mesdames Suzanne JOIRET et Françoise PILLIER pour l'aide, la sympathie, la complicité et toute l'amitié profonde qu'ils m'ont témoignées.

Je tiens également à remercier les secrétaires du laboratoire Mesdames Isabelle LEFEBVRE et Martine CHADUC et la documentaliste Madame Véronique MARTIN pour leur travail et leur participation.

Enfin je remercie tous les membres du laboratoire pour leur sympathie, leur aide et leur disponibilité. Grâce à vous tous, je garde un très bon souvenir de mon séjour au laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : POSITION DU PROBLEME	
Introduction	3
I.1. Revue bibliographique	4
I.1.1. Généralités sur l'aspect cinétique du dégagement gazeux	4
I.1.2. Analyse du comportement stochastique du dégagement gazeux	6
I.2. But du travail de thèse	13
I.3. Modélisation de la cinétique du dégagement gazeux	16
I.3.1. Modélisation par circuit équivalent	16
I.3.2. Modélisation du mécanisme réactionnel	20
Conclusion	27
Références	27
CHAPITRE II : TECHNIQUE DE MESURE DES FLUCTUATIONS DE	
L'IMPEDANCE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE	
Introduction	32
II.1. Généralités sur la mesure d'impédance électrochimique	33
II.2. Mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte et du potentiel d'électrode	35
II.2.1. Principe de la mesure	35
II.2.2. Réglage de la mesure	37
II.3. Mesure des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une	•
fréquence donnée	38
II.3.1 Principe de la mesure	38
II.3.2 Reglage de la mesure	41
II.3.3 Test sur une resistance et un circuit RC	42
11.4. Mesure simultanee des fluctuations de la resistance d'electrolyte, du potentiel,	16
Il 4 1 Dringing de la magura	40
II.4.1 Finicipe de la mesure	40 50
II 4.3 Tests avec deux signaux d'excitation	50
II 4.5 Tests avec deux signatix d'excitation II 4.4 Modélisation du bruit de fond des voies de mesure de Re(Z) et Im(Z)	56
Conclusion	61
Références	61
Annexe II.A. Acquisition et traitement du signal	62
CHAPITRE III : INFLUENCE DE L'ANGLE DE CONTACT D'UNE BILLI ISOLANTE SUR LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE	Ξ
Introduction	
III.1. Revue bibliographique	65
III.2. Calcul théorique de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence	
d'une bille par la méthode de la collocation mathématique	68
III.2.1. Cas d'une bille sphérique non tronquée	69
III.2.2. Cas d'une bille sphérique tronquée centrée sur l'électrode	70
III.2.3. Cas d'une bille sphérique tronquée non centrée sur l'électrode	72
III.3. Dispositif de mesure et conditions expérimentales	73
III.4. Résultats et discussions	76
III.4.1. Cas des billes sphériques non tronquées	76
III.4.2. Cas des billes sphériques tronquées	79

Conclusion Références	83 84
Annexe III.A. Calcul de la variation de résistance d'électrolyte induite par la présence d'une bille isolante sphérique	86
CHAPITRE IV : ANALYSE DES FLUCTUATIONS DES PARTIES REI ET IMAGINAIRE DE L'IMPEDANCE GENEREES PA UN DEGAGEMENT GAZEUX	ELLE R
Introduction	91
IV.1. Conditions expérimentales et méthodologie	92
IV.1.1. Cellule électrochimique	92
IV.1.2. Mode opératoire de l'expérience	93
IV.1.3. Problème de mesure lié à l'impédance de l'électrode de référence	95
IV.1.4. Validation des mesures	98
IV.2. Première série de mesures	99
IV.2.1. Cas A ($f_2 = 100 \text{ kHz}$)	100
IV.2.2. Cas B ($f_2 = 10$ kHz)	102
$1V.2.3.$ Cas C ($f_2 = 2,5$ kHz)	103
$1V.2.4.$ Cas D ($f_2 = 500$ Hz)	104
IV.2.5. Cas E ($f_2 = 100$ Hz)	105
IV.2.6. Synthese des resultats de la première serie de mesures	100
IV.3.1 Séries avec dégagement de netites bulles	100
IV 3.2. Séries avec dégagement de bulles de taille movenne	109
IV 3.3. Séries avec dégagement de grosses hulles	112
IV 3.4 Synthèse générale	115
Conclusion	119
Références	120
Annexe IV.A. Feuille de manipulation	120
Annexe IV.B. Electrochimica Acta, 56, p. 8034–8039 (2011)	123
CHAPITRE V : ETUDE DES FLUCTUATIONS DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE, DE LA RESISTANCE DE TRANS DE CHARGE ET DU POTENTIEL FARADIQUE	FERT
GENEREES PAR UN DEGAGEMENT GAZEUX	
Introduction	129
V.1. Calculs théoriques des fluctuations de R_t et de C (ou Q)	130
V.1.1. Modèle R_e - R_t -C	131
V.1.2. Modèle R_e - R_t -CPE	135
V.2. Analyse des fluctuations de R_t et de C (ou Q)	140
V.2.1. Première série de mesure	140
V.2.2. Synthèse des huit séries de mesures	149
V.3. Analyse des fluctuations du potentiel faradique V.3.1. Modélisation des fluctuations de potentiel faradique avec un modèle	157
reactionnel	158
v.5.2. Kesultats experimentaux	159
Conclusion	164
CONCLUSION – PERSPECTIVES	167

Annexe. Test de validité des mesures des fluctuations de C et R_t sur un circuit électrique 171

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreux procédés industriels mettent en jeu des phénomènes électrochimiques en milieu diphasique où une seconde phase, gazeuse, liquide ou solide, est dispersée à des échelles variables dans un électrolyte conducteur. L'analyse du bruit électrochimique généré par ces systèmes fortement aléatoires, c'est-à-dire l'analyse des fluctuations du courant traversant l'électrode de travail (ET), du potentiel de l'ET, et de la résistance d'électrolyte entre l'ET et une électrode de référence, permet d'obtenir des informations sur les événements élémentaires à l'origine des fluctuations (dégagement d'une bulle de gaz, passage d'une particule solide ou d'une gouttelette d'huile près de l'ET...), que ne permettent pas d'atteindre les techniques électrochimiques classiques (impédance, courbe courant-tension, voltamétrie cyclique) qui donnent des informations moyennées dans le temps et sur la surface de l'électrode de travail.

L'interprétation des fluctuations du potentiel de l'électrode pour une mesure à courant d'électrolyse constant n'est pas facile. A fort courant, ces fluctuations de potentiel se réduisent à des fluctuations de chute ohmique, ce que l'on a démontré depuis une vingtaine d'années au laboratoire en mesurant simultanément les fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte générées par différents systèmes électrochimiques. A faible courant d'électrolyse, a fortiori à courant nul comme dans les phénomènes de corrosion au potentiel libre, les fluctuations de chute ohmique deviennent négligeables et n'expliquent plus les fluctuations de potentiel mesurées. Pour aller plus loin dans l'analyse des fluctuations de potentiel, et savoir si elles proviennent des fluctuations de surtension d'activation (liées au transfert de charge) ou de concentration (liées au transport de matière dans l'électrolyte) ou bien encore d'autres sources de bruit, il faut coupler ces mesures de bruit classiques au laboratoire avec des mesures des fluctuations d'autres grandeurs comme la résistance de transfert de charge ou la capacité de double couche. C'est l'objet de ce travail de thèse qui sera appliqué à l'étude d'un phénomène dont le comportement aléatoire est fortement marqué, à savoir le dégagement de bulles gazeuses sur électrode en milieu liquide.

Le premier chapitre de ce mémoire présente des généralités sur la cinétique du dégagement gazeux sur électrode métallique immergée et une revue bibliographique des études du comportement stochastique de différents dégagements gazeux. Après avoir précisé le but de ce travail de thèse et montré la nécessité de mesurer les fluctuations de l'impédance électrochimique de l'ET, et donc au préalable de mesurer le spectre d'impédance de l'ET, une étude de la cinétique du dégagement d'hydrogène sur électrode de platine dans l'acide

sulfurique effectuée par impédance électrochimique est présentée. Les diagrammes expérimentaux sont modélisés, d'une part à l'aide d'un circuit équivalent et, d'autre part, à l'aide du mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène de Volmer et Heyrovsky.

Le chapitre suivant décrit la technique de mesure mise au point pour la première fois pour mesurer les fluctuations de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance à une fréquence f_2 donnée quelconque, simultanément aux mesures des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte. Le bruit de fond parasite d'origine électronique est mesuré en remplaçant la cellule électrochimique par un circuit R-C puis modélisé pour comprendre d'où provient ce bruit de fond que l'on a cherché à minimiser.

Le troisième chapitre présente une étude expérimentale et théorique de l'influence, sur la résistance d'électrolyte, de l'angle de contact d'une bulle de gaz avec la surface de l'électrode, la bulle étant simulée par une bille sphérique isolante tronquée, l'angle de contact étant ainsi parfaitement défini. Ce travail avait été initié au laboratoire pendant la thèse d'Hanane Bouazaze soutenue en 2005, mais uniquement pour des billes parfaitement sphériques, pour comprendre l'influence du départ d'une bulle de taille et de position données sur la valeur de la résistance d'électrolyte. Il était donc important de poursuivre l'étude pour quantifier la variation de résistance d'électrolyte au départ d'une bulle présentant un angle de contact non nul avec la surface de l'ET.

Le quatrième chapitre verra l'application de la technique présentée au chapitre II pour mesurer les fluctuations du potentiel de l'ET, de la résistance d'électrolyte, des parties réelle et imaginaire de l'impédance à différentes fréquences f_2 , générées par le dégagement de bulles d'hydrogène en milieu acide sur une électrode de platine horizontale à différents courants d'électrolyse. Ce chapitre est consacré essentiellement à l'analyse des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance, grandeurs mesurées pour la première fois dans ce travail de thèse.

L'objet du dernier chapitre consiste à déterminer et à analyser les fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la double couche électrochimique à partir des mesures présentées au chapitre IV, en utilisant trois circuits équivalents modélisant le diagramme d'impédance de l'ET. Les résultats obtenus sont utilisés dans une étude exploratoire visant à relier les fluctuations du potentiel électrochimique de l'ET (après soustraction des fluctuations de la chute ohmique) avec les fluctuations de la résistance de transfert de charge et celles de la double couche électrochimique.

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

Un nombre croissant de procédés et de problèmes industriels mettent en lumière l'importance des phénomènes électrochimiques en milieu diphasique où une seconde phase, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, est dispersée à des échelles variables. C'est le cas en particulier des réacteurs électrochimiques dans lesquels se dégagent des bulles gazeuses à partir des électrodes. Le dégagement des bulles peut avoir un effet bénéfique sur la vitesse des réactions aux électrodes dans la mesure où elles augmentent le transport de matière dans l'électrolyte. Elles peuvent par contre avoir un effet négatif dans la mesure où la présence des bulles provoque, d'une part, une augmentation de la résistivité de la solution liée au fait que le courant d'électrolyse est obligé de contourner les bulles dans la solution près des électrodes, et d'autre part, un écrantage partiel de la surface de l'électrode réduisant son accessibilité au courant. Ces deux effets conjugués induisent des surtensions supplémentaires qui augmentent la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse.

Pour ces différentes raisons, les dégagements gazeux en milieu liquide ont beaucoup été étudiés dans le domaine du génie des procédés électrochimiques mais la grande majorité de ces études ne concerne que l'effet moyen des bulles sur les grandeurs cinétiques et sur le transport de matière, peu de travaux prenant en compte le caractère fortement aléatoire du dégagement des bulles. Ce chapitre débute par une étude bibliographique sur l'analyse du comportement stochastique du dégagement gazeux sur électrode en milieu liquide avant d'expliquer le travail qui sera présenté dans ce manuscrit de thèse, à savoir la mise au point d'une technique de mesure des fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche de l'électrode pour analyser les composantes des fluctuations du potentiel électrochimique de l'électrode dues au dégagement des bulles. La troisième partie de ce chapitre présentera la modélisation de la cinétique du dégagement d'hydrogène sur électrode de platine, d'une part par circuit équivalent et d'autre part en introduisant le mécanisme réactionnel de production de l'hydrogène.

3

I.1. Revue bibliographique

I.1.1. Généralités sur l'aspect cinétique du dégagement gazeux

Le dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode métallique nécessite d'abord la production d'hydrogène moléculaire dans la solution selon un mécanisme réactionnel particulier qui dépend du métal, de l'électrolyte et des conditions opératoires (température, pression, vitesse de rotation de l'électrode...). La concentration en hydrogène dissous dans la solution augmente au cours du temps, l'électrolyte devient sursaturé en hydrogène, et au-delà d'une valeur critique de la concentration, des bulles de gaz germent sur l'électrode sur des sites particuliers, actifs pour des raisons chimiques (inclusions, impuretés...), ou pour des raisons physiques (présence de défauts cristallins ou de microcavités dans lesquelles un noyau de gaz reste en permanence). L'étape de germination d'une bulle est suivie d'une étape de croissance (assurée par l'apport par diffusion ou convection du gaz dissous dans l'électrolyte ou par la coalescence avec des bulles voisines), puis, au-delà d'un rayon critique de la bulle, celle-ci se détache lorsque l'équilibre des forces la maintenant attachée sur la surface est rompu, ce moment dépendant fortement, mais pas uniquement, de la tension superficielle et de l'angle de contact de la bulle avec la surface de l'électrode. La formation des bulles constitue une soupape permettant d'évacuer le gaz dissous dans la mesure où la germination, la croissance et le détachement des bulles diminuent de façon cyclique la très forte surconcentration en gaz dissous près de l'électrode.

Les études sur l'effet des bulles sur la surtension électrochimique ont été menées principalement par le groupe de Tobias, en particulier par Leistra et Sides qui ont effectué une mesure expérimentale de l'augmentation de surtension moyenne de l'électrode due à son masquage par les bulles en mettant l'électrode en rotation à différentes vitesses pour éliminer les bulles [I-1], et par Dukovic qui a effectué un calcul numérique de la surtension moyenne totale et des ses trois composantes (ohmique, activation, concentration) en maillant l'espace autour de l'électrode de travail et en utilisant les équations classiques de la cinétique électrochimique [I-2]. Dans la cellule électrochimique, la différence de potentiel V entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) s'écrit :

$$V = V_{ET} - V_{ER} = E_0 + \eta \tag{I-1}$$

où E_0 est le potentiel d'équilibre de l'ET par rapport à l'ER et η la surtension totale qui est la somme de 3 termes : $\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c$ (I-2)

où η_o est la chute ohmique entre l'ET et l'ER, η_a est la surtension d'activation associée à la cinétique des réactions chimiques et/ou de transfert de charge se déroulant sur l'ET, et η_c est la surtension de concentration associée à la sursaturation du gaz dissous près de l'ET (on négligera dans ce travail la surtension de concentration associée au gradient de concentration de l'espèce réagissante à la surface de l'ET, ici le proton pour le dégagement d'hydrogène en milieu acide, du fait de la forte concentration, 1 M, de l'acide). La relation I-2 peut encore s'écrire :

$$\eta = R_e I + \eta_a + \eta_c \tag{I-3}$$

en introduisant la résistance d'électrolyte R_e entre l'ET et l'ER et I le courant traversant l'ET.

Leistra et Sides ont cherché à déterminer théoriquement la contribution de chacun des termes de l'équation I-2 sur la surtension totale [I-3]. Dukovic, par un traitement numérique des équations de la cinétique des réactions sur l'ET et du transport de gaz dissous dans l'électrolyte, a pu calculer la distribution du potentiel et du courant en tout point de la cellule électrochimique [I-2], évidemment dans des conditions restrictives incontournables (configuration donnée de bulles de taille identique, de même angle de contact, figées sur l'ET sur un réseau hexagonal, non prise en compte du transport dû à l'agitation provoquée par le départ des bulles...). Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par Leistra et Sides pour les termes de surtension ohmique, d'activation et de concentration. La figure suivante, issue de la thèse de Bouazaze [I-4], présente la forme générale des courbes de distribution du courant autour des bulles (*J* représente le courant d'échange adimensionnel) dans le cas des distributions primaire, secondaire et tertiaire du courant :



Figure I.1. Distribution du courant sur l'électrode, A : distribution primaire, B : distribution secondaire, C : distribution tertiaire.

dans le cas d'une distribution primaire du courant (prise en compte seulement de la surtension ohmique, J = ∞), la présence des bulles induit une non uniformité de la distribution du courant sur la surface de l'électrode (densité de courant nulle sous la bulle et au pied de la bulle, densité plus forte entre les bulles), ce qui introduit une surtension ohmique (figure I.1A).

- dans le cas d'une distribution secondaire (prise en compte des surtensions ohmique et d'activation, *J* fini), la distribution du courant entre les bulles est davantage uniforme (figure I.1B). Pour une cinétique lente, le courant est uniforme entre les bulles en tout point de l'électrode non bloqué par les bulles.
- dans le cas d'une distribution tertiaire (prise en compte des surtensions ohmique, d'activation et de concentration, figure I.1C), les effets dus aux variations de concentration du gaz dissous à l'interface sont négligeables pour des cinétiques d'électrode lente (*J* proche de 0) et n'affectent pas la cinétique de la réaction globale. Par contre, pour des cinétiques d'électrode rapides, les bulles captent le gaz dissous de façon importante, ce qui rend la distribution du courant très non-uniforme sur l'ET. Dans ces conditions, la surtension de concentration du gaz dissous est proche de la tension de saturation au voisinage de la bulle, alors qu'elle est largement supérieure à cette concentration loin de la bulle, ce qui augmente la surtension de concentration. Les lignes de courant sont attirées vers la région près de la bulle et les phénomènes de concentration donnent alors une contribution à la valeur de la surtension totale de signe opposé à celles des surtensions ohmique et d'activation.

I.1.2. Analyse du comportement stochastique du dégagement gazeux

Du fait de la croissance et du détachement des bulles sur l'ET, toutes les grandeurs de potentiel fluctuent et si l'on considère que l'ET est polarisée à courant constant I (régime galvanostatique), les fluctuations de chute ohmique peuvent s'écrire :

$$\Delta \eta_o = \Delta R_e I \tag{I-4}$$

si bien que les fluctuations de tension ΔV ont pour expression, d'après la relation I-3 :

$$\Delta V = \Delta \eta = \Delta R_e I + \Delta E \tag{I-5}$$

où ΔE représente les fluctuations du potentiel électrochimique de l'ET et intègre les fluctuations des surtensions d'activation et de concentration :

$$\Delta E = \Delta \eta_a + \Delta \eta_c \tag{I-6}$$

Depuis les travaux exploratoires de la thèse de F. Job en 1979 à Grenoble [I-5] qui effectua une étude par analyse spectrale des fluctuations de potentiel générées par des bulles se dégageant d'une électrode ou circulant dans un canal, la plupart des études du comportement stochastique des dégagements gazeux ont été réalisées à l'UPR 15. Les premières études, qui remontent au milieu des années 1980 [I-6, I-7], ont porté sur l'étude des

fluctuations du potentiel de l'ET en régime galvanostatique générées par le dégagement de bulles d'hydrogène ou d'oxygène sur une électrode horizontale, de platine ou de fer, orientée vers le haut dans des milieux acides ou basiques. Le signal de potentiel présente l'allure de dents de scie (comme le signal de résistance d'électrolyte sur la figure I.2A), l'augmentation linéaire de potentiel étant due à la croissance de l'ensemble des bulles sur l'électrode et les chutes brutales correspondant aux départs de bulles. L'amplitude des sauts de potentiel est une grandeur aléatoire car elle dépend de la taille des bulles qui se dégagent.

Les fluctuations de potentiel mesurées ont été modélisées par un processus de Poisson lorsque les instants de départ des bulles sont indépendants, ce qui a permis de calculer la densité spectrale de puissance (DSP) théorique du signal [I-8]. Cette DSP, qui représente la distribution de la puissance du signal en fonction de la fréquence, présente un plateau en basse fréquence suivi d'une décroissance en $1/f^2$ en haute fréquence (comme la DSP du signal de résistance d'électrolyte sur la figure I.2B). Pour remonter à la taille moyenne des bulles à partir de la DSP des fluctuations de potentiel, des expériences ont été réalisées consistant à mesurer les variations de l'impédance électrochimique d'une électrode de fer dans une solution d'acide sulfurique 1 M quand une bille de verre de rayon r_b simulant une bulle figée est posée au centre d'une électrode à disque horizontale [I-9]. Les mesures ont montré que les variations des résistances d'électrolyte R_e , de transfert de charge R_t et de polarisation R_p étaient proportionnelles à r_b^2 et donc proportionnelles à la section droite projetée de la bille. La perturbation des lignes de courant par la présence de la bille peut donc être assimilée à une diminution de la surface active de l'électrode (phénomène d'écrantage). Il faut remarquer que cette diminution de la surface active n'est qu'un moyen très simplifié de tenir compte de l'influence de la bille et qu'un développement théorique exact nécessiterait de calculer la distribution des lignes de courant et de potentiel dans la solution en présence de la bille, ce qui est déjà très difficile pour une bille unique et impossible pour un grand nombre de billes de tailles différentes et positionnées aléatoirement sur l'électrode. D'autre part, les mesures ont montré que la diminution de surface active n'était pas identique pour les résistances R_e , R_t et R_p ; on était donc conduit à écrire des relations du type, par exemple pour R_e et R_t :

$$\frac{\Delta R_e}{R_e} = -\frac{\Delta S_e}{S} = \alpha_e \left(\frac{r_b}{r_e}\right)^2 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta R_t}{R_t} = -\frac{\Delta S_t}{S} = \alpha_t \left(\frac{r_b}{r_e}\right)^2 \qquad (I-7)$$

où r_e est le rayon de l'électrode à disque, ΔS_e et ΔS_t les variations de surface traduisant les variations de R_e et R_t , et α_e et α_t des coefficients adimensionnels correspondant aux valeurs de ΔS_e et ΔS_t . Dernier point, les mesures du rapport de la variation de potentiel et du courant

traversant l'électrode, $\Delta V/I$, se sont bien révélées proportionnelles à d_b^2 mais ce terme n'est pas égal à la somme des contributions ohmique et d'activation $\Delta R_e + \Delta R_t$.

Pour améliorer l'analyse des fluctuations de potentiel (ou de courant) qui est complexe du fait de la contribution simultanée des fluctuations de surtension ohmique, d'activation et de concentration, la mesure simultanée des fluctuations de potentiel (resp. courant) et de résistance d'électrolyte en régime galvanostatique (resp. potentiostatique) a été mise au point à la fin des années quatre-vingts [I-10]. L'analyse des fluctuations de résistance d'électrolyte est plus simple dans la mesure où la distribution primaire du courant ne dépend que d'effets géométriques (position et taille des bulles se détachant). A faible densité de courant d'électrolyse, les fluctuations temporelles de résistance d'électrolyte présentent l'allure de dents de scie mentionnée plus haut. La figure I.2 présente l'allure de ces fluctuations ainsi que leur DSP théorique calculée à l'aide d'un processus aléatoire de renouvellement [I-11, I-12], ce qui suppose l'indépendance des départs de bulles, et dont l'expression s'écrit :

$$\Psi_{R_e}(f) = \frac{2\lambda < \Delta R_e^2 >}{\lambda^2 + 4\pi^2 f^2}$$
(I-8)

où λ est le nombre moyen de bulles se dégageant par unité de temps et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ la valeur moyenne du carré de l'amplitude des sauts de R_e dus aux départs des bulles.



Figure I.2. (A) Fluctuations de résistance d'électrolyte dues au dégagement gazeux ($\Delta R_{e,i}$: variation de R_e due au départ de la bulle n°i à l'instant t_i), (B) DSP normalisée correspondante. [I-4]

Les paramètres λ et $\langle \Delta R_e^2 \rangle$ peuvent être déterminés à partir de la fréquence de coupure $f_c = \lambda/2\pi$ du spectre $\Psi_{R_e}(f)$ et de la limite basse fréquence $\Psi_{R_e}(0)$. En utilisant la relation I-7, on peut alors estimer le rayon moyen et la fréquence λ de détachement des bulles par les relations :

$$< r_d >= \sqrt{\frac{S}{\alpha_e \pi R_e}} \left(\pi f_c \Psi_{R_e}(0) \right)^{\frac{1}{4}}$$
 (I-9)

$$\lambda = 2 \pi f_c \tag{I-10}$$

où *S* est la surface de l'électrode ($S = \pi r_e^2$), R_e la résistance d'électrolyte moyenne et α_e le coefficient adimensionnel défini plus haut dont la valeur est estimée à environ 0,4 et supposée indépendante de la position de la bille sur l'électrode [I-9, I-11, I-12].

Cette façon d'estimer la taille moyenne de bulles gazeuses a été utilisée par différents auteurs :

- Benzaïd *et al.* [I-11, I-12] ont estimé dans les années 1990 le rayon moyen de détachement et la fréquence de libération des bulles d'hydrogène produites par polarisation cathodique sur une électrode d'acier cylindrique en position verticale à partir des fluctuations de résistance d'électrolyte. Ces estimations se sont révélées cohérentes avec les observations visuelles pour des électrodes de faible hauteur mais ne l'étaient pas pour des électrodes de grande hauteur pour lesquelles la caractérisation du dégagement est très complexe du fait que les bulles influent sur le potentiel et la résistance de l'électrode même après leur détachement et que la taille moyenne des bulles qui se dégagent est contrôlée par l'effet d'entraînement des bulles montant le long de l'électrode.
- Dorin et Frazer [I-13] ont publié un article en 1993 dans lequel ils appliquent cette technique aux fluctuations de potentiel de l'électrode lors de la mise au point d'électrolyseurs pour la réduction d'alumine en milieu alumine/cryolite à 975 °C.
- Volanschi *et al.* [I-14] ont élaboré une électrode spécifique présentant une microcavité en son centre pour obtenir la germination périodique d'une bulle unique sur l'électrode à partir de la microcavité. Cet article de 1997 est le seul à notre connaissance reproduisant la technique de mesure simultanée des fluctuations de potentiel de l'électrode et de la résistance d'électrolyte mise au point par Huet à la fin des années quatre-vingts [I-10]. Les effets de la croissance et du dégagement de la bulle unique sur les signaux V et R_e ont été analysés et ont permis de mettre en évidence des variations de potentiel dues à la surtension de concentration. Après avoir étudié l'influence de l'ajout d'un surfactant sur la périodicité de dégagement de la bulle unique, les auteurs proposent la mesure de cette périodicité pour réaliser un capteur de tension superficielle.
- Silva *et al.* [I-15] ont estimé, à l'aide de mesures simultanées des fluctuations de V et R_e, la taille des bulles d'hydrogène produites par électrolyse à courant constant sur des électrodes de palladium et de platine dans une solution de soude 1 M, pour en déduire la quantité

d'hydrogène absorbée par l'électrode de palladium par comparaison avec le volume total d'hydrogène gazeux produit sur cette électrode et sur celle de platine qui n'absorbe pas l'hydrogène.

- Gabrielli *et al.* [I-16] ont étudié le mécanisme de croissance des bulles par des mesures des fluctuations de V et R_e générées par le dégagement de bulles d'hydrogène sur des électrodes à disque de platine de différentes dimensions dans une solution de soude 1 M. Les bulles grossissent par coalescence sur les électrodes de petite taille (diamètre 0,5 mm) alors que sur des électrodes plus grandes (diamètre 5 mm), elles grossissent par apport par diffusion d'hydrogène dissous dans la solution. Au-delà d'une densité de courant critique, un phénomène de dégagement périodique ("gas-oscillator") s'enclenche, facilement identifié par la périodicité des fluctuations temporelles de V et R_e .
- Huet *et al.* [I-17] ont étudié le dégagement de l'oxygène sur des surfaces de PbO₂ et des matrices composites de forte activité catalytique à base de PbO₂ et d'oxydes de Co et de Ru. Les mesures de fluctuations de V et R_e ont montré que les fluctuations de potentiel étaient d'origine purement ohmique pour les électrodes fortement catalytiques et que les effets non-ohmiques dominaient pour les électrodes de PbO₂.
- Huet *et al.* [I-18] ont utilisé les mesures de fluctuations de V et R_e pour étudier le dégagement d'oxygène sur des électrodes de nickel poreux de différentes rugosités. Ils ont montré que le rayon de détachement des bulles augmentait avec la rugosité de la surface.
- Gabrielli *et al.* [I-19], grâce à la mesure des fluctuations de I et R_e en régime potentiostatique, ont pu mettre en évidence expérimentalement la présence des fluctuations de concentration en gaz dissous à faible densité de courant grâce à l'apparition de transitoires de courant anormaux qui montrent une diminution du courant lors du départ des bulles malgré l'augmentation de surface active correspondante. Ce phénomène a pu être reproduit de façon périodique grâce à la création d'un site de germination artificiel réalisé au bord d'une électrode tournante. Ces anomalies avaient été prédites par le modèle théorique de Dukovic [I-2] mais n'avaient pas encore été mises en évidence expérimentalement. Une estimation quantitative des amplitudes des fluctuations de courant d'origine ohmique, d'activation et de concentration liées au départ des bulles a pu être réalisée.
- Bouazaze *et al.* [I-20] ont étudié l'influence de la mouillabilité de l'électrode sur le dégagement de bulles électrolytiques d'hydrogène dans une solution de soude 1 M. Les mesures de V et R_e effectuées sur des électrodes de Ni et des électrodes composites de Ni–

polytetrafluoroethylene (Ni–PTFE) ont montré que la taille des bulles augmentait avec la concentration de PTFE et donc avec l'hydrophobicité de l'électrode, ce qu'ont confirmé les images vidéo du dégagement gazeux.

• Bouazaze [I-4] a étudié le dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine dans une solution d'acide sulfurique 1 M en couplant les mesures des fluctuations de V et R_e avec un enregistrement d'images vidéo du dégagement synchronisées avec l'enregistrement temporel des fluctuations. L'analyse individuelle couplée image - bruit a révélé que les sauts de résistance d'électrolyte correspondaient rarement à des départs simples de bulles mais le plus souvent à des phénomènes plus complexes liés à la coalescence de bulles se détachant ou non de l'électrode (figure I.3). Dans le cas des départs simples des bulles, l'analyse couplée a montré que l'amplitude du saut de résistance dépendait non seulement de la taille et de la position de la bulle sur l'électrode mais également de l'encombrement de celle-ci par les autres bulles en train de croître. Malgré la complexité des phénomènes, le couplage image - bruit a permis de montrer que la détermination du rayon moyen des bulles et de leur fréquence de détachement à l'aide du modèle simplifié (relations I-9 et I-10) donnait des résultats tout à fait corrects pour des densités de courant inférieures à 100 mA/cm².



Figure I.3. Origine des fluctuations ΔR_e générées par le dégagement d'hydrogène dans H_2SO_4 1M à 100 mA/cm². Origine des axes arbitraire. [I-4]

La revue de la littérature montre que la technique du bruit électrochimique a été utilisée dans différents travaux pour détecter, caractériser ou exploiter le dégagement de bulles gazeuses en milieu liquide :

• Benzaïd *et al.* [I-11, I-21] ont montré que les fluctuations de potentiel induites par la croissance et le détachement des bulles d'hydrogène sur une surface d'acier en milieu sulfurique étaient provoqués non seulement par les fluctuations de la surface active de

l'électrode dues à l'écrantage de la surface par les bulles et par les fluctuations de concentration de l'hydrogène dissous dans l'électrolyte au voisinage de l'électrode, mais qu'il existait également une autre composante de bruit provenant des fluctuations de la quantité d'hydrogène dans les premières couches de l'acier sous l'effet de la formation et du départ des bulles et de la pénétration de l'hydrogène au cœur du métal.

- Au cours du même travail, Benzaïd *et al.* [I-11, I-22] ont montré que la technique du bruit électrochimique permettait de suivre l'évolution des phénomènes de fragilisation par hydrogène d'une électrode d'acier mise sous traction statique et sous chargement cathodique. En effet, l'amplitude des fluctuations de potentiel électrochimique *E* donne une idée qualitative sur le flux moyen d'hydrogène pénétrant à l'intérieur du métal. Les auteurs ont observé que plus ce flux moyen s'accélérait, plus l'électrode cassait rapidement.
- Amrani *et al.* [I-23] ont étudié l'influence des bulles d'hydrogène générées par chargement cathodique sur la pénétration de l'hydrogène dans une membrane de fer positionnée dans une cellule de perméation. La mesure des fluctuations de V et R_e et du courant de sortie de la membrane ont montré que les bulles à l'entrée de la membrane bloquaient la pénétration de l'hydrogène pendant leur croissance, le courant de perméation augmentant fortement quelques instants après le départ de chaque bulle, le temps que l'hydrogène traverse la membrane.
- Hodgson [I-24] a publié en 1996 une analyse des fluctuations en courant générées par le dégagement de chlore dans une solution de NaCl 5 M sur deux anodes d'oxyde de ruthénium et titane ayant subi un prétraitement différent. L'écart-type du bruit en courant montre une dépendance linéaire avec la densité de courant avec une pente dépendant du prétraitement réalisé sur l'anode. Les observations optiques confirment que la courbe de forte pente, avec donc un écart-type plus important à densité de courant donnée, correspond à des bulles beaucoup plus grosses car fortement attachées à l'anode.
- Kristof et Pritzker [I-25] ont étudié en 1997 la dynamique du dégagement de bulles d'hydrogène sur des microélectrodes de cuivre dans différentes solutions en analysant les fluctuations de potentiel générées à courant d'électrolyse constant. L'analyse du bruit, confortée par l'observation du dégagement avec une caméra vidéo, a montré qu'en milieu acide (H₂SO₄ et HCl), la germination de bulles est difficile sur une microélectrode de cuivre si bien qu'une bulle unique se dégage alors que des ajouts de sels inorganiques, NaCl ou Na₂SO₄, facilitent la germination et freinent le phénomène de coalescence, ce qui provoque l'apparition de nombreuses petites bulles sur la microélectrode.

- Martinet *et al.* [I-26] et Huet *et al.* [I-27] ont montré que la mesure des fluctuations de potentiel [I-26] ou de résistance d'électrolyte [I-27] aux bornes de batteries de différents types (Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion, Pb-H₂SO₄) permettait de détecter les réactions parasites de production de gaz en cours de charge, ce qui permet d'envisager la mise au point d'un estimateur d'état de charge ou, de façon plus réaliste, d'un détecteur de surcharge.
- Boinet *et al.* [I-28] ont couplé les techniques d'émission acoustique et de bruit électrochimique pour étudier le dégagement de bulles d'hydrogène et d'oxygène sur acier inoxydable 304L dans une solution de soude 0,5 M. Les mesures ont montré que le signal acoustique suivait, comme le bruit électrochimique, la dynamique du dégagement des bulles.
- Diao *et al.* [I-29, I-30] ont très récemment étudié l'influence sous courant constant d'un champ magnétique sur un dégagement gazeux électrolytique sur une électrode de platine en milieu Na₂SO₄ 0,5 M ou de cuivre en milieu H₂SO₄ + CuSO₄ en analysant les fluctuations de potentiel dues au départ des bulles. Du fait de l'action de la force de Lorentz, la taille moyenne des bulles est modifiée par le champ magnétique et l'amplitude des fluctuations de potentiel varie en conséquence.

I.2. But du travail de thèse

La mesure simultanée des fluctuations de potentiel, ΔV , de l'ET et de la résistance d'électrolyte, ΔR_e , en régime galvanostatique permet de séparer les surtensions ohmiques ($\Delta R_e I$) et non-ohmiques ($\Delta E = \Delta V - \Delta R_e I$ d'après la relation I-5). A fort courant d'électrolyse,



Figure I.4. (A) Fluctuations de potentiel et de chute ohmique dues au dégagement d'hydrogène sur platine (diamètre 5 mm) dans H₂SO₄ 1 M à 500 mA/cm², (B) DSP correspondantes. [I-4]

les fluctuations de potentiel sont uniquement dues aux fluctuations de chute ohmique, comme le montre par exemple la figure I.4 pour une densité de courant de -500 mA/cm². Dans ce cas

la mesure des fluctuations de R_e n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à la mesure des fluctuations de potentiel. Par contre, à faible courant et a fortiori à courant nul, les fluctuations dues au transfert de charge (surtension d'activation) et au transport de matière (surtension de concentration en gaz dissous) sont à l'origine des fluctuations de potentiel. Dans l'exemple de la figure I.5 à une densité de courant de -5 mA/cm², les fluctuations de chute ohmique sont d'amplitude très faible si bien que les fluctuations ΔV mesurées sont dues uniquement aux fluctuations du potentiel électrochimique ΔE .



Figure I.5. (A) Fluctuations de potentiel et de chute ohmique dues au dégagement d'hydrogène sur platine (diamètre 5 mm) dans H₂SO₄ 1 M à 5 mA/cm², (B) DSP correspondantes. [I-4]

Ce travail de thèse a pour but d'analyser les fluctuations du potentiel électrochimique ΔE de l'ET pour identifier leur origine (transfert de charge, transport de matière...) et voir également s'il existe une contribution sur ΔE provenant des fluctuations de la capacité de double couche que l'on peut imaginer être produites par le détachement des bulles. Il n'est pas impossible que parfois ces fluctuations ΔE soient générées principalement pas des fluctuations de surtension d'activation, et dans ce cas, l'expression de ΔE pourrait s'écrire :

$$\Delta E = \Delta \eta_a = \Delta R_t I \tag{I-11}$$

Pour avancer dans ce travail, il est donc nécessaire de concevoir une méthode permettant d'obtenir simultanément les fluctuations des grandeurs caractéristiques de l'impédance de l'ET, à savoir la résistance d'électrolyte R_e , la résistance de transfert de charge R_t , et la capacité de double couche C, dans le cas simple d'une impédance se réduisant à ces trois termes (figure I.6). La mesure simultanée des fluctuations de V er R_e sous courant constant étant déjà opérationnelle depuis la fin des années 1980, il reste à mettre au point une méthode permettant de déterminer les fluctuations de R_t et C. Ces grandeurs n'étant pas mesurables directement par un signal analogique dont on pourrait enregistrer les fluctuations, la méthode consiste à mesurer les fluctuations de la partie réelle, $\operatorname{Re}(Z(f_2))$, et de la partie imaginaire, $\operatorname{Im}(Z(f_2))$, de l'impédance de l'ET à une fréquence f_2 correctement choisie.



Figure I.6. Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit R_e - R_r -C.

La première étape de ce travail va donc consister à mettre au point une méthode permettant de mesurer simultanément les fluctuations de quatre grandeurs : V, R_e , $\text{Re}(Z(f_2))$ et $\text{Im}(Z(f_2))$ pour une fréquence f_2 quelconque choisie par l'utilisateur. La technique sera expliquée au chapitre II et sera appliquée au chapitre IV dans le cas du dégagement d'hydrogène sur électrode de platine en milieu sulfurique. La méthode étant originale et ne sachant pas quelle fréquence f_2 sélectionner, on utilisera par la suite cinq fréquences f_2 successives : deux correspondants aux points sur l'axe des abscisses dans le diagramme de Nyquist (haute fréquence, f_1 , et basse fréquence), une correspondant au sommet de la boucle capacitive (f_s) et deux autres à mi-hauteur du diagramme de Nyquist (une en haute fréquence, l'autre en basse fréquence). La seconde étape de ce travail consistera, à partir de toutes ces mesures, à déterminer les fluctuations de R_t et C. Ce sera l'objet du chapitre V dans le cas du dégagement d'hydrogène sur électrode de platine. Enfin, la troisième étape consistera à chercher une relation entre les fluctuations mesurées $\Delta E = \Delta V - \Delta R_e I$ et les fluctuations ΔR_I et ΔC ; les premiers essais seront présentés à la fin du chapitre V. La figure I.7 présente les 3 étapes du travail, les points d'interrogation désignant les difficultés théoriques à résoudre.



Figure I.7. Les trois étapes du travail de thèse.

I.3. Modélisation de la cinétique du dégagement gazeux

I.3.1. Modélisation par circuit équivalent

1. Partie théorique

Le diagramme d'impédance d'un système électrochimique peut être modélisé par un circuit électrique équivalent. Le circuit le plus simple, qui correspond à une réaction de transfert de charge pur sur l'ET, est constitué de 3 éléments, une résistance R_e traduisant la résistivité de l'électrolyte, en série avec l'association en parallèle d'une résistance R_t traduisant le transfert de charge électrique et d'un condensateur de capacité C représentant la double couche électrochimique. Le diagramme de Nyquist de ce circuit correspond à un demi-cercle capacitif (figure I.8).



Figure I.8. (A) Circuit équivalent R_e - R_t -C, (B) Diagramme de Nyquist du circuit pour les valeurs $R_e = 5 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$ et $C = 6\mu F$.

L'impédance de l'électrode de travail est donnée par l'expression suivante :

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j \operatorname{Im}(Z) = R_e + \left(R_t^{-1} + j\omega C\right)^{-1}$$
(I-12)

Pour simplifier les notations, on définit les grandeurs X et Y à partir des parties réelle et imaginaire de Z:

$$X = \operatorname{Re}(Z) = R_e + \frac{R_t}{1 + (\omega C R_t)^2} \quad \text{et} \quad Y = -\operatorname{Im}(Z) = \frac{\omega C R_t^2}{1 + (\omega C R_t)^2} \quad (I-13)$$

Pour ce circuit équivalent, la constante de temps de transfert de charge est bien définie par la valeur $\tau = R_t C$ mais en règle générale dans les systèmes électrochimiques on observe une distribution de la constante de temps (figure I.9A) soit le long de la surface de l'électrode (distribution surfacique provenant d'hétérogénéités de surface comme les joints de grains, la présence de bulles... ou bien provenant de la distribution non-uniforme du courant due à la géométrie de l'électrode), soit le long de l'axe normal à la surface d'électrode (distribution normale provenant d'une rugosité de surface, d'une porosité ou d'une variation de conductivité au sein de couches d'oxydes ou de revêtements organiques). Cette distribution des constantes de temps est prise en compte dans le circuit électrique équivalent en remplaçant la capacité de double couche par un élément à phase constante (CPE pour "constant phase element") dont l'impédance s'écrit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$$
(I-14)

où α est un coefficient adimensionnel et Q un paramètre réel s'exprimant en F s^(α -1). On remarque si α vaut 1, Q est une capacité pure en F. La figure I.9 montre le circuit équivalent R_e - R_t -CPE ainsi que le diagramme de Nyquist de l'impédance correspondant aux valeurs $R_e = 5 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$, $\alpha = 0.85$ et $Q = 4 \mu F s^{\alpha-1}$. On peut noter l'aplatissement du demi-cercle que l'on observe dans le diagramme de beaucoup d'impédances électrochimiques. En réalité, la courbe obtenue est toujours un demi-cercle si l'on considère que l'axe des abscisses a subi une rotation de centre O et d'angle $\frac{\pi}{2}(\alpha-1)$; son rayon vaut maintenant $\frac{R}{2\sin(\alpha\pi/2)}$.



Figure I.9. (A) Distribution des constantes de temps, (B) Circuit équivalent R_e - R_t -CPE, (C) Diagramme de Nyquist du circuit pour les valeurs $R_e = 5 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$, $\alpha = 0.85$ et $Q = 4 \ \mu F \ s^{\alpha - 1}$.

L'impédance de l'électrode de travail est maintenant donnée par l'expression suivante :

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + j \operatorname{Im}(Z) = R_e + \left(R_t^{-1} + (j\omega)^{\alpha} Q\right)^{-1}$$
(I-15)

et les expressions de X et Y sont :

$$X = R_e + R_t \frac{1 + \omega^{\alpha} Q R_t \cos(\alpha \pi/2)}{D} \quad \text{et} \quad Y = \frac{\omega^{\alpha} Q R_t^2 \sin(\alpha \pi/2)}{D}$$
(I-16)

vec
$$D = 1 + 2\omega^{\alpha} Q R_t \cos\left(\frac{\alpha \pi}{2}\right) + \left(\omega^{\alpha} Q R_t\right)^2$$
 (I-17)

av

Dans le cas du dégagement de bulles sur l'électrode, il est clair que la présence des bulles crée une non-uniformité de la densité de courant locale sur l'électrode, ce qui explique vraisemblablement l'aplatissement du diagramme de Nyquist de l'impédance mais il n'est pas impossible non plus que la non-uniformité de la densité de courant due au type d'électrode utilisée dans les expériences (ET à disque) soit aussi la cause de cet aplatissement. Dans le cas d'une distribution surfacique des constantes de temps, Brug *et al.* [I-31] ont montré que l'on pouvait définir une capacité de double couche *C* équivalente à partir des valeurs de *Q* et α mais aussi des valeurs des résistances R_e et R_t :

$$C = Q^{1/\alpha} \left(R_e^{-1} + R_t^{-1} \right)^{1-\frac{1}{\alpha}} \qquad \text{d'où} \qquad Q = C^{\alpha} \left(R_e^{-1} + R_t^{-1} \right)^{1-\alpha}$$
(I-18)

2. Partie expérimentale

Des mesures d'impédance ont été effectuées pendant le dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine de diamètre 5 mm (surface de 0,2 cm²) dans une solution d'acide sulfurique 1 M à différents courants d'électrolyse. Les conditions expérimentales (cellule, polissage de l'ET...) sont les mêmes que pendant les mesures de bruit électrochimique et sont décrites en détail dans le chapitre IV. La seule différence vient du fait que l'ET n'était pas prépolarisée pendant la nuit pour chaque courant d'électrolyse comme pour les mesures de bruit ; le temps de prépolarisation a été fixé à 15 minutes et la mesure d'impédance durant à peu près trois minutes, l'électrode restait polarisée au même courant une vingtaine de minutes avant l'étude du point de polarisation suivant. L'impédance a été mesurée par analyse spectrale [I-4, I-32] en régime galvanostatique, le signal d'excitation étant un bruit blanc dont l'amplitude était fixée de façon à ce que l'amplitude de la réponse en potentiel ne dépasse pas 30 mV crête-crête.

La figure I.10 montre les diagrammes d'impédance mesurés à six courants d'électrolyse (-1, -3, -10, -20, -40 et -70 mA) ainsi que les courbes ajustées avec la relation I-15 à l'aide du logiciel "Simad" d'ajustement par la méthode des moindres carrés qui utilise l'algorithme du simplexe et qui a été mis au point par P. Rousseau au laboratoire. On observe bien un aplatissement du diagramme qui nécessite la prise en compte d'un CPE dans le circuit équivalent. On observe également que la mesure est moins précise en basse fréquence, surtout à forte densité de courant, du fait du bruit parasite généré par le détachement des bulles. En conclusion, les ajustements donnent de bons résultats, ce qui valide le circuit électrique équivalent R_e - R_t -CPE et les valeurs des paramètres ajustés R_e , R_t , α et Q, qui seront utilisés au chapitre V pour calculer les fluctuations de R_t , Q et C à partir des mesures des fluctuations de V, R_e , Re($Z(f_2)$ et Im($Z(f_2)$) à différentes fréquence f_2 . On constate que la valeur de R_e augmente avec le courant à cause du masquage plus important de l'ET par les bulles à fort courant. La valeur de R_t diminue avec le courant, le produit R_t I augmentant de 23 mV à 138 mV. Les valeurs de C calculées avec la relation I-18 varient de 5 à 9 μ F, ce qui, une fois rapportées à la surface de l'ET, donne des valeurs standards de 25 à 45 μ F/cm².



Figure I.10. Diagrammes d'impédance expérimentaux et théoriques à différents points de polarisation. Les diagrammes théoriques ont été ajustés avec la relation I-15, les paramètres d'ajustement étant donnés dans la colonne de droite.

L'autre approche pour modéliser l'impédance de l'ET consiste à partir du mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène.

I.3.2. Modélisation du mécanisme réactionnel

1. Partie théorique

L'étude du mécanisme de dégagement d'hydrogène sur divers métaux en milieu aqueux a fait l'objet de nombreuses publications dont seulement quelques unes mentionnent l'utilisation de la technique de l'impédance électrochimique [I-33 à I-39] parce que la présence des bulles a longtemps été considérée comme une source de dérive ou de bruit parasite [I-33, I-34]. Pour cette raison, la plupart des études ont été effectuées à faible densité de courant pour limiter le nombre de bulles sur l'électrode ou dans des conditions de convection forcée (électrode à disque tournant à 3 000 ou 4 000 tours /min) pour empêcher la formation de bulles.

Le dégagement d'hydrogène sur électrode de platine en milieu acide s'effectue suivant le mécanisme réactionnel de Volmer – Heyrovsky :

Volmer:
$$H^+ + M + e_- \xrightarrow{k_I} MH_{ads}$$
 (I-19)

$$Heyrovsky: H^{+} + MH_{ads} + e_{-} \xrightarrow{k_{2}} H_{2} + M$$
(I-20)

ou suivant le mécanisme de Volmer - Tafel :

Tafel:
$$2 \text{ MH}_{ads} \xrightarrow{k_3} H_2 + 2 \text{ M}$$
 (I-21)

voire suivant le mécanisme de Volmer - Heyrovsky - Tafel.

Dans ce travail, on cherche à mettre au point un modèle très simple de l'impédance de l'électrode dans la mesure où ce modèle servira simplement à déterminer une première expression des fluctuations du potentiel électrochimique de l'électrode, $\Delta E(t)$, en fonction des fluctuations des grandeurs comme la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche (cf § I.2 et V.3). La modélisation classique de l'impédance à partir du mécanisme réactionnel de production d'hydrogène [I-33 à I-39] est donc reprise sans tenir compte d'une éventuelle influence sur l'impédance de la diffusion superficielle de l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode et de la diffusion dans le volume de la solution de l'hydrogène moléculaire qui assure la croissance des bulles attachées à la surface de l'électrode. On considérera également que les réactions inverses du mécanisme précédent sont négligeables, on ne s'intéresse donc qu'au cas où le courant d'électrolyse est assez fort. Les constantes cinétiques des réactions électrochimiques de Volmer et Heyrovsky dépendent du potentiel

alors que celle de la réaction non-électrochimique de Tafel n'en dépend pas. On écrira donc les constantes cinétiques sous la forme :

$$k_i = k_{i0} e^{-b_i \eta}$$
 pour $i = 1, 2$ (I-22)

où η est la surtension d'électrode et b_i les coefficients de Tafel des constantes de vitesse ($b_i > 0$). La courbe courant – tension (figure I.12) présentant deux pentes distinctes, le mécanisme de Volmer – Tafel n'est pas à même de modéliser le mécanisme réactionnel. On se limitera donc au mécanisme de Volmer – Heyrovsky, les coefficients de Tafel b_1 et b_2 permettant d'expliquer les deux pentes.

Le paramètre cinétique dont l'évolution régit l'impédance est la concentration de l'intermédiaire MH_{ads} en phase adsorbée. En admettant la validité d'une isotherme d'adsorption de Langmuir, si θ est la fraction de l'interface recouverte par cet adsorbat et β la concentration superficielle pour un recouvrement complet, on peut écrire :

$$[MH_{ads}] = \beta \theta \tag{I-23}$$

L'équation d'évolution de θ est régie par le bilan de formation et de consommation de l'espèce adsorbée :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_I \left[\mathbf{H}^+ \right] (1 - \theta) - k_2 \left[\mathbf{H}^+ \right] \beta \theta \tag{I-24}$$

en tenant compte de la fraction d'aire disponible de métal $(1 - \theta)$ pour la réaction de Volmer et de la fraction d'aire θ occupée par MH_{ads} pour la réaction d'Heyrovsky. Il faut remarquer que les constantes de vitesse n'ont pas la même dimension : k_1 est en cm s⁻¹ et k_2 en mole⁻¹ cm³ s⁻¹. En posant : $K_1 = k_1$ [H⁺] et $K_2 = k_2 \beta$ [H⁺], on obtient de nouvelles constantes de vitesse, de même unité (mole cm⁻² s⁻¹), et une équation plus simple :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 \left(1 - \theta \right) - K_2 \theta \tag{I-25}$$

Le courant faradique I_F (négatif car cathodique) est la somme des courants élémentaires de chaque étape :

$$I_F = -FS\left(k_I\left[\mathbf{H}^+\right](1-\theta) + k_2\left[\mathbf{H}^+\right]\beta \theta\right) = -FS\left(K_I\left(1-\theta\right) + K_2 \theta\right)$$
(I-26)

où S est la surface de l'électrode et F la constante de Faraday.

Les équations I-25 et I-26 permettent de déterminer le comportement stationnaire (courbe courant – tension) et dynamique du système (impédance électrochimique).

• <u>Comportement stationnaire</u> : le taux de recouvrement stationnaire $\overline{\theta}$, qui correspond au point de polarisation $\overline{\eta}$, est obtenu en faisant $\frac{d}{dt} = 0$ dans l'équation I-25 :

$$\overline{K_{I}}(1-\overline{\theta}) - \overline{K_{2}} \ \overline{\theta} = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \overline{\theta} = \frac{\overline{K_{I}}}{\overline{K_{I}} + \overline{K_{2}}}$$
(I-27)

où $\overline{K_1}$ et $\overline{K_2}$ sont les constantes de vitesse à la surtension $\overline{\eta}$. Le courant stationnaire de charge de la double couche électrochimique étant nul, la courbe courant – tension a pour équation :

$$\overline{I} = \overline{I_F} = -2FS \frac{K_I(\overline{\eta}) K_2(\overline{\eta})}{\overline{K_I}(\overline{\eta}) + \overline{K_2}(\overline{\eta})}$$
(I-28)

<u>Comportement dynamique</u> : si l'on impose au système une perturbation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude ΔE autour du potentiel de polarisation E

(E(t) = E + ΔE e^{jωt}), autrement dit si l'on impose une perturbation sinusoïdale de surtension de faible amplitude Δη autour de la surtension moyenne η
, le taux de recouvrement θ va varier sinusoïdalement autour de sa valeur moyenne :

θ = θ + Δθ(ω) e^{jωt}. Il faut noter que Δη est un réel alors que Δθ(ω) est une grandeur complexe qui prend en compte le déphasage du taux de recouvrement par rapport au potentiel. La réponse du taux de recouvrement, Δθ(ω) e^{jωt}, est obtenue en linéarisant l'équation d'évolution I-25 :

$$\beta \Delta \theta(\omega) e^{j\omega t} = \left[\left(1 - \overline{\theta} \right) b_1 \overline{K_1} - \overline{\theta} b_2 \overline{K_2} \right] \Delta \eta e^{j\omega t} - \left[\overline{K_1} + \overline{K_2} \right] \Delta \theta(\omega) e^{j\omega t}$$
(I-29)

soit, en simplifiant par $e^{j\omega t}$ et avec l'équation I-27 :

$$\frac{\Delta\theta(\omega)}{\Delta\eta} = (b_2 - b_1) \frac{\overline{K_1} \overline{K_2}}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} \frac{1}{\beta j\omega + \overline{K_1} + \overline{K_2}}$$
(I-30)

De même, le courant I_F varie sinusoïdalement autour de sa valeur moyenne : $I_F = \overline{I_F} + \Delta I_F(\omega) e^{j\omega t}$ et l'équation I-26 donne par différentiation et en simplifiant les termes $e^{j\omega t}$:

$$\Delta I_{F}(\omega) = -FS\left\{\left[\left(1-\overline{\theta}\right)b_{I}\overline{K_{I}}+b_{2}\overline{K_{2}}\overline{\theta}\right]\Delta\eta+\left[\overline{K_{2}}-\overline{K_{1}}\right]\Delta\theta(\omega)\right\}$$
$$=-FS\left\{-\frac{\overline{K_{I}}\overline{K_{2}}}{\overline{K_{I}}+\overline{K_{2}}}(b_{I}+b_{2})\Delta\eta+\left[\overline{K_{2}}-\overline{K_{1}}\right]\Delta\theta(\omega)\right\}$$
(I-31)

La résistance de transfert de charge est définie en haute fréquence, où la concentration de MH_{ads} n'a pas le temps de varier (recouvrement « gelé ») :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\Delta I_F(\omega)}{\Delta \eta}\right)_{\theta} = F S \frac{\overline{K_I} \overline{K_2}}{\overline{K_I} + \overline{K_2}} (b_I + b_2)$$
(I-32)

En substituant $\Delta \theta(\omega)/\Delta \eta$ et $\overline{\theta}$ par leurs valeurs, on obtient l'impédance faradique $Z_F(\omega)$:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I_F(\omega)}{\Delta \eta} = \frac{1}{R_t} - FS\left(\overline{K_2} - \overline{K_1}\right) \frac{\overline{K_1} \overline{K_2} (b_2 - b_1)}{\left(\overline{K_1} + \overline{K_2}\right) \beta j\omega + \overline{K_1} + \overline{K_2}}$$
(I-33)

soit:
$$Z_F(\omega) = R_t \left[1 + \frac{\left(\overline{K_1} - \overline{K_2}\right)(b_1 - b_2)}{\left(b_1 + b_2\right)\beta j\omega + 2b_1\overline{K_2} + 2b_2\overline{K_1}} \right]$$
 (I-34)

La résistance de polarisation R_p , c'est-à-dire la pente de la courbe courant – tension au point de polarisation considéré, est égale à :

$$R_{p} = R_{t} \left[1 + \frac{\left(\overline{K_{I}} - \overline{K_{2}}\right)\left(b_{1} - b_{2}\right)}{2b_{1}\overline{K_{2}} + 2b_{2}\overline{K_{1}}} \right]$$
(I-35)

Pour obtenir l'impédance globale du système, il ne reste plus qu'à ajouter une capacité de double couche en parallèle avec l'impédance faradique et la résistance d'électrolyte R_e en série avec l'ensemble précédent. Dans ce travail, au vu des diagrammes d'impédance mesurés, on a préféré remplacer la capacité de double couche par un élément à phase constante dont l'impédance est donnée par la relation I-14.

L'impédance globale a donc pour expression :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_{\text{CPE}}(\omega) Z_F(\omega)}{Z_{\text{CPE}}(\omega) + Z_F(\omega)} = R_e + \frac{Z_F(\omega)}{1 + Z_F(\omega) Q(j\omega)^{\alpha}}$$
(I-36)

La figure I.11 présente la courbe courant – tension, le taux de recouvrement et l'impédance en fonction de la surtension d'électrode pour le mécanisme étudié. On peut noter les points suivants :

- la courbe courant tension présente deux pentes dont les pentes sont égales à $-b_1$ et $-b_2$;
- au point de surtension η_c , les constantes de vitesses K_1 et K_2 sont égales et le taux de recouvrement vaut $\frac{1}{2}$;
- en haute fréquence, le diagramme d'impédance présente une boucle capacitive de transfert de charge (en pointillés dans la figure dans laquelle on considère que $R_e = 0$) dont le diamètre est égal à R_t ;
- -en basse fréquence, on observe une second boucle, qui est capacitive lorsque le taux de recouvrement est inférieur à $\frac{1}{2}$ (diamètre $R_p R_t$), et inductive dans le cas contraire (diamètre $R_t R_p$).


Figure I.11. Courbe courant – tension, taux de recouvrement et impédance en fonction de la surtension d'électrode pour le mécanisme Volmer – Heyrovsky du dégagement d'hydrogène en milieu acide.

2. Comparaison théorie - expérience

A l'aide du logiciel "Simad" d'ajustement, la courbe courant – tension a été ajustée avec les paramètres optimaux suivants : $K_{10} = 1,15 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² s⁻¹, $b_1 = 14,96$ V⁻¹, $K_{20} = 1,15 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² s⁻¹, $b_2 = 4,89$ V⁻¹ (figure I.12). Il faut bien noter que ces 4 paramètres définissant de façon univoque la courbe courant – tension ainsi que la résistance de transfert de charge R_t (équations I-28 et I-32).



Figure I.12. Courbes courant – tension expérimentale et théorique $(K_{10} = 1,15 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, b_1 = 14,96 \text{ V}^1, K_{20} = 1,15 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, b_2 = 4,89 \text{ V}^1).$

Les diagrammes de Nyquist des impédances mesurées et ajustées sont présentés dans la figure I.13. On peut noter que le diagramme d'impédance présente toujours une seule boucle capacitive, liée au transfert de charge. Pour ajuster l'impédance à partir des équations du modèle I-34 et I-36, il faut bien remarquer que les paramètres R_e , Q et α ne figurent pas dans le modèle du mécanisme Volmer - Heyrovsky. Aussi, nous avons décidé d'utiliser les valeurs ajustées de ces paramètres qui sont données dans la figure I.10. Ensuite, pour chaque point de polarisation, la démarche normale devrait consister à déterminer les 5 paramètres supplémentaires définissant l'impédance, à savoir K_{10} , b_1 , K_{20} , b_2 et β . Mais il faut remarquer qu'il ne manque qu'un seul paramètre, la résistance de transfert de charge R_t , pour ajuster l'impédance expérimentale, et que les 4 paramètres K_{10} , b_1 , K_{20} , b_2 déterminés par ajustement de la courbe courant – tension suffisent pour calculer R_t . Des essais ont été effectués pour maintenir fixes ces 4 paramètres mais les valeurs de R_t théoriques et expérimentales ne correspondent pas. Il a donc été décidé de libérer le paramètre K_{10} et de laisser fixes les 3 autres : l'ajustement final avec "Simad" avec les paramètres variables K_{10} et β donne les résultats présentés dans la troisième colonne de la figure I.13. Globalement les ajustements sont de bonne qualité mais il faut faire les remarques suivantes :

- comme le montre la figure, il est possible, en ajustant les paramètres, de faire correspondre l'impédance expérimentale et l'impédance simulée sur une seule boucle capacitive dans le diagramme de Nyquist, la boucle simulée en basse fréquence étant obtenue à des fréquences très basses auxquelles l'impédance n'est pas mesurable (à fort courant) ou difficilement mesurable (à courant moyen) du fait du bruit généré par le dégagement des bulles. Ceci provient de la valeur ajustée pour β qui a une influence considérable sur la séparation des boucles en haute et basse fréquence.
- les travaux de la littérature pour étudier le mécanisme réactionnel du dégagement d'hydrogène dans différents milieux [I-39] sont effectués avec une électrode tournant à 3500 ou 4000 tours par minute pour s'affranchir du dégagement des bulles gazeuses qui perturbent la mesure d'impédance.
- à faible courant, on note un désaccord important entre les courbes théorique et expérimentale à la fréquence de 1 Hz mais ceci peut s'expliquer par le fait que dans ce travail les réactions inverses n'ont pas été prises en compte dans le mécanisme de Volmer et Heyrovsky ; le modèle n'est donc pas adapté pour travailler près du potentiel d'équilibre.



Figure I.13. Diagrammes d'impédance expérimentaux et théoriques à différents points de polarisation. Les diagrammes théoriques ont été simulés avec les équations I-16 et I-19 en utilisant les paramètres de la colonne de droite et les paramètres suivants : $b_1 = 14,96 \text{ V}^1$, $K_{20} = 1,15 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² s⁻¹ et $b_2 = 4,89 \text{ V}^1$.

- les valeurs de β , qui sont assez dispersées, ne sont pas représentatives du nombre maximum de sites où l'hydrogène peut s'adsorber, souvent considéré de l'ordre de 10⁻⁸ mole cm⁻², beaucoup de sites sur l'électrode étant bloqués par la présence des bulles. De plus, la cinétique de la réaction est certainement perturbée par la diffusion d'hydrogène moléculaire à partir de l'électrolyte sursaturé en hydrogène près de l'électrode [I-37] et on peut même se poser la question de la présence d'une phase hydrurée sur l'électrode. Même en travaillant avec une électrode tournant rapidement pour éviter le contrôle par transport par diffusion de l'hydrogène moléculaire, Bai obtient des valeurs de β (paramètre q_1 dans son travail) élevées qu'il attribue à la présence d'une phase hydrurée sur l'électrode résultant de l'absorption d'atomes d'hydrogène dans le platine [I-35].

Conclusion

En conclusion de cette étude sur la cinétique du dégagement d'hydrogène, on peut dire que, même si les ajustements sont corrects, le modèle utilisé est loin d'être parfait. Pour une étude plus complète, il faudrait mesurer la courbe courant – tension sur une gamme de courants plus importante pour ajuster les valeurs des paramètres cinétiques avec plus de confiance (actuellement la courbe est ajustée en utilisant des points trop proches du potentiel d'équilibre où le mécanisme réactionnel n'est pas adapté). Il faudrait également disposer d'un logiciel d'ajustement permettant d'ajuster un jeu unique de paramètres cinétiques sur l'ensemble des courbes mesurées (courbe courant – tension et impédance à chaque point de polarisation).

Il faut néanmoins noter que le but de ce travail de thèse est d'analyser le comportement aléatoire du dégagement d'hydrogène et que cette étude cinétique limitée avait simplement pour but de disposer d'un modèle cinétique de base pour analyser les fluctuations du potentiel faradique dans le dernier chapitre de ce travail de thèse.

Références

- [I-1] J.A. Leistra, P.J. Sides, Hyperpolarization of gas evolving electrodes—I. Aqueous electrolysis, Electrochim. Acta, 32, p. 1489-1494 (1987).
- [I-2] J. Dukovic, C. W. Tobias, *The influence of attached bubbles on potential drop and current distribution at gas-evolving electrodes*, J. Electrochem. Soc., 134, p. 331 343 (1987).
- [I-3] J.A. Leistra, P.J. Sides, Voltage components at gas evolving electrodes, J. Electrochem. Soc., 134, p. 2442 2446 (1987).
- [I-4] H. Bouazaze, Etude du comportement stochastique de systèmes diphasiques par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2005).

- [I-5] F. Job, Etude exploratoire du comportement des bulles gazeuses dans un électrolyseur par des méthodes de traitement de signal, Thèse de 3^{ème} cycle, Institut National Polytechnique de Grenoble (1979).
- [I-6] F. Huet, Etude théorique et expérimentale du comportement stochastique d'une interface métal-électrolyte par l'analyse du bruit électrochimique en régime stationnaire, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris-VI (1984).
- [I-7] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Characterization of electrolytic bubble evolution by spectral analysis. Application to a corroding electrode*, J. Appl. Electrochem., 15, p. 503-508 (1985).
- [I-8] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, *Investigation of water electrolysis by spectral analysis*. *I. Influence of the current density*, J. Appl. Electrochem., 19, p. 683-696 (1989).
- [I-9] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Macias, A. Sahar, *Potential drops due to an attached bubble on a gas-evolving electrode*, J. of Applied Electrochem., 19, p. 617-629 (1989).
- [I-10] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Real time measurement of electrolyte resistance fluctuations*, J. Electrochem. Soc., 138, p. L82-L84 (1991).
- [I-11] A. Benzaïd, Etude du dégagement d'hydrogène sur électrode verticale en acier 42CD4 par la méthode du bruit électrochimique. Application à la fragilisation par l'hydrogène, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris (1992).
- [I-12] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. I. Characterisation of hydrogen evolution on vertical unstressed electrodes*, Electrochim. Acta, 47, p. 4315-4323 (2002).
- [I-13] R. Dorin, E. J. Frazer, Operational characteristics of laboratory scale alumina reduction cells with wettable cathodes, J. Appl. Electrochem., 23, p. 933-942 (1993).
- [I-14] A. Volanschi, J.G.H. Nijman, W. Olthuis, P. Bergveld, *Microcavity electrodes used as single-nucleation site electrodes for the electrolysis of water*, Sensors and Materials, 9, p. 223-240 (1997).
- [I-15] J.M. Silva, R.P. Nogueira, L. de Miranda, F. Huet, Hydrogen absorption estimation on Pd electrodes from electrochemical noise measurements in single-compartment cells, J. Electrochem. Soc., 148, p. E241-E247 (2001).

- [I-16] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, *Electrochemical noise measurements of coalescence and gas-oscillator phenomena on gas-evolving electrodes*, J. Electrochem. Soc., 149, p. E71-E77 (2002)
- [I-17] F. Huet, M. Musiani, R.P. Nogueira, *Electrochemical noise analysis of O₂ evolution* on PbO₂ and PbO₂-matrix composites containing Co or Ru oxides, Electrochim. Acta, 48, p. 3981-3989 (2003).
- [I-18] F. Huet, M. Musiani, R.P. Nogueira, Oxygen evolution on electrodes of different roughness. An electrochemical noise study, J. Solid State Electrochem., 8, p. 786-793 (2004).
- [I-19] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, *Fluctuations of concentration overpotential generated at gas-evolving electrodes*, Electrochim. Acta, 50, p. 3726-3736 (2005).
- [I-20] H. Bouazaze, S. Cattarin, F. Huet, M. Musiani, R.P. Nogueira, *Electrochemical noise study of the effect of electrode surface wetting on the evolution of electrolytic hydrogen bubbles*, J. Electroanal. Chem., 597, p. 60-68 (2006).
- [I-21] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : II. Identification of potential fluctuation sources for unstressed electrodes*, Electrochim. Acta, 47, p. 4325-4332 (2002).
- [I-22] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : III. Influence of hydrogen absorption for stressed electrodes*, Electrochimica Acta, 47, p. 4333-4338 (2002).
- [I-23] Z. Amrani, F. Huet, M. Jérôme, P. Manolatos, F. Wenger, *Fluctuations of permeation rate through an iron membrane induced by hydrogen bubbles*, J. Electrochem. Soc., 141, p. 2059-2061 (1994).
- [I-24] D.R. Hodgson, Application of electrochemical noise and in situ microscopy to the study of bubble evolution on chlorine evolving anodes, Electrochim. Acta, 41, p. 605-609 (1996).
- [I-25] P. Kristof, M. Pritzker, Effect of electrolyte composition on the dynamics of hydrogen gas bubble evolution at copper microelectrodes, J. Appl. Electrochem., 27, p. 255-265 (1997).
- [I-26] S. Martinet, R. Durand, P. Ozil, P. Leblanc, P. Blanchard, Application of electrochemical noise analysis to the study of batteries: state-of-charge determination and overcharge detection, Journal of Power Sources, 83, p. 93-99 (1999).

- [I-27] F. Huet, R. P. Nogueira, P. Lailler, L. Torcheux, *Investigation of the high-frequency resistance of a lead-acid battery*, J. Power Sources, 158, p. 1012-1018 (2006).
- [I-28] M. Boinet, D. Marlot, J.C. Lenain, S. Maximovitch, F. Dalard, R.P. Nogueira, *First results from coupled acousto-ultrasonics and electrochemical noise techniques applied to gas-evolving electrodes*, Electrochem. Comm., 9, p. 2174-2178 (2007).
- [I-29] Z. Diao, P.A. Dunne, G. Zangari, J.M.D. Coey, *Electrochemical noise analysis of the effects of a magnetic field on cathodic hydrogen evolution*, Electrochem. Comm., 11, p. 740-743 (2009).
- [I-30] D. Fernández, Z. Diao, P. Dunne, J.M.D. Coey, *Influence of magnetic field on hydrogen reduction and co-reduction in the Cu/CuSO₄ system*, Electrochim. Acta, 55, p. 8664-8672 (2010).
- [I-31] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem., 176, p. 275-295 (1984).
- [I-32] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Comparison of sine wave and white noise analysis for electro-chemical impedance measurements, J. Electroanal. Chem., 335, p. 33-53 (1992).
- [I-33] L. Bai, A. Harrington, B.E. Conway, Behavior of overpotential-deposited species in faradaic reactions. II. Ac impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes, Electrochim. Acta, 32, p. 1713-1731 (1987).
- [I-34] P. Ekdunge, K. Jüttner, G. Kreysa, T. Kessler, M. Ebert, W.J. Lorenz, *Electrochemical impedance study on the kinetics of hydrogen evolution at amorphous metals in alkaline solution*, J. Electrochem. Soc., 138, p. 2660-2668 (1991).
- [I-35] L. Bai, Behaviour of a hydride phase formed in the hydrogen evolution reaction at a rotating Pt electrode: analysis of potential relaxation transients from a kinetic approach, J. Electroanal. Chem., 355, p. 37-55 (1993).
- [I-36] E.B. Castro, M.J. de Giz, E.R. Gonzalez, J.R. Vilche, An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes, Electrochim. Acta 42, p. 951-959 (1997).
- [I-37] B.E. Conway, J. Barber, S. Morin, Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes, Electrochim. Acta, 44, p. 1109-1125 (1998).

- [I-38] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble induced and forced convections in alkaline solutions, Electrochim. Acta, 47, p. 2043-2048 (2002).
- [I-39] M. Bhardwaj, Enhancement of uncoupled nonlinear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction after dropping two assumptions, Int. J. of Hydrogen Energy, 34, p. 1655-1663 (2009).

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE MESURE DES FLUCTUATIONS DE L'IMPEDANCE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE MESURE DES FLUCTUATIONS DE L'IMPEDANCE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

Ce chapitre décrit la technique originale de mesure des fluctuations de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance à une fréquence donnée quelconque. Après quelques généralités sur la mesure d'impédance électrochimique et des rappels sur la technique de mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte et du potentiel d'électrode en mode galvanostatique mise au point au laboratoire au début des années 1990, la technique de mesure des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence donnée est explicitée en détail. Le chapitre se termine par la présentation du couplage de ces deux techniques pour mesurer simultanément les fluctuations de la résistance d'électrolyte, du potentiel, et des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence.

II.1. Généralités sur la mesure d'impédance électrochimique

Le principe de la mesure de l'impédance par analyse spectrale, utilisée au cours de ce travail, est présenté par la figure ci-dessous pour le mode galvanostatique :



Figure II.1. Principe de la mesure de l'impédance en mode galvanostatique.

Un générateur de tension envoie un bruit blanc à un galvanostat qui délivre un courant composé d'une composante continue I_0 et d'une composante aléatoire $\Delta I(t)$. En mesurant le signal de courant qui passe entre la contre-électrode (CE) et l'électrode de travail (ET) et la réponse de la différence de potentiel $\Delta V(t)$ entre l'ET et l'électrode de référence (ER), et en effectuant la transformée de Fourier de ces deux signaux, on peut calculer la densité spectrale de puissance (DSP) des fluctuations de courant et la DSP croisée des fluctuations de courant et de tension. Le rapport de la DSP croisée et de la DSP du courant donne directement l'impédance Z(f) de l'ET [II-1, II-2]. Précisons que les définitions et les algorithmes de mesure de la transformée de Fourier, de la DSP d'un signal aléatoire et de la DSP croisée de 2 signaux aléatoires sont précisés dans l'annexe II.A.

L'impédance peut se tracer dans le plan complexe de Nyquist (Re(Z), -Im(Z)) comme dans la figure II.2A. La limite haute fréquence de l'impédance est appelée résistance d'électrolyte, R_e , alors que la limite basse fréquence Z(f = 0) donne la résistance de polarisation $R_p = Z(f = 0) - R_e$, qui est aussi l'inverse de la pente de la courbe courant - tension lorsque le potentiel est corrigé de la chute ohmique.



Figure II.2. (A) Diagramme de Nyquist de l'impédance pour un dégagement d'hydrogène à $I_0 = -5 \text{ mA}$, (B) Circuit électrique équivalent correspondant.

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist pour le dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine à une densité de courant de -25 mA cm⁻² donne une seule boucle capacitive de diamètre égal à la résistance de transfert R_t . L'impédance peut alors être modélisée par le circuit électrique équivalent de la figure II.2B qui fait intervenir 3 paramètres : R_e , R_t et C, la capacité de double couche. Pour d'autres systèmes électrochimiques, le diagramme de Nyquist peut montrer des demicercles capacitifs ou inductifs qui traduisent les relaxations des intermédiaires de réaction, les phénomènes de transport de matière dans l'électrolyte (diffusion, convection), la croissance de films sur l'électrode...

Pour interpréter les diagrammes d'impédance mesurés, deux méthodes sont envisageables :

- on peut chercher un circuit équivalent donnant la même impédance (comme celui de la figure II.2B) tout en sachant que plusieurs circuits équivalents peuvent donner la même impédance et que l'association d'un élément ou d'une partie du circuit à un phénomène donné est parfois très subjective.
- on peut chercher un mécanisme réactionnel, écrire les équations cinétiques décrivant les réactions et le transport de matière, et après linéarisation de ces équations, calculer une impédance théorique qui peut être comparée à l'impédance mesurée.

II.2. Mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte et du potentiel d'électrode

II.2.1. Principe de la mesure

Cette mesure a été mise au point au laboratoire il y a une vingtaine d'années [II-3] et n'a été reprise dans la littérature que dans un seul article, celui de Volanschi *et al.* en 1997 [II-4]. La différence de potentiel *V* entre l'ET et l'ER est égale à :

$$V = E + R_e I \tag{II.1}$$

où *E* correspond au potentiel faradique de l'électrode. Sous courant *I* constant, les détachements de bulles provoquent des fluctuations du potentiel de l'ET et de la résistance d'électrolyte, notées respectivement $\Delta E(t)$ et $\Delta R_e(t)$. Les fluctuations de potentiel mesurées $\Delta V(t)$ s'écrivent alors :

$$\Delta V(t) = \Delta E(t) + \Delta R_e(t) I \tag{II.2}$$

Pour mesurer simultanément $\Delta R_e(t)$ et $\Delta V(t)$, une composante sinusoïdale à une fréquence élevée ($f_I = 100$ kHz) est additionnée au courant continu *I*. A cette fréquence f_I , l'impédance de l'électrode se réduit à la résistance d'électrolyte. Le courant sinusoïdal s'écrit :

$$i_{100}(t) = I_{100} \sin(2\pi f_1 t) \tag{II-3}$$

où I_{100} représente l'amplitude du courant alternatif. La différence de potentiel entre l'ET et l'ER s'écrit alors :

$$V_0 + \Delta V(t) + v_{100}(t)$$
 (II-4)

où V_0 est le potentiel moyen. La composante à 100 kHz, $v_{100}(t)$, a pour expression :

$$v_{100}(t) = R_e I_{100} \sin(2\pi f_1 t)$$
(II-5)

Afin que la réponse du système électrochimique soit linéaire, on fixe l'amplitude I_{100} pour que l'amplitude crête-crête du signal v_{100} soit de l'ordre de quelques dizaines de millivolts. Le schéma de la figure II.3 explique le principe de la mesure simultanée des quantités $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$:

- sur la voie 1, un amplificateur de gain G_1 muni d'un décaleur de tension amplifie le signal et élimine la composante continue $\langle V \rangle$. La composante $v_{100}(t)$ à 100 kHz est éliminée par un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure sera précisée au paragraphe suivant. Le signal de tension à la sortie de la voie 1 a donc pour valeur $G_1 \Delta V(t)$;
- sur la voie 2, une capacité élimine la composante continue $\langle V \rangle$ et un amplificateur de gain G_2 amplifie le signal $\Delta V(t) + v_{100}(t)$. Les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ sont alors éliminées par un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure sera précisée au paragraphe suivant. Le signal $v_{100}(t)$ à 100 kHz est ensuite redressé par une diode et intégré par un filtre passe-bas de fréquence de coupure 10 kHz. Le signal résultant v_{R_e} a une amplitude proportionnelle à celle du signal v_{100} à 100 kHz ; la valeur moyenne de v_{R_e} peut donc s'écrire en fonction de la valeur moyenne de R_e de la façon suivante :

$$\langle v_{R_e} \rangle = a \langle R_e \rangle + c \tag{II-6}$$



Figure II.3. Dispositif de mesure des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte en mode galvanostatique.

Une procédure de calibrage permet alors de déterminer les constantes *a* et *c*. Elle consiste à utiliser une boite de résistances variables *r* à la place de la cellule électrochimique et à mesurer $\langle v_{R_e} \rangle$ pour chaque valeur de *r*. A titre d'exemple la figure II.4 montre une courbe typique de calibrage mesurée lors de ce travail : la linéarité entre $\langle v_{R_e} \rangle$ et *r* est parfaite

lorsque $\langle v_{R_e} \rangle$ est compris entre 0,2 et 0,9 V. Ce type de courbe permet de façon générale de remonter à la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte à partir de la mesure de $\langle v_{R_e} \rangle$ grâce à la relation II-6. Cette valeur de $\langle R_e \rangle$ correspond très bien à la valeur de la résistance d'électrolyte mesurée par impédance à 100 kHz.

La voie 2 permet également de mesurer les fluctuations de R_e dues au dégagement des bulles qui modulent l'amplitude du signal v_{100} . Ceci induit des fluctuations du signal $v_{R_e}(t)$ autour de sa valeur moyenne qui s'écrivent :

$$\Delta v_{R_e}(t) = a \,\Delta R_e(t) \tag{II-7}$$

La mesure de $\Delta v_{R_e}(t)$ est effectuée après l'amplificateur de gain G_3 qui décale le niveau continu (figure II.3). La connaissance du coefficient *a* permet alors de remonter aux fluctuations $\Delta R_e(t)$.



Figure II.4. Courbe typique de calibrage du dispositif de mesure des fluctuations de R_e (excitation $2 \ mA_{cc} \ a \ 100 \ kHz$).

II.2.2. Réglage de la mesure

L'amplitude de la tension sinusoïdale $v_{100}(t)$ à 100 kHz entre l'ET et l'ER que nous avons choisie est de l'ordre 50 mV_{cc} (mV crête-crête). On en déduit l'amplitude V_{exc} du signal d'excitation en provenance du générateur de tension sinusoïdale

$$\frac{V_{exc} g}{R_1} < R_e > = 50 \ mV_{cc}$$

$$V_{exc} = \frac{50 \ R_1}{g < R_e >} (mV_{cc})$$
(II-8)

soit :

où *g* est le gain de la voie entrée du signal d'excitation sur le galvanostat (g = 1 ou 0,1) et R_1 la résistance dans le galvanostat qui impose le courant.

Le gain G_1 de l'amplificateur de la voie 1 de mesure a 2 valeurs possibles, 2 et 20. On choisit en général la valeur $G_1 = 20$. Pour la voie 2 de mesure, on règle le gain G_2 (1 ou 10 suivi d'un gain réglable par une résistance) pour que l'amplitude du signal sinusoïdal avant la diode soit de l'ordre de 3 ou 4 V_{cc}. Le gain de l'amplificateur situé après le filtre passe-bas est fixé à $G_3 = 10$.

Les fréquences de coupure des filtres passe-haut et passe-bas sont les suivantes :

$$f_{PH} = 0,17 f_1$$
 et $f_{PB} = 0,1 f_1$ (II-9)

Le montage permet alors d'effectuer des mesures de $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$ avec une fréquence d'échantillonnage pour le convertisseur analogique-numérique (CAN) du système d'acquisition des signaux (Maxion de la société Concurrent Computer Corporation) pouvant atteindre 10 kHz, ce qui donne une fréquence maximale d'analyse des signaux $f_{max} = 5$ kHz.

On peut remarquer que seul le signal de tension v_{100} est mesuré, le montage permet donc seulement de mesurer les fluctuations du **module** de l'impédance à la fréquence f_1 . Comme l'impédance de l'ET se réduit à la résistance d'électrolyte à cette fréquence, condition à vérifier préalablement à toute mesure de bruit, le montage permet donc bien de mesurer les fluctuations de la résistance d'électrolyte.

II.3. Mesure des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence donnée

La technique originale de mesure développée au cours de ce travail consiste à mesurer simultanément les fluctuations de 4 grandeurs, V(t) et $R_e(t)$ comme précédemment en utilisant un signal sinusoïdal de fréquence $f_1 = 100$ kHz, et les parties réelle Re(Z)(t) et imaginaire Im(Z)(t) de l'impédance à une fréquence f_2 définie par l'utilisateur. Dans cette partie, on décrira la mesure de $\Delta \text{Re}(Z)(t)$ et $\Delta \text{Im}(Z)(t)$ pour une fréquence d'excitation $f_2 = 100$ kHz et dans la partie suivante on décrira la mesure simultanée des fluctuations des 4 grandeurs pour une fréquence d'excitation f_2 quelconque.

II.3.1 Principe de la mesure

Comme précédemment, un générateur de tension délivre un signal sinusoïdal (pour le moment $f_2 = 100$ kHz pour simplifier l'exposé mais par la suite c'est l'utilisateur qui fixera la fréquence f_2 du signal) et le galvanostat superpose ce signal au courant continu I_0 pour imposer le courant :

$$I_0 + i_2(t) = I_0 + I_2 \sin(2\pi f_2 t)$$
(II-10)

Pour mesurer les parties réelle, $\operatorname{Re}(Z)$, et imaginaire, $\operatorname{Im}(Z)$, de l'impédance à la fréquence f_2 , il faut cette fois-ci mesurer en même temps le courant traversant l'ET et la différence de potentiel entre l'ET et l'ER et utiliser des multiplicateurs (détection synchrone). Le schéma électrique de la figure II.5 montre la manière dont sont extraites les grandeurs $\operatorname{Re}(Z)$ et $\operatorname{Im}(Z)$ à partir des signaux en tension mesurés sur la résistance *R* du galvanostat et entre l'ET et l'ER.



Figure II.5. Dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément les fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à la fréquence $f_2 = 100$ kHz.

Avant les multiplicateurs :

- sur la voie 1, le courant est mesuré par la tension aux bornes de la résistance $R = 10 \Omega$:

$$v_R(t) = R I_0 + R I_2 \sin(2\pi f_2 t)$$
(II-11)

Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur de gain G_I qui élimine la composante continue RI_0 à l'aide d'un décaleur de tension. Un filtre passe-haut de fréquence de coupure 17 kHz élimine alors les composantes basses fréquences du signal pour rendre la sinusoïde à $f_2 = 100$ kHz plus propre. Le signal résultant est amplifié par un amplificateur de gain G_2 , le gain total de la voie courant valant donc $G_I = G_I G_2$. Ce signal, $v_A(t)$ au point A de la figure II.5, est envoyé sur un déphaseur qui déphase le signal d'un angle $\pi/2$ et donne la tension au point A' :

$$v_A(t) = R G_I I_2 \sin(2\pi f_2 t + \pi/2 + \theta)$$
(II-12)

où θ désigne le déphasage introduit par les amplificateurs de gain G_1 et G_2 et surtout par le filtre passe-haut.

- sur la voie 2, le signal de tension entre l'ET et l'ER, qui a 3 composantes comme dans l'expression (II-4) : $V_0 + \Delta V(t) + v_2(t)$, est amplifié par un amplificateur de gain G'_1 qui élimine la composante continue V_0 par un décaleur. Les composantes basses fréquences sont ensuite éliminées par un filtre passe-haut de fréquence de coupure aussi égale à 17 kHz pour déphaser le signal de la même façon que le filtre passe-haut de la voie 1. Le signal résultant est alors amplifié par un amplificateur de gain G'_2 , le gain total de la voie tension étant alors $G_V = G'_1 G'_2$. La tension résultante au point B s'écrit :

$$v_B(t) = -|Z(f_2)| G_V I_2 \sin(2\pi f_2 t + \phi(f_2) + \theta)$$
(II-13)

où l'impédance à la fréquence f_2 s'écrit : $Z(f_2) = |Z(f_2)|$ e ^{$j\phi(f_2)$} et où le signe moins provient du fait que l'amplificateur différentiel de gain G'_1 mesure en réalité – $[V_0 + \Delta V(t) + v_2(t)]$.

Après les multiplicateurs :

Les multiplicateurs réalisent la fonction k $e_1(t) e_2(t)$ où e_1 et e_2 sont les signaux d'entrée et $k = 1 \text{ V}^{-1}$.

- sur la voie 1, la multiplication du signal déphasé $v_A(t)$ par le signal de tension $v_B(t)$ donne :

$$k v_A(t) v_B(t) = -k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \sin (2\pi f_2 t + \pi/2 + \theta) \sin (2\pi f_2 t + \phi(f_2) + \theta)$$

= $-\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| [\sin \phi(f_2) + \sin (4\pi f_2 t + \phi(f_2) + 2\theta)]$ (II-14)

ce qui donne, après filtrage passe-bas pour éliminer la composante sinusoïdale de fréquence $2 f_2$:

$$v_{Im(Z)} = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \sin \phi(f_2) = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V \operatorname{Im}(Z(f_2)) = -G \operatorname{Im}(Z(f_2)) (\text{II-15})$$

avec

$$G = \frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V \qquad (\text{en V } \Omega^{-1})$$
(II-16)

La composante continue de ce signal est ensuite éliminée grâce à un décaleur de gain G_3 . A l'entrée du CAN du système d'acquisition des signaux, les fluctuations de la partie imaginaire de l'impédance à la fréquence f_2 , $\Delta \text{Im}(Z)(t)$, sont mesurées par le signal de tension $G_3 \Delta v_{Im(Z)}(t) = -G_3 G \Delta \text{Im}(Z(f_2))(t)$.

- sur la voie 2, la multiplication du signal non déphasé $v_A(t)$ par le signal de tension $v_B(t)$ donne :

$$k v_A(t) v_B(t) = -k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \sin (2\pi f_2 t + \theta) \sin (2\pi f_2 t + \theta + \phi(f_2))$$

= $-\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| [\cos \phi(f_2) - \cos (4\pi f_2 t + 2\theta + \phi(f_2))]$ (II-17)

ce qui donne, après filtrage passe-bas pour éliminer la composante sinusoïdale de fréquence $2 f_2$:

$$v_{Re(Z)} = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \cos \phi(f_2) = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V \operatorname{Re}(Z(f_2)) = -G \operatorname{Re}(Z(f_2)) (\text{II-18})$$

La composante continue de ce signal est ensuite éliminée grâce à un décaleur de gain G_3 . A l'entrée du CAN du système d'acquisition des signaux, les fluctuations de la partie réelle de l'impédance à la fréquence f_2 , $\Delta \text{Re}(Z)(t)$, sont mesurées par le signal de tension $G_3 \Delta v_{Re(Z)}(t) = -G_3 G \Delta \text{Re}(Z(f_2))(t)$.

II.3.2 Réglage de la mesure

Un appareil spécifique a été construit au laboratoire pour réaliser ces mesures. Une fois choisie la fréquence f_2 de travail, l'utilisateur modifie la position d'un cavalier (8 positions possibles, chacune correspondant à une gamme de fréquence fixée, l'ensemble des gammes permettant de travailler avec une fréquence f_2 variant de 9 Hz à 120 kHz dans l'appareil et règle un potentiomètre pour que le déphaseur déphase d'un angle $\pi/2$ à la fréquence f_2 . Le choix de l'amplitude de la tension d'excitation et des fréquences de coupure des filtres s'effectuent comme pour la mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte (formules II-8 et II-9).



Figure II.6. Appareil réalisé au LISE pour la mesure des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence donnée.

Dans ces mesures on prend garde à ce que l'amplitude des signaux avant le multiplicateur ne dépasse pas 2 V_{cc} pour que le multiplicateur fonctionne correctement. Après avoir choisi l'amplitude du signal d'excitation (formule II-8), on joue sur les gains G_I (10 ou

100), G_2 (1, 5 ou 10), G'_1 (5 ou 50) et G'_2 (1, 5 ou 10) pour régler l'amplitude des signaux avant le multiplicateur. En réalité, les 4 gains sont négatifs mais pour alléger la rédaction, on ne notera pas les signes moins, l'important est que les gains totaux G_V et G_I sont positifs.

II.3.3 Test sur une résistance et un circuit RC

1. <u>Résistance</u>

Le premier test du montage a été réalisé sur un circuit composé simplement d'une résistance de 10 Ω avec une tension d'excitation sinusoïdale $f_2 = 100$ kHz connectée à l'entrée de gain g = 1 du galvanostat dont la résistance R_1 est fixée à 1 k Ω . Le galvanostat ne délivre pas de courant continu pendant le test.

En utilisant les formules II-8 et II-9, on obtient une amplitude du signal d'excitation de 5 V_{cc} et des fréquences de coupure de 17 kHz et 10 kHz pour les filtres passe-haut et passebas. Les gains des amplificateurs sont les suivants : $G_I = 5 \times 10 = 50$, $G_V = 5 \times 5 = 25$ et l'amplitude (0 - crête) du courant d'excitation est $I_2 = (5 V_{cc} / 2) / 1 k\Omega = 2,5$ mA. Le gain des voies de mesure est donc $G = \frac{1}{2} R G_I I_2^2 G_V = 39,06$ mV/ Ω et l'amplitude des signaux avant les multiplicateurs est $R G_I I_2 = 2,5$ V_{cc} sur la voie 1, et $/Z(f_2)/G_V I_2 = 1,25$ V_{cc} sur la voie 2. On obtient alors les tensions de sortie suivantes : $v_{Re(Z)} = -390$ mV et $v_{Im(Z)} = 28$ mV qui donnent des valeurs des parties réelle et imaginaire de 9,98 Ω et -0,72 Ω acceptables pour la résistance pure de 10 Ω . Le décalage de niveau continu qui donne la valeur un peu forte de - 0,72 Ω n'a pu être identifié, il ne posera pas de problème pour les mesures de bruit sur la cellule électrochimique dans la mesure où ce seront les **fluctuations** des parties réelle et imaginaires qui nous intéresseront lors des mesures de bruit électrochimique. Il faut noter qu'il n'est pas prudent d'utiliser un signal donnant une tension de 2,5 V_{cc} avant le multiplicateur ; c'est peut être la source de la valeur moins précise de Im(Z). Pour les expériences suivantes, on a contrôlé que les tensions avant les multiplicateurs ne dépassaient pas 2 V_{cc} d'amplitude.

Il est important d'analyser le bruit de fond de l'appareil et de le minimiser autant que faire se peut ; plusieurs versions successives de l'appareil ont été mises au point pour diminuer le bruit des multiplicateurs. Cette mesure du bruit de fond des voies de mesure de $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ s'effectue sur une résistance pure (ici 10 Ω) puisque cette résistance ne varie pas au cours du temps. Ce bruit étant faible, on utilise un amplificateur extérieur de gain 10 qui élimine également les composantes continues des 2 signaux.



Figure II.7. Acquisitions temporelles des fluctuations $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ en haut et $\Delta Re(Z)$, $\Delta Im(Z)$ en bas à fréquence d'échantillonnage de 100 Hz et 10 Hz pour la résistance de 10 Ω ($f_2 = 100$ kHz).

La figure II.7 montre que le bruit de fond est faible, de l'ordre de 70 μ V_{cc} sur la bande de fréquence [0 - 50 Hz] pour $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$, ce qui correspond à un bruit de 1,8 m Ω_{cc} pour Δ Re(Z) et Δ Im(Z). Notons que ce bruit est similaire sur les 2 voies de mesure, ce que confirme la figure II.8 qui montre des DSP de Δ Re(Z) et Δ Im(Z) quasiment identiques. Le niveau du bruit de fond de l'appareil est de 3×10^{-12} V²/Hz pour $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$, et de $2 \times 10^{-9} \Omega^2$ /Hz pour Δ Re(Z) et Δ Im(Z) en haute fréquence et augmente en $1/f^2$ en basse fréquence. On peut voir également les pics parasites aux fréquences 50 Hz et harmoniques qui proviennent du secteur. Ajoutons qu'on a pris soin de vérifier que bien que le niveau des bruits soit faible, il n'était pas nécessaire d'utiliser un amplificateur externe pour amplifier les signaux $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ d'un facteur 10 ou 100 avant le CAN ; on peut donc mesurer $\Delta v_{Re(Z)}$ et $\Delta v_{Im(Z)}$ directement aux deux sorties de l'appareil. Le lien entre les figures II.7 et II.8 se fait aisément en considérant que l'intégrale de la DSP d'un signal aléatoire est égale à la variance du signal, c'est-à-dire au carré de son écart-type σ . Si maintenant on considère que le bruit de fond est gaussien, la probabilité que l'amplitude du signal soit comprise entre -2σ et $+2 \sigma$ vaut 95,4 %, ce qui signifie que l'amplitude crête – crête du signal vaut pratiquement 4 σ . A titre d'exemple pour les fluctuations de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$, le calcul de l'intégrale de la DSP de la figure II.8 dans la gamme de fréquence [0 - 50 Hz] donne $\sigma^2 = 2 \times 10^{-7} \Omega^2$, soit $4\sigma = 1,8 \text{ m}\Omega$, ce qui correspond bien à l'amplitude crête – crête des fluctuations de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ dans la figure II.7 pour la fréquence d'échantillonnage $f_e = 100 \text{ Hz}$.



Figure II.8. (A) DSP des signaux $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ mesurés à fréquence d'échantillonnage de 10 kHz, 1 kHz, 100 Hz et 10 Hz pour la résistance de 10 Ω ; (B) DSP des fluctuations de $Re(Z(f_2))$ et $Im(Z(f_2))$ ($f_2 = 100$ kHz).

2. Circuit RC

Le circuit de test est composé cette fois-ci de 3 éléments comme dans la figure II.2A : une résistance $R_e = 15 \ \Omega$ qui simule la résistance d'électrolyte, une résistance $R_t = 15 \ \Omega$ qui simule la résistance de transfert et un condensateur $C = 1 \ \mu$ F qui simule la capacité de double couche. Trois tests successifs ont été effectués pour 3 valeurs de la fréquence d'excitation f_2 . Le galvanostat ne délivre pas de courant continu pendant le test.

- *fréquence du signal d'excitation* $f_2 = 100 \text{ kHz}$:

Les conditions de mesure sont les mêmes que pour le test avec la résistance de 10 Ω , en particulier $G_I = 50$ et $G_V = 25$. Le courant a pour amplitude $I_2 = 2,5$ mA. La boucle capacitive en haute fréquence n'a pas d'influence à la fréquence $f_2 = 100$ kHz, l'impédance du circuit se réduit à la résistance d'électrolyte de 15 Ω . Avant les multiplicateurs, l'amplitude du signal sur la voie 1 est $R G_I I_2 = 2,5$ V_{cc}, et sur la voie 2 $|Z(f_2)| G_V I_2 = 1,9$ V_{cc}. L'amplitude du signal de voie 1 dépassant la zone de travail du multiplicateur, l'amplitude du signal d'excitation est fixée à 4 V_{cc}, ce qui donne des amplitudes de 2 V_{cc} sur la voie 1 et 1,5 V_{cc} sur la voie 2.

- *fréquence du signal d'excitation* $f_2 = 10 \text{ kHz}$:

Pour $f_2 = 10$ kHz, il faut d'abord utiliser la position 3 du cavalier dans l'appareil pour le bon fonctionnement du décaleur et régler les fréquences des filtres comme dans la formule II-9 : $f_{P,H} = 0,17$ $f_2 = 1,7$ kHz (le filtre accepte en fait la valeur $f_{P,H} = 1,5$ kHz) et $f_{P,B} = 0,1$ $f_2 = 1$ kHz. A la fréquence f_2 , l'impédance du circuit augmente en module à 24 Ω par rapport au test précédent, il faut donc diminuer l'amplitude du signal d'excitation. Une amplitude de 3 V_{cc} est acceptable car les amplitudes des signaux avant le multiplicateur mesurées à l'oscilloscope ne dépassent pas 2 V_{cc}. L'amplitude (0 crête) du courant I_2 dans le circuit est donc 1,5 mA et celles des signaux avant le multiplicateur est de 1,5 V_{cc} sur la voie 1 et 1,8 V_{cc} sur la voie 2. La tension sur le circuit *RC* a une amplitude de l'ordre 70 mV_{cc}, ce qui est un peu fort mais rappelons qu'un circuit *RC* se comporte de façon linéaire.

- <u>fréquence du signal d'excitation $f_2 = 1 \text{ kHz}$ </u> :

Pour $f_2 = 1$ kHz, il faut utiliser la position 5 du cavalier dans l'appareil et les fréquences des filtres suivantes : $f_{P,H} = 170$ Hz (le filtre accepte en fait la valeur $f_{P,H} = 150$ Hz) et $f_{P,B} = 100$ Hz. A cette fréquence, le module de l'impédance du circuit augmente à 30 Ω , on diminue donc l'amplitude du signal d'excitation à 2 V_{cc}, ce qui donne un courant I_2 d'amplitude 1 mA et des amplitudes du signal avant le multiplicateur de 1 V_{cc} sur la voie 1 et 1,5 V_{cc} sur la voie 2. La tension sur le circuit a pour amplitude 60 mV_{cc}.

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de Re(Z) et Im(Z) aux différentes fréquences d'excitation f_2 est présentée dans le tableau II-1. On peut constater de très bons résultats pour la mesure de Re(Z) et un des résultats un peu moins bons pour celle Im(Z) lorsque les valeurs de Im(Z) sont faibles, comme dans le cas du test sur la résistance de 10 Ω .

La figure II.9 présente, à titre d'exemple, les DSP des fluctuations de $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ pour la fréquence d'excitation $f_2 = 10$ kHz ainsi que les DSP correspondantes de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$. On peut constater que les bruits de fond des voies de mesure de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ ont quasiment la même amplitude, et que ce bruit (DSP = $1,3 \times 10^{-8} \Omega^2/\text{Hz}$) est supérieur à celui de la figure II.8 (DSP = $2 \times 10^{-9} \Omega^2/\text{Hz}$) du test sur la résistance de 10 Ω . On verra par la suite que la différence ne vient peut-être pas du circuit mesuré (résistance de 10 Ω ou circuit *RC*) et que les gains G_I , G_V et la fréquence f_2 ont une influence importante sur le niveau des DSP de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$. On peut de toute façon conclure que ce bruit de fond provient de l'électronique, et le fait que les bruits soient identiques sur les 2 voies de mesure peut laisser penser qu'ils proviennent des multiplicateurs, sélectionnés pourtant pour leur faible bruit. On reviendra sur ce point par la suite. Il faut reconnaître malgré tout que ce bruit de fond est suffisamment faible pour permettre des mesures de bruit sur une cellule électrochimique, en particulier lorsque celle-ci génère un bruit électrochimique de l'ordre du mV_{cc} comme dans le cas du dégagement de bulles gazeuses en milieu liquide.

f	G	$\mathcal{V}_{Re(Z)}$	$\mathcal{V}_{Im(Z)}$	$\operatorname{Re}(Z) \exp$.	$\operatorname{Re}(Z)$ théo.	$Im(Z) \exp$.	Im(Z) théo.
kHz	mV/Ω	mV	mV	Ω	Ω	Ω	Ω
100	25	-390	53	15,6	15,2	-2,1	-1,6
10	14,06	-310	106	22,1	22,9	-7,5	-7,5
1	6,25	-199	27	31,8	29,9	-4,3	-1,4

Tableau II-1. Comparaison des valeurs mesurées de Re(Z) et Im(Z) pour le circuit RC à différentes fréquences d'excitation f_2 .



Figure II.9. (A) DSP des signaux $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ mesurés à fréquence d'échantillonnage de 1 kHz, 100 Hz et 10 Hz pour le circuit RC ; (B) DSP des fluctuations de $Re(Z(f_2))$ et $Im(Z(f_2))$ ($f_2 = 10$ kHz).

II.4. Mesure simultanée des fluctuations de la résistance d'électrolyte, du potentiel, des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence donnée

II.4.1 Principe de la mesure

Les parties 2 et 3 présentent la méthode de mesure des fluctuations de la résistance d'électrolyte, ΔR_e , et du potentiel d'électrode, ΔV , (partie 2) et des fluctuations des parties réelle, $\Delta \text{Re}(Z)$, et imaginaire, $\Delta \text{Im}(Z)$, à une fréquence donnée (partie 3). Dans cette quatrième

partie, on associe les deux systèmes de mesure précédents pour mesurer simultanément les fluctuations des 4 grandeurs. On utilise donc deux signaux sinusoïdaux d'excitation en tension, l'un en haute fréquence, $f_1 = 100$ kHz, pour mesurer les fluctuations de R_e (l'impédance de la cellule se réduit à la résistance d'électrolyte), l'autre à la fréquence f_2 choisie par l'utilisateur, souvent en basse fréquence et de toutes façons inférieure à f_1 .

Le galvanostat délivre alors un courant composé d'une composante continue I_0 et de deux composantes sinusoïdales, i_1 et i_2 , correspondant aux deux tensions d'excitation :

$$i_1(t) = I_1 \sin(2\pi f_1 t)$$
 (II-19)

$$i_2(t) = I_2 \sin(2\pi f_2 t + \psi)$$
 (II-20)

où ψ est le déphasage du courant i_2 par rapport au courant i_1 . La tension aux bornes de la résistance *R* est la somme de trois termes, $R I_0 + R i_1 + R i_2$, et la tension entre l'ET et l'ER est la somme de quatre termes, $V_0 + \Delta V + v_1 + v_2$, où V_0 est la composante continue, ΔV est le bruit en tension, v_1 et v_2 sont les composantes sinusoïdales de fréquence f_1 et f_2 :

$$v_{I}(t) = |Z(f_{I})| I_{I} \sin \left(2\pi f_{I} t + \phi(f_{I})\right)$$
(II-21)

$$v_2(t) = |Z(f_2)| I_2 \sin(2\pi f_2 t + \phi(f_2) + \psi)$$
(II-22)

où $Z(f) = |Z(f)| e^{j\phi(f)}$ est l'impédance de la cellule électrochimique à la fréquence f.

La figure II.10 présente le dispositif expérimental complet de mesure. Il comprend quatre voies qui permettent de mesurer les fluctuations des parties imaginaire $\Delta Im(Z)$ (voie 0), réelle $\Delta \text{Re}(Z)$ (voie 1) de l'impédance, de la résistance d'électrolyte ΔR_e (voie 2) et du potentiel ΔV (voie 3). Les voies 0 et 1 de ce schéma sont pratiquement les mêmes que celles présentées dans la partie 3 de ce chapitre et les voies 2 et 3 sont les mêmes que celles présentées dans la partie 2 de ce chapitre. Le fait qu'il y ait maintenant deux signaux d'excitation, aux fréquences f_1 et f_2 ($f_1 > f_2$), oblige à introduire un filtre passe-bas de fréquence de coupure f_{PB1} sur les voies 0 et 1 pour éliminer la composante sinusoïdale de fréquence f_1 et mesurer proprement les fluctuations des parties imaginaire et réelle de l'impédance à la fréquence choisie f_2 . Cette fréquence f_{PB1} se calcule à l'aide de la formule II-9 comme précédemment. De la même façon pour la voie 2 qui mesure les fluctuations de la résistance d'électrolyte, il faut éliminer la composante de fréquence f_2 . Il faut donc s'assurer que le filtre passe-haut avant la diode qui redresse le signal ait une fréquence de coupure f_{PH1} supérieure à f_2 . Le filtre élimine alors la composante de fréquence f_2 et les fluctuations du potentiel ΔV . Notons enfin que pour mesurer simultanément les fluctuations des grandeurs sur les quatre voies, il faut que les 4 filtres passe-bas en fin de chaîne, qui éliminent les composantes sinusoïdales aux fréquences 2 f_2 (voies 0 et 1), 2 f_1 (voie 2), f_1 et f_2 (voie 3) et leurs harmoniques, soient du même type et aient la même fréquence de coupure f_{PH2} (donnée encore par la formule II-9) ceci pour que le déphasage dû aux filtres soit le même sur les 4 voies.



*Figure II.10. Dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément les fluctuations du potentiel, de la résistance d'électrolyte, et des parties réelle et imaginaire de l'impédance à la fréquence f*₂.

Vérifions que ce montage mesure correctement $\operatorname{Re}(Z(f_2))$ et $\operatorname{Im}(Z(f_2))$ après l'introduction des filtres passe-bas au début des voies 0 et 1 et de la prise en compte du déphasage ψ entre les courants i_1 et i_2 . Avant le déphaseur, d'après le paragraphe précédent, la seule composante du signal de tension qui reste a pour fréquence f_2 :

$$v_A(t) = R G_I I_2 \sin \left(2\pi f_2 t + \psi + \theta\right) \tag{II-23}$$

où θ est le déphasage introduit essentiellement par les filtres passe-haut et passe-bas. Après le déphaseur qui déphase de $\pi/2$, le signal de tension s'écrit donc :

$$v_{A'}(t) = R G_I I_2 \sin(2\pi f_2 t + \psi + \theta + \pi/2)$$
(II-24)

De la même façon, sur la voie 1, le signal avant le multiplicateur a pour unique composante :

$$v_{R}(t) = -|Z(f_{2})| G_{V} I_{2} \sin(2\pi f_{2} t + \phi(f_{2}) + \psi + \theta)$$
(II-25)

si l'on néglige l'influence du bruit $\Delta V(t)$. Le déphasage θ est le même que sur la voie 0 puisque les filtres passe-haut et passe-bas sont de même type et ont même fréquence de coupure f_{PH2} et f_{PB1} .

Après le multiplicateur sur la voie 0, la multiplication du signal déphasé $v_A(t)$ par le signal de tension $v_B(t)$ donne :

$$k v_A(t) v_B(t) = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| [\sin \phi(f_2) + \sin (4\pi f_2 t + \phi(f_2) + 2\psi + 2\theta)] \quad (\text{II-26})$$

ce qui donne, après filtrage passe-bas à la fréquence de coupure f_{PB2} :

$$v_{Im(Z)} = -G |Z(f_2)| \sin \phi(f_2) = -G \operatorname{Im}(Z(f_2))$$
(II-27)

avec la définition II-16 du gain *G*. De la même façon, après le multiplicateur sur la voie 1, la multiplication du signal $v_A(t)$ par le signal de tension $v_B(t)$ donne :

$$k v_A(t) v_B(t) = -\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \left[\cos \phi(f_2) - \sin \left(4\pi f_2 t + \phi(f_2) + 2\psi + 2\theta\right)\right] \quad (\text{II-28})$$

ce qui donne, après filtrage passe-bas à la fréquence de coupure f_{PB2} :

$$v_{Re(Z)} = -G |Z(f_2)| \cos \phi(f_2) = -G \operatorname{Re}(Z(f_2))$$
(II-29)

Bien évidemment, de la même façon que dans la partie 3, les fluctuations des grandeurs $\text{Re}(Z(f_2))$ et $\text{Im}(Z(f_2))$ se calculent à partir des fluctuations mesurées des signaux $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$.

$$\Delta \operatorname{Re}(Z(f_2)) = -\Delta v_{Re(Z)} / G \qquad \text{et} \qquad \Delta \operatorname{Im}(Z(f_2)) = -\Delta v_{Im(Z)} / G \qquad (\text{II-30})$$

<u>Remarque</u> : lorsque la fréquence f_2 est égale à la fréquence $f_1 = 100$ kHz, il faut retirer les filtres passe-bas au début des voies 0 et 1 (comme dans la figure II.5) pour que le signal à 100 kHz ne soit pas bloqué. Dans ce cas, f_{PH2} obéit à la relation II-9. Si f_2 est proche de f_1 , par exemple $f_2 = 40$ kHz, il faut laisser les filtres passe-bas mais leur fréquence de coupure n'obéit plus à la relation II-9 : on fixe f_{PB1} à une valeur entre f_2 et f_1 , par exemple 60 kHz, de façon que les filtres laissent passer la fréquence utile f_2 sur les voies 0 et 1 et bloquent la fréquence f_1 . C'est un cas un peu limite d'utilisation du montage car suivant les filtres passebas utilisés, leur fonction de transfert peut avoir un module inférieur à 1 à 40 kHz; en ce cas, les valeurs des gains G_1 et G_V , et par conséquent celle du gain total G, sont diminuées d'un facteur inconnu et les relations II-27 et II-29 ne permettent plus de remonter aux valeurs de $Re(Z(f_2))$ et $Im(Z(f_2))$ à partir des valeurs $v_{Re(Z)}$ et $v_{Im(Z)}$ mesurées.

II.4.2 Test avec un seul signal d'excitation

Le test du montage complet a d'abord été réalisé avec une seule tension d'excitation sinusoïdale de fréquence $f_2 = 1$ kHz sur un circuit composé d'une résistance de 20 Ω et sans courant continu imposé par le galvanostat. Il ne concerne donc que les voies de sortie 0 et 1. Pour obtenir un signal d'amplitude 50 mV_{cc} sur la résistance de 20 Ω , la formule II-8 indique qu'il faut envoyer un signal d'excitation d'amplitude 25 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 0,1 du galvanostat dont la résistance R_I est fixée à 1 k Ω . L'amplitude du signal avant le multiplicateur de la voie 1 est alors de 2,5 V_{cc} (avec $G_V = 5 \times 10 = 50$) et dépasse donc l'amplitude de 2 V_{cc} acceptable par le multiplicateur. L'amplitude du signal d'excitation est donc baissée à 20 V_{cc}, soit une tension de 40 mV_{cc} sur la résistance de 20 Ω et un signal de 2 V_{cc} avant le multiplicateur. Le courant traversant la résistance de 20 Ω a donc pour amplitude 2 mA_{cc} (soit $I_2 = 1$ mA_{0-c}). Sur la voie 0, la tension avant le multiplicateur a une amplitude acceptable de 2 V_{cc} (avec $R = 10 \Omega$ et $G_I = 10 \times 10 = 100$). Ces amplitudes avant les multiplicateurs sont contrôlées sur l'oscilloscope.

Pour la fréquence $f_2 = 1$ kHz on utilise la position 5 du cavalier sur le déphaseur. La valeur de la fréquence de coupure f_{PH2} choisie sur le filtre passe-haut est de 150 Hz (pour 170 Hz donné par la formule II-9). Pour le filtre passe-bas qui suit, on utilise la valeur de 10 kHz (valeur standard quand $f_1 = 100$ kHz) pour la fréquence de coupure f_{PB1} pour que ce filtre ne bloque pas la fréquence f_2 . Les fréquences de coupure des filtres passe-bas en sortie des voies 0 et 1 sont fixées à $f_{PB2} = 100$ Hz, selon la formule II-9.

Les valeurs moyennes de $v_{Im(Z)}$ et $v_{Re(Z)}$ mesurées sur la voie 0 (partie imaginaire) et la voie 1 (partie réelle) sont respectivement de 19,5 mV et -483 mV. Les relations II-27 et II-29 donnent, avec un gain G égal à 25 mV/ Ω d'après la relation II-16, une valeur de la partie réelle de l'impédance égale à 19,32 Ω et une valeur de la partie imaginaire égale à -0,78 Ω . Ces valeurs sont tout à fait acceptables pour une résistance de 20 Ω .

II.4.3 Tests avec deux signaux d'excitation

Les tests sur les valeurs moyennes des parties réelle et imaginaire mesurées par l'appareil étant concluants, les tests suivants seront consacrés à l'évaluation du bruit de fond de l'appareil sur deux circuits électriques, une résistance et un circuit *RC* qui génèrent seulement un bruit thermique dont l'amplitude est négligeable en l'absence de courant continu imposé par le galvanostat.

1. <u>Premier cas : *f*₁ = 100 kHz et *f*₂ = 10 kHz</u>

Le premier test est effectué sur une résistance de 20 Ω . Comme précédemment, la formule II-8 donne les amplitudes des deux signaux d'excitation : 2,5 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 1 du galvanostat pour f_I et 20 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 0,1 pour f_2 , ce qui donne une tension de 50 mV_{cc} pour f_I et 40 mV_{cc} pour f_2 sur la résistance de 20 Ω et des tensions de 2 V_{cc} avant les multiplicateurs avec les gains $G_I = 10 \times 10$ et $G_V = 5 \times 10$. Le gain total a pour valeur G = 25 mV/ Ω .

Le second test est effectué sur le circuit *RC* utilisé dans la partie 3 ($R_e = 15 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$ et $C = 1 \mu$ F). Le module de l'impédance vaut 15 Ω à 100 kHz et 24,1 Ω à 10 kHz, on fixe donc l'amplitude des signaux d'excitation à 3,5 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 1 du galvanostat pour f_1 et 15 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 0,1 pour f_2 , ce qui donne une tension de 52 mV_{cc} pour f_1 et 36 mV_{cc} pour f_2 sur le circuit *RC* et des tensions de 1,5 et 1,8 V_{cc} avant les multiplicateurs avec les gains $G_1 = 10 \times 10$ et $G_V = 5 \times 10$. Le gain total a pour valeur G = 14,1mV/ Ω .

Pour les 2 tests, on utilise la position 3 du cavalier pour le déphaseur et les fréquences de coupure des filtres passe-bas et passe-haut des voies 0 et 1 sont données classiquement par la relation II-9 à l'exception de f_{PB1} que l'on fixe à 20 kHz pour que le filtre passe-bas ne bloque pas la fréquence $f_2 = 10$ kHz. Pour la voie 2 de mesure de R_e , le calibrage effectué comme dans la figure II.4 pour déterminer le coefficient *a* de l'équation II-6 a donné la valeur a = 29,1 mV/ Ω pour les deux tests

La figure II.11 montre les fluctuations des 4 grandeurs, ΔV , Δv_{R_e} , $\Delta v_{Re(Z)}$ et $\Delta v_{Im(Z)}$ acquises à la fréquence d'échantillonnage de 100 Hz et 10 Hz pour la résistance de 20 Ω , ainsi que les fluctuations correspondantes ΔR_e , $\Delta Re(Z)$ et $\Delta Im(Z)$. Les fluctuations de potentiel sont extrêmement faibles, de l'ordre de 3 μV_{cc} sur la bande de fréquence [0 - 50 Hz], du fait que la résistance de 20 Ω ne génère que son bruit thermique, le bruit mesuré provenant en réalité des amplificateurs de la chaîne de mesure. L'amplitude des fluctuations de $\Delta v_{Re(Z)}$ et $\Delta v_{Im(Z)}$ est faible également, de l'ordre de 50 μV_{cc} sur la bande de fréquence [0 - 50 Hz], mais cette valeur n'est pas significative car elle dépend des gains G_I et G_V utilisés. Il vaut mieux diviser cette valeur par le gain $G = 25 \text{ mV}/\Omega$ pour obtenir l'amplitude de $\Delta Re(Z)$ et $\Delta Im(Z)$ en ohm, soit 2 m Ω_{cc} , valeur très faible comparée à la valeur de 20 Ω de la résistance. La figure II.11 montre aussi que les fluctuations de R_e sont encore plus faibles, de l'ordre de 1,5 m Ω_{cc} . La figure II.12 confirme ces résultats : on observe des DSP de $\Delta Re(Z)$ et $\Delta Im(Z)$ identiques $(2 \times 10^{-8} \Omega^2/\text{Hz} \text{ en haute fréquence})$, à un niveau de 2 décades d'amplitude supérieur à la DSP des fluctuations de R_e ($3 \times 10^{-9} \Omega^2/\text{Hz}$ en haute fréquence). Toutes les DSP augmentent en $1/f^2$ en basse fréquence et présentent des pics parasites aux fréquences 50 Hz et harmoniques qui proviennent du secteur.



Figure II.11. Acquisitions temporelles des fluctuations ΔV , Δv_{R_e} , $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ en haut et ΔR_e , $\Delta Re(Z)$, $\Delta Im(Z)$ en bas, à fréquence d'échantillonnage de 100 Hz et 10 Hz pour la résistance de $20 \ \Omega (f_1 = 100 \text{ kHz}, f_2 = 10 \text{ kHz}).$



Figure II.12. (A) DSP des fluctuations ΔV , Δv_{R_e} , $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ mesurées à fréquence d'échantillonnage de 1 kHz, 100 Hz et 10 Hz pour la résistance de 20 Ω ; (B) DSP des fluctuations ΔR_e , $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$ ($f_1 = 100$ kHz, $f_2 = 10$ kHz).



Figure II.13. Acquisitions temporelles des fluctuations ΔV , Δv_{R_e} , $\Delta v_{Re(Z)}$ et $\Delta v_{Im(Z)}$ à fréquence d'échantillonnage de 100 Hz et 10 Hz pour le circuit RC ($f_1 = 100 \text{ kHz}$, $f_2 = 10 \text{ kHz}$).

Les figures II.13 et II.14 montre des résultats similaires lorsqu'on utilise le circuit *RC*. Les DSP des fluctuations de ΔV , ΔR_e , $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ sont quasiment identiques à celles mesurées sur la résistance de 20 Ω , ce qui montre que le niveau du bruit de fond ne dépend pas du circuit dont on mesure l'impédance. Si l'on compare l'amplitude des DSP des fluctuations de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ dans les figures II.8 et II.12, la première correspondant à un circuit de 10 Ω , la seconde à un circuit de 20 Ω mais on vu que le bruit de fond ne dépend pas du circuit mesuré, on peut remarquer que cette amplitude augmente de $2 \times 10^{-9} \Omega^2/\text{Hz}$ à 2×10^{-8} Ω^2/Hz en haute fréquence. La première mesure (figure II.8) est faite pour la fréquence $f_2 =$ 100 kHz, la seconde (figure II.12) pour la fréquence $f_2 = 10$ kHz. Il est difficile de savoir si cette augmentation provient de l'utilisation de fréquences f_2 différentes car il est possible que cette augmentation provienne du bruit de fond du filtre passe-bas inséré au début des voies 0 et 1 pour bloquer le signal à la fréquence f_1 .



Figure II.14. (A) DSP des fluctuations ΔV , Δv_{R_e} , $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ mesurées à fréquence d'échantillonnage de 1 kHz, 100 Hz et 10 Hz pour le circuit RC ; (B) DSP des fluctuations ΔR_e , $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$ ($f_1 = 100$ kHz, $f_2 = 10$ kHz).

Lors de la mesure des fluctuations de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ sur les voies 0 et 1, le gain G_I et G_V des amplificateurs a une influence significative sur le niveau du bruit de fond de ces voies. Une étude systématique a été menée dans les mêmes conditions que précédemment (tension de 52 mV_{cc} pour f_I et 36 mV_{cc} pour f_2 sur le circuit RC) pour les 6 positions de gains possibles avec G_I au minimum égal à 50 : $G_I \times G_V = 50 \times 5$, 50×25 , 50×50 , 100×5 , 100×25 , 100×50 . La figure II.15 permet de comparer les DSP de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$: on constate que le bruit de fond est minimal lorsque le produit des gains $G_I \times G_V$ est au moins égal à 2 500, condition qu'il s'agira de respecter dans la mesure du possible dans les mesures de bruit électrochimique. Audelà de cette valeur, le bruit de fond ne diminue plus, ce qui signifie qu'il ne provient pas des amplificateurs mais est généré par les multiplicateurs. Ces composants n'étant pas utilisés dans la voie 2 de mesure des fluctuations de R_e , le bruit de fond sur cette voie est bien plus bas.



Figure II.15. DSP des fluctuations de (A) $\Delta Re(Z(f_2))$ et ΔR_e , (B) $\Delta Im(Z(f_2))$ et ΔR_e mesurées à fréquence d'échantillonnage de 1 kHz pour le circuit RC pour différentes valeurs des gains G_I et G_V ($f_1 = 100 \text{ kHz}, f_2 = 10 \text{ kHz}$).

2. <u>Deuxième cas : $f_1 = 100 \text{ kHz et } f_2 = 200 \text{ Hz}$ </u>

Ce test est effectué sur le circuit *RC* précédent dont l'impédance a pour module 15 Ω à 100 kHz et 30 Ω à 200 Hz. On fixe l'amplitude des signaux d'excitation à 3,2 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 1 du galvanostat pour f_1 et 9,4 V_{cc} sur l'entrée de gain g = 0,1 pour f_2 , ce qui donne une tension de 48 mV_{cc} pour f_1 et 28 mV_{cc} pour f_2 sur le circuit *RC* et des tensions de 0,7 et 0,94 V_{cc} avant les multiplicateurs avec les gains $G_I = 10 \times 10$ et $G_V = 5 \times 5$. Le gain total a pour valeur G = 2,76 mV/ Ω . On utilise la position 6 du cavalier pour le déphaseur et les fréquences de coupure des filtres passe-bas et passe-haut des voies 0 et 1 sont données par la relation II-9 ($f_{PBI} = 10$ kHz, $f_{PB2} = 20$ Hz, $f_{PH2} = 40$ Hz). Le coefficient de calibrage de la voie 2 de mesure de R_e est le même que précédemment : a = 29,1 mV/ Ω .

La figure II.16A montre seulement les fluctuations des grandeurs ΔR_e , $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ correspondant à la fréquence d'échantillonnage de 10 Hz. Le niveau du bruit de fond pour la résistance d'électrolyte n'a pas varié puisque la mesure est encore faite à la fréquence $f_1 = 100$ kHz. Par contre, le niveau du bruit de fond des voies 0 et 1 est bien plus important quand on utilise une fréquence f_2 basse ; les DSP de Re(Z) et Im(Z) montent en effet de façon importante en basse fréquence. On peut se demander si cet effet ne provient pas du fait que la fréquence $f_2 = 200$ Hz est le quatrième harmonique du 50 Hz, fréquence du réseau électrique, dont la stabilité dépend de la charge du réseau qui n'est pas contrôlable. Une expérience complémentaire a été réalisée en passant simplement la fréquence f_2 à 180 Hz sans modifier les réglages sur le montage. On peut observer sur la figure II.16B qu'effectivement les DSP sont blanches sur une gamme de fréquence plus large, ce qui montre que la mesure des fluctuations de Re(Z) et Im(Z) dépend du niveau de bruit autour de la fréquence f_2 de travail. Nous reviendrons sur ce point par la suite.



Figure II.16. DSP des fluctuations de R_e , $Re(Z(f_2))$ et $Im(Z(f_2))$ mesurées à fréquence d'échantillonnage de 10 Hz pour le circuit RC ($f_1 = 100 \text{ kHz}$) : (A) $f_2 = 200 \text{ Hz}$, (B) $f_2 = 180 \text{ Hz}$.

La figure II.17 présente les DSP des grandeurs ΔR_e , $\Delta \text{Re}(Z)$ (les DSP de $\Delta \text{Im}(Z)$ sont identiques aux DSP de $\Delta \text{Re}(Z)$) mesurées à différentes fréquences f_2 , pas toujours sur le même circuit (résistance de 10 Ω ou circuit RC) mais on a vu que ce bruit ne dépendait pas du circuit de mesure, dont l'impédance ne varie par ailleurs que dans une gamme réduite (entre 10 et 30 Ω). On constate que plus la fréquence f_2 est basse, plus le niveau du bruit de fond est fort. D'autre part, on peut remarquer que malgré la présence des multiplicateurs sur les voies 0 et 1, le bruit de fond de ces voies a la même amplitude que le bruit de fond de la voie 2 de mesure de R_e lorsque $f_2 = 100$ kHz, ce qui est a priori étonnant. On reviendra sur ces résultats un peu plus loin.



Figure II.17. DSP des fluctuations de R_e , $Re(Z(f_2))$ mesurées à différentes fréquences f_2 : (A) résistance de 10 Ω , $f_2 = 100$ kHz, (B) circuit RC, $f_2 = 10$ kHz, (C) circuit RC, $f_2 = 200$ Hz.

II.4.4 Modélisation du bruit de fond des voies de mesure de Re(Z) et Im(Z)

La compréhension des résultats précédents sur le bruit de fond des voies de mesure des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à la fréquence f_2 nécessite la modélisation de ce bruit de fond. Il faut distinguer la situation où l'impédance mesurée ne fluctue pas (cas du circuit *RC*) et celle où l'impédance fluctue, comme par exemple lors du dégagement de bulles dans une cellule électrochimique.

1. <u>Cas où l'impédance ne varie pas (circuit RC)</u>

Si l'on reprend les équations II-23 et II-24 des tensions aux points A et B de la figure II.10 en rajoutant les bruits $b_A(t)$ et $b_B(t)$ dus essentiellement aux amplificateurs et aux filtres passe-haut et passe-bas, on obtient avec les mêmes notations que précédemment :

$$v_A(t) = R \ G_I I_2 \sin(2\pi f_2 t + \psi + \theta) + b_A(t)$$
(II-31)

$$v_A(t) = R G_I I_2 \sin(2\pi f_2 t + \psi + \theta + \pi/2) + b_A(t)$$
(II-32)

$$v_B(t) = -|Z(f_2)| G_V I_2 \sin(2\pi f_2 t + \phi(f_2) + \psi + \theta) + b_B(t)$$
(II-33)

où $b_A(t)$ est le bruit en sortie du déphaseur.

Pour la voie 0, la sortie du multiplicateur $k v_A(t) v_B(t)$ est égale à la somme de 6 termes de tension :

- $-\frac{1}{2} k R G_I I_2^2 G_V |Z(f_2)| \sin \phi(f_2) = -G \operatorname{Im}(Z(f_2)) = \text{valeur moyenne de } v_{Im(Z)};$
- G |Z(f₂)| cos (4π f₂ t + φ(f₂) + 2ψ + 2θ + π/2) : ce terme sera éliminé par le filtre passebas de fréquence de coupure f_{PB2} en sortie de la voie 0 ;
- $k b_A(t) b_B(t)$: les bruits étant faibles, ce terme du second ordre peut être négligé ;
- $k b_A(t) |Z(f_2)| G_V I_2 \sin (2\pi f_2 t + \phi(f_2) + \psi + \theta)$
- $k b_B(t) R G_I I_2 \sin (2\pi f_2 t + \psi + \theta + \pi/2)$
- $v_{\rm M}(t)$: bruit du multiplicateur qui se rajoute au produit des signaux d'entrée.

De façon générale, on peut montrer que le signal $y(t) = b(t) \sin (2\pi f_2 t + \varphi)$, où b(t) est un bruit blanc (DSP indépendante de la fréquence) autour de la fréquence f_2 , est aussi un bruit blanc, de DSP égale à la moitié de la DSP de b(t) à la fréquence f_2 . En effet, la transformée de Fourier (TF), Y(f), de y(t) a pour expression :

$$Y(f) = \text{TF} [b(t)] * \text{TF}[\sin (2\pi f_2 t + \varphi)] = B(f) * \frac{-i}{2} \left[e^{j\varphi} \,\delta(f - f_2) - e^{-j\varphi} \,\delta(f + f_2) \right]$$
$$= \frac{-i}{2} \left[e^{j\varphi} \,B(f - f_2) - e^{-j\varphi} \,B(f + f_2) \right]$$
(II-34)

où * désigne le produit de convolution et $\delta(f)$ la distribution de Dirac. Si b(t) est un bruit blanc autour de f_2 , la DSP $\Psi_y(f)$ de y(t), proportionnelle à $|Y(f)|^2$, ne dépend pas de la fréquence :

$$\Psi_{y}(f) = \frac{1}{4} \left[\Psi_{B}(f_{2} - f) + \Psi_{B}(f_{2} + f) \right] = \frac{1}{2} \Psi_{B}(f_{2})$$
(II-35)

De ce résultat général, on peut déduire la DSP du bruit de fond de la voie 0, qui est constitué par la somme des 3 derniers termes du produit $k v_A(t) v_B(t)$, en supposant que ces bruits sont décorrélés. Ceci revient à considérer que les bruits $b_A(t)$ et $b_B(t)$ proviennent exclusivement des amplificateurs et des filtres passe-haut et passe-bas à l'entrée des voies 0 et 1, ce qui est raisonnable :

$$\Psi_{v_{\text{Im}Z},\text{fond}}(f) = \frac{1}{2} G_V^2 \left| Z(f_2) \right|^2 I_2^2 \Psi_{b_A}(f_2) + \frac{1}{2} G_I^2 R^2 I_2^2 \Psi_{b_B}(f_2) + \Psi_{v_M}(f) \quad (\text{II-36})$$
On a utilisé ici le fait que la DSP du bruit de sortie du déphaseur $b_A(t)$ est égale à la DSP du signal d'entrée $b_A(t)$ dans la mesure où le module de la fonction de transfert H(f) d'un décaleur vaut 1 et que $\Psi_{b_{A'}}(f) = |H(f)|^2 \Psi_{b_A}(f)$.

Pour la voie 1, un raisonnement complètement similaire sur la sortie du multiplicateur $k v_A(t) v_B(t)$ donne exactement la même expression pour la DSP du bruit de fond de la voie de mesure de Re(Z). On peut donc écrire :

$$\Psi_{v_{\text{Re}Z},\text{fond}}(f) = \frac{1}{2} G_V^2 \left| Z(f_2) \right|^2 I_2^2 \Psi_{b_A}(f_2) + \frac{1}{2} G_I^2 R^2 I_2^2 \Psi_{b_B}(f_2) + \Psi_{v_M}(f) \quad (\text{II-37})$$

Pour confirmer ce résultat, des mesures ont été réalisées sur un circuit dont l'impédance est proche de celle correspondant aux dégagements de bulles d'hydrogène observés dans cette étude à courant moyen de -25 mA/cm² : $R_e = 3,3 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$ et $C = 1.6 \mu$ F). Trois fréquences différentes ont été utilisées pour f_2 : 10 kHz, 1 kHz et 200 Hz avec le même courant d'excitation d'amplitude $I_2 = 0,75$ mA. Les conditions de mesure étaient les suivantes : $f_I = 100$ kHz, $I_I = 7$ mA, $G_I = 10 \times 10$, $G_V = 5 \times 10$, le gain total avait donc pour valeur $G = 14,06 \text{ mV}/\Omega$. La figure II.18A présente, à titre d'exemple, les DSP des bruits b_A et b_B mesurées aux points A et B de la figure II.10, et les DSP de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ pour $f_2 = 1$ kHz. La partie utile des DSP de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ sur cette figure se situe aux fréquences inférieures à 50 Hz puisque la fréquence $f_2 = 1$ kHz impose la présence d'un filtre passe-bas de fréquence de coupure $f_{PB2} = 100$ Hz dont on voit l'effet sur la figure (c'est pourquoi les DSP des fluctuations de Re($Z(f_2)$) et Im($Z(f_2)$)dans la figure II.18B ne sont tracées que pour les fréquences inférieures à 50 Hz). Les mesures ont été effectuées pour une fréquence d'échantillonnage haute ($f_e = 4 \text{ kHz}$) pour pouvoir estimer le niveau des DSP des bruits b_A et b_B à la fréquence f_2 . On peut remarquer que la DSP de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ est quasiment indépendante de la fréquence (bruit blanc), hormis le pic à 1 Hz d'origine inconnue, bien que les bruits b_A et b_B ne soient pas blancs. On voit encore sur cette figure le rôle du filtre passehaut de fréquence de coupure $f_{PH2} = 150$ Hz qui atténue fortement les bruits b_A et b_B aux fréquences inférieures à 150 Hz.



Figure II.18. (A) DSP des fluctuations b_A , b_B , $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ mesurées à fréquence d'échantillonnage de 4 kHz, 1 kHz et 100 Hz pour le second circuit RC ; (B) DSP des fluctuations $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$ ($f_1 = 100$ kHz, $f_2 = 1$ kHz).

Pour les 3 fréquences f_2 utilisées, le tableau II-2 présente les valeurs mesurées des DSP de b_A et b_B à la fréquence f_2 , les valeurs théoriques du bruit de fond de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ obtenues avec les relations II-36 et II-37, les valeurs mesurées des DSP de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ et enfin les valeurs des DSP de Re(Z) et Im(Z) déduites des valeurs précédentes. Les valeurs proches des DSP théoriques et expérimentales de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ indiquent que le bruit de fond v_M des multiplicateurs est négligeable dans le bruit mesuré. Ceci est conforté par le fait que les DSP mesurées de $v_{\text{Re}(Z)}$ et $v_{\text{Im}(Z)}$ ne dépendent pas de la fréquence alors qu'il est fort probable que celle du bruit du multiplicateur en dépende.

F_2	$ Z(f_2) $	$\Psi_{b_A}(f_2)$	$\Psi_{b_B}(f_2)$	$\Psi_{v_{\text{Re}Z}} = \Psi_{v_{\text{Im}Z}}$ théorie	$\Psi_{v_{\text{Re}Z}} = \Psi_{v_{\text{Im}Z}} \exp.$	$\Psi_{\text{Re}Z} = \Psi_{\text{Im}Z}$		
kHz	Ω	V ² /Hz	V ² /Hz	V^2/Hz	V^2/Hz	Ω^2/Hz		
10	10,5	2×10 ⁻¹¹	2×10 ⁻¹¹	$7 \times 10^{-12} + \Psi_{v_M}$	4,7×10 ⁻¹²	2,4×10 ⁻⁸		
1	18,1	1×10 ⁻¹⁰	5×10 ⁻¹¹	$3,7 \times 10^{-11} + \Psi_{v_M}$	2,8×10 ⁻¹¹	1,4×10 ⁻⁷		
0,2	18,3	3×10 ⁻¹⁰	2×10 ⁻¹⁰	$1,3 \times 10^{-10} + \Psi_{v_M}$	1,1×10 ⁻¹⁰	5,6×10 ⁻⁷		

Tableau II-2. Valeurs théoriques et expérimentales des DSP de b_A , b_B , $\Delta v_{Re(Z)}$, $\Delta v_{Im(Z)}$ et des DSP correspondantes de Re(Z) et Im(Z) pour le second circuit RC pour différentes fréquences d'excitation f_2 .

On peut déduire de ce tableau que :

- les relations II-36 et II-37 modélisent correctement le bruit de fond des voies de mesure de v_{Re(Z)} et v_{Im(Z)};
- les niveaux du bruit de fond exprimé en Ω^2/Hz sont en accord avec les niveaux mesurés précédemment pour la fréquence $f_2 = 10$ kHz (figures II.9, II.12 et II.14) ;

• pour la fréquence $f_2 = 200$ Hz, le niveau du bruit de fond est moins reproductible. Comme il a été suggéré plus haut, ceci vient probablement du fait que la fréquence f_2 est un harmonique du 50 Hz dont la stabilité n'est pas contrôlable.

La modélisation permet donc d'expliquer les résultats de la figure II.17, à savoir que les bruits de fond des voies de mesure de Re(Z) et Im(Z) ont même amplitude, que cette amplitude augmente lorsque la fréquence f_2 diminue, et que le bruit des multiplicateurs n'intervient pas, ce qui explique que le bruit de fond de la voie de mesure de R_e est identique à celle des voies de mesure de Re(Z) et Im(Z) lorsque $f_2 = 100$ kHz.

2. Cas où l'impédance varie (cellule électrochimique)

Il faut maintenant considérer que l'impédance à la fréquence f_2 comprend 2 termes, sa valeur moyenne, notée $\overline{Z}(f_2)$, et sa variation en fonction du temps, notée $\Delta Z(t)$:

$$Z(f_2) = \overline{Z}(f_2) + \Delta Z(t)$$
(II-38)

Il n'est pas nécessaire de reprendre le calcul complet, il suffit de faire quelques remarques sur les termes où apparaît $Z(f_2)$ dans le développement précédent de $k v_A(t) v_B(t)$:

- le premier terme G Im(Z(f₂)) va donner d'une part la composante continue à la sortie de la voie 0, G Im(Z (f₂)), qui permet d'estimer Im(Z (f₂)), et d'autre part le terme fluctuant provenant de la cellule électrochimique (c'est le terme que l'on cherche à mesurer et analyser dans ce travail de thèse);
- pour le terme $k \ b_A(t) \ |Z(f_2)| \ G_V \ I_2 \ \sin(2\pi \ f_2 \ t + \phi(f_2) + \psi + \theta)$, on peut remplacer $Z(f_2)$ par $|\overline{Z}(f_2)|$ car on se limite au terme du premier ordre ;
- le terme G |Z(f₂)| cos (4π f₂ t + φ(f₂) + 2ψ + 2θ + π/2) ne fait pas apparaître de contribution supplémentaire. En effet, pour donner une contribution, il faudrait que les fluctuations ΔZ(t) aient des composantes autour de la fréquence 2 f₂, du type 2 f₂ ± f avec f petit (le cosinus à la fréquence 2 f₂ donnerait alors des composantes à la fréquence f) mais ce n'est pas possible car les fluctuations de ΔZ(t), mesurées à la fréquence f₂, ont des composantes aux fréquences inférieures à f₂.

Si l'on suppose maintenant que les bruits $b_A(t)$ et $b_B(t)$ sont toujours indépendants, ce qui n'est pas forcément évident si les fluctuations $\Delta Z(t)$ sont importantes car elles donnent une contribution à $b_A(t)$ et $b_B(t)$, on peut conclure que le signal de sortie de la voie 0 a pour DSP :

$$\Psi_{\nu_{\text{Im}Z}}(f) = G^2 \Psi_{\text{Im}(Z(f_2))}(f) + \frac{1}{2} G_V^2 |Z(f_2)|^2 I_2^2 \Psi_{b_A}(f_2) + \frac{1}{2} G_I^2 R^2 I_2^2 \Psi_{b_B}(f_2) + \Psi_{\nu_M}(f) \quad (\text{II-39})$$

et que, avec un raisonnement analogue sur le produit $k v_A(t) v_B(t)$, celui de la voie 1 s'écrit :

$$\Psi_{v_{\text{Re}Z}}(f) = G^2 \Psi_{\text{Re}(Z(f_2))}(f) + \frac{1}{2} G_V^2 |Z(f_2)|^2 I_2^2 \Psi_{b_A}(f_2) + \frac{1}{2} G_I^2 R^2 I_2^2 \Psi_{b_B}(f_2) + \Psi_{v_M}(f) \qquad (\text{II-40})$$

Les premiers termes de ces deux expressions correspondent aux termes utiles pour notre étude ; ils donnent les DSP des fluctuations de $\operatorname{Re}(Z(f_2))$ et $\operatorname{Im}(Z(f_2))$, alors que la somme des 3 termes suivants donne le bruit de fond qui est de même amplitude sur les 2 voies.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, on peut dire que les mesures simultanées des fluctuations des 4 grandeurs $\Delta V(t)$, $\Delta R_e(t)$, $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$ sont opérationnelles. Il faut souligner néanmoins les conditions importantes à satisfaire au cours des mesures : amplitude maximale des signaux d'excitation de 30 mV_{cc} en basse fréquence et 50 mV_{cc} en haute fréquence entre l'ET et l'ER, gains G_I et G_V maximaux donnant une amplitude ne dépassant pas 2 V_{cc} pour les signaux avant les multiplicateurs, amplitude du signal avant la diode de l'ordre de 3 à 4 V_{cc}. Une étude plus complète sur le bruit de fond de l'appareil permettrait d'identifier les composants à l'origine de ce bruit (multiplicateurs, filtres, amplificateurs...) et probablement de le diminuer. Néanmoins, le niveau obtenu est faible malgré tout et sera suffisant pour étudier le bruit électrochimique généré par le dégagement de bulles gazeuses dans les chapitres suivants.

Références

- [II-1] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, J. F. Lizée, Measurement time versus accuracy trade-off analysed for electrochemical impedance measurements by means of sine, white noise and step signals, J. Electroanal. Chem., 138, p. 201-208 (1982).
- [II-2] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Comparison of sine wave and white noise analysis for electro-chemical impedance measurements, J. Electroanal. Chem., 335, p. 33-53 (1992).
- [II-3] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, *Real time measurement of electrolyte resistance fluctuations*, J. Electrochem. Soc., 138, p. L82-L84 (1991).
- [II-4] A. Volanschi, J.G.H. Nijman, W. Olthuis, P. Bergveld, *Microcavity electrodes used as single-nucleation site electrodes for the electrolysis of water*, Sensors and Materials, 9, p. 223-240 (1997).

ANNEXE II.A

Acquisition et traitement du signal

L'acquisition du signal et son traitement sont effectués par un analyseur de spectre (modèle Maxion de la société Concurrent Computer Corporation) qui dispose d'un convertisseur analogique-numérique à 4 voies d'entrée capable d'échantillonner un signal analogique sur 16 bits à une fréquence d'échantillonnage f_e comprise entre 0,2 et 100 kHz. Les échantillons obtenus sont stockés dans des blocs mémoires de M = 2048 points, ce qui correspond à un temps d'acquisition $T = M/f_e$. Pour obtenir la densité spectrale de puissance (DSP ou spectre ou autospectre) d'un signal aléatoire x(t), qui donne pour chaque fréquence l'amplitude (au carré) de la composante sinusoïdale à cette fréquence contenue dans le signal, l'analyseur calcule la transformée de Fourier $X_T(m\Delta f)$ de chaque bloc de données avec un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT pour Fast Fourier Transform) :

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) e^{(-2j\pi M\Delta f n\Delta t)}$$
(II.A-1)

où *m* est un nombre entier compris entre 0 et M/2, Δt l'intervalle de temps entre deux échantillons ($\Delta t = 1/f_e = T/M$) et Δf la résolution en fréquence ($\Delta f = f_e/M$). La DSP élémentaire, c'est à dire correspondant à un seul bloc de données de durée *T*, du signal x(t) est donnée par la relation :

$$\Psi_{x}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \left| X_{T}(m\Delta f) \right|^{2}$$
(II.A-2)

où le facteur 2 permet de prendre en compte l'influence des fréquences négatives. En pratique, pour améliorer la précision de la mesure, la DSP est calculée en moyennant N DSP élémentaires obtenues à partir de N blocs d'enregistrement successifs du signal x(t):

$$\Psi_{x}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |X_{T,i}(m\Delta f)|^{2}$$
(II.A-3)

Si l'on écarte la fréquence 0 qui correspond à la composante continue du signal, la DSP est définie pour M/2 fréquences réparties linéairement entre $\Delta f = f_e/M$ et la fréquence maximale $f_{max} = \frac{M}{2}\Delta f = f_e/2$. Mais à cause du filtre passe-bas en amont du convertisseur analogique-numérique, qui permet d'éviter tout repliement de spectre et dont la fréquence de coupure est réglée à $\frac{2}{3}f_{max}$, la gamme de fréquence réelle est [Δf , $\frac{2}{3}f_{max}$].

Lorsque deux voies de mesure (sorties x(t) et y(t)) sont simultanément échantillonnées, l'analyseur calcule systématiquement les DSP (autospectres) des deux signaux de sortie suivant la relation II.A-3 ainsi que la DSP croisée (interspectre) des deux voies suivant la relation suivante :

$$\Psi_{xy}(m\Delta f) = \frac{2}{T} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} Y_{T,i}(m\Delta f) X_{T,i}^{*}(m\Delta f)$$
(II.A-4)

où le symbole * désigne la quantité complexe conjuguée.

L'erreur relative sur la DSP mesurée est liée à la durée finie de l'acquisition du signal ; lorsque la DSP est moyennée sur *N* DSP élémentaires, l'erreur relative est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}}$$
(II.A-5)

Cette erreur est donc identique pour toutes les fréquences analysées.

Le tableau suivant donne la fréquence minimum d'analyse $f_{min} = \Delta f$, la durée totale d'acquisition *NT* et l'erreur relative sur la DSP mesurée, pour une fréquence f_{max} et un nombre *N* d'acquisitions donnés et correspondant aux valeurs utilisées la plupart du temps dans ce travail. Rappelons que les blocs d'acquisition contiennent M = 2048 points.

f_{max} (Hz)	5	50	500	5000	
N	10	10	10	10	
f_{min} (mHz)	4,9	48,8	488	4882	
durée d'acquisi- tion <i>NT</i> (s)	2048	205	20,5	2,1	
erreur relative sur la DSP (%)	32	32	32	32	

 Tableau II.A-1. Fréquence minimum d'analyse, durée totale d'acquisition et erreur relative sur la DSP en fonction de la fréquence maximale d'analyse et du nombre d'acquisitions.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE L'ANGLE DE CONTACT D'UNE BILLE ISOLANTE SUR LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

CHAPITRE III

INFLUENCE DE L'ANGLE DE CONTACT D'UNE BILLE ISOLANTE SUR LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE

Dans ce troisième chapitre, nous présentons l'étude de l'influence sur la résistance d'électrolyte de l'angle de contact d'une bulle de gaz avec la surface de l'électrode, la bulle étant simulée par une bille sphérique isolante tronquée, l'angle de contact étant ainsi parfaitement défini. Ce travail est la poursuite d'une étude où les billes étaient parfaitement sphériques (angle de contact nul). Après une brève présentation des travaux sur l'influence de l'angle de contact des bulles, nous décrirons la méthode de collocation mathématique utilisée pour le calcul théorique de la résistance d'électrolyte pour une bille tronquée, puis le dispositif expérimental utilisé pour les mesures, et finalement nous discuterons des résultats expérimentaux obtenus.

III.1. Revue bibliographique

Le dégagement gazeux est un problème inévitable dans de nombreuses applications électrochimiques du fait que des molécules gazeuses sont souvent générées à partir des réactions électrochimiques. Le dégagement a des conséquences importantes parce qu'une partie de la surface active de l'électrode est masquée par les bulles collées à sa surface. Par exemple, l'écrantage de la surface de l'électrode affecte les transferts de charge et de chaleur entre l'électrolyte et l'électrode. La germination, la croissance et le détachement des bulles perturbent les lignes de courant et de potentiel [III-1]. De plus, le gaz dissous dans l'électrolyte modifie la concentration de ce dernier. Pour caractériser l'influence de ce phénomène, Vogt et al. ont introduit un facteur d'écrantage ("fractional bubble coverage") qui représente la surface écrantée par la projection normale de la bulle sur la surface de l'électrolyte aussi bien pour un électrolyte immobile [III-2] que pour un électrolyte en écoulement [III-3, III-4].

La technique du bruit électrochimique (fluctuations de potentiel, de courant ou de résistance d'électrolyte), développée par F. Huet au laboratoire LISE dans les années 90, a été utilisée pour caractériser le dégagement gazeux. Contrairement aux techniques déterministes

(courbe courant – tension, voltamétrie, impédance) qui fournissent des informations moyennées sur toute la surface de l'électrode, le bruit électrochimique permet de prendre en compte le caractère aléatoire fortement marqué du dégagement gazeux. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées au laboratoire. Pour illustrer ces travaux, on peut citer par exemple :

- Gabrielli et al. [III-5] ont montré que le bruit électrochimique permettait d'accéder à des paramètres caractérisant le dégagement tels que la taille moyenne, la fréquence de détachement des bulles ou le rendement du dégagement gazeux.
- Huet et al. [III-6] ont utilisé les mesures de fluctuations de résistance d'électrolyte et de potentiel pour montrer que le rayon de détachement des bulles augmente avec la rugosité de la surface.
- Silva et al. [III-7] ont estimé par mesure des fluctuations de résistance d'électrolyte la quantité d'hydrogène absorbée par une électrode de palladium par comparaison du volume total d'hydrogène gazeux produit sur cette électrode et sur une électrode n'absorbant pas l'hydrogène (platine).

L'évolution de l'angle de contact d'une bulle, de la germination au détachement de la surface de l'électrode, est un phénomène important à prendre en compte. En effet, une bulle en train de croître à la surface d'une électrode voit son angle de contact avec l'électrode évoluer. Intuitivement, on peut imaginer que quand une bulle apparaît à la surface de l'électrode, l'angle que fait cette bulle avec la surface de l'électrode est grand (90° pour une demi-sphère) puis cet angle diminue quand la bulle grossit et finalement au moment de détachement, l'angle est nul. Plusieurs auteurs ont essayé de tenir en compte l'influence de ce paramètre et même de prédire sa variation aux différents stades de l'évolution de la bulle (germination, croissance et détachement). On peut citer les travaux ci-dessous :

- Eddington et al. [III-8] ont étudié l'influence de l'angle de contact sur la germination de bulles d'azote sur deux surfaces métalliques différentes dans l'eau et un mélange eau-éthanol. Ils conclurent qu'une diminution de l'angle de contact diminue la population des sites de germination par réduction des rayons effectifs de ces sites.
- Trieu et al. [III-9] ont étudié le dégagement d'hydrogène lors du dépôt électrochimique du cuivre. Ils ont montré expérimentalement que le dégagement gazeux affecte fortement la qualité du dépôt. Un modèle reliant l'angle de contact et le diamètre de détachement des bulles a été établi pour une surface verticale. Des mesures expérimentales ont montré qu'il existait une relation exponentielle entre

l'angle de contact et le diamètre de détachement de bulles. Curieusement, cette relation ne dépend pas des paramètres comme le changement de concentration de l'électrolyte, le pH ou l'ajout de surfactants. Par contre, ces paramètres ont une influence notable sur les autres caractéristiques telles que le temps de croissance de la bulle, le diamètre de détachement de la bulle et la densité de bulles à la surface.

- Van der Geld [III-10] établit en 2004 un modèle théorique pour prédire l'évolution de l'angle de contact d'une bulle sur le point de se détacher d'une surface horizontale pendant un délai très court (de l'ordre de la milliseconde). De même, Mukherjee et Kandlikar [III-11] ont établi récemment un modèle numérique pour suivre l'évolution dynamique de l'angle de contact d'une bulle de vapeur sur une électrode chauffée pendant sa croissance lors du cycle d'ébullition.
- Le travail de Baum et al. [III-12] a porté sur l'étude, lors de la fabrication par voie électrochimique de microstructures 3D, de l'influence du dégagement gazeux sur la qualité de surfaces gravées. Lors de la gravure de Si <100> dans une solution de KOH, de nombreuses bulles d'hydrogène sont produites et restent accrochées à la surface du Si. La présence de ces bulles provoque la rugosité et la formation de pyramides à la surface de la structure ainsi gravée. Ils montrent que dans une solution saturée en oxygène, l'angle de contact diminue du fait de l'augmentation de la mouillabilité de la surface, ce qui favorise le détachement des bulles.
- Buehl et Westwater [III-13] ont étudié la nucléation des bulles de CO₂ dans une solution sursaturée en oxygène. Ils montrent la faible influence de l'angle de contact sur la vitesse de croissance des bulles, au moins pour les angles de contact de 0 à 90°.
- Shoji et Zhang [III-14] ont mesuré expérimentalement les angles de contact d'une goutte d'eau sur différentes surfaces comme le cuivre, le verre l'aluminium et le téflon. Ils ont développé un modèle pour évaluer la mouillabilité de la surface en introduisant deux paramètres, la rugosité et l'énergie de la surface. Ils ont conclu que l'angle de contact est un paramètre spécifique pour chaque interface liquide solide et chaque état de surface.

Le travail réalisé auparavant au laboratoire [III-15, III-16] a porté sur l'étude de l'influence sur la résistance d'électrolyte de la présence d'une bille sphérique au dessus et en contact avec une électrode à disque. La configuration "bille unique – électrode" est une configuration élémentaire dans l'étude du dégagement gazeux. Néanmoins, elle peut être utilisée pour étudier le cas où une seule bulle se dégage à l'électrode (ultramicroélectrode) ou

encore lorsqu'une particule sphérique (virus ou bactérie) circule dans un microcanal. Dans ce travail, un calcul théorique basé sur la méthode de collocation mathématique a été développé et les mesures expérimentales qui ont été effectuées ont permis de valider le modèle théorique pour une bille sphérique. Comme il a été mentionné ci-dessus, du fait que l'angle de contact d'une bulle en train de croître à la surface de l'électrode n'est pas toujours nul, il est important de prendre en compte l'influence de ce paramètre sur la résistance d'électrolyte.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter les résultats expérimentaux obtenus avec des billes tronquées présentant un angle de contact non nul simulant ainsi de façon réaliste des bulles en train de croître dans les processus de dégagement gazeux, et de comparer ces résultats expérimentaux aux calculs théoriques réalisées dans la thèse d'H. Bouazaze [III-15]. Après un bref rappel des résultats théoriques obtenus dans cette thèse, nous présenterons le dispositif expérimental et nous discuterons des résultats obtenus.

III.2. Calcul théorique de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille par la méthode de la collocation mathématique

La présentation de la méthode de la collocation mathématique, développée au laboratoire par P. Rousseau pour calculer la variation de la résistance d'électrolyte due à la présence d'une bille sphérique au dessus ou en contact avec une électrode à disque, est reportée dans ses grandes lignes dans l'annexe III.A (les détails des calculs peuvent être consultés dans les références [III-15, III-16]), puisqu'elle n'a pas fait l'objet de ce travail de thèse. Nous nous contenterons ici d'illustrer quelques résultats théoriques pour des billes sphériques tronquées ou non tronquées pour ensuite les confronter aux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de thèse.

Pour pouvoir comparer les contributions de différentes billes, la résistance d'électrolyte en présence d'une bille est comparée à la résistance d'électrolyte théorique en absence de la bille, calculée d'après la formule de Newman pour une électrode à disque [III-17] :

$$R_{e,N} = \frac{1}{4\kappa a_e} \tag{III-1}$$

où κ est la conductivité de l'électrolyte, et nous utilisons la variation relative de résistance d'électrolyte théorique normalisée $\Delta R_{e,norm}$ définie ainsi :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{R_e - R_{e,N}}{R_{e,N}} \tag{III-2}$$

Pour s'affranchir de la dépendance de la taille de l'électrode à disque, nous utilisons les notations adimensionnelles (notées en majuscules) suivantes :

$$H = \frac{h}{a_e} \qquad \qquad X_0 = \frac{x_0}{a_e} \tag{III-3}$$

où a_e est le rayon de l'électrode à disque, x_0 la position du centre de la bille dans le plan y = 0 et *h* la hauteur de la bille au dessus du plan de l'électrode lorsque la bille n'est pas au contact de l'électrode (figure III.1).



Figure III.1. Notations utilisées pour une bille sphérique tronquée en contact ou non avec l'électrode à disque.

III.2.1. Cas d'une bille sphérique non tronquée

A titre d'exemple, la figure III.2 montre la variation théorique normalisée de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ due à la présence d'une bille sphérique isolante en contact avec l'électrode (h = 0) pour 2 tailles de bille (a_p est le rayon de la bille) à différentes positions sur le diamètre de l'électrode y = 0. Les deux bosses obtenues pour ces petites billes ($a_p/a_e = 0,1$ et 0,2) correspondent à l'effet de bord dû à la discontinuité de la densité de courant à la frontière métal / isolant ($X_0 = -1$ et +1). Une bille bloque davantage les lignes de courant au bord de l'électrode où la densité de courant est forte, d'où la valeur élevée de la variation de la résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$.

Malgré la faible amplitude de ces variations (inférieures à 0,3 % pour la taille relative $a_p/a_e = 0,1$ et à 1,2 % pour $a_p/a_e = 0,2$), qui laisse présager des difficultés de mesures expérimentales, les mesures effectuées au cours de la thèse d'H. Bouazaze ont confirmé parfaitement le calcul théorique effectué par la méthode de la collocation mathématique.



Figure III.2. Variation normalisée de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ due à la présence d'une bille sphérique non tronquée au contact de l'électrode en fonction de la position normalisée X_0 sur l'axe Ox pour 2 tailles de bille $a_p/a_e = 0,1$ et 0,2 [III-15].

III.2.2. Cas d'une bille sphérique tronquée centrée sur l'électrode

La figure III.3 présente la variation en pourcentage de la résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,\%}$ en fonction de l'angle de contact θ d'une bille sphérique isolante tronquée posée au centre de l'électrode. Cette variation $\Delta R_{e,\%}$ est calculée par rapport à la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ obtenue pour une bille sphérique non tronquée ($\theta = 0$) selon la formule :

$$\Delta R_{e,\%}(X_0 = 0, \theta) = \frac{\Delta R_{e,norm}(X_0 = 0, \theta) - \Delta R_{e,norm}(X_0 = 0, 0)}{\Delta R_{e,norm}(X_0 = 0, 0)} \times 100$$
(III-4)

Pour des billes de petite taille $(a_p/a_e \le 0,2)$, la variation de $\Delta R_{e,norm}$ est plus petite lorsque la bille est tronquée, ceci quelque soit l'angle de contact (de l'ordre de -5 % pour θ = 40°). Pour les billes plus grosses, la variation en pourcentage est positive pour les angles de contact petits (3,2 % à 50° pour une bille de taille relative $a_p/a_e = 0,4$) et négative lorsque l'angle de contact augmente (au-dessus de 60° pour cette bille de taille $a_p/a_e = 0,4$). Pour des demi-billes ($\theta = 90^\circ$) posées au centre de l'électrode, la variation de $\Delta R_{e,norm}$ est négative quelle que soit la taille de la bille.

Pour expliquer ces résultats, il faut considérer que deux effets contradictoires s'opposent, un effet de surface et un effet de volume :

 (i) la bille tronquée empêche l'accès des lignes de courant sur la surface de contact à l'électrode, ce qui augmente la résistance d'électrolyte, (ii) le volume de solution masqué par la bille est plus faible pour une bille tronquée du fait de son "enfoncement" dans l'électrode et les lignes de courant se réarrangent plus favorablement notamment au pied de la bille, ce qui diminue la résistance d'électrolyte.

Pour les billes petites, malgré la surface bloquée sur l'électrode de sin² θ = 41 % (pour θ = 40°) de la surface projetée de la bille, la résistance d'électrolyte est légèrement plus faible pour la bille tronquée, l'effet de volume est donc prépondérant. Ceci vient du fait que lorsque la bille est positionnée au centre de l'électrode, peu de lignes de courant arrivent sous la bille sphérique lorsque l'angle de contact est nul. Cette diminution de $\Delta R_{e,norm}$ pour les petites billes tronquées disparaît pour les billes plus grosses, l'effet de surface devenant plus important, jusqu'à une valeur limite de θ où l'effet de volume redevient prépondérant. Pour les billes hémisphériques (θ = 90°) posées au centre de l'électrode, l'effet de volume est clairement dominant quelle que soit la taille de la bille : le réarrangement des lignes de courant au-dessus de la demi-sphère diminue la résistance d'électrolyte de façon beaucoup plus importante que le blocage de la surface ne l'augmente. Notons que ces résultats concernent une bille posée au centre de l'électrode, la compétition entre les effets de surface et de volume donne des résultats probablement différents lorsque la bille n'est pas centrée sur l'électrode.



Figure III.3. Variation en pourcentage de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de l'angle de contact d'une bille sphérique tronquée de rayon normalisé a_p/a_e posée au centre de l'électrode [III-15].

III.2.3. Cas d'une bille sphérique tronquée non centrée sur l'électrode

Lorsque la bille sphérique tronquée n'est pas centrée sur l'électrode, le calcul numérique de l'augmentation de résistance d'électrolyte due à la bille donne des problèmes de convergence qui n'avaient pas été résolus pour la thèse d'H. Bouazaze [III-15]. De nouveaux développements effectués par P. Rousseau ont permis de progresser dans cette étude, en particulier lorsque le disque de contact entre le pied de la bille et l'électrode se situe entièrement sur la surface de l'électrode ($X_0 < X_{0,lim}$). Lorsque le disque touche le bord de l'électrode, les problèmes de convergence du code de calcul ne sont pas résolus. La figure III.4 montre les variations théoriques pour des billes de taille $a_p/a_e = 0,2$ et 0,4 et des angles de contact particuliers qui correspondent aux billes qui ont été utilisées dans la partie expérimentale présentée plus bas. Les courbes théoriques ont été calculées pour deux couples de valeurs de degré n et d'ordre m, (n = 13, m = 9) et (n = 23, m = 15), et seules les courbes qui donnent des valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ extrêmement proches ont été retenues. La convergence des calculs ne pose pas de problème pour la bille la plus grosse $(a_p/a_e = 0,4)$ pour les 3 valeurs d'angle de contact étudiés ; par contre, pour la bille la plus petite $(a_p/a_e = 0,2)$, pour laquelle les variations de résistance sont petites, la convergence des calculs est plus difficile et seule la courbe correspondant à l'angle de contact de 60° satisfait le critère de sélection.



Figure III.4. (A) Variation de $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de de la position normalisée X_0 sur l'axe Ox pour 2 tailles de bille $a_p/a_e = 0,2$ et 0,4 et différents angles de contact de la bille (n = 23, m = 15); (B) Variation correspondante de $\Delta R_{e,norm}$ exprimée en pourcentage par rapport à $\Delta R_{e,norm}$ d'une bille parfaitement sphérique.

La figure III.4A montre évidemment des valeurs de $\Delta R_{e,norm}$ plus grandes pour la grosse bille et l'on retrouve les résultats de la figure III.3 lorsque la bille est centrée, à savoir que la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ est plus importante pour une bille tronquée que pour une bille non tronquée, ceci jusqu'à ce que l'angle de contact de la bille tronquée atteigne une certaine valeur, ici comprise entre 41,4° et 69,5° pour la bille de taille $a_p/a_e = 0,4$. Lorsque la distance

 X_0 à l'axe de l'électrode augmente, la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ augmente également du fait que la densité de courant est plus importante sur le bord de l'électrode : pour une bille hémisphérique au bord de l'électrode, la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ est presque deux fois plus grande que lorsque la bille est au centre de l'électrode. La figure III.4B, qui présente les valeurs correspondantes de $\Delta R_{e,norm}$ exprimées en pourcentage par rapport à la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ donnée par une bille parfaitement sphérique, permet de quantifier les effets de surface et de volume identifiés plus haut pour une bille centrée sur l'électrode. L'effet de volume observé pour les grosses billes hémisphériques au centre de l'électrode la bille sur l'électrode jusqu'à une certaine valeur de X_0 , proche du bord ($X_0 = 0,55$) pour la bille hémisphérique ($X_{0,lim} = 0,6$), plus à l'intérieur de l'électrode ($X_0 = 0,32$) pour l'angle de contact de 69,5°. Toujours pour les grosses billes, l'effet de surface reste prédominant quelle que soit la position de la bille sur la surface. Pour la bille de plus petite de taille ($a_p/a_e = 0,2$) avec un angle de contact de 60°, l'effet de volume est également prépondérant au centre de l'électrode et jusqu'à une distance assez proche ($X_0 = 0,70$) du bord de l'électrode ($X_{0,lim} = 0,83$).

III.3. Dispositif de mesure et conditions expérimentales

Le dispositif de mesure utilisé dans cette étude, les conditions expérimentales et les procédures de mesure ont été mis au point dans la thèse d'H. Bouazaze [III-15]. Un cristallisoir de 21 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur est utilisé comme cellule électrochimique (figure III.5). Pour assurer l'horizontalité de l'électrode, la cellule est déposée sur un trépied dont l'horizontalité est réglée à l'aide d'un niveau à bulles.



Figure III.5. Montage expérimental

L'électrolyte est une solution de Na_2SO_4 de concentration 0,1 M préparée avec de l'eau permutée. La contre-électrode (CE) est une toile de graphite de 21 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur plaquée contre le bord du cristallisoir. L'électrode de travail est la section droite d'une tige en acier inoxydable de 10 mm de diamètre dont la surface latérale est isolée par de la résine époxy. La tige est insérée dans le trou cylindrique d'un couvercle de cellule à jet jusqu'à ce qu'elle affleure parfaitement à la surface du couvercle. Le couvercle est tenu dans la cellule par quatre vis en téflon et l'on règle également son horizontalité avec un niveau à bulles.

Plusieurs billes sphériques en alumine de diamètre 2 ou 4 mm ont été achetées à la société Ceratec (Pays-Bas) qui fournit des billes de sphéricité excellente : les billes ont été polies par la société Ceratec sur différentes hauteurs h_p (0,1 mm, 0,5 mm ou 1 mm pour les billes de diamètre 2 et 0,5 mm, 1,3 mm ou 2 mm pour les billes de diamètre 4 mm). Ceci permet d'obtenir des billes sphériques tronquées avec un angle de contact bien défini donné par la relation :

$$\theta = Arc\cos\left(1 - \frac{h_p}{a_p}\right) \tag{III-5}$$

Le tableau suivant résume les caractéristiques des billes utilisées dans ce travail :

	Billes de diamètre de 2 mm $(a_p/a_e = 0,2)$				Billes de diamètre de 4 mm			
					$(a_p/a_e=0,4)$			
Hauteur polie en mm	0	0,1	0,5	1	0	0,5	1,3	2
Angle de contact θ , degré	0	25,8	60	90	0	41,4	69,5	90

Tableau III.1. Angles de contact des billes sphériques (tronquées ou non) utilisées.

Les billes ont été collées avec de la colle époxy au bout d'une tige en verre obtenue en étirant par chauffage une pipette Pasteur. L'extrémité de la tige a un diamètre d'une centaine de μ m, aussi fin que possible pour ne pas gêner les lignes de courant mais suffisamment important pour supporter les contraintes mécaniques subies par la bille lors de son déplacement en contact avec l'électrode. La figure III.6 présente les images des billes sphérique non tronquée et tronquée collées à la tige de verre.



Figure III.6. Photographies de microscopie électronique à balayage montrant une bille sphérique A) non tronquée de diamètre 2 mm, B) demi-sphère de diamètre 4 mm.

L'autre extrémité de la tige en verre est fixée à une platine de translation motorisée d'un microscope électrochimique à balayage permettant le déplacement de la bille selon les trois axes x, y, z avec un débattement sur chaque axe de 25 mm et une résolution de 100 nm. Les mesures de la variation de résistance d'électrolyte due à la présence de la bille sont effectuées à l'aide d'un montage potentiostatique sur une cellule à deux électrodes. Une différence de potentiel de -300 mV est appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la sortie « électrode de référence » du potentiostat étant connectée à la contre-électrode. L'amplitude du courant moyen traversant l'électrode est inférieure à 2 μ A. Un signal sinusoïdal de fréquence de 100 kHz et d'amplitude 50 mV_{cc} a été utilisé pour mesurer la résistance d'électrolyte dont la valeur en l'absence de bille est de 33,8 Ω . Le signal v_{R_e} est mesuré à l'aide de la chaîne d'acquisition du microscope électrochimique à balayage qui comporte d'abord un amplificateur inverseur de gain -10 pour éliminer une grande partie de sa composante continue, puis d'un filtre passe-bas de gain 10 et de fréquence de coupure de 10 Hz pour éliminer la composante résiduelle à 100 kHz. Le gain de la chaîne de mesure est donc -100.

Dans ce travail, l'influence de l'angle contact de la bille sur la résistance d'électrolyte a été étudié au centre de l'électrode parce qu'il est difficile de positionner la bille de façon très précise à une distance X_0 non nulle de l'axe de l'électrode. De plus, au moment de l'étude expérimentale, les problèmes de convergence du code de calcul pour les billes tronquées n'étaient pas résolus et l'on ne disposait donc que des résultats théoriques pour les billes centrées.

III.4. Résultats et discussions

III.4.1. Cas des billes sphériques non tronquées

La bille est positionnée au-dessus ou sur l'électrode à l'aide des équipements du microscope électrochimique à balayage. Il est à noter qu'il n'est pas très évident de trouver le point de contact entre la bille et la surface de l'électrode surtout quand on utilise une bille tronquée. Au début de l'expérience, la bille est d'abord positionnée sous contrôle visuel audessus du centre de l'électrode et les valeurs x et y repérant le déplacement horizontal de la bille sur le microscope sont initialisées à 0. Dans ces expériences, les billes sont déplacées uniquement sur le diamètre y = 0 de l'électrode. La valeur de x donne la position latérale du haut de la tige et la valeur de z sa position verticale. Dans les travaux précédents [III-15, 16], une méthode indirecte a été développée pour détecter le moment où la bille est en contact avec l'électrode de travail, ce qui n'est pas aisé à cause de l'élasticité de la tige en verre. Pour cela, on mesure la variation du signal $v_{R_{\rho}}$ lors des balayages aller et retour de la bille sur le diamètre y = 0 de l'électrode. Quand la bille n'est pas au contact avec l'électrode, les deux courbes de v_{R_e} se superposent (si la température de la solution est suffisamment stable). Au contraire, il existe un décalage entre les deux courbes aller et retour quand la bille est au contact avec l'électrode. Ce décalage est dû au frottement de la bille sur l'électrode. L'élasticité de la tige en verre, qui traîne la bille derrière elle lors des balayages, induit en fait une erreur entre la position x du haut de la tige repérée par la platine de translation et celle de la bille sur l'électrode. En effectuant des balayages aller et retour après avoir remonté légèrement la tige en verre, on détermine progressivement la position z sur l'axe vertical de la platine à laquelle le contact disparaît. On estime que l'erreur de cette méthode est de l'ordre de 20 µm à cause du léger défaut d'horizontalité de l'électrode et de l'élasticité de la tige de verre. Cette méthode a été de nouveau testée et vérifiée dans ce travail en déplaçant une bille sphérique non tronquée de diamètre de 2 mm au-dessus de la surface de l'électrode et jusqu'au contact avec celle-ci. Quand la bille sphérique est en contact avec l'électrode (figure III.7A), on voit clairement le décalage entre les deux courbes de $v_{R_{\rho}}$ lors des balayages aller et retour : on peut observer l'effet plus important du frottement de la bille sur l'électrode au balayage retour. La figure III.7B représente les variations de v_{R_e} lors de balayages aller et retour de la même bille positionnée à une hauteur $h = 3 \mu m$ au-dessus de l'électrode : le décalage latéral entre les courbes n'existe plus, les courbes se superposant pratiquement, les seuls écarts étant dus à de légères variations momentanées de température.



Figure III.7. Variation du signal v_{R_e} en fonction de la position latérale d'une bille sphérique non tronquée de 2 mm de diamètre : (A) au contact de l'électrode de 10 mm de diamètre, (B) à une hauteur $h = 3 \mu m$ au-dessus de l'électrode. Balayages effectués à la vitesse de 0,4 mm/s.

Pour pouvoir comparer les courbes théoriques et expérimentales, tous les paramètres expérimentaux tels que la position de la bille (position latérale *x*, hauteur *h* au-dessus du plan de l'électrode) et les valeurs de v_{R_e} doivent être rapportés aux grandeurs adimensionnelles (X_0 , *H*, $\Delta R_{e,norm}$) présentées dans la partie théorique. La procédure, détaillée dans la thèse d'H. Bouazaze [III-15] et la référence [III-16], est brièvement rappelée ici :

- Les paramètres adimensionnels X_0 et H donnent respectivement la position latérale et la hauteur de la bille au-dessus du plan $Y_0 = 0$ quand la bille n'est pas au contact de l'électrode :

$$X_0 = \frac{x - x_C}{a_e} \qquad \text{et} \qquad H = \frac{z - z_C}{a_e} \tag{III-6}$$

où *x* et *z* sont les coordonnées (latérale et verticale) de la tige de verre données par le système de déplacement xyz; x_C et z_C sont les coordonnées du centre de l'électrode, et a_e est le rayon de l'électrode.

- A partir des valeurs de v_{R_e} , on calcule les variations de résistance d'électrolyte relative $\Delta R_{e,norm}$ dues à la présence de la bille par la formule suivante :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{\Delta R_e}{\langle R_e \rangle} = -\frac{\Delta v_{R_e} / G}{\langle v_{R_e} \rangle - d} = \frac{\Delta v_{R_e}}{B}$$
(III-7)

où $\langle v_{R_e} \rangle$ est la valeur moyenne de v_{R_e} mesurée sans bille, *d* le paramètre de calibrage de la relation III-8 mesuré avec l'aide d'une boite de résistances variables (ce point est illustré au chapitre II en mode galvanostatique alors qu'ici le montage travaille en mode potentiostatique), et *G* le gain total de la chaîne de mesure de v_{R_e} .

$$\langle v_{R_e} \rangle = b \frac{1}{\langle R_e \rangle} + d \tag{III-8}$$

- Le niveau continu de 0,48 V de la figure III.7A n'a pas de signification physique puisqu'une partie de la composante continue de v_{R_e} est éliminée par le montage. Pour déduire Δv_{R_e} de la valeur v_{R_e} mesurée, on introduit une correction que l'on choisit linéaire en *x* pour corriger une éventuelle inclinaison de la ligne de base (non présente dans la figure III.7) venant d'un défaut d'horizontalité de l'électrode et/ou d'une dérive linéaire de la température de l'électrolyte, ce qui donne deux paramètres d'ajustement supplémentaires α et β :

$$\Delta R_{e,norm} = \frac{v_{R_e} - (\alpha x + \beta)}{B}$$
(III-9)

En résumé, à partir des valeurs brutes de v_{R_e} , on calcule les variations de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ en déterminant par la méthode du simplexe les 4 paramètres x_C , B, α et β pour ajuster au mieux la courbe expérimentale v_{R_e} à la courbe théorique $\Delta R_{e,norm}(X_0, \theta = 0)$ pour chaque balayage de la bille au contact de l'électrode. Dans l'exemple de la figure III.7, on a les valeurs suivantes : $\langle v_{R_e} \rangle = 0,481$ V, d = -33 mV, G = 1, le paramètre B vaut donc 0,514 V. La figure III.8 montre l'ajustement obtenu entre la courbe du balayage aller de la figure III.7A et la courbe théorique $\Delta R_{e,norm}(X_0, \theta = 0)$ de la figure III.2 pour la taille de bille $a_p/a_e =$ 0,2. La valeur ajustée B = 0,543 V est proche de la valeur théorique attendue (erreur de 5,6 %), ce qui valide la mesure des petites variations (moins de 1,2 %) de la résistance d'électrolyte dues au balayage de la bille.



Figure III.8. Ajustement du balayage aller de la figure III.7A avec la courbe théorique des variations relatives $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la position latérale adimensionnelle X_0 de la bille

III.4.2. Cas des billes sphériques tronquées

Pour les billes sphériques tronquées qui font donc un angle de contact non nul avec l'électrode, cette méthode n'est plus adaptée. En effet, la zone de contact entre la bille et la surface de l'électrode est beaucoup plus importante que pour une bille parfaitement sphérique où cette zone est réduite à un point. Par conséquent, le balayage horizontal de la bille en contact avec l'électrode casse la tige en verre à cause du frottement plus important et du léger défaut d'horizontalité de la surface de l'électrode.

Une deuxième méthode pour contrôler le contact entre la bille sphérique tronquée et l'électrode a été développée dans ce travail. Elle consiste à utiliser la platine du microscope électrochimique à balayage pour approcher progressivement la bille verticalement au-dessus du centre de l'électrode en mesurant les variations du signal v_{R_e} . Pour repérer préalablement le centre de l'électrode, on approche d'abord la bille près de l'électrode mais sans toucher celle-ci et l'on effectue une cartographie du signal v_{R_e} (balayage latéral de la bille suivant les directions Ox et Oy). Il ne reste plus alors qu'à repérer la valeur minimale de v_{R_e} qui correspond au centre de l'électrode et de positionner la bille à cette position. L'évolution du signal v_{R_e} pendant une courbe d'approche de la bille puis sa remontée est présentée à la figure III.9A en fonction de la position verticale z de la bille (z diminue quand la bille descend). La valeur moyenne du signal augmente quand la bille approche de la surface de l'électrode du fait du blocage de plus en plus important des lignes de courant par la bille. Au contact avec l'électrode, le signal v_{R_e} devient erratique lorsque la tige de verre continue à descendre légèrement (z continue à augmenter) sans casser du fait de son élasticité. Ce changement de comportement permet de repérer le fait que la bille est en contact avec l'électrode et l'on peut noter la valeur z_C de z du début du contact. Au vu de l'agrandissement de la courbe d'approche dans l'encart de la figure III.9A, il ne semble pas évident de repérer le moment du contact à cause du bruit observé sur la courbe $v_{R_{e}}(z)$ qui est du même ordre de grandeur que la légère diminution de $v_{R_e}(z)$ juste avant le contact. On verra plus loin que la détermination du point z_C de contact sur la courbe $v_{R_e}(z)$ est beaucoup plus facile pour les billes sphériques tronquées. La figure III.9A présente aussi les variations du signal v_{R_e} lors de la remontée de la bille. On observe un très léger décalage entre ces deux courbes probablement du fait d'une légère variation de la température de l'électrolyte. Il faut noter que cette méthode, qui peut s'appliquer également aux billes parfaitement sphériques (avec néanmoins la difficulté de repérer le point de contact), est la seule qui puisse être utilisée pour les billes sphériques tronquées qui ne peuvent pas subir de balayages latéraux au contact de l'électrode sans casse de la tige de verre. Elle a aussi l'avantage de permettre de travailler en un seul point de l'électrode (ici le centre) et donc d'être moins dépendante de l'horizontalité de l'électrode. Le fait que la courbe $v_{R_e}(x)$ passe par un minimum au centre de l'électrode permet également de ne pas avoir besoin de positionner la bille très exactement au centre de l'électrode pour faire la courbe d'approche.



Figure III.9. (A) Variation du signal v_{R_e} en fonction de la position verticale z au-dessus du centre de l'électrode d'une bille sphérique non tronquée de 2 mm de diamètre lors d'une descente puis d'une remontée de la bille à la vitesse de 0,2 mm/s. (B) Ajustement de la moyenne des courbes expérimentales d'approche avec la courbe théorique d'approche $\Delta R_{e,norm}(H)$.

La figure III.9B montre l'ajustement de la moyenne des courbes d'approche de la figure III.9A avec la courbe théorique des variations relatives $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la hauteur adimensionnelle *H* d'une bille parfaitement sphérique de taille $a_p/a_e = 0,2$ au-dessus de l'électrode. Dans cet exemple, on a les valeurs suivantes : $\langle v_{R_e} \rangle = 0,195$ V, d = -27 mV, G = 102, le paramètre *B* vaut donc 22,64 V. La valeur ajustée B = 22,82 V est proche de la valeur théorique attendue (erreur de 0,8 %), ce qui valide la mesure des petites variations (moins de 0,5 % au centre de l'électrode) de la résistance d'électrolyte dues à l'approche de la bille. Les autres valeurs ajustées sont les suivantes : $z_C = -10,362$ mm, $\alpha = 6,3 \mu$ V/mm et $\beta = 25,8$ mV.

Les variations du signal v_{R_e} en fonction de la position verticale *z* pendant la courbe d'approche au-dessus et jusqu'au contact du centre de l'électrode d'une bille de diamètre 2 mm ($a_p/a_e = 0,2$) sont présentées dans la figure III.10A. Les 4 courbes correspondent à des billes dont l'angle de contact θ a pour valeur 0° (bille sphérique), 25,8 °, 60° et 90° (bille hémisphérique).



Figure III.10. (A) Variation du signal v_{R_e} en fonction de la position verticale z au dessus du centre de l'électrode et (B) variation normalisée de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ à différentes hauteurs normalisées H dues à la présence des billes de diamètre de 2 mm d'angles de contact différents. La vitesse de balayage est de 0,2 mm /s.

La figure III.10B présente la variation normalisée $\Delta R_{e, norm}$ en fonction de la position verticale de la bille représentée ici par la hauteur adimensionnelle *H*. Les courbes sont calculées à partir :

- des variations $\Delta v_{R_{\rho}}$ et de la relation III-7 avec la valeur de B = 22,82 V,
- de la relation III-6 pour déduire la hauteur normalisée H des valeurs mesurées de z et z_C .

Il faut bien noter que pour les billes tronquées on ne dispose pas de la courbe d'approche théorique pour ajuster la courbe $v_{R_e}(z)$ et déduire la valeur du point z_C de contact de la bille sur l'électrode. Pour déterminer la valeur de z_C , on utilise le fait que le signal v_{R_e} devient erratique une fois que le contact a eu lieu et que la tige de verre continue à descendre légèrement. Ceci est illustré dans l'encart de la figure III.10A où l'on distingue nettement le contact de la bille avec l'électrode. La distance entre 2 valeurs successives mesurées de z étant de 25 µm, on peut estimer l'erreur sur z_C de l'ordre d'une dizaine de microns.

La figure III.10B montre que lorsque la bille sphérique, tronquée ou non, se trouve loin au-dessus du centre de l'électrode (*H* supérieur à 2 sur la figure III.10B), l'amplitude du signal v_{R_e} ne varie pas. Autrement dit, les billes de diamètre 2 mm ($a_p/a_e = 0,2$) situées à une distance au-delà de deux fois le rayon de l'électrode au-dessus de celle-ci, n'ont aucune influence sur la résistance d'électrolyte. Au contact du centre de l'électrode (*H* = 0), la résistance d'électrolyte normalisée $\Delta R_{e,norm}$ varie de 0,3 % à 0,42 % suivant la valeur de l'angle de contact de la bille, ces variations sont donc d'amplitude faible. Il faut noter que la valeur maximale de $\Delta R_{e,norm}$ ne correspond pas à la position du contact de la bille avec l'électrode, elle est obtenue lorsque la bille est légèrement au-dessus de l'électrode ($H_{max} \approx 0,1$ pour $\theta = 60^{\circ}$ et $H_{\text{max}} \approx 0,12$ pour $\theta = 90^{\circ}$). Lorsque la bille est au contact de l'électrode, la surface bloquée par la bille (4 % de la surface totale pour la bille hémisphérique) est à l'origine de l'augmentation de R_e . Lorsque maintenant la bille est très légèrement au-dessus de l'électrode, la surface de l'électrode sous la bille est peu active car les lignes de courant ont du mal à sortir de la couche mince d'électrolyte sous la bille ; d'un autre côté, l'élévation de la bille a perturbé les lignes de courant qui épousent la forme de la bille au-dessus de celle-ci, ce qui augmente encore R_e . Quand la bille continue à monter, la surface de l'électrode sous la bille devient plus active car les lignes de courant peuvent sortir plus facilement de la couche d'électrolyte plus épaisse, ce qui explique la décroissance de R_e observée pour une hauteur supérieure à H_{max} . Le décalage du maximum de R_e est moins marqué pour les billes de faible angle de courant ont moins de mal à sortir de la fine couche d'électrolyte lorsque la bille est lignes de l'électrode.

La figure III.11 présente les variations du signal v_{R_e} et les variations normalisées correspondantes de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ en fonction de la position verticale, audessus du centre de l'électrode, de billes de diamètre 4 mm (rapport $a_p/a_e = 0,4$) sphériques tronquées ou non. On peut noter que les valeurs $\Delta R_{e,norm}$ sont plus importantes (entre 2 % et 3 %) que pour les billes de diamètre 2 mm du fait de l'écrantage plus important de la surface



Figure III.11. (A) Variation du signal v_{R_e} en fonction de la position verticale z au dessus du centre de l'électrode et (B) variation normalisée de résistance d'électrolyte $\Delta R_{e,norm}$ à différentes hauteurs normalisées H dues à la présence des billes de diamètre de 4 mm d'angles de contact différents. La vitesse de balayage est de 0,2 mm /s.

de l'électrode. Comme pour les billes plus petites, on observe encore que la valeur maximale de $\Delta R_{e,norm}$ n'est pas obtenue au contact sur l'électrode des billes de grand angle de contact $(H_{\text{max}} \approx 0,09 \text{ pour } \theta = 69,5^{\circ} \text{ et } H_{\text{max}} \approx 0,15 \text{ pour } \theta = 90^{\circ}).$ Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux à ceux issus de la modélisation, les valeurs de $\Delta R_{e,norm}(X_0 = 0, \theta)$ pour chaque bille d'angle de contact θ posée au centre de l'électrode sont utilisées pour calculer la variation de $\Delta R_{e,\%}$ en pourcentage par rapport à la variation $\Delta R_{e,norm}(X_0 = 0, 0)$ pour une bille sphérique non tronquée posée également au centre de l'électrode (relation III-4). Le tableau III.2 récapitule les résultats issus des courbes des figures III.10 ($a_p/a_e = 0,2$) et III.11 ($a_p/a_e = 0,4$) pour la hauteur H = 0, et la figure III.12 reprend les courbes théoriques de la figure III.3 pour les 2 tailles de billes étudiées et montre les valeurs expérimentales obtenues de $\Delta R_{e,\%}$. Le très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales valide donc la méthodologie utilisée dans ce travail tant au niveau de la modélisation du problème et du calcul numérique qu'au niveau de la mesure expérimentale.

	Billes de diamètre de 2 mm				Billes	Billes de diamètre de 4 mm			
	$(a_p/a_e = 0,2)$				$(a_p/a_e=0,4)$				
Angle de contact θ , degré	0	25,8	60	90	0	41,4	69,5	90	
$\Delta R_{e,norm}$ théorique, %	0,425	0,420	0,372	0,256	2,84	2,94	2,71	2,10	
$\Delta R_{e,norm}$ expérimental, %	0,424	0,414	0,369	0,267	2,85	2,94	2,73	2,17	
$\Delta R_{e,\%}$ théorique, %	0	-1,1	-12,5	-39,8	0	+3,5	-4,6	-26	
$\Delta R_{e,\%}$ expérimental, %	+0,2	-2,6	-13,2	-37,2	+0,4	+3,5	-3,9	-24	

Tableau III.2. Valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta R_{e,norm}$ et $\Delta R_{e,\%}$ en fonction de l'angle de contact des billes de tailles $a_p/a_e = 0,2$ et 0,4 posées au centre de l'électrode.

Conclusion

Ce chapitre présente l'étude de l'influence de l'angle de contact d'une bulle, simulée par une bille de verre sphérique tronquée ou non posée sur une électrode à disque, sur la distribution primaire des lignes de courant dans une cellule électrochimique. La méthode de collocation mathématique a permis de calculer la variation de résistance d'électrolyte due au réarrangement des lignes de courant du fait de la présence de la bille posée à n'importe quelle position sur le disque de métal. Des mesures expérimentales, difficiles du fait de la faible variation de la résistance d'électrolyte, ont confirmé ces résultats théoriques pour les billes positionnées au centre de l'électrode. Les billes de taille relative a_p/a_e égale à 0,2 ou 0,4, centrées sur l'axe de l'électrode et dont l'angle de contact est compris entre 0° et 90°, ont peu d'influence sur la résistance d'électrolyte, $\Delta R_{e,norm}$ variant de 0,25 % à 3 % suivant la taille de la bille et l'angle de contact. Pour les billes décentrées, les valeurs théoriques de $\Delta R_{e,norm}$, qui n'ont pas encore été confirmées expérimentalement, varient un peu plus et peuvent atteindre 5 % pour la bille de taille relative 0,4 quand elle est proche du bord de l'électrode.



Figure III.12. Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta R_{e,norm}$ et $\Delta R_{e,\%}$ en fonction de l'angle de contact des billes de tailles $a_p/a_e = 0,2$ et 0,4 posées au centre de l'électrode.

Références

- [III-1] J. Dukovic, C. W. Tobias, The influence of attached bubbles on potential drop and current distribution at gas-evolving electrodes, J. Electrochem. Soc., 134, p. 331 -343 (1987).
- [III-2] H. Vogt, R. J. Balzer, *The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes*, Electrochemica Acta, 50, p. 2073 2079 (2005).
- [III-3] J. Eigeldinger, H. Vogt, *The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte*, Electrochemical Acta, 45, p. 4449 4456 (2000).
- [III-4] R. Balzer, H. Vogt, Effect of electrolyte flow on the bubble coverage of vertical gasevolving electrodes, J. Electrochemical. Soc., 150, p. E11-E16 (2003).
- [III-5] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, *Investigation of water electrolysis by spectral analysis*, Journal of Applied Electrochem., 19, p. 683-696 (1989).
- [III-6] F. Huet, M. Musiani, R. Nogueira, Oxygen evolution on electrodes of different roughness. An electrochemical noise study, J. Solid State Electrochemical, 8, p. 786-793 (2004).

- [III-7] J. Silva, R. Nogueira, L. de Miranda, F. Huet, Hydrogen absorption estimation on Pd electrodes from electrochemical noise measurements in single-compartment cells, J. Electrochem. Soc., 148, p. E1241-E247 (2001).
- [III-8] R. Eddington, D. Kenning, *The effect of contact angle on bubble nucleation*, Int. J. Heat Mass Transfer, 22, p. 1231 1236 (1979).
- [III-9] H. Trieu, R. Chandran, A study of contact angle of hydrogen bubbles formed by formaldehyde oxidation on copper electrode, J. Electrochem. Soc., 136, p. 2218-2223 (1989).
- [III-10] C.W.M. van der Geld, Prediction of dynamic contact angle histories of a bubble growing at a wall, Int. J. Heat and Fluid Flow, 25 p. 74-80 (2004).
- [III-11] A. Mukherjee, S. Kandlikar, Numerical study of single bubbles with dynamic angle during nucleate pool boiling, Int. J. Heat Mass Transfer, 50 p. 127 - 138 (2007).
- [III-12] T. Baum, J. Satherley, D. J. Schiffrin, Contact angle, gas bubble detachment and surface roughness in the anisotropic dissolution of Si (100) in aqueous KOH, Langmuir, 14, p. 2925 - 2928 (1998).
- [III-13] W. M. Buehl, J. W. Westwater, Bubble growth by dissolution: influence of contact angle, A.I.Ch.E. Journal, 12, p. 571 - 576 (1966).
- [III-14] M. Shoji, X. Zhang, Study of contact angle hysteresis (in relation to boiling surface wettability), JSME Int. J., 37, p.560-567 (1994).
- [III-15] H. Bouazaze, Etude du comportement stochastique de systèmes diphasiques par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2005).
- [III-16] H. Bouazaze, J. Fransaer, F. Huet, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrolyte-resistance change due to an insulating sphere in contact with a disk electrode*, Electrochimica Acta, 55, p. 1645-1655 (2010).
- [III-17] J. Newman, Resistance for Flow of Current to a Disk, J. Electrochem. Soc., 113, p. 501-502 (1966).

ANNEXE III.A

Calcul de la variation de résistance d'électrolyte induite par la présence d'une bille isolante sphérique sur une électrode à disque

La présence d'une bille sphérique au-dessus ou posée sur une électrode à disque provoque des perturbations de la distribution des lignes de courant et de potentiel. Il faut donc d'abord calculer le potentiel (champ primaire) de l'électrode pour en déduire l'incrément de résistance d'électrolyte due à l'écrantage de la surface de l'électrode par la bille. Les notations utilisées sont présentées sur la figure III.A.1.



Figure III.A.1. Système de coordonnées utilisé pour l'ensemble bille – électrode [III-15].

Le calcul du champ primaire de potentiel repose sur l'équation de Laplace si l'on suppose que la concentration et la température de l'électrolyte, et donc sa conductivité, sont uniformes. Il faut donc résoudre l'équation :

$$\Delta \phi = 0 \tag{III.A-1}$$

où ϕ est le potentiel électrique dans la solution, avec les conditions aux limites suivantes :

- le potentiel ϕ est nul en tout point infiniment loin de l'électrode ;
- le potentiel est égal au potentiel appliqué ϕ_0 à la surface de l'électrode métallique ;
- la composante normale du courant est nulle en tout point de la surface de la bille et du plan isolant, ce qui impose que la composante normale du gradient de potentiel $\partial \phi / \partial n$ soit égale à 0.

Ce problème ne possède pas de solution analytique. J. Fransaer a proposé une résolution par la méthode de la collocation mathématique pour une bille sphérique au-dessus d'un plan isolant contenant plusieurs électrodes à disque [III-A-1]. P. Rousseau a complété cette méthode en développant un code de calcul similaire pouvant traiter le cas d'une bille décentrée au contact de l'électrode [III-16]. La méthode de résolution consiste à chercher une

solution ϕ de l'équation de Laplace sous la forme d'une somme de fonctions de base satisfaisant au mieux les conditions aux limites III.A-2. Comme la géométrie du problème comprend deux éléments différents (disque et sphère), il faut utiliser deux systèmes de coordonnées différents et on cherche une solution générale de l'équation de Laplace sous la forme :

$$\phi = \phi_e + \phi_p \tag{III.A-3}$$

où ϕ_e représente le potentiel dans le système de coordonnées lié à l'électrode (système de coordonnées ξ_e , η_e , ϕ_e de l'ellipsoïde de révolution aplati centré sur le centre du disque) et ϕ_p représente le potentiel dans le système de coordonnées lié à la bille (système de coordonnées ρ_p , η_p , ϕ_p centré sur le centre de la bille). Les fonctions ϕ_e et ϕ_p s'écrivent dans leur système de coordonnées propre [III-A-2] :

- pour
$$\phi_e$$
: $\phi_e(x, y, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0\\n-m \ pair}}^{n} [A_{nm} A_{nm}(\xi_e, \eta_e, \phi_e) + B_{nm} B_{nm}(\xi_e, \eta_e, \phi_e)]$ (III.A-4)

avec
$$A_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) = Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \cos(m\varphi_e)$$

et $B_{nm}(\xi_e, \eta_e, \varphi_e) = Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \sin(m\varphi_e)$ (III.A-5)

- pour
$$\phi_p$$
: $\phi_p(x, y, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{n} \left[C_{nm} \mathsf{C}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \phi_p) + D_{nm} \mathsf{D}_{nm}(\rho_p, \eta_p, \phi_p) \right]$ (III.A-6)

avec
$$C_{nm}(\rho_p, \eta_p, \phi_p) = \rho_p^{-m} P_n^m(\cos \eta_p) \cos(m\phi_p)$$

et $D_{nm}(\rho_p, \eta_p, \phi_p) = \rho_p^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_p) \sin(m\phi_p)$ (III.A-7)

où m et n sont des entiers et j est la racine carrée de -1.

Les fonctions P_n^m et Q_n^m sont les fonctions de Legendre de degré *n* et d'ordre *m* $(m \le n)$, respectivement de première et de seconde espèce. Les expressions des fonctions de base A_{nm} , B_{nm} , C_{nm} et D_{nm} proviennent du fait qu'elles doivent vérifier au mieux les conditions aux limites à l'infini, sur l'électrode et sur le plan isolant. Pour des raisons de symétrie expliquées en détail dans la référence [III-15], on peut montrer que l'expression finale du potentiel ϕ s'écrit :

$$\phi(x, y, z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0\\n-m\ pair}}^{n} A_{nm} \left(Q_n^m(j \sinh \xi_e) P_n^m(\cos \eta_e) \cos(m\phi_e) \right)$$

$$+ \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{n} C_{nm} \left(\rho_{p1}^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_{p1}) \cos(m\phi_{p1}) + \rho_{p2}^{-n-1} P_n^m(\cos \eta_{p2}) \cos(m\phi_{p2}) \right)$$
(III.A-8)

Cette expression de ϕ satisfaisant les conditions aux limites à l'infini et sur le plan isolant, il reste à déterminer les coefficients A_{nm} et C_{nm} pour satisfaire les conditions aux limites sur l'électrode métallique ($\phi = \phi_0$) et sur la sphère isolante (composante normale du gradient de potentiel $\partial \phi / \partial n = 0$). La méthode consiste à choisir un certain nombre de points sur la sphère et sur l'électrode et l'on force les conditions aux limites en ces points. Les coefficients A_{nm} et C_{nm} sont donc déterminés à partir des équations sur l'électrode :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0\\n-m \text{ pair}}}^{n} A_{nm} \mathsf{A}_{nm}(\xi_{e}, \eta_{e}, \varphi_{e}) + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{n} C_{nm} (\mathsf{C}_{nm}(\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \mathsf{C}_{nm}(\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2})) = \phi_{0}$$
(III.A-9)

et sur la sphère :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{\substack{m=0\\n-m \text{ pair}}}^{n} A_{nm} \frac{\partial A_{nm}}{\partial n} (\xi_e, \eta_e, \varphi_e) + \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{n} C_{nm} \left(\frac{\partial C_{nm}}{\partial n} (\rho_{p1}, \eta_{p1}, \varphi_{p1}) + \frac{\partial C_{nm}}{\partial n} (\rho_{p2}, \eta_{p2}, \varphi_{p2}) \right) = 0$$
(III.A-10)

Typiquement, lorsque la bille est décentrée, le calcul est effectué pour n = 50 et m = 35, le nombre de points sur l'électrode et sur la bille étant alors d'environ le triple des coefficients A_{nm} et C_{nm} à déterminer. Une fois ces coefficients obtenus, on peut calculer le potentiel ϕ en tout point de la solution et calculer la résistance d'électrolyte en présence de la bille. Celle-ci est donnée par le rapport entre le potentiel ϕ_0 appliqué à la surface de l'électrode et le courant *I* traversant l'électrode :

$$R_e = \frac{\phi_0}{I} \tag{III.A-11}$$

Il reste donc à intégrer la densité de courant $\kappa (\partial \phi / \partial z) \Big|_{z=0}$ sur l'électrode pour obtenir le courant *I* (κ est la conductivité de l'électrolyte). Deux cas sont à distinguer :

III.A.1. Bille sphérique (angle de contact nul)

On peut montrer [III-15, III-16] que l'expression finale de la résistance d'électrolyte est la suivante :

$$R_e = \frac{\phi_0}{2\pi \kappa a_e \, j \, A_{00}} \tag{III.A-12}$$

Parmi tous les coefficients A_{nm} et C_{nm} déterminés, la valeur de R_e ne dépend donc que du seul coefficient A_{00} qui est un imaginaire pur.

III.A.2. Bille sphérique tronquée (angle de contact non nul)

L'étude théorique effectuée dans la thèse d'H. Bouazaze [III-15] a consisté à faire pénétrer la sphère dans le plan xOy pour obtenir une sphère tronquée (voir la figure III.2 avec

la définition de l'angle de contact θ). La hauteur de pénétration h_p (inférieure au rayon a_p de la bille) est donnée par :

$$h_p = a_p \cos \theta \tag{III.A-13}$$

Le champ de potentiel donné par l'équation (III.A-8) pour une bille sphérique reste valable pour une bille sphérique tronquée si l'on considère que les angles η_{p1} et η_{p2} appartiennent maintenant à l'intervalle $[0, \pi-\theta]$ et non plus à l'intervalle $[0, \pi]$. Les coefficients A_{nm} et C_{nm} sont encore calculés à l'aide des équations aux limites III.A-9 sur l'électrode et III.A-10 sur la sphère, les points sur la sphère et sur l'électrode étant évidemment limités à la zone en contact avec la solution ($\eta \le \pi-\theta$).

La différence principale avec le cas de la bille sphérique non tronquée réside dans le calcul du courant *I* traversant l'électrode pour obtenir la résistance d'électrolyte. Pour les billes tronquées, l'intégration de la densité de courant doit être effectuée sur la surface non bloquée de l'électrode par la bille et l'on n'obtient pas d'expression analytique de *I* contrairement au cas de la bille non tronquée. Les calculs numériques, relativement simples lorsque la bille est centrée sur l'axe de l'électrode, donnent une expression finale de R_e qui dépend de tous les coefficients A_{n0} contrairement au cas de la bille sphérique non tronquée où seul le coefficient A_{00} intervenait. Pour les billes décentrées, les calculs numériques sont beaucoup plus complexes et donnent des problèmes de convergence : ce cas n'a pas été considéré dans la thèse d'H. Bouazaze [III-15] mais a fait l'objet de nouveaux développements dans ce travail.

[III-A-1] J. Fransaer, J.P. Célis, J.R. Roos, Variations in the flow of current to disk electrodes by particles, J. of Electroanalytical Chemistry, 391, p. 11-28 (1995).

CHAPITRE IV

ANALYSE DES FLUCTUATIONS DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE L'IMPEDANCE GENEREES PAR UN DEGAGEMENT GAZEUX
CHAPITRE IV

ANALYSE DES FLUCTUATIONS DES PARTIES REELLE ET IMAGINAIRE DE L'IMPEDANCE GENEREES PAR UN DEGAGEMENT GAZEUX

Après avoir présenté au chapitre II la technique de mesure simultanée sur 4 voies des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à une fréquence f_2 , des fluctuations de la résistance d'électrolyte et de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le chapitre IV présente l'application de cette technique à l'analyse du bruit électrochimique généré par le dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine en milieu sulfurique. Le dégagement gazeux sur électrode a été choisi comme premier système d'application de la technique pour plusieurs raisons liées au caractère novateur et complexe des mesures des fluctuations $\Delta \operatorname{Re}(Z)$ et $\Delta \operatorname{Im}(Z)$: (i) le bruit électrochimique généré par un dégagement de bulles a une amplitude relativement importante, typiquement de 1 à 10 mV crête-crête, et (ii) ce bruit a une signature particulière liée au fait que le dégagement d'une bulle sur électrode horizontale provoque un saut brutal de résistance d'électrolyte et souvent de potentiel ; l'observation dans les enregistrements temporels des fluctuations de sauts brutaux corrélés aux sauts de résistance d'électrolyte permet d'être certain que ces sauts sont bien dus au dégagement de bulles et que donc la technique de mesure fonctionne correctement. Si les enregistrements temporels de $\Delta \text{Re}(Z)$ et $\Delta \text{Im}(Z)$ avaient présenté l'aspect d'un bruit de fond, comme pour la plupart des systèmes électrochimiques en milieu monophasé, il aurait été plus délicat de savoir si ce bruit de fond provenait de phénomènes électrochimiques ou du bruit d'origine électronique de l'instrumentation.

Ce chapitre IV présente donc les résultats des mesures (enregistrements temporels et densités spectrales de puissance) et l'analyse des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance à différentes fréquences f_2 , du potentiel de l'électrode et de la résistance d'électrolyte. Plusieurs séries d'expérience ont été réalisées avec le souci que le type de dégagement gazeux (taille, nombre et fréquence de détachement des bulles sur l'électrode), dépend fortement du courant d'électrolyse et que pour un courant donné, il dépend également fortement de la procédure de polissage de l'électrode.

IV.1. Conditions expérimentales et méthodologie

IV.1.1. Cellule électrochimique

La cellule est un cylindre en verre comportant un seul compartiment et terminé d'un côté par une face plane pour faciliter la visualisation des dégagements gazeux. On place l'électrode de travail (ET) près de la face plane et la contre-électrode (CE, grille de platine de grande surface) à l'autre extrémité de la cellule, donc assez loin (environ 20 cm) de l'ET, pour minimiser l'influence de la production d'oxygène sur la CE lorsque de l'hydrogène se dégage sur l'ET. Les dégagements d'hydrogène sont étudiés en milieu d'acide sulfurique 1 M et l'électrode de référence (ER) est une électrode au sulfate de potassium saturé.

Dans ce travail, l'ET est un disque de platine de diamètre 1 cm dont la surface est positionnée horizontalement dans la cellule pour faciliter le départ des bulles vers le haut et limiter l'influence de ces bulles sur la distribution des bulles qui croissent sur l'ET. La surface latérale du disque de platine est recouverte d'une couche de peinture cataphorétique d'épaisseur environ 20 µm assurant une bonne isolation, l'ensemble étant enrobé dans un support en bakélite pour la tenue mécanique. La préparation de l'ET avant les mesures et son état de surface ont une influence très importante sur la distribution et la taille des bulles qui se dégagent. Dans la thèse d'H. Bouazaze [IV-1] qui a précédé ce travail, il a été observé qu'il fallait avoir une surface très bien polie sur le disque de platine pour obtenir des bulles de taille homogène et éviter la création de trains de bulles minuscules se dégageant très rapidement à partir de microcavités emplies en permanence de gaz à différents endroits de l'ET. De plus, le polissage sur le contour du disque de platine au contact avec la peinture cataphorétique doit être réalisé avec soin pour éviter la formation de bulles au bord de l'ET de taille très supérieure à la taille des bulles sur le disque de platine. Actuellement, on n'a pas réussi à définir une procédure de polissage parfaite permettant d'obtenir des bulles de taille homogène sur l'électrode et éviter complètement les problèmes de bulles au bord de l'ET mais on a pu quand même mettre au point une procédure donnant des tailles de bulles assez grandes avec des bulles au bord de l'ET pas trop grosses par rapport aux bulles au centre de l'ET. Le polissage est effectué successivement avec des papiers abrasifs au SiC de finition P600, P1200 et P4000, puis avec des papiers à grains de diamant de taille 6 µm, 3 µm et 1 µm. Le polissage au papier P600 est rapide (1 à 2 minutes avec une vitesse de rotation du plateau tournant assez rapide) et permet de définir une surface d'électrode correcte, sans cavités entre le platine et la couche de peinture cataphorétique. Le papier P1200 est utilisé plus longuement

pour éliminer les raies de polissage introduites par le papier P600 (3 minutes pour une direction de polissage et 3 ou 4 directions successives, vitesse du plateau tournant moyenne). Ce travail d'élimination des raies est poursuivi de la même manière avec le papier P4000 (5 minutes pour une direction de polissage) et les papiers à grains de diamant (10 à 15 minutes pour une direction de polissage). Après le polissage, on utilise une suspension POM8© (ESCIL, France) pour enlever les grains de diamant sur la surface qui peuvent créer des sources locales de bulles d'hydrogène (5 minutes sur un drap spécial utilisé pour le polissage à l'alumine). L'électrode est ensuite nettoyée dans un bain à ultrasons et placée dans la cellule en évitant tout contact entre la surface de l'ET et l'air.

Pour obtenir des mesures de bruit stationnaires, il faut que le dégagement gazeux soit lui-même stationnaire. Avant les mesures, il est nécessaire de pré-polariser l'ET pendant un temps assez long [IV-2]. Un courant cathodique de pré-polarisation de -5 mA a donc été appliqué pendant toute la nuit précédant les mesures. Le lendemain matin le courant de travail est imposé et les mesures démarrent une heure après. Dans ce travail, les dégagements gazeux ont été étudiés aux courants cathodiques de polarisation de -1 mA, -5 mA, -10 mA et -20 mA, ce qui correspond à des densités de courant respectives de -5, -25, -50 et -100 mA/cm².

IV.1.2. Mode opératoire de l'expérience

Pour mesurer de façon rigoureuse les fluctuations des 4 grandeurs, $\Delta V(t)$, $\Delta R_e(t)$, $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$, on doit contrôler et régler les nombreux paramètres de mesure (gain des amplificateurs, fréquences de coupure des filtres...) avec beaucoup de soin. Pour cela, une feuille de manipulation contenant une liste des opérations à effectuer pas à pas et l'ensemble des paramètres dont on doit noter les valeurs, a été mise au point. Cette feuille, qui figure dans l'annexe IV.A, donne une première indication sur le soin nécessaire à apporter aux mesures.

Après la pré-polarisation de la nuit, on commence le matin par mesurer l'impédance de l'ET par analyse spectrale en utilisant un bruit blanc comme signal d'excitation après avoir réglé l'amplitude du signal d'excitation et les gains des amplificateurs de courant et tension. Sur le diagramme de Nyquist (figure IV.1), on détermine les 5 fréquences f_2 auxquelles seront mesurées les fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance. Ces 5 fréquences ont été choisies arbitrairement pour décrire différents points du diagramme : deux points sur l'axe des abscisses, l'un (A) en haute fréquence ($f_2 = 100$ kHz), l'autre (E) en basse fréquence ($f_2 =$ 100 Hz), le troisième (C) au sommet du diagramme et les deux derniers à mi-hauteur du diagramme, l'un (A) en haute fréquence, l'autre (D) à plus basse fréquence, Ces points sont représentés sur la figure IV.1.

Une fois la fréquence f_2 choisie, il faut effectuer les réglages indiqués dans la feuille de manipulation (gain et fréquence de coupure sur les 8 filtres, amplitude des tensions d'excitation correspondant aux fréquences f_1 et f_2 , gain des 4 voies de mesure...). Il reste alors à indiquer au programme "labo" du système d'acquisition de données (Maxion de la société Concurrent Computer Corporation) les gains des 4 voies de mesure. Les mesures de bruit sont



Figure IV.1. Diagramme de Nyquist de l'impédance de l'ET mesurée à -5 mA montrant les points correspondant aux 5 fréquences f_2 où seront mesurées les fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance.

alors lancées à la fréquence d'échantillonnage $f_e = f_2/10$ (voir le chapitre II sur la technique de mesure). Dans ce travail, on calcule les densités spectrales de puissance (DSP) avec 10 acquisitions temporelles de 2048 points (voir l'algorithme de calcul dans l'annexe II.A). Une fois les mesures terminées et validés par un tracé sur l'écran graphique du Maxion des 4 dernières acquisitions temporelles et des DSP, on sauvegarde d'abord ces 4 acquisitions, les 4 DSP et les 6 interspectres dans 14 fichiers sur le disque dur du Maxion, puis l'ensemble des 40 acquisitions temporelles dans 40 fichiers, soit au total 54 fichiers pour la fréquence d'échantillonnage f_e choisie, c'est-à-dire pour la fréquence maximum analysée $f_{max} = f_e/2$. Suivant la valeur de f_2 , on relance les mesures en changeant la valeur de la fréquence d'échantillonnage. Par exemple si $f_2 = 100$ kHz, on effectuera les mesures successivement aux fréquences $f_e = 10$ kHz, 1 kHz, 100 Hz et 10 Hz, ce qui donne 216 fichiers sauvegardés, alors que si $f_2 = 100$ Hz, une seule mesure sera effectuée à la fréquence d'échantillonnage $f_e = 10$ Hz. Pour une journée d'expériences dans laquelle on peut effectuer les mesures de bruit aux 5 fréquences f_2 définies plus haut pour un courant d'électrolyse donné, on obtient environ 600 fichiers à sauvegarder et à analyser par la suite.

IV.1.3. Problème de mesure lié à l'impédance de l'électrode de référence

Au cours de ce travail et plus spécifiquement vers la fin des expériences, on s'est heurté à un problème de mesure lié au vieillissement de l'ER au sulfate saturé utilisée. On a remarqué que d'une part, l'impédance de l'ET mesurée en haute fréquence n'était pas correcte, et que d'autre part l'amplitude des fluctuations de la partie imaginaire de l'impédance en haute fréquence ($f_2 = 100 \text{ kHz}$) dépendait de l'ER utilisée. Ce problème nous a conduits à étudier la question de façon approfondie. Il est bien connu que lorsque l'impédance de l'ER en haute fréquence est élevée, la mesure de l'impédance de l'ET est faussée. Pour éviter ce problème, il a été proposé depuis la fin des années soixante [IV-3] d'utiliser un fil de platine plongé dans l'électrolyte et connecté dans sa partie émergée à un condensateur de capacité 100 nF, luimême connecté à la partie supérieure de l'ER reliée à l'amplificateur de tension. L'explication donnée dans la littérature est que ce fil de platine de faible impédance court-circuite l'impédance de l'ER en haute fréquence alors qu'en basse fréquence l'impédance de l'ensemble de l'électrode double "ER + fil de platine" est négligeable devant l'impédance d'entrée de l'amplificateur de tension et qu'ainsi l'ER suit correctement le potentiel électrochimique de l'ET. Hormis cette explication, rien n'était mentionné sur la valeur de la capacité du condensateur à utiliser et nous sommes attachés à comprendre le phénomène en modélisant le circuit équivalent de l'ensemble "cellule de mesure + amplificateur de tension". Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal "Electrochimica Acta" [IV-4] ; celle-ci figure dans l'annexe IV.B de ce manuscrit.



Figure IV.2. Impédance de l'ET mesurée avec une ER vieillie (A) sans fil de Pt, (B) avec un fil de Pt connecté à un condensateur de capacité 47 nF (I = -5 mA).

A titre d'exemple, la figure IV.2 montre l'impédance de l'ET de platine mesurée en régime galvanostatique à un courant de -5mA en milieu H₂SO₄ molaire. La courbe A mesurée avec une ER vieillie n'est pas correcte en haute fréquence puisqu'elle donne une limite sur l'axe des abscisses, qui est la résistance d'électrolyte R_e , proche de 2 Ω alors que la valeur exacte de R_e est supérieure à 3 Ω . Cette valeur est un peu plus grande que la valeur théorique de 2,5 Ω donnée par la formule de Newman ($R_e = \rho/2d$ où ρ est la résistivité de la solution, $\rho = 2.5 \Omega$ cm, et *d* le diamètre de l'ET, d = 0.5 cm [IV-5]), du fait des conditions non-idéales (la CE n'est pas à l'infini) et de la présence de bulles d'hydrogène sur l'ET. En ajoutant un fil de platine", dont l'extrémité est positionnée très près de l'ER dans la solution, avec un condensateur de 0,47 μ F (courbe B), la mesure d'impédance est correcte et donne une valeur de R_e proche de 4 Ω . On a obtenu exactement le même diagramme d'impédance en utilisant des valeurs de capacité plus élevées (470 nF et 3,3 μ F).

Etudions maintenant la conséquence d'une impédance élevée de l'ER sur les meures des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance. On suppose ici que l'impédance de l'ER se réduit à une résistance, R_{RE} , ce qui est justifié dans l'annexe IV.B par la mesure de cette impédance. L'impédance mesurée sans fil de Platine, Z_{mes} , est donnée par la relation (équation 12 dans l'annexe IV.B) :

$$Z_{mes}(f) = \frac{Z(f)}{1 + j2\pi f C_{in} R_{RE}}$$
(IV-1)

où $Z(\omega)$ est la impédance vraie de l'ET à la pulsation ω et C_{in} est la somme de la capacité parasite du câble coaxial utilisé pour s'affranchir de l'influence du secteur (50 Hz et harmoniques) et de la capacité d'entrée de l'amplificateur de tension (le premier terme est prépondérant). Pour simplifier les expressions dans ce chapitre on utilisera les notations suivantes :

$$X(f) = \operatorname{Re}(Z(f))$$
 et $Y(f) = -\operatorname{Im}(Z(f))$ (IV-2)

ce qui donne :

 $Z = \operatorname{Re}(Z) + j \operatorname{Im}(Z) = X - j Y$

On en déduit que les valeurs mesurées de X et Y à la fréquence f s'écrivent :

$$X_{mes}(f) = \operatorname{Re}(Z_{mes}(f)) = \frac{X(f) + 2\pi f C_{in} R_{RE} Y(f)}{1 + 4\pi^2 f^2 C_{in}^2 R_{RE}^2}$$
(IV-3)

$$Y_{mes}(f) = -\operatorname{Im}(Z_{mes}(f)) = \frac{Y(f) + 2\pi f C_{in} R_{RE} X(f)}{1 + 4\pi^2 f^2 C_{in}^2 R_{RE}^2}$$
(IV-4)

d'où les fluctuations de X et Y à la fréquence f_2 :

$$\Delta X_{mes}(f_2) = \frac{\Delta X(f_2) + 2\pi f_2 C_{in} R_{RE} \Delta Y(f_2)}{1 + 4\pi^2 f_2^2 C_{in}^2 R_{RE}^2}$$
(IV-5)

$$\Delta Y_{mes}(f_2) = \frac{\Delta Y(f_2) + 2\pi f_2 C_{in} R_{RE} \Delta X(f_2)}{1 + 4\pi^2 f_2^2 C_{in}^2 R_{RE}^2}$$
(IV-6)



Figure IV.3. Fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance de l'ET générées par un dégagement d'hydrogène à courant de -5 mA. Mesures à $f_2 = 100$ kHz sans ou avec un fil de platine connecté à un condensateur de capacité 470 nF.

La figure IV.3 montre clairement que lorsqu'on utilise le fil de platine, l'amplitude des fluctuations de la partie réelle de $Z(f_2)$ augmente alors que l'amplitude des fluctuations de la partie imaginaire diminue. Ce résultat est en accord avec les relations IV-5 et IV-6. En effet, si l'on considère que ΔX et ΔY sont les valeurs mesurées avec le fil de platine, et que ΔX_{mes} et ΔY_{mes} sont celles mesurées sans le fil de platine, l'amplitude de ΔY (de l'ordre de 0,05 Ω) étant petite devant celle de ΔX (de l'ordre de 0,3 Ω), le terme $2\pi f_2 C_{in} R_{RE} \Delta Y(f_2)$ dans la relation IV-5 est petit devant $\Delta X(f_2)$ et l'impact du second terme du dénominateur explique le fait que l'amplitude de ΔX_{mes} soit plus petite que celle de ΔX . Dans la relation IV-6, c'est l'inverse, le terme $2\pi f_2 C_{in} R_{RE} \Delta X(f_2)$ joue un rôle important devant $\Delta Y(f_2)$, ce qui explique le fait que l'amplitude de ΔY_{mes} soit plus grande que celle de ΔX . On peut confirmer ce raisonnement en calculant le terme $2\pi f_2 C_{in} R_{RE}$ à l'aide de la relation :

$$2\pi f_2 C_{in} R_{RE} = \frac{R_{mes} - R}{1 - R R_{mes}}$$
(IV-7)

R et R_{mes} désignent respectivement les rapports $\Delta Y / \Delta X$ et $\Delta Y_{mes} / \Delta X_{mes}$. On peut estimer ces rapports au moment des sauts brutaux des signaux dus au départ des bulles ; on obtient par exemple $R_{mes} = 0,56$ à t = 64,4 s pour la mesure sans fil de platine et R = 0,18 à t = 172,9 s pour la mesure avec fil de platine. On obtient alors une valeur de 0,43 pour $2\pi f_2 C_{in} R_{RE}$; connaissant la valeur de la capacité parasite C_{in} (estimée à 240 pF dans l'annexe IV.B), on

peut estimer la valeur de la résistance R_{RE} de l'ER à 2,8 k Ω , ce qui est une valeur raisonnable d'après l'étude résumée dans l'annexe IV.B.

En conclusion de cette partie, on peut noter que l'analyse des résultats des mesures de ΔX et ΔY effectuées sans fil de platine sera limitée aux fréquences f_2 bien inférieures à 100 kHz, où le problème lié à l'ER ne joue aucun rôle.

IV.1.4. Validation des mesures

Pour un courant donné d'électrolyse (mesures effectuées dans l'ordre I = -5 mA, -10 mA, -20 mA et -1 mA), la série de mesures pour cinq fréquences f_2 dure toute la journée, il faut donc s'assurer que le dégagement gazeux est bien stable pendant toute cette période. Pour cela, on contrôle la stationnarité des signaux qui ne dépendent pas de la fréquence f_2 , à savoir les fluctuations du potentiel V de l'électrode et les fluctuations de la résistance d'électrolyte R_e . Ceci se fait en fin de journée en vérifiant que les DSP de ces fluctuations sont bien reproductibles tout au long des 5 mesures. Si ce n'est pas le cas, la série de mesures de la journée n'est pas analysée par la suite. Ceci se produit par exemple lorsque la taille moyenne de détachement des bulles diminue au cours de la journée. Les DSP de V et R_e sont alors reproductibles en début de matinée mais sont différentes des DSP mesurées en fin de journée.

Au début du travail, des mesures d'impédance ont également été effectuées avant d'attaquer les mesures de bruit avec une nouvelle fréquence f_2 , le but étant de vérifier si l'impédance variait au cours de la journée et si le choix des 5 fréquences f_2 effectué à partir de la première mesure d'impédance de la matinée restait valable toute la journée. On a remarqué que lorsque les DSP de V et R_e étaient reproductibles toute la journée, la mesure d'impédance l'était également. Par la suite, ces mesures d'impédance intermédiaires ont été abandonnées, en particulier parce que lors des dégagements lents de grosses bulles, le diagramme d'impédance en haute fréquence dépendait du nombre de grosses bulles présentes sur l'électrode. La valeur de R_e obtenue alors était assez erratique et ne permettait pas de conclure sur la stationnarité de l'impédance.

Il faut aussi noter que le montage expérimental contient beaucoup d'appareils électroniques, en particulier 8 filtres dont 4 ont plus de trente ans. Outre les erreurs de réglage toujours possibles des fréquences de coupure des filtres ou des gains des amplificateurs, il arrive parfois que le fonctionnement des appareils ne soit pas correct et provoque des artefacts de mesures qui ne sont pas immédiatement détectés. Le phénomène est constaté lors du tracé des DSP en fin d'après midi et la série de mesures de la journée n'est pas exploitable

Un critère important de validité des mesures repose sur la comparaison des DSP des fluctuations de R_e et de Re($Z(f_2 = 100 \text{ kHz})$) qui sont mesurées sur 2 voies de mesure différentes. Ces deux mesures des fluctuations de R_e par deux techniques différentes doivent donner la même DSP. Le critère de validité des mesures consiste donc à comparer ces DSP et à éliminer la série de mesure si ces DSP divergent.

Au bout du compte, après avoir éliminé les séries de mesures qui ne répondent pas aux critères ci-dessus, on dispose de huit séries de mesures à analyser. Pour chaque courant d'électrolyse et chaque fréquence f_2 , l'analyse va porter d'une part sur les acquisitions temporelles des fluctuations des quatre grandeurs mesurées, $\Delta V(t)$, $\Delta R_e(t)$, $\Delta Re(Z(f_2))$ et $\Delta Im(Z(f_2))$, et d'autre part sur leur densité spectrale de puissance. Dans ce chapitre, on ne cherchera pas à relier les fluctuations des grandeurs X et Y à celles de la capacité de double couche ou de la résistance de transfert de charge de l'électrode, ce travail sera effectué dans le chapitre suivant.

IV.2. Première série de mesures

La première série de mesures a été effectuée en 2008 avec une électrode de référence au sulfate neuve, donc ne nécessitant pas l'utilisation d'un fil de platine pour avoir de bonnes mesures en haute fréquence. Seule la série de mesures au courant d'électrolyse I = -5 mA satisfait les critères de validité exposés ci-dessus. Le diagramme de Nyquist de l'impédance mesurée est présenté dans la figure IV.4 avec un ajustement de l'impédance obtenu avec un circuit équivalent composé de la résistance d'électrolyte R_e et de la résistance de transfert R_t en parallèle, soit avec une capacité de double couche C, soit avec un élément à phase constante



Figure IV.4. Diagramme de Nyquist de l'impédance de l'ET mesurée à -5 mA et ajustée avec un circuit $R_e + R_t // C$ ou avec un circuit $R_e + R_t // CPE$.

Les valeurs ajustées des paramètres sont : $R_e = 5,6 \Omega$, $R_t = 15,0 \Omega$ et $C = 4,7 \mu$ F pour le modèle avec la capacité, et $R_e = 5,1 \Omega$, $R_t = 15,99 \Omega$, $\alpha = 0,894$ et $Q = 12,1 \mu$ F s^{α -1} pour le modèle avec le CPE. La figure IV.4 montre que l'ajustement est meilleur lorsqu'on utilise un CPE à la place d'une capacité de double couche. Les 5 fréquences f_2 utilisées dans cette première série de mesures ont les valeurs suivantes: 100 kHz (point A), 10 kHz (point B), 2,5 kHz (point C), 500 Hz (point D), 100Hz (point E).

IV.2.1. Cas A $(f_2 = 100 \text{ kHz})$

En haute fréquence, l'impédance mesurée est proche de l'axe des abscisses du diagramme de Nyquist, comme le montre la figure IV.4. La partie réelle de l'impédance a donc une valeur proche de celle de la résistance d'électrolyte et la partie imaginaire de l'impédance est proche de zéro. En conséquence, les fluctuations de la partie réelle de l'impédance doivent être similaires à celles de la résistance d'électrolyte ($\Delta X = \Delta \text{Re}(Z) = \Delta R_e$). La figure IV.5 montre un bon accord sur ce point sur les acquisitions temporelles des signaux et la figure IV.6 confirme ce résultat sur les DSP : $\Psi_X(f) = \Psi_{R_e}(f)$.



Figure IV.5. Acquisitions temporelles des 4 grandeurs échantillonnées aux fréquences $f_e = 10$ Hz (A) et $f_e = 100$ Hz (B). I = -5 mA et $f_2 = 100$ kHz.

Il faut noter que dans la figure IV.5, comme du reste dans les autres figures du manuscrit présentant les acquisitions temporelles des signaux, les valeurs moyennes des signaux n'ont pas de signification ; les signaux sont décalés verticalement pour une meilleure visualisation. Dans ces figures on a tracé l'opposé, $-\Delta V$, des fluctuations du potentiel de l'électrode pour comparer les sens de variation des quatre grandeurs lorsque les bulles se dégagent. Les signaux présentent des variations très similaires, avec des montées à peu près linéaires au cours du temps entrecoupées de sauts au moment du départ des bulles. Ces variations typiques d'un dégagement gazeux ont été mis en évidence pour le potentiel de

l'électrode dans les travaux de Job en 1979 [IV-6] et dans les travaux au LISE pendant les années quatre-vingt [IV-7, IV-8, IV-9] et pour la résistance d'électrolyte dans les travaux au LISE au début des années quatre-vingt dix [IV-10, IV-11]. Les mesures originales des variations de X et Y montrent ici que ces grandeurs évoluent de la même façon que R_e : le départ d'une bulle provoque une diminution brutale des grandeurs d'impédance, X, Y et R_e et par contre une augmentation brutale du potentiel V. En dehors de ces sauts brutaux, les grandeurs X, Y, R_e et -V augmente à peu près linéairement au cours du temps du fait de la croissance progressive des bulles sur l'électrode.

On peut expliquer ces variations en notant que lorsqu'une bulle se détache, la surface active de l'électrode augmente. En haute fréquence, les variations d'impédance provenant essentiellement d'effets de surface [IV-12, IV-13], les grandeurs X, Y et R_e diminuent brutalement. On remarque que même si la valeur moyenne de Y = -Im(Z) est pratiquement nulle au vu de la figure IV.4, cette grandeur fluctue néanmoins en présentant des sauts brutaux vers le bas quand les bulles se détachent de l'électrode. Concernant le potentiel, l'augmentation de surface active au départ d'une bulle d'hydrogène provoque une diminution de la valeur absolue de la densité de courant globale et donc un déplacement du potentiel cathodique vers les potentiels plus nobles, ce qui explique l'augmentation de potentiel observé au départ des bulles.

Pour effectuer une étude quantitative sur l'amplitude des fluctuations des 4 grandeurs, il faut calculer leur écart-type. Pour chaque grandeur, ce calcul a été effectué en considérant seulement le dernier des 10 blocs d'acquisition temporelle de 2048 points échantillonnés à la fréquence $f_e = 10$ Hz (figure IV.5A) pour éviter l'influence des dérives sur la valeur de l'écarttype lorsque la durée d'acquisition est trop longue. Les valeurs d'écart-type correspondent donc à la puissance des signaux sur la gamme de fréquence [5 mHz – 5 Hz]. On obtient les valeurs suivantes : $\sigma_X = 0,13 \Omega$, $\sigma_Y = 0,028 \Omega$, $\sigma_{R_e} = 0,11 \Omega$ et $\sigma_V = 2,2$ mV. Ces valeurs sont cohérentes avec le fait que $\Delta X = \Delta R_e$ et que l'amplitude des fluctuations ΔX dans la figure IV.5 est plus grande que celle de ΔY .

La figure IV.6 montre les DSP des grandeurs mesurées sur lesquelles on peut faire les remarques suivantes :

Toutes les DSP présentent un plateau en basse fréquence suivi d'une décroissance en 1/f² jusqu'à la fréquence de 1 Hz. Cette pente est due à l'existence des sauts brutaux sur les enregistrements temporels [IV-14].



Figure IV.6. DSP des fluctuations de V, R_e , $X(f_2)$, $Y(f_2)$ de la figure IV.5 ($f_2 = 100 \text{ kHz}$). I = -5 mA.

- En haute fréquence, les DSP présentent également un bruit de fond lié au bruit de l'instrumentation. Au vu de la présence des pics parasites (50 Hz et harmoniques), les mesures sont difficiles au-delà de 100 Hz ; le niveau du bruit de fond est 5 fois plus faible que celui mesuré sur une résistance de 10 Ω (figure II.17), il est possible que cela provienne de la valeur plus faible de la résistance d'électrolyte ($R_e = 5,1 \Omega$).
- Dans toute la gamme de fréquences analysée, les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont identiques, ce qui confirme encore le fait que les fluctuations ΔR_e et $\Delta \text{Re}(Z)$ sont identiques pour $f_2 = 100 \text{ kHz}$ (critère de validité des mesures).
- Dans la gamme de fréquence [1 Hz 100 Hz], la pente des DSP augmente : décroissance en 1/f³ pour Ψ_X = Ψ_{Re} et 1/f^{5/2} pour les DSP Ψ_V et Ψ_Y. Un premier lien apparaît donc entre les fluctuations du potentiel et celles de la partie imaginaire de l'impédance à la fréquence f₂ = 100 kHz.

IV.2.2. Cas $B(f_2 = 10 \text{ kHz})$

Dans cette mesure, à mi-hauteur du diagramme d'impédance en haute fréquence, les résultats sont proches du cas A, à ceci près que l'augmentation des grandeurs V, X et Y après le départ des bulles est beaucoup moins linéaire que précédemment, surtout pour V et Y dont les variations restent assez "parallèles" et montrent un temps de relaxation que l'on n'observe pas sur les fluctuations de R_e .



Figure IV.7. Acquisitions temporelles des 4 grandeurs échantillonnées à la fréquence $f_e = 100$ Hz. I = -5 mA et $f_2 = 10$ kHz.

Au niveau de l'amplitude des fluctuations, on peut observer que l'amplitude des fluctuations de Re(Z) est maintenant plus grande que celle des fluctuations de R_e et que, d'autre part, elle reste plus importante que celle des fluctuations de Y. On obtient les valeurs d'écart-type suivantes : $\sigma_X = 0.15 \Omega$, $\sigma_Y = 0.041 \Omega$, $\sigma_{R_e} = 0.11 \Omega$ et $\sigma_V = 2.2 \text{ mV}$.

IV.2.3. Cas $C(f_2 = 2,5 \text{ kHz})$

Pour la fréquence f_2 correspondant au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance, on peut observer sur la figure IV.8 que le temps de relaxation de *Y* après le départ d'une bulle est beaucoup plus court que celui de *V*. Ici les fluctuations de potentiel ne sont plus "parallèles" à celles de *Y* mais le sont davantage avec celles de *X*.

On peut également observer sur cette figure que l'amplitude des fluctuations de X est beaucoup plus importante que celle de R_e et de Y. Ceci se traduit sur les écarts-types qui ont les valeurs suivantes : $\sigma_X = 0.23 \Omega$, $\sigma_Y = 0.028 \Omega$, $\sigma_{R_e} = 0.11 \Omega$ et $\sigma_V = 2.6$ mV.

La figure IV.9 montre les DSP des 4 grandeurs échantillonnées seulement à 10 Hz et 100 Hz du fait de la valeur plus basse de la fréquence f_2 . On retrouve le fait que la DSP de V est "parallèle" à celle de X, contrairement au cas A ($f_2 = 100$ kHz) où la DSP de V était "parallèle" à celle de Y. La décroissance des DSP de X, R_e et V est en $1/f^2$ de 0,1 Hz à 10 Hz, puis en $1/f^3$ au-delà, alors que celle de Y est en $1/f^{3/2}$ de 0,2 Hz à 2 Hz et en $1/f^2$ au-delà.



Figure IV.8. Acquisitions temporelles des 4 grandeurs échantillonnées à la fréquence $f_e = 100$ Hz. I = -5 mA et $f_2 = 2,5$ kHz.



Figure IV.9. DSP des fluctuations de V, R_e , $X(f_2)$, $Y(f_2)$ de la figure IV.8 ($f_2 = 2,5 \text{ kHz}$). I = -5 mA.

IV.2.4. Cas $D(f_2 = 500 \text{ Hz})$

Dans cette mesure, à mi-hauteur du diagramme d'impédance en basse fréquence, on observe un changement important sur les fluctuations de la partie imaginaire de l'impédance : les sauts de *Y* liés aux départs des bulles sont maintenant orientés vers le haut, c'est-à-dire que *Y* augmente lorsqu'une bulle se dégage (figure IV.10). Les sauts de *V* et *Y* sont donc dans le même sens. Les 3 grandeurs *X*, -*V*, -*Y* présentent des augmentations moins linéaires que celles de R_e après le départ d'une bulle, ceci étant dû au fait que *X* et -*Y* sont mesurées pour une

fréquence f_2 assez basse et prennent donc en compte l'influence de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche de l'électrode alors que R_e est mesurée pour une fréquence élevée ($f_1 = 100$ kHz). L'amplitude des fluctuations de X est toujours plus importante que celle de R_e et de Y: $\sigma_X = 0,16 \Omega$, $\sigma_Y = 0,031 \Omega$, $\sigma_{R_e} = 0,11 \Omega$ et $\sigma_V = 2,9$ mV.



Figure IV.10. Acquisitions temporelles des 4 grandeurs échantillonnées à la fréquence $f_e = 10$ Hz. I = -5 mA et $f_2 = 500$ Hz.

IV.2.5. Cas $E(f_2 = 100 \text{ Hz})$

Dans ce dernier cas, l'impédance mesurée à la fréquence basse f_2 est proche de l'axe des abscisses sur le diagramme de Nyquist (figure IV.1).



Figure IV.11. Acquisitions temporelles des 4 grandeurs échantillonnées à la fréquence $f_e = 10$ Hz. I = -5 mA et $f_2 = 100$ Hz.

Les résultats sont proches du cas précédent mais il faut remarquer que le niveau des fluctuations de *Y* est devenu très faible ; il est nécessaire d'examiner avec soin ces fluctuations pour se rendre compte que la plupart des sauts de -Y dus au départ des bulles sont bien orientés vers le bas comme dans le cas D mais que parfois le départ d'une bulle provoque un saut de -Y extrêmement bref vers le haut, comme à t = 15 s et t = 96 s. Les écarts-types des 4 grandeurs ont pour valeurs : $\sigma_X = 0,17 \Omega$, $\sigma_Y = 0,015 \Omega$, $\sigma_{R_a} = 0,11 \Omega$ et $\sigma_V = 3,2$ mV.

La figure IV.12 montre les DSP des 4 grandeurs échantillonnées à 10 Hz. Comme dans le cas D (non montré dans ce manuscrit), on remarque que les DSP de V, X et R_e présentent un plateau en basse fréquence suivi d'une décroissance en $1/f^2$ qui démarre à une fréquence de coupure similaire pour V et R_e et légèrement plus élevée pour X. La DSP de Y présente une allure différente, avec un plateau en basse fréquence de niveau assez bas et un plateau pour les fréquences supérieures à 0,6 Hz.



Figure IV.12. DSP des fluctuations de V, R_e , $X(f_2)$, $Y(f_2)$ de la figure IV.11 ($f_2 = 100 \text{ Hz}$). I = -5 mA.

IV.2.6. Synthèse des résultats de la première série de mesures

Le tableau IV.1 récapitule les informations obtenues lors de la première série de mesures, à savoir une comparaison de la forme des DSP (les signes "//" et " $^{\text{H}}$ " signifient respectivement "parallèle" et "non-parallèle"; à noter que le "parallélisme" est jugé surtout sur la partie basse fréquence des DSP), les valeurs des écarts-types, les valeurs moyennes \overline{X} et \overline{Y} de X et Y, ainsi que la direction des sauts des grandeurs au départ d'une bulle (\downarrow vers le bas et \uparrow vers le haut).

<i>f</i> ₂ (Hz)	DSP				$\sigma_X(\Omega) = \overline{X}(\Omega)$		$\sigma_Y(\Omega)$		$\overline{Y}(\Omega) = \sigma_{R_e}(\Omega)$		(Ω)	$\sigma_V(mV)$			
10 ⁵	$\Psi_X / / \Psi_{R_e}$	$\Psi_X = \Psi_{R_e}$	$\Psi_X / / \Psi_Y$	$\Psi_X > \Psi_Y$	$\Psi_V / / \Psi_Y$	0,13	\downarrow	5,1	0,028	\downarrow	0,74	0,11	\downarrow	2,2	1
10 ⁴	idem	$\Psi_X > \Psi_{R_e}$	idem	idem	idem	0,15	↓	7,1	0,041	↓	3,2	0,11	↓	2,2	1
2 500	idem	idem	$\Psi_X \clubsuit \Psi_Y$	idem	$\Psi_V / / \Psi_X$	0,23	↓	14	0,028	↓	6,4	0,11	↓	2,6	1
500	$\Psi_X \clubsuit \Psi_{R_e}$	idem	idem	idem	$\Psi_V / / \Psi_Y$	0,16	↓	17	0,031	ſ	1,4	0,11	↓	2,9	1
100	idem	idem	idem	idem	$\Psi_V / / \Psi_{R_e}$	0,17	↓	19	0,015	Î	0,31	0,11	↓	3,2	1

Tableau IV.1. Résultats de la première série de mesure.

D'après ce tableau, on peut noter les points suivants :

- Ψ_X a la même forme que Ψ_{R_e} seulement en haute fréquence (cas A, B, C) ;
- Ψ_X est toujours supérieure à Ψ_{R_e} sauf dans le cas A où les DSP sont égales ;
- Ψ_Y a la même forme que Ψ_X seulement en haute fréquence (cas A, B) ;
- Ψ_Y est toujours inférieure à Ψ_X ;
- le comportement de Ψ_V est complexe : Ψ_V a la même forme que Ψ_Y dans le cas A et la même forme que Ψ_X dans le cas C.

Pour compléter ces résultats, le tableau IV.2 donne les valeurs de la DSP des 4 grandeurs à la fréquence 1 Hz qui correspond à la zone de décroissance des DSP dans laquelle les DSP sont mesurées avec davantage de précision que sur le plateau basse fréquence.

DSP	Ψ_X	Ψ_Y	Ψ_{R_e}	Ψ_V	\overline{X}	\overline{Y}
Cas	$ imes 10^{-4} \ \Omega^2/{ m Hz}$	$ imes 10^{-5} \Omega^2/{ m Hz}$	$ imes 10^{-4} \Omega^2/{\rm Hz}$	$\times 10^{-6} \text{ V}^2/\text{Hz}$	(Ω)	(Ω)
A : $f_2 = 10^5$ Hz	2,2	3,5	3,4	0,23	5,1	0,74
$B: f_2 = 10^4 Hz$	8,4	13	3,5	0,22	7,1	3,2
C : $f_2 = 2500 \text{ Hz}$	23	9,7	4,0	0,22	14	6,4
D : $f_2 = 500 \text{ Hz}$	21	3,0	4,0	0,38	17	1,4
$E: f_2 = 100 \text{ Hz}$	28	3,7	4,2	0,47	19	0,31

Tableau IV.2. Valeurs des DSP à 1 Hz de X, Y, R_e et V pour les 5 fréquences f₂ utilisées.

On observe une légère évolution du dégagement gazeux au cours de la journée qui se traduit par une augmentation par un facteur 2 de Ψ_V (σ_V augmente de 50 %) et par une augmentation de 25 % de Ψ_X alors que σ_X reste constant. Lorsque la fréquence f_2 diminue, Ψ_X augmente, passe par un maximum au sommet du diagramme de Nyquist (cas C) puis diminue, la diminution au point E étant sans doute atténuée par le fait que Ψ_V et Ψ_{R_e} ont augmenté. Il faut noter que cette évolution de Ψ_X quand f_2 diminue se produit alors que \overline{X} augmente. Le comportement de Ψ_Y est assez similaire et suit à peu près la variation de \overline{Y} .

IV.3. Synthèse des huit séries de mesures

Comme il a été expliqué plus haut, plusieurs séries de mesures ont été effectuées au cours de ce travail pour étudier la reproductibilité des résultats et huit d'entre elles ont été retenues pour analyse du fait qu'elles vérifiaient différents critères dont celui de la stationnarité du dégagement gazeux pendant la journée de mesure : la première série de mesures, qui vient d'être analysée, a été effectuée au courant de -5 mA en 2008, 2 séries de mesures ont été effectuées aux courants de -10 mA et -20 mA en 2009, et 5 séries de mesures ont été effectuées aux courant de -1 mA, -5mA (bulles de taille moyenne), -5 mA (bulles de grosse taille), -10 mA et -20 mA. Ces huit séries de mesure ont été classées en fonction de la taille moyenne des bulles identifiée à partir de l'écart-type des fluctuations de R_e (figure IV.13).



Figure IV.13. Ecart-type des variations de R_e pour les 8 séries de mesure.

La figure montre les valeurs maximum, minimum et moyenne des 10 valeurs de σ_{R_e} calculées sur chacun des 10 enregistrements temporels échantillonnés à 10 Hz pour chaque série de mesures effectuées avec $f_2 = 100$ kHz. On distingue alors 3 séries de dégagement gazeux : bulles de petite taille (σ_{R_e} de l'ordre de 0,1 Ω), bulles de taille moyenne (σ_{R_e} de l'ordre de 0,25 Ω), bulles de grande taille (σ_{R_e} de l'ordre de 0,45 Ω). Ces variations semblent relativement faibles mais il faut bien remarquer que l'amplitude crête-crête des fluctuations de R_e est au moins 4 fois supérieure à σ_{R_e} . En effet, un tracé de l'histogramme des fluctuations de R_e , par exemple celles de la figure IV.5, montre que ces fluctuations sont gaussiennes (en dépit des sauts de R_e dus aux départs des bulles) et qu'alors la probabilité que R_e soit comprise entre -2 σ_{R_e} et +2 σ_{R_e} vaut 95,4 %. Ainsi, lors des dégagements de grosses bulles (séries 7 et 8), R_e varie de +0,9 Ω à -0,9 Ω autour de la valeur moyenne de R_e proche de 5 Ω , ce qui correspond à des variations relatives $\sigma_{R_e} / \overline{R_e}$ de +20 % à -20 % autour de $\overline{R_e}$, qui sont donc assez importantes.

Les huit séries de mesures sont maintenant analysées successivement en commençant par les dégagements de petites bulles (séries 1 à 3), puis ceux de bulles de taille moyenne (séries 4 à 6) et enfin ceux de grosses bulles (séries 7 et 8).

IV.3.1. Séries avec dégagement de petites bulles

La figure IV.13 précise la valeur du courant d'électrolyse utilisé dans les expériences donnant de petites bulles : -5 mA en 2008 (série 1), -1 mA en 2010 (série 2) et -20 mA en 2010 (série 3). La figure IV.14 montre les impédances mesurée et ajustée avec un circuit $R_e + R_t //$ CPE dans chacune des séries avec les valeurs des paramètres R_e , R_t , α et Q obtenus et l'analyse des fluctuations des 4 grandeurs est présentée dans le tableau IV.3.



f_2		DSP							R _e	V
А	$\Psi_X / / \Psi_{R_e}$	$\Psi_X = \Psi_{\text{Re}}$	$\Psi_X / / \Psi_Y$	$\Psi_X > \Psi_Y$	$\Psi_V / / \Psi_X (1/3)$	$\Psi_V // \Psi_Y (1/3)$	Ļ	\downarrow	\rightarrow	Î
В	idem	$\Psi_X > \Psi_{R_e} (2/3)$	$\Psi_X \mbox{\rlap{\sc \$}} \Psi_Y$	idem	idem (2/3)	idem (2/3)	Ļ	Ļ	↓	1
С	idem (2/3)	idem (2/3)	idem	idem	$\Psi_V / / \Psi_X (2/3)$	$\Psi_V / / \Psi_Y (1/3)$	Ļ	↓↑b	↓	1
D	$\Psi_X \stackrel{\texttt{\tiny N}}{\to} \Psi_{R_e}(2/3)$	idem (2/3)	idem	idem	$\Psi_V / / \Psi_X (1/3)$	$\Psi_V / / \Psi_Y (2/3)$	↓	††p	→	1
E	idem (2/3)	idem (2/3)	idem	idem	$\Psi_V / / \Psi_X (1/3)$	$\Psi_V \And \Psi_Y$	↓	р	\downarrow	1

Tableau IV.3. Résultats des séries de mesures 1, 2 et 3.

• **Cas A** : haute fréquence, $f_2 = 100$ kHz.

Les DSP respectent bien le critère de validation des mesures ($\Psi_X = \Psi_{R_e}$) en haute fréquence. Par ailleurs, Ψ_X est "parallèle" à Ψ_Y , c'est-à-dire que les fluctuations de la partie imaginaire de l'impédance ressemblent bien à celles de la partie réelle, ce que confirment les enregistrements temporels. L'amplitude des fluctuations de la partie réelle de l'impédance est toujours plus grande que celle de la partie imaginaire. D'autre part, une seule série donne une DSP Ψ_V "parallèle" à Ψ_Y mais ce résultat est peut-être lié au problème de l'électrode de référence : si on n'utilise pas le fil de platine dans la mesure (série 1), Ψ_V est "parallèle" à Ψ_Y et si on utilise le fil de platine (séries 2 et 3), Ψ_V n'est plus "parallèle" à Ψ_Y . En ce qui concerne les enregistrements temporels, on peut noter que les sauts dus aux départs des bulles sont toujours vers le haut pour *X*, *Y* et R_e et toujours vers le bas pour *V*.

• Cas B : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence.

Les résultats sont très similaires : les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont toujours "parallèles" mais l'amplitude des fluctuations de *X* est maintenant légèrement plus grande que celle des fluctuations de R_e . Par ailleurs, les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont plus strictement "parallèles", les fluctuations de la partie imaginaire de l'impédance commencent à avoir un aspect différent de celles de la partie réelle (j'ai corrigé le tableau qui disait le contraire !). Par contre, les fluctuations de *X* ont toujours une amplitude plus forte que celles de *Y*. Les enregistrements temporels montrent des sauts de même sens de variation que dans le cas A pour les quatre grandeurs.

• Cas C : sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance.

Le "parallélisme" entre Ψ_X et Ψ_{R_e} demeure dans 2 séries mais pas pour le courant de -1 mA, cette propriété tend donc à disparaître quand la fréquence f_2 diminue. L'amplitude des fluctuations de *X* est plus grande que celles des fluctuations de R_e sauf pour le courant de -20 mA où les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont égales. Par ailleurs, les fluctuations de la partie réelle de l'impédance sont plus fortes que celles de la partie imaginaire et les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont pas "parallèles" : les fluctuations de *X* et *Y* traduisent maintenant des phénomènes différents. Quant à la DSP de *V*, elle est "parallèle" à Ψ_X pour deux séries et à Ψ_Y pour une série (à -20 mA).

Les enregistrements temporels montrent que les sauts des fluctuations de X, R_e et V sont dans le même sens que dans le cas B. Pour les fluctuations de Y, la situation est moins claire, on observe des sauts vers le bas pour une série, des sauts vers le haut pour une autre et pour la dernière les fluctuations sont de très faible amplitude et peuvent être considérées comme un bruit de fond (b dans le tableau IV. 3). Il est possible que lorsque la fréquence f_2 correspond exactement au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance, où Y est maximum, les fluctuations de Y soient très faibles.

• Cas D : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en basse fréquence.

Le "parallélisme" entre Ψ_X et Ψ_{R_e} ne demeure plus que dans une seule série (à -5 mA). L'amplitude des fluctuations de *X* est plus grande que celles des fluctuations de R_e sauf pour le courant de -20 mA où les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont égales, comme dans le cas C. De même, comme dans le cas C, Ψ_X n'est pas "parallèle" à Ψ_Y et les fluctuations de *X* sont d'amplitude plus forte que celles de *Y*. Enfin, Ψ_V est cette fois-ci "parallèle" à Ψ_Y dans deux séries et à Ψ_X dans une seule série (à -1 mA).

Concernant le sens des sauts des quatre grandeurs dus aux départs des bulles, les sauts de X et R_e sont vers le bas et ceux de V vers le haut comme dans les cas précédents. Pour Y, deux séries de mesures donnent des sauts vers le haut et une série donne des pics (p dans le tableau IV.3), vers le haut ou vers le bas, extrêmement brefs et qui sont bien liés aux départs des bulles. Ces pics sont obtenus dans la série à -1 mA où la fréquence $f_2 = 200$ Hz est proche de la fréquence la plus basse utilisée dans nos mesures ($f_2 = 100$ Hz). La question se pose de savoir si les filtres électroniques ne seraient pas à l'origine d'artefacts importants lors des mesures des fluctuations de Y quand la fréquence f_2 est très basse. • **Cas E** : basse fréquence, $f_2 = 100$ Hz.

Les résultats sont identiques au cas D : Ψ_X n'est pas "parallèle" à Ψ_{R_e} et les fluctuations de X sont plus importantes que celles de R_e sauf à -20 mA. Ψ_X n'est pas "parallèle" à Ψ_Y et $\Psi_X > \Psi_Y$. Pour Ψ_V , une seule série donne Ψ_V "parallèle" à Ψ_X et Ψ_V n'est plus jamais "parallèle" à Ψ_Y . Les sens de sauts de X, R_e et V sont identiques au cas D. Les 3 séries de mesures montre des pics extrêmement brefs pour Y. Ces pics sont responsables du plateau observé en haute fréquence dans la figure IV.12.

• Conclusion

Pour les 3 séries de mesures avec des bulles de petite taille, la DSP Ψ_X est "parallèle" à Ψ_{R_e} sur la partie de gauche du diagramme de Nyquist de l'impédance (cas A, B et C). En haute fréquence ($f_2 = 100 \text{ kHz}$), les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont égales et Ψ_X devient supérieur à Ψ_{R_e} quand f_2 diminue. Les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont "parallèles" qu'en haute fréquence (cas A) et dans tous les cas les fluctuations de X sont d'amplitude plus forte que celles de Y. Les fluctuations de V sont plus complexes à analyser, la DSP Ψ_V est parfois "parallèle" à Ψ_X et parfois "parallèle" Ψ_Y . Sur les enregistrements temporels, on peut noter aux départs des bulles une diminution de X et R_e et une augmentation de V. La variation de Y est plus complexe : Y diminue dans les cas A et B et augmente ou diminue dans les cas C et D. Pour ces derniers cas, et également dans le cas E, l'amplitude des fluctuations de Y est faible et l'on observe des pics très brefs de Y corrélés aux départs des bulles, surtout aux fréquences f_2 très basses.

IV.3.2. Séries avec dégagement de bulles de taille moyenne

Les expériences pour lesquelles les bulles obtenues sont de taille moyenne ont été réalisées aux courants d'électrolyse suivants : -20 mA en 2009 (série 4), -5 mA en 2010 (série 5) et -10 mA en 2010 (série 6). La figure IV.15 montre les impédances mesurée et ajustée avec un circuit $R_e + R_t$ // CPE dans chacune des séries avec les valeurs des paramètres R_e , R_t , α et Q obtenus et l'analyse des fluctuations des 4 grandeurs est présentée dans le tableau IV.4.



f_2	DSP							Y	R_e	V
А	$\Psi_X / / \Psi_{R_e}$	$\Psi_X = \Psi_{R_e}$	$\Psi_X / / \Psi_Y (1/3)$	$\Psi_X > \Psi_Y$	$\Psi_V // \Psi_X (1/3)$	$\Psi_V / / \Psi_Y (2/3)$	\rightarrow	\downarrow	\rightarrow	ſ
В	idem	idem	idem (2/3)	idem	$\Psi_V / / \Psi_X (2/3)$	$\Psi_V / / \Psi_Y$	↓	\downarrow	\downarrow	1
С	idem	$\Psi_X \approx \Psi_{R_e} \left(2/3 \right)$	$\Psi_X \stackrel{\texttt{\tiny $\$$}}{=} \Psi_Y(2/3)$	idem	$\Psi_V / / \Psi_X (2/3)$	$\Psi_V / / \Psi_Y (1/3)$	↓	$\downarrow \downarrow \uparrow$	\downarrow	1
D	idem (2/3)	idem (2/3)	$\Psi_X \$ \Psi_Y$	idem	idem (2/3)	$\Psi_V \$ \Psi_Y$	↓	1	↓	1
Е	idem (2/2)	$\Psi_X > \Psi_{R_e} \left(2/2 \right)$	idem (2/2)	idem (2/2)	$\Psi_V / / \Psi_X (2/2)$	$\Psi_V \$ \Psi_Y$	↓	b-p	\downarrow	1

Tableau IV.4. Résultats des séries de mesures 4, 5 et 6.

• **Cas A** : haute fréquence, $f_2 = 100$ kHz.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont bien égales dans les 3 cas. Par ailleurs, Ψ_X et Ψ_Y ne sont "parallèles" que pour le courant de -5 mA. Les fluctuations de X sont toujours plus fortes que celles de $Y(\Psi_X > \Psi_Y)$. La DSP Ψ_V est "parallèle" à Ψ_Y deux cas sur 3 et un cas sur 3 à Ψ_X . Les sens des sauts des quatre grandeurs sont les mêmes que dans le cas des petites bulles : vers le bas pour X, de Y et R_e et vers le haut pour V. • Cas B : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence.

Les résultats sont proches du cas A avec en plus le fait que les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont encore égales dans les 3 cas. Cette fois-ci, Ψ_X est "parallèle" à Ψ_Y sauf à -20 mA, Ψ_V est "parallèle" à Ψ_Y dans les 3 cas et à Ψ_X sauf à -20 mA. Les sauts des 4 grandeurs sont dans le même sens que dans le cas A.

• Cas C : sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont toujours "parallèles" et de niveaux très proches. Par ailleurs, Ψ_X n'est "parallèle" à Ψ_Y qu'à -20 mA ; les fluctuations de *Y* commencent à être très différentes de celles de *X* avec une amplitude toujours plus forte pour ces dernières. La DSP de *V* est maintenant "parallèle" à celle de *X* dans deux cas sur 3 et à celle de *Y* dans un cas seulement. Les sens de variation des 4 grandeurs sont les mêmes que dans le cas B sauf que dans une série les sauts de *Y* sont vers le haut (à -10 mA). Comme dans le cas des petites bulles, on remarque un changement du sens de variation de *Y* quand la fréquence f_2 s'approche de la fréquence en haut du diagramme de Nyquist de l'impédance.

• Cas D : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en basse fréquence.

Deux séries de mesures (à -10 et -20 mA) donnent encore une DSP Ψ_X "parallèle" à Ψ_{R_e} avec dans ce cas une égalité des DSP. Cette fois-ci, les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont plus "parallèles" dans les 3 séries de mesures mais les fluctuations de *X* restent toujours supérieures à celles de *Y*. Comme dans le cas C, la DSP Ψ_V est "parallèle" à Ψ_X dans 2 séries de mesures mais elle ne l'est plus avec la DSP Ψ_Y . Concernant les enregistrements temporels, le sens des sauts de *Y* est maintenant vers le haut dans les 3 séries de mesure, le sens des variations de *X*, R_e et *V* n'étant pas modifiés par rapport aux cas précédents.

• **Cas E** : basse fréquence, $f_2 = 100$ Hz.

La série de mesures à -20 mA n'est pas considérée pour ce cas E en raison d'une erreur de manipulation sur les voies de mesure de X et Y. Pour les deux séries analysées, les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont "parallèles" en basse fréquence avec la prédominance de Ψ_X devant Ψ_{R_e} cette fois-ci dans les 2 séries. Les DSP Ψ_X ne sont pas "parallèles" à Ψ_Y qui présente l'aspect d'un plateau jusqu'à 3 Hz et l'on a toujours la relation $\Psi_X > \Psi_Y$. Enfin, la DSP de V est "parallèle" à celle de X dans les deux séries. Les variations de X, R_e et V sont toujours dans le même sens aux départs des bulles, celles de Y montrent des pics extrêmement brefs et un bruit de fond important.

• Conclusion

Pour les expériences donnant des bulles de taille moyenne, les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont "parallèles" dans pratiquement toutes les séries de mesure et toutes les positions sur le diagramme de Nyquist de l'impédance. De plus, la DSP Ψ_X ne devient supérieure à Ψ_{R_e} qu'à partir du cas C quand la fréquence f_2 diminue, l'écart entre Ψ_X et Ψ_{R_e} restant beaucoup plus faible que dans le cas des petites bulles. Comme pour les petites bulles, Ψ_X et Ψ_Y ne sont "parallèles" que pour les grandes valeurs de f_2 et l'amplitude des fluctuations de X est toujours plus importante que celle des fluctuations de Y. La forme de la DSP de V est complexe : le "parallélisme" avec Ψ_X ou Ψ_Y dépend de la valeur de f_2 et du courant d'électrolyse. Le sens de variation des sauts de X, R_e et V est le même que pour les petites bulles et pour Y, on observe également un changement du sens de variation du saut quand la position du point de mesure sur le diagramme de Nyquist atteint ou dépasse le sommet du demi-cercle (cas C et D).

IV.3.3. Séries avec dégagement de grosses bulles

Les expériences pour lesquelles les bulles obtenues sont de grosse taille ont été réalisées aux courants d'électrolyse suivants : -10 mA en 2009 (série 7) et -5 mA en 2010 (série 8). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.5 et la figure IV.16 montre les impédances mesurée et ajustée avec un circuit $R_e + R_t$ // CPE dans chacune des séries avec les valeurs des paramètres R_e , R_t , α et Q obtenus.

f_2		DSP						Y	R _e	V
A	$\Psi_X / / \Psi_{\text{Re}}$	$\Psi_X \approx \Psi_{R_e}$	$\Psi_X / / \Psi_Y (1/2)$	$\Psi_X > \Psi_Y$	$\Psi_V / / \Psi_X (1/2)$	$\Psi_V / / \Psi_Y$	Ļ	↓	↓	1
В	idem	$\Psi_X = \Psi_{R_e}$	idem (1/2)	idem	idem (1/2)	idem	Ļ	↓	↓	1
С	idem (1/2)	$\Psi_X > \Psi_{R_e}$	idem (1/2)	idem	$\Psi_V / / \Psi_X$	$\Psi_V / / \Psi_Y (1/2)$	↓	1	↓	1
D	idem (2/2)	$\Psi_X \approx \Psi_{R_e}$	$\Psi_X / / \Psi_Y$	idem	$\Psi_V / / \Psi_X$	$\Psi_V / / \Psi_Y$	↓	↑	↓	1
Е	idem	$\Psi_X > \Psi_{R_e}$	$\Psi_X \And \Psi_Y$	idem	$\Psi_V / / \Psi_X$	$\Psi_V \And \Psi_Y$	↓	b,p	\downarrow	1

Tableau IV.5. Résultats des séries de mesures 7 et 8.



Figure IV.16. Diagrammes de Nyquist des impédances mesurées et ajustées avec un circuit $R_e + R_t // CPE$ dans les 2 séries donnant un dégagement de grosses bulles.

• **Cas A** : haute fréquence, $f_2 = 100$ kHz.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont très proches mais on peut observer une légère différence qui provient sans doute d'une légère erreur de calibrage (cf Chapitre II). Les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont réellement "parallèles" qu'au courant de -5 mA mais les fluctuations de *X* ont une amplitude plus forte que celles de *Y* dans les deux cas. La DSP de *V* est "parallèle" à celles de *X* et *Y* à -5 mA et elle ressemble plus à celle de *Y* à -10 mA. Les sauts dus aux départs des bulles sont classiquement vers le bas pour *X*, *Y* et R_e et vers le haut pour *V*.

• Cas B : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence.

Les résultats sont identiques au cas A (avec cette fois-ci les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} superposables), aussi bien pour les DSP que pour les enregistrements temporels, certainement parce que la fréquence f_2 est élevée ($f_2 = 40$ kHz).

• **Cas C** : sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance.

Le "parallélisme" entre Ψ_X et Ψ_{R_e} n'est plus observé qu'à -5 mA mais la DSP de X est plus élevée que celle de R_e dans les deux cas. La DSP Ψ_X est plus élevée que Ψ_Y mais Ψ_X et Ψ_Y ne sont "parallèles" qu'à -10 mA. La DSP de V est "parallèle" à celle de X dans les deux cas mais n'est "parallèle" à celle de Y qu'à -10 mA. Le sens des sauts n'a pas bougé pour X, R_e et V mais maintenant les sauts de Y sont vers le haut.

• Cas D : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en basse fréquence.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont "parallèles" dans les deux séries et très proches en amplitude. Le "parallélisme" entre Ψ_X et Ψ_Y est marqué en basse fréquence (f < 3 Hz),

moins en haute fréquence, avec toujours la DSP de *X* d'amplitude plus forte. La DSP Ψ_V est "parallèle" à Ψ_X et Ψ_Y pour f < 3 Hz. Comme dans le cas C, les sauts de *X* et R_e sont vers le bas et ceux de *Y* et *V* vers le haut.

• **Cas E** : basse fréquence, $f_2 = 100$ Hz.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont "parallèles" dans les deux séries avec une amplitude plus forte pour Ψ_X . La DSP Ψ_Y est maintenant plate et n'est donc plus "parallèle" à Ψ_X . La DSP de *V* est "parallèle" à Ψ_X dans les 2 séries. Les sens des sauts sont les mêmes pour *X*, R_e et *V* alors que pour *Y* on observe un bruit de fond important et des pics extrêmement brefs dans les deux sens.

• Conclusion

Pour les expériences donnant des bulles de grosse taille, les DSP Ψ_{R_e} et Ψ_X sont "parallèles" et assez proches sur pratiquement toutes les séries de mesure quelle que soit la valeur de f_2 utilisée. Pour ces expériences, les DSP Ψ_X et Ψ_Y sont souvent "parallèles", sauf pour $f_2 = 100$ Hz où Ψ_Y devient plate, avec une prédominance marquée pour Ψ_X . La DSP de V est très souvent "parallèle" à celle de X et à celle de Y. Comme dans le cas des expériences donnant des bulles de taille petite ou moyenne, les sauts de X et R_e sont vers le bas, ceux de V sont vers le haut et ceux de Y sont vers le bas pour les fréquences f_2 élevées et vers le haut sur la partie de droite du diagramme de Nyquist de l'impédance.

IV.3.4. Synthèse générale

f_2	DSP							Y	R_e	V
A	$\Psi_X / / \Psi_{R_e}$	$\Psi_X = \Psi_{R_e}$	$\Psi_X / / \Psi_Y (5/8)$	$\Psi_X > \Psi_Y$	$\Psi_V / / \Psi_X (3/8)$	$\Psi_V / / \Psi_Y (5/8)$	↓	\downarrow	\downarrow	1
В	idem	idem (6/8)	idem (3/8)	idem	idem (5/8)	idem (7/8)	\downarrow	\downarrow	\rightarrow	Î
С	idem (6/8)	$\Psi_X > \Psi_{R_e} (5/8)$	$\Psi_X \stackrel{\texttt{\tiny $^{\texttt{\tiny }}}}}}}}}_Y}}}}}} \Psi_Y(6/8)}$	idem	idem (6/8)	idem (3/8)	↓	$\downarrow(3/8)\uparrow(4/8)$ b	\downarrow	1
D	idem (5/8)	idem (6/8)	idem (6/8)	idem	idem (5/8)	idem (4/8)	↓	↑(7/8) p	\downarrow	↑
Е	idem (6/7)	idem (6/7)	idem (7/7)	idem	idem (5/7)	$\Psi_V $ [*] $\Psi_Y (7/7)$	↓	b(2/7) p(5/7)	\rightarrow	ſ

Le tableau IV.6 résume les résultats obtenus sur les 8 séries de mesures.

Tableau IV.6. Résultats des huit séries de mesures.

• **Cas A** : haute fréquence, $f_2 = 100$ kHz.

Du fait du critère de validation des mesures retenu, les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} se superposent dans toutes les séries. Le "parallélisme" entre Ψ_X et Ψ_Y est obtenu dans 5 cas sur 8 avec une amplitude des fluctuations de X toujours plus forte. La DSP Ψ_V est plus souvent "parallèle" à Ψ_Y (6 cas sur 8) qu'à Ψ_X (4 cas sur 8). Les sens de variation des sauts dus aux départs des bulles sont classiques : vers le bas pour X, Y et R_e et vers le haut pour V.

• Cas B : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en haute fréquence.

Les résultats sont proches du cas A, hormis les faits que la DSP Ψ_X commence à être supérieure à Ψ_{R_e} dans 2 cas sur 8 et que les DSP Ψ_X et Ψ_Y sont moins souvent "parallèles".

• Cas C : sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance.

Les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} sont souvent "parallèles" et avec une prédominance de plus en plus marquée pour Ψ_X (5 cas sur 8). Les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont plus "parallèles" dans 6 cas sur 8, par contre Ψ_X reste toujours supérieure à Ψ_Y . La DSP de V est maintenant plus souvent "parallèle" à Ψ_X (6 cas sur 8) qu'à Ψ_Y (3 cas sur 8). Les sens de variation des sauts restent inchangés pour X, R_e et V mais la nouveauté vient de l'apparition de sauts de Y vers le haut dans 4 cas sur 8. Il est possible que ce soit dû au fait que, selon les séries, la fréquence f_2 utilisée était légèrement inférieure ou légèrement supérieure à la fréquence correspondant au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance.

• Cas D : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance en basse fréquence.

Les résultats sont très similaires au cas précédent. La seule différence repose sur le fait que les sauts de *Y* sont systématiquement vers le haut hormis un cas sur 8 où l'on observe les pics très brefs mais l'on se demande si ces pics ne seraient pas dus à un mauvais fonctionnement des filtres utilisés.

• **Cas E** : basse fréquence, $f_2 = 100$ Hz.

La tendance observée dans les cas précédents se poursuit : les DSP Ψ_X et Ψ_{R_e} ne sont plus "parallèles" et maintenant Ψ_X est supérieure à Ψ_{R_e} dans 6 cas sur 7. Les DSP Ψ_X et Ψ_Y ne sont plus jamais "parallèles" et la DSP de *V* n'est plus "parallèle" à celle de *Y*, qui est souvent plate pour f < 3 Hz, mais est encore "parallèle" à celle de *X* dans 5 cas sur 7. L'analyse des sens de variation des sauts n'apporte pas d'information nouvelle, il est difficile d'observer les sauts de *Y* à cause du bruit de fond et des pics très brefs.

• Conclusion

Si l'on reprend les différentes propriétés étudiées dans les tableaux de synthèse, on peut retenir les résultats suivants :

- les DSP de X et R_e sont "parallèles" dans de nombreux cas, surtout pour les valeurs élevées de f_2 et les bulles de grosse taille ;
- pour les petites bulles, la DSP de X n'est égale à celle de R_e que pour $f_2 = 100$ kHz ; pour les autres bulles, ces DSP ont souvent une amplitude voisine pour les autres valeurs de f_2 , avec toujours une amplitude plus grande pour Ψ_X ;
- les DSP Ψ_X et Ψ_Y sont "parallèles" pour les valeurs élevées de f_2 , cette propriété disparaissant quand f_2 diminue, ceci d'autant plus vite que les bulles sont petites (pour les grosses bulles, on retrouve encore ce résultat pour le cas D) ;
- la DSP de *X* est toujours d'amplitude supérieure à celle de *Y* ;
- le lien entre la DSP de *V* et celles de *X* et *Y* est complexe, il est difficile d'extraire un résultat général , quelle que soit la taille des bulles ;
- il faut être prudent quant à la validité des mesures de Y pour $f_2 = 100$ et 200 Hz qui montrent des pics très brefs et un bruit de fond important : il n'est pas impossible que les filtres dans la chaîne de mesure en soient responsables.
- dans les enregistrements temporels, les sens de variation des sauts dus aux départs des bulles sont toujours vers le bas pour X et R_e et vers le haut pour V. Pour Y, les sauts sont vers le bas dans les cas A et B et apparaissent la plupart du temps vers le haut pour les cas C et D.

Conclusion

Ce chapitre IV a donc présenté les résultats et l'analyse des mesures (enregistrements temporels et densités spectrales de puissance) simultanées des fluctuations du potentiel de l'électrode, de la résistance d'électrolyte et des parties réelle et imaginaire de l'impédance à différentes fréquences f_2 , ces fluctuations étant générées par le dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine dans une solution d'acide sulfurique. Au cours de cette première application des mesures des fluctuations de $X = \text{Re}(Z(f_2))$ et $Y = -\text{Im}(Z(f_2))$, l'accent a été mis sur l'analyse de ces deux grandeurs pour essayer de comprendre quelles informations elles pouvaient fournir par rapport à l'analyse est délicate du fait que ces grandeurs X et Y dépendent non seulement de la fréquence f_2 de mesure (ce sont en réalité 10 grandeurs

nouvelles qui ont été mesurées, deux par fréquence f_2) mais également du courant d'électrolyse et du type de dégagement gazeux obtenu à ce courant (taille et fréquence de dégagement des bulles) que l'on ne maîtrise pas malgré le soin apporté au polissage des électrodes.

Le chapitre suivant est consacré à la détermination des fluctuations de la résistance de transfert de charge, ΔR_t , et de la capacité de double couche, ΔC , à partir des mesures des fluctuations ΔX et ΔY . Il s'agira alors d'essayer d'expliquer les fluctuations du potentiel faradique de l'électrode, ΔE , à partir des fluctuations ΔR_t et ΔC .

Références

- [IV-1] H. Bouazaze, Etude du comportement stochastique de systèmes diphasiques par analyse couplée du bruit électrochimique et d'images vidéo, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2005).
- [IV-2] A. Sahar, *Etude par analyse spectrale de processus aux électrodes fortement aléatoires*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (1988).
- [IV-3] C.C. Herrmann, G.G. Perrault, A.A. Pilla, Dual Reference Electrode for Electrochemical Pulse Studies, Anal. Chem., 40, p. 1173-1174 (1968).
- [IV-4] A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode, Electrochimica Acta, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.088.
- [IV-5] J. Newman, *Resistance for Flow of Current to a Disk*, J. Electrochem. Soc., 113, p. 501-502 (1966).
- [IV-6] F. Job, Etude exploratoire du comportement des bulles gazeuses dans un électrolyseur par des méthodes de traitement de signal, Thèse de 3ème cycle, Institut National Polytechnique de Grenoble (1979).
- [IV-7] F. Huet, Etude théorique et expérimentale du comportement stochastique d'une interface métal-électrolyte par l'analyse du bruit électrochimique en régime stationnaire, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1984).
- [IV-8] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Characterization of electrolytic bubble evolution by spectral analysis. Application to a corroding electrode, J. Appl. Electrochem., 15, p. 503-508 (1985).

- [IV-9] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Sahar, Investigation of water electrolysis by spectral analysis. I. Influence of the current density, J. Appl. Electrochem., 19, p. 683-696 (1989).
- [IV-10] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, Real time measurement of electrolyte resistance fluctuations, J. Electrochem. Soc., 138, p. L82-L84 (1991).
- [IV-11] A. Benzaïd, Etude du dégagement d'hydrogène sur électrode verticale en acier 42CD4 par la méthode du bruit électrochimique. Application à la fragilisation par l'hydrogène, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris (1992).
- [IV-12] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel : II. Identification of potential fluctuation sources for unstressed electrodes, Electrochimica Acta, 47, p. 4325-4332 (2002).
- [IV-13] C. Gabrielli, F. Huet, R. P. Nogueira, Fluctuations of concentration overpotential generated at gas-evolving electrodes, Electrochimica Acta, 50, p. 3726-3736 (2005).
- [IV-14] U. Bertocci, F. Huet, B. Jaoul, P. Rousseau, Frequency analysis of transients in electrochemical noise : mathematical relationships and computer simulations, Corrosion, 56, p. 675-683 (2000).

ANNEXE IV.A

Feuille de manipulation

Date :/...../.....

Conditions expérimentales :

Fréquences des signaux d'excitation : $f_1 = 100 \ kHz$ $f_2 =$ Procédure à suivre :

1. Vérifier les fréquences et les gains des 8 filtres

$f_{PH2} = \dots Hz$	$f_{PB1} = \dots Hz$	$f_{PB2} = \dots Hz$
<i>g</i> =		<i>g</i> =

- 2. Vérifier l'amplitude de la tension entre l'ER et l'ET :
 - a. 50 mV_{c-c} à f₁ (débrancher l'excitation à fréquence f₂)
 b. 30 mV_{c-c} à f₂ (débrancher l'excitation à fréquence f₁) \Rightarrow V_{exc} =V_{c-c}
 - \Rightarrow V_{exc} =V_{c-c}
- 3. Vérifier le niveau continu après les amplificateurs de courant et de tension (décaleur derrière la boite sur ON) – mettre à 0 ces composantes continues
- 4. Régler les gains des amplificateurs pour avoir une amplitude avant les multiplicateurs inférieure à 2 V_{c-c} (1 - 2 V_{c-c}) \Rightarrow $G_I = \dots \times \dots$ et $G_V = \dots \times \dots$
- 5. Mettre à 0 la tension sur la sortie déphaseur derrière la boite pour qu'il déphase de $\pi/2$
- 6. Mesurer $\langle v_{Re(Z)} \rangle$ et $\langle v_{Im(Z)} \rangle$ et voir si les valeurs sont cohérentes avec $G = \frac{1}{2} RG_I I^2 G_V$

- 7. Eliminer les composantes continues $\langle v_{Re(Z)} \rangle$ et $\langle v_{Im(Z)} \rangle$
- 8. Mesurer $\langle v_{R_a} \rangle$ entre 0,2 et 0,9 V : $\langle v_{R_a} \rangle$ =
- 9. Eliminer les composantes continues $\langle v_{R_a} \rangle$ et $\langle V \rangle$
- 10. Valeurs moyennes à noter : I =
- 11. Faire le calibrage de la voie de mesure de R_e :

R / Ω	$< v_{R_e} > / V$	R / Ω	$< v_{R_e} > / V$	R / Ω	$< v_{R_e} > / V$	R / Ω	$< v_{R_e} > / V$

V =

12. Noms des fichiers à sauvegarder : (sur la base de DSP mesurées avec 10 acquisitions)

5 Hz :	5u0_13.d (4 acquis + 10 DSP)	et	a5u0_39.d (acquisitions)
50 Hz :	5q0_13.d (4 acquis + 10 DSP)	et	a5q0_39.d (acquisitions)
500 Hz :	5c0_13.d (4 acquis + 10 DSP)	et	a5c0_39.d (acquisitions)
5 kHz :	5k0_13.d (4 acquis + 10 DSP)	et	a5k0_39.d (acquisitions)

ANNEXE IV.B

Electrochimica Acta, 56, p. 8034-8039 (2011).



Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode

A.-T. Tran^{a,b}, F. Huet^{a,b,*,1}, K. Ngo^{a,b}, P. Rousseau^{a,b}

^a CNRS, UPR15, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, F-75005 Paris, France ^b UPMC Univ Paris 06, UPR15, LISE, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history: Received 18 July 2010 Received in revised form 26 December 2010 Accepted 29 December 2010 Available online 8 January 2011

Keywords: EIS Reference electrode Platinum wire Capacitor Artefact

ABSTRACT

Electrochemical impedance measurements performed on gas-evolving electrodes in high-conductivity solutions have shown artefacts at high frequency (HF) when using a commercial reference electrode (RE) due to its relatively high impedance. A "trick" consisting in coupling a platinum wire in series with a capacitor of $0.1 \, \mu$ F to the standard RE, hence making a dual RE, has been used for a long time without a clear understanding of how it works. This paper investigates HF EIS measurements in high-conductivity solutions from experiments in 1 M H₂SO₄ solutions and simulations based on the equivalent circuit of the cell and of the electrode potential measurement device. In particular, the value of the capacitor and the position of the platinum wire are considered. Curiously, while the HF artefact is removed by the dual RE, a spurious loop may appear at low frequency depending on the position of the platinum wire. This is explained from simulations based on the equivalent circuit of the cell.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Artefacts due to the high impedance of standard reference electrodes (RE), used for controlling or measuring the working electrode (WE) potential in a 3-electrode electrochemical cell, have been observed for a long time, especially when using a Luggin capillary. They result in excessively long potential rise times in transient pulse experiments [1-3] while distortions appear in electrochemical impedance measurements [4-13]. The main effect is the deviation of the high-frequency limit of the impedance from the electrolyte resistance but the faradaic frequency range (10-100 Hz) [7], and even the low-frequency range [12], may also be affected. Most artefacts have been encountered in highly resistive aqueous or non-aqueous media, and in solid-electrolyte cells. In 1968, Herrmann et al. [1] proposed a trick, which was largely used thereafter [2-4,6,9-11,13,14] without a clear understanding of how it works. It consists in coupling a platinum wire in series with a capacitor of 0.1 µF to the standard RE, hence making a dual RE operating properly: the dc component of the WE potential is controlled or measured by the standard RE and the impedance of the RE is shortcircuited by the low impedance of the Pt wire at high frequency, which in addition results in the attenuation of mains interference [1,15]. Pt wires are sometimes used without connection with the RE through a capacitor [15,16] but they do not maintain a constant dc potential over long periods of time, therefore, their use must be restricted to short-duration measurements such as fast pulse experiments.

An electrical equivalent circuit of the electrochemical cell has been introduced by some authors [7] to explain the difference in the impedance measured either with a standard RE or a Pt wire in lowconductivity media. It allows the role of the electrolyte conductivity and of the impedance of the standard RE on the artefacts observed in the WE impedance diagram at high frequency to be described. In 1996, a series of papers have been published in the rising field of solid-state electrochemistry to explain the artefacts in impedance measurements in three-electrode cells from the equivalent circuit of both the electrochemical cell and the potential measurement device [9,10]. Unfortunately, these papers do not seem to be known in the field of liquid-electrolyte electrochemistry. It is shown that the impedance of the RE and the input impedance of the voltage amplifier constitute a voltage divider that is at the origin of the spurious capacitive arcs and inductive loops measured at high frequency in low-conductivity electrolytes.

This paper is aimed at showing that artefacts in impedance measurements may be encountered in electrolytic solutions, even those of high conductivity. The role of the platinum wire in the dual RE will be revisited through impedance simulations based on the electrical circuit of the experimental arrangement and on measure-

^{*} Corresponding author at: UPMC Univ Paris 06, UPR15, LISE, 4 place Jussieu, F-75005 Paris. France. Tel.: +33 1 44274148; fax: +33 1 44274074.

E-mail address: francois.huet@upmc.fr (F. Huet).

¹ ISE Member.

^{0013-4686/\$ -} see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.088



Fig. 1. Electrical equivalent circuit of the electrochemical cell including a Pt wire connected to the RE through a capacitor.

ments of the impedance of both the RE and Pt wire. Very few papers consider the influence on the measured impedance of the position of the Pt wire in the cell. It will be shown that this position is of primary importance in the whole frequency range analyzed. The influence of the coupling capacitor will also be examined. In practice, a customary value of $0.1 \,\mu$ F is used in most experimental works but values up to 1 mF are sometimes employed [11].

2. Theoretical treatment

Fig. 1 shows the electrical equivalent circuit of an electrochemical cell with a Pt wire connected to a standard RE through a capacitor. No connections are shown to a potentiostat or a galvanostat since this equivalent circuit may be used appropriately when the cell is under potential control or under current control. Z(f), $Z_p(f)$, and $Z_{RE}(f)$ are the impedances at frequency f of the WE, Pt wire, and RE, respectively. $R_e = r_1 + r_2$ represents the electrolyte resistance between the WE and the standard RE while r_2 is the electrolyte resistance between the WE and the tip of the Pt wire. Finally, C_p stands for the capacitance of the capacitor in series with the Pt wire.

The current, *i*, flowing through the cell is measured from the voltage drop across a precision resistor, R_m , connected to the CE. The output signal, s_I , of the differential amplifier of gain G_I is then:

$$s_{\rm I} = R_{\rm m} G_{\rm I} i \tag{1}$$

The potential difference between the RE and the WE is measured with the help of a differential amplifier of gain G_V . $Z_{in}(f)$ represents both the input impedance of the amplifier and the impedance of the cable connected to the RE. Therefore, Z_{in} is the same for experiments performed under current or potential control as long as the same voltage amplifier is used in the potentiostat and in the galvanostat. More precisely, Z_{in} can be modelled with a resistance R_{in} in parallel with a capacitance C_{in} . It is now common practice to use amplifiers with R_{in} values as high as $10^{12} \Omega$ so that the contribution of R_{in} in the impedance Z_{in} is negligible and will be disregarded in this paper. As a consequence, Z_{in} may be written:

$$Z_{\rm in} = \frac{1}{j\omega C_{\rm in}} \tag{2}$$

where ω is the pulsation ($\omega = 2\pi f$) and $C_{\rm in}$ is the sum of the input capacitance of the amplifier and of the RE cable capacitance, which has to be taken into account especially when a grounded coaxial cable is used to minimize interference of the mains.

The output signal of the voltage amplifier, s_V , may be expressed as:

$$s_{\rm V} = G_{\rm V}(r_1(i-i_1) + (r_2 + Z)(i-i_2) - Z_{\rm RE}i_1)$$
(3)

where i_1 and i_2 are the currents flowing across the RE and the input impedance of the voltage amplifier, respectively. The impedance, $Z_{\text{meas}}(f)$, measured from s_1 and s_V can be calculated from the following two equations obtained by writing Ohm's law in two branches of the equivalent circuit (Fig. 1):

$$r_1(i-i_1) + (r_2 + Z)(i-i_2) = Z_{\rm RE}i_1 + Z_{\rm in}i_2 \tag{4}$$

$$Z_{\rm RE}i_1 + \left(\frac{1}{j\omega C_{\rm p}} + Z_{\rm p}\right)(i_1 - i_2) = r_1(i - i_1)$$
(5)

It should be noted that all current and voltage quantities in Eqs. (1)-(5) are frequency dependent. In other words, they are the Fourier transforms of the corresponding quantities in the time domain.

In standard (no Pt wire) and ideal ($Z_{in} = \infty$) conditions, which give $i_1 = i_2 = 0$, the output of the voltage amplifier is:

$$s_{\rm V} = G_{\rm V}(r_1 + r_2 + Z)i = G_{\rm V}(R_{\rm e} + Z)i$$
 (6)

so that:

$$\frac{s_{\rm V}}{s_{\rm I}} = \frac{G_{\rm V}}{R_{\rm m}G_{\rm I}}(R_{\rm e}+Z) \tag{7}$$

and the measured impedance is:

$$Z_{\text{meas}} = \frac{R_{\text{m}}G_{\text{I}}}{G_{\text{V}}} \frac{s_{\text{V}}}{s_{\text{I}}} = R_{\text{e}} + Z \tag{8}$$

In this study (Pt wire and finite Z_{in}), Eqs. (4) and (5) allow the currents i_1 and i_2 to be calculated as a function of I, and, from Eq. (1), Eq. (3), and Eq. (8), the measured impedance is derived:

$$Z_{\text{meas}} = \frac{R_{\text{m}}G_{\text{I}}}{G_{\text{V}}} \frac{s_{\text{V}}}{s_{\text{I}}} = \frac{(r_{1} + r_{2} + Z) + j\omega C_{\text{p}} [(r_{1} + r_{2} + Z)(r_{1} + Z_{\text{RE}} + Z_{\text{p}}) - r_{1}(r_{1} + Z_{\text{RE}})]}{\left(1 + ((r_{2} + Z)/Z_{\text{in}})\right)(1 + j\omega C_{\text{p}}(r_{1} + Z_{\text{RE}} + Z_{\text{p}})) + ((r_{1} + Z_{\text{RE}})/Z_{\text{in}})(1 + j\omega C_{\text{p}}Z_{\text{p}})}$$
(9)

The current flowing through the cell may also be measured with a current-to-voltage converter connected to the WE. In that case, the output of the converter can be written as:

$$s_{\rm I} = G(i - i_2) \tag{10}$$

where G is the gain of the converter in V/A. From the expressions of i_1 and i_2 , Eq. (3), Eq. (8), and Eq. (10) give the measured impedance.

$$Z_{\text{meas}} = \frac{G}{G_{\text{V}}} \frac{s_{\text{V}}}{s_{\text{I}}} = \frac{(r_1 + r_2 + Z) + j\omega C_p \left[(r_1 + r_2 + Z)(r_1 + Z_{\text{RE}} + Z_p) - r_1(r_1 + Z_{\text{RE}})\right]}{1 + j\omega C_p (r_1 + Z_{\text{RE}} + Z_p) + (Z_{\text{RE}}/Z_{\text{in}})(1 + j\omega C_p Z_p)}$$
(11)

3. Experimental

All experiments in this work were carried out at room temperature in a large horizontal cylindrical glass cell with a single compartment of 21 cm in length and 10 cm in diameter opened to air on the top. On one side, the cell was closed with a flat glass disk for visual observations of the WE. The distance between the WE holder and the standard RE was about 8 cm. The electrolyte was a 1 M H_2SO_4 solution. A high-purity platinum rod of 0.5 cm in diameter was used as WE. Its lateral surface was insulated with an epoxy resin so that the active surface (0.2 cm²) exposed to the electrolyte was its cross section. Before use, the WE was ground successively to 600, 1200, 2400 and 4000-grit emery papers and



Fig. 2. EIS Nyquist diagrams of H₂ evolution on a Pt disk WE in 1 M H₂SO₄ under current control (-25 mA/cm^2): (A) measured with a SSE, (B) measured with a dual RE ($C_p = 0.47 \mu$ F), (C) fitted from curve B, and (D) derived from curve C with Eq. (12).

polished with diamond paste down to 1 μ m particle size. Thereafter, the WE was polished in a super finishing suspension (POM 8[©] from ESCIL, France) and finally rinsed with deionised water in an ultrasonic bath for 15 min to remove diamond grains. The WE was placed close to the flat side of the cell, facing upwards to facilitate bubble release. The CE was a large platinum grid placed at the opposite side of the cell. The standard RE was a one-compartment saturated sulphate electrode (SSE) without Luggin capillary connected to the voltage amplifier by a grounded coaxial cable.

The impedance measurements were carried out during the investigation of hydrogen evolution under galvanostatic control at current densities of -25 mA cm^{-2} and -100 mA cm^{-2} , with white noise or sine wave as excitation signals. The Pt wire of 0.1 cm in diameter connected to the SSE through a capacitor was inserted in a crosslinked polyolefin heat shrinkable tube to insulate its lateral surface, except on a 0.05 cm length at the tip, to sense the potential locally. For measuring the impedances of the SSE and the Pt wire, the WE was replaced by a similar SSE and the Pt wire, respectively. In that case, the applied current was set to zero since in operating conditions, no current can flow in a RE because of the high impedance of the voltage amplifier connected to the RE.

4. Results and discussion

Fig. 2 shows the Nyquist impedance diagrams measured during hydrogen evolution in the 1 M H₂SO₄ solution under galvanostatic control with the standard SSE (curve A) and a dual RE (curve B) at a current density of -25 mA cm^{-2} . A white noise was used as excitation signal and the frequency range analyzed was [500 Hz, 37 kHz]. The amplitude of the current excitation was chosen so that the root-mean-square value of the amplitude of the potential response did not exceed 10 mV, which was systematically checked on the potential time records acquired. This ensured that the perturbation current amplitude provided a linear potential response at all frequencies. The high-frequency (HF) limit of the impedance gives the electrolyte resistance, R_e , which was close to 4Ω in the present conditions. This value is slightly higher than the theoretical value of 2.5 Ω given by Newman's expression [17], $R_e = \rho/2d$ (solution resistivity $\rho = 2.5 \Omega$ cm, diameter of the WE d = 0.5 cm), because of the non-ideal conditions (CE not at infinity) and the presence of hydrogen bubbles attached to the WE. The HF limit of curve A tends to a value of 2 Ω , indicating that the HF part of the diagram was not correctly measured with the SSE. In contrast, the presence of the dual RE ($C_p = 0.47 \,\mu\text{F}$) with the Pt wire close to the SSE (curve B) ensured valid measurements. Other values of C_p (47 nF and 3.3 μ F) gave the same impedance curve.

From Eq. (2) and Eq. (9) with $C_p = 0$ and $r_1 = 0$, and considering that the impedance of the RE can be approximated by a resis-



Fig. 3. Bode diagram of the impedance of a brand new saturated sulphate RE.

tance, R_{RE} , much larger than the WE impedance (see below), the impedance of the WE measured without the Pt wire is given by:

$$Z_{\text{meas}}(\omega) = \frac{R_{\text{e}} + Z}{1 + j\omega C_{\text{in}}(R_{\text{e}} + Z + Z_{\text{RE}})} \approx \frac{R_{\text{e}} + Z}{1 + j\omega C_{\text{in}}R_{\text{RE}}}$$
(12)

From the imaginary part of the ratio of $R_e + Z$ (curve B) to Z_{meas} (curve A), the time constant $R_{\rm RE}$ $C_{\rm in}$ can be evaluated. Values of $1.7\,\mu s$ and $1.2\,\mu s$ at $10\,kHz$ and $30\,kHz$, respectively, have been found, which shows that Z_{RE} was not exactly a pure resistance (see below). Nevertheless, to determine a rough estimate of R_{RE} , a specific measurement of Cin was performed. The electrochemical cell was replaced by a resistor of $R = 150 \text{ k}\Omega$, the ground shielded cable still being connected to the voltage amplifier. The Bode plot of the impedance modulus of the resistor measured potentiostatically shows a plateau at low frequency followed by a 1/f decrease above a cut-off frequency $1/(2\pi RC_{in})$ of 4.5 kHz, from which the value C_{in} = 240 pF was found. Replacing the shielded cable by a non-grounded cable, a value of 40 pF was found for C_{in}, indicating that the contribution of the ground shielded cable to C_{in} was about 200 pF, the rest being due to the stray capacitances of the voltage amplifier and circuitry. From the $R_{\rm RE}$ C_{in} value of 1.2 µs at 30 kHz, the resistance of the RE can be roughly estimated to $R_{\rm RE} = 5 \, \rm k\Omega$.

The impedance of the WE, Z(f), was modelled by a chargetransfer resistance, R_{t1} , in parallel with a constant-phase element (CPE) of parameters Q_1 and α_1 . A good agreement was obtained between the measured and fitted impedance spectra (curves B and C in Fig. 2) with the following parameters: $R_e = 3.9 \Omega$, $R_{t1} = 23.8 \Omega$, $\alpha_1 = 0.88$, and $Q_1 = 6.3 \mu F s^{\alpha_1 - 1}$. With these 4 parameters in the expression of $Z + R_e$, Eq. (12) gives the impedance spectrum (curve D) that would be measured with $R_{RE} = 5 k\Omega$ and $C_{in} = 240 \text{ pF}$. The good agreement between curves A and D at frequencies lower than 25 kHz is experimental evidence that the artefact in the impedance measurement at high frequency was due to the combined effect of the SSE and the capacitance C_{in} . The slight discrepancy observed between 25 kHz and 37 kHz comes from the fact that the impedance of the SSE was not constant at these frequencies, as assumed in Eq. (12).

The Bode diagram (modulus and phase) of the impedance of a brand new SSE, measured at a zero current using a dual RE and a sine wave as excitation signal, is shown in Fig. 3. The modulus of the impedance is constant in a wide frequency range [0.1 Hz–10 kHz], which justifies the approximation used in Eq. (12). The resistance $R_{\text{RE}} = 5 \,\text{k}\Omega$ of the RE used above was larger that the resistance of 2.1 k Ω of the brand new SSE, indicating that the porous frit at the sensing junction of the RE was partially blocked or damaged although the WE potential given by the RE was correct. In the fol-


Fig. 4. Bode diagram of the measured impedance of the Pt wire (\bullet modulus, * phase angle). The solid lines represent the curves fitted with Eq. (13): $R_1 = 5.18 \Omega$, $R_2 = 23.9 \text{ k}\Omega$, $\alpha_2 = 0.813$, $Q_2 = 1.14 \,\mu\text{Fs}^{\alpha_2-1}$, $R_3 = 1.87 \,\text{M}\Omega$, $\alpha_3 = 0.842$, $Q_3 = 1.89 \,\mu\text{Fs}^{\alpha_3-1}$.



Fig. 5. EIS Nyquist diagrams of H₂ evolution on a Pt disk electrode in 1 M H₂SO₄ under current control (-100 mA/cm²): (A) measured with a dual RE (C_p = 0.47 µF), (B) fitted from Eq. (11) and R_e = 3.69 Ω , R_{t1} = 1.87 Ω , α_1 = 0.969, Q_1 = 14.8 µF s^{α_1 -1}, r_1 = 0.19 Ω , (C) simulated with Eq. (11) with the same parameters except r_1 = 0, and (D) simulated with Eq. (11) with the same parameters and no Pt wire (C_p = 0, r_1 = 0).

lowing, the RE impedance is modelled by a simple pure resistance $R_{\text{RE}} = 2.1 \text{ k}\Omega$ for simplification in the simulations.

In the same way, the impedance of the Pt wire was measured in the 1 M H_2SO_4 solution at a zero current using a dual RE (Fig. 4). It was modelled by three resistors in series, two of them in parallel with a CPE, hence giving the expression:

$$Z_{\rm p}(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 Q_2(j\omega)^{\alpha_2}} + \frac{R_3}{1 + R_3 Q_3(j\omega)^{\alpha_3}}$$
(13)

Although this model was not physical, it was used in the following simulations since it gave the best fitting results (solid lines in Fig. 4), especially for the impedance modulus, which allows the contribution of the impedance of the Pt wire to be taken into account precisely in the simulations. The values of the parameters given in the figure caption have been used in all simulations, except R_1 that was fixed to 0 since the solution resistance was taken into account by r_1 and r_2 .

A new set of experiments was carried out at a current density of $-100 \,\text{mA}\,\text{cm}^{-2}$ with the brand new RE to study the influence of the position of the Pt wire on the measured impedance of the WE. Simulations were also performed to investigate the effect of the parameters C_{in} , R_{RE} , and C_{p} on Z_{meas} . The Pt wire was attached to the SSE, its tip being at a distance slightly above (0.2 cm) the sensing junction of the RE (position A, see below). Fig. 5 shows a good agreement between the measured EIS diagram (curve A,

Table 1

Parameters obtained in the fitting of the EIS diagrams shown in Fig. 9a.

Position of the Pt wire	$R_{\rm e}/\Omega$	R_{t1}/Ω	α_1	$Q_1/\mu F s^{\alpha_1-1}$	r_1/Ω
А	3.69	1.87	0.969	14.8	0.19
А	3.47	2.04	0.922	24.4	0 fixed
В	3.71	1.91	0.978	12.8	0.27
С	3.65	2.01	0.969	12.8	0.35
D	3.78	1.97	1.000	8.6	1.36



Fig. 6. Simulated EIS Nyquist diagrams for H_2 evolution on a Pt disk electrode in 1 M H_2SO_4 under current control (-100 mA/cm²) as a function of the capacitance C_{in} in the absence of Pt wire ($C_p = 0$) with the same parameters as in Fig. 5 except $r_1 = 0$: (A) $C_{in} = 0$, (B) $C_{in} = 40$ pF, (C) $C_{in} = 140$ pF, and (D) $C_{in} = 240$ pF.

open squares) and the diagram fitted with 5 variable parameters R_e , R_{t1} , α_1 , Q_1 , r_1 , and fixed values $R_{RE} = 2.1 \text{ k}\Omega$ and $C_{in} = 240 \text{ pF}$ (curve B, solid line). Another fitting was performed with only 4 variable parameters R_e , R_{t1} , α_1 , Q_1 and $r_1 = 0$ but the *khi* value was higher and the values of the 4 parameters obtained were in less agreement with those found for the other positions of the Pt wire (see Table 1). Curve C, simulated with the same parameters except $r_1 = 0$, shows the EIS diagram that should have been measured if the tip of the Pt wire had been closer to the sensing junction of the SSE. Curve D shows the significant artefact at HF induced by the impedance of the SSE in the absence of Pt wire ($C_p = 0$, $r_1 = 0$).

The stray capacitance C_{in} due to the voltage amplifier and the RE cable has a major influence in the EIS measurement at HF. It was estimated to be equal to 240 pF in this work. To better evaluate its role in the absence of Pt wire, the WE impedance was simulated with Eq. (11) for various values of C_{in} and the same parameters as before for Z, R_e , Z_p , and R_{RE} . Fig. 6 shows that even with a low value of C_{in} = 40 pF, corresponding to a non-grounded RE cable in this work, an additional and spurious loop appears at HF for the RE used of impedance 2.1 k Ω (curve B). In other words, without the Pt wire, the impedance is correctly measured for frequencies lower than about 10 kHz when C_{in} = 40 pF. As long as the capacitance C_{in} increases, the frequency limit decreases (curves C and D). These results confirm that the use of a Pt wire is highly recommended to obtain correct impedance measurements at HF. Obviously, for a given experimental arrangement, that is a given value of C_{in} , the HF artefact becomes more important for increasing values of the RE resistance, as shown in Fig. 7.

In the literature, several values of capacitance C_p have been used for the capacitor connected in series with the Pt wire, the most commonly used being 0.1 μ F. Simulation results obtained with different values of C_p are shown in Fig. 8 for a fixed capacitance $C_{in} = 240 \text{ pF}$ and the same parameters as before for Z, R_e , Z_p , and R_{RE} . For $C_p = 1 \text{ nF}$ (curve B), the HF limit of the impedance no longer tends to 0 as in the absence of Pt wire (curve A). A slight effect of the RE impedance is still observed for $C_p = 10 \text{ nF}$ and all EIS curves converge for C_p values higher than 47 pF. The commonly used value of $C_p = 0.1 \mu$ F is



Fig. 7. Simulated EIS Nyquist diagrams for H₂ evolution on a Pt disk electrode in 1 M H₂SO₄ under current control (-100 mA/cm^2) as a function of the resistance of the RE in the absence of Pt wire ($C_p = 0$) with the same parameters as in Fig. 5 except $r_1 = 0$: (A) $R_{RE} = 100 \Omega$, (B) $R_{RE} = 2.1 \text{ k}\Omega$, (C) $R_{RE} = 5 \text{ k}\Omega$, and (D) $R_{RE} = 15 \text{ k}\Omega$.



Fig. 8. Simulated EIS Nyquist diagrams for H₂ evolution on a Pt disk electrode in 1 M H₂SO₄ under current control (-100 mA/cm^2) as a function of the capacitance C_p with the same parameters as in Fig. 5 except $r_1 = 0$: (A) $C_p = 0$ (no Pt wire), (B) $C_p = 1 \text{ nF}$, (C) $C_p = 10 \text{ nF}$, and (D) $C_p \ge 47 \text{ nF}$.

then well adapted in this study but it should be noted that the result depends on the magnitude of the impedances of the WE, RE, and Pt wire, and, therefore, should be taken with care in other studies.

So far, all results in this work were obtained with a Pt wire, the tip of which was positioned at a small distance of the sensing junction of the RE to monitor the potential at the same point in the electrolyte. The solution resistance between these two electrodes was modelled by a small resistance r_1 . It is now shown that the position of the Pt wire relative to the RE and to the WE plays a primordial role in the EIS measurements. Fig. 9a shows the measured impedance diagrams for 5 positions of the Pt wire given in the inset of the figure: (A) parallel with the RE, (B) in front of the RE, (C) at 2 cm from the RE, (D) close to the WE, and (E) behind the RE. A capacitance $C_p = 0.47 \,\mu\text{F}$, far higher than the value of 47 nF identified above for the studied system, was used. It can be seen that different EIS diagrams can be measured depending on the position of the Pt wire. Indeed, the impedance measured at HF is that given by the Pt wire that short-circuits the SSE. When the Pt wire is moved away from the RE (curves B, C), the HF part of the EIS diagram is distorted because the HF limit of the impedance is $r_2 = R_e - r_1$ (Fig. 1) and r_1 increases. On the other hand, when the Pt wire is positioned behind the RE (curve E), it is partially hidden by the RE and no longer plays its role at HF. In that case, the EIS curve is very similar to that obtained in the absence of Pt wire (curve D in Fig. 5). Finally, when the Pt wire is placed near the working electrode (curve D), an additional capacitive loop curiously appears at low frequency because of a complex effect of the capacitor C_p in series with the Pt wire. This low-frequency capacitive loop may also be measured at



Fig. 9. EIS Nyquist diagrams measured during H₂ evolution on a Pt disk WE in 1 M H₂SO₄ under current control with a dual RE (C_p = 0.47 µF) as a function of the position of the Pt wire shown in the inset: Current density (a) -100 mA/cm² and (b) -25 mA/cm².



Fig. 10. Fitting of the EIS Nyquist diagrams shown in Fig. 9a (parameters of the simulation given in Table 1).

a lower current density (-25 mA cm^{-2}) , as shown in Fig. 9b. Obviously, the charge-transfer resistance being 4 times higher, the loop is not predominant but careful examination shows that its size is still the same.

Fig. 10 shows the diagrams fitted with 5 variable parameters R_e , R_{t1} , α_1 , Q_1 , r_1 for positions A, B, C, and D of the Pt wire. $R_{RE} = 2.1 \text{ k}\Omega$, $C_{in} = 240 \text{ pF}$, and the same values as before for Z_p have been used. The EIS diagram with the Pt wire positioned behind the RE could not be fitted with the equivalent circuit used. The values of the parameters of the WE impedance obtained in the fitting procedure are given in Table 1. As expected, these values are very similar for all positions of the Pt wire, except when r_1 is fixed to 0 for position A, as discussed above. Excellent agreement may be observed between the fitted and experimental EIS Nyquist diagrams, which confirms that the equivalent circuit in Fig. 1 is well adapted for modelling the impedance of the WE when a dual RE is used.

5. Conclusions

Artefacts in EIS measurements at high frequency have been shown even for high-conductivity solutions. They are due to the high impedance of the RE, to the stray capacitance of the cable connected to the voltage amplifier, and to the input capacitance of this amplifier. The solution of the dual RE with a Pt wire in series with a capacitor connected to the RE, which has long been known, is explained in this paper thanks to EIS measurements and simulations based on the equivalent circuit of the cell and voltage amplifier.

The use of a dual RE is recommended at high frequency, in practice especially when information is involved in the EIS diagram above 10 kHz. The capacitance C_p of the capacitor in series with the Pt wire has to be carefully chosen. A value of 0.1 µF is commonly used but this work shows that the adequate value depends on the impedance of the RE and on the parasite capacitance C_{in} of the RE cable and measuring device. Simulations have shown that a capacitance of at least 47 nF had to be used to obtain accurate EIS measurements up to 1 MHz for the electrochemical system investigated.

This work also shows the strong influence of the position of the Pt wire relative to the RE and to the WE. The wire should be insulated on its lateral surface and the tip in contact with the electrolyte should be placed as close as possible to the sensing junction of the RE, both wire and RE being at the same distance of the WE (position A in Fig. 9a).

References

- [1] C.C. Herrmann, G.G. Perrault, A.A. Pilla, Anal. Chem. 40 (1968) 1173.
- W. Botter Jr., D.M. Soares, O. Teschke, J. Electroanal. Chem. 267 (1989) [2] 279.
- [3] S.W. Watson, B.W. Madsen, Corrosion 48 (1992) 727.
- [4] H. Göhr, M. Mirnik, C.A. Schiller, J. Electroanal. Chem. 180 (1984) 273.
- [5] J.P. De Souza, O.R. Mattos, L. Sathler, H. Takenouti, Corros. Sci. 27 (1987) 1351.
- [6] F. Mansfeld, S. Lin, Y.C. Chen, H. Shih, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 906.
- Ì7Ì S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddam, H. Takenouti, H. Mazille, Electrochim. Acta 35 (1990) 1125.
- [8] M.C. Wiles, D.J. Schiffrin, T.J. VanderNoot, A.F. Silva, J. Electroanal. Chem. 278 (1990) 151.
- [9] G. Hsieh, S.J. Ford, T.O. Mason, L.R. Pederson, Solid State Ionics 91 (1996) 191.
- [10] G. Hsieh, T.O. Mason, L.R. Pederson, Solid State Ionics 91 (1996) 203.
- [11] O. Poupard, A. Aït-Mokhtar, P. Dumargue, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2845. [12]
- G. Fafilek, Solid State Ionics 176 (2005) 2023.
- [13] V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, Electrochim. Acta 52 (2007) 5377.
- [14] F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Corrosion 38 (1982) 570. [15]
- S. Fletcher, M.D. Horne, J. Electroanal. Chem. 297 (1991) 297.
- [16] P.J. Moran, Corrosion 42 (1986) 432.
- [17] J. Newman, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 501.

CHAPITRE V

ETUDE DES FLUCTUATIONS DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE, DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE ET DU POTENTIEL FARADIQUE GENEREES PAR UN DEGAGEMENT GAZEUX

CHAPITRE V

ETUDE DES FLUCTUATIONS DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE, DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE ET DU POTENTIEL FARADIQUE GENEREES PAR UN DEGAGEMENT GAZEUX

Nous avons présenté au chapitre précédent les résultats des mesures (enregistrements temporels et densités spectrales de puissance) et l'analyse de fluctuations de la résistance d'électrolyte, des parties réelle et imaginaire de l'impédance lors d'un dégagement d'hydrogène sur une électrode de platine dans une solution d'acide sulfurique. Nous avons mis en évidence une corrélation forte entre les départs de bulles et les fluctuations de R_e , X et Y. Lors du départ d'une bulle, la surface active de l'électrode augmente. Par conséquent, la capacité de double couche augmente et la résistance de transfert de charge diminue. Dans ce chapitre, nous allons déterminer les fluctuations de la résistance de transfert de charge, ΔR_i , et de la capacité de double couche électrochimique, ΔC , à partir des mesures expérimentales de fluctuations de la résistance d'électrolyte, ΔR_e , des parties réelle, ΔX , et imaginaire, ΔY , générées par le dégagement d'hydrogène.

Pour cela, nous développerons d'abord les calculs théoriques des fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche en utilisant successivement deux circuits équivalents permettant de modéliser l'impédance de l'électrode de platine : un circuit R_e - R_t -C et un circuit R_e - R_t -CPE. Nous présenterons ensuite les résultats du calcul de ΔR_t et de ΔC à différentes fréquences de mesure f_2 de l'impédance (analyses temporelle et fréquentielle) pour une première série de mesures avant de présenter une synthèse des résultats des autres séries de mesures.

Dans la dernière partie du chapitre, nous essaierons d'expliquer les fluctuations du potentiel faradique, ΔE , de l'électrode à partir des fluctuations de la résistance de transfert de charge et des fluctuations de la capacité de double couche.

V.1. Calculs théoriques des fluctuations de R_t et de C (ou Q)

L'impédance électrochimique a été mesurée pendant le dégagement d'hydrogène en utilisant un bruit blanc comme signal d'excitation (cf. chapitre I). Elle est ensuite simulée par des circuits équivalents, soit par un circuit R_e - R_t -C soit par un circuit R_e - R_t -CPE. L'impédance du circuit R_e - R_t -CPE est donnée par la relation V-1 et celle du circuit R_e - R_t -CPE par la relation V-2 :

$$Z = R_e + \left(R_t^{-1} + j\omega C\right)^{-1} = X + j(-Y)$$
(V-1)

$$Z = R_e + \left(R_t^{-1} + (j\omega)^{\alpha} Q\right)^{-1} = X + j(-Y)$$
 (V-2)

On remarque que quelque soit le modèle utilisé, l'impédance électrochimique dépend de trois paramètres : la résistance d'électrolyte, R_e , la résistance de transfert de charge, R_t , et la capacité de double couche, C (ou le paramètre Q qui joue le même rôle que C). On néglige ici les fluctuations du paramètre α qui traduit l'aplatissement du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist dû à une dispersion des constantes de temps du système. Pour pouvoir étudier la contribution de chaque terme (R_e , R_t , C ou Q) dans les fluctuations des parties réelle, X, et imaginaire, Y, on introduit les coefficients α_i et β_i (i = e, t, c). Les fluctuations des parties réelle, ΔX , et imaginaire, ΔY , peuvent être exprimées de la façon suivante :

- pour le modèle R_e - R_t -C :

$$\left(\frac{\Delta X}{X} = \alpha_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \alpha_t \frac{\Delta R_t}{R_t} + \alpha_c \frac{\Delta C}{C} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \beta_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \beta_t \frac{\Delta R_t}{R_t} + \beta_c \frac{\Delta C}{C} \right)$$
(V-3)

- pour le modèle R_e - R_t -CPE :

$$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \alpha_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \alpha_t \frac{\Delta R_t}{R_t} + \alpha_c \frac{\Delta Q}{Q} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \beta_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \beta_t \frac{\Delta R_t}{R_t} + \beta_c \frac{\Delta Q}{Q} \end{cases}$$
(V-4)

Pour le modèle R_e - R_t -C, la relation V-1 montre que Y ne dépend pas de la résistance d'électrolyte, on peut donc écrire que le paramètre β_e est nul. Par contre, pour le modèle R_e - R_t -CPE, comme on le verra par la suite, la grandeur Q peut dépendre de la résistance d'électrolyte, le paramètre β_e n'est pas nul dans ce cas.

Dans ces deux systèmes d'équations V-3 et V-4, les fluctuations des parties réelle et imaginaire et celles de la résistance d'électrolyte proviennent de mesures expérimentales (cf. chapitre IV). On doit inverser ces systèmes linéaires pour calculer les fluctuations de la résistance de transfert, $\Delta R_t/R_t$ et de la capacité de double couche, $\Delta C/C$, (ou $\Delta Q/Q$). On obtient donc, en introduisant les coefficients γ_i et δ_i (i = e, x, y) :

- pour le calcul des fluctuations de C et de R_t :

$$\begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = \gamma_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \gamma_x \frac{\Delta X}{X} + \gamma_y \frac{\Delta Y}{Y} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \delta_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \delta_x \frac{\Delta X}{X} + \delta_y \frac{\Delta Y}{Y} \end{cases}$$
(V-5)

- pour le calcul des fluctuations de Q et de R_t :

$$\begin{cases} \frac{\Delta Q}{Q} = \gamma_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \gamma_x \frac{\Delta X}{X} + \gamma_y \frac{\Delta Y}{Y} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \delta_e \frac{\Delta R_e}{R_e} + \delta_x \frac{\Delta X}{X} + \delta_y \frac{\Delta Y}{Y} \end{cases}$$
(V-6)

Les coefficients γ_i et δ_i sont donnés par :

$$\begin{cases} \gamma_{e} = \frac{\alpha_{t} \beta_{e} - \alpha_{e} \beta_{t}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \\ \gamma_{x} = \frac{\beta_{t}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \\ \gamma_{y} = -\frac{\alpha_{t}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \end{cases} \quad \text{et} \qquad \begin{cases} \delta_{e} = \frac{\alpha_{e} \beta_{c} - \alpha_{c} \beta_{e}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \\ \delta_{x} = -\frac{\beta_{c}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \\ \delta_{y} = \frac{\alpha_{c}}{\alpha_{c} \beta_{t} - \alpha_{t} \beta_{c}} \end{cases} \quad (V-7)$$

Dans les paragraphes suivants, les paramètres α_i , β_i , γ_i et δ_i sont calculés pour les deux modèles utilisés : ils permettront de déterminer les fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche à partir des mesures expérimentales des fluctuations de R_e , X et Y à la fréquence f_2 considérée.

V.1.1. Modèle R_e - R_t -C

Les parties réelle (X) et imaginaire (-Y) de l'impédance du modèle R_e - R_r -C à la pulsation $\omega_2 = 2 \pi f_2$, où f_2 est la fréquence à laquelle sont mesurées les fluctuations de l'impédance, sont obtenues à partir de la relation V-1 :

$$\begin{cases} X(\omega_2) = R_e + \frac{R_t}{1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2} \\ Y(\omega_2) = \frac{\omega_2 C R_t^2}{1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2} \end{cases}$$
(V-8)

On remarque que la partie réelle de l'impédance dépend des trois paramètres du circuit R_e , R_t et C tandis que la partie imaginaire ne dépend que de R_t et de C. Si l'on suppose que les fluctuations de toutes les grandeurs sont de faible amplitude, les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance se calculent à partir des dérivées partielles de X et de Y par rapport à R_e , R_t et C selon les relations :

$$\begin{cases} \Delta X(t) = \frac{\partial X}{\partial R_e} \Delta R_e(t) + \frac{\partial X}{\partial R_t} \Delta R_t(t) + \frac{\partial X}{\partial C} \Delta C(t) \\ \Delta Y(t) = \frac{\partial Y}{\partial R_t} \Delta R_t(t) + \frac{\partial Y}{\partial C} \Delta C(t) \end{cases}$$
(V-9)

Le calcul des dérivées partielles à la pulsation ω_2 donne :

$$\begin{cases} \Delta X(t) = \Delta R_e(t) + \frac{1 - \omega_2^2 C^2 R_t^2}{\left(1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2\right)^2} \Delta R_t(t) - \frac{2\omega_2^2 C R_t^3}{\left(1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2\right)^2} \Delta C(t) \\ \Delta Y(t) = \frac{2\omega_2 C R_t}{\left(1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2\right)^2} \Delta R_t(t) + \frac{\omega_2 R_t^2 \left(1 - \omega_2^2 C^2 R_t^2\right)}{\left(1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2\right)^2} \Delta C(t) \end{cases}$$
(V-10)

On peut noter que les fluctuations de la partie réelle, $\Delta X(t)$, dépendent des fluctuations de ΔR_e , ΔR_t et ΔC et des valeurs de R_e , R_t et C tandis que les fluctuations de la partie imaginaire, $\Delta Y(t)$, ne dépendent que des fluctuations de ΔR_t et ΔC et des valeurs de R_t et C. Les coefficients α_i et β_i introduits plus haut ont donc pour expression :

$$\begin{cases} \alpha_{e} = \frac{R_{e}}{X(\omega_{2})} \\ \alpha_{t} = \frac{1 - R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2}}{(1 + R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2})^{2}} \frac{R_{t}}{X(\omega_{2})} \\ \alpha_{c} = -\frac{2R_{t}^{3}C^{2}\omega_{2}^{2}}{(1 + R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2})^{2}} \frac{1}{X(\omega_{2})} \end{cases}$$
et
$$\begin{cases} \beta_{e} = 0 \\ \beta_{t} = \frac{2R_{t}^{2}C\omega_{2}}{(1 + R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2})^{2}} \frac{1}{Y(\omega_{2})} \\ \beta_{c} = \frac{R_{t}^{2}\omega_{2}C(1 - R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2})}{(1 + R_{t}^{2}C^{2}\omega_{2}^{2})^{2}} \frac{1}{Y(\omega_{2})} \end{cases}$$
(V-11)

Une fois les coefficients α_i et β_i calculés, on obtient les coefficients γ_i et δ_i à l'aide des relations V-7 :

$$\begin{cases} \gamma_e = 2\frac{R_e}{R_t} \\ \gamma_x = -2\frac{X(\omega_2)}{R_t} \\ \gamma_y = \frac{1 - R_t^2 C^2 \omega_2^2}{\omega_2 C R_t} \frac{Y(\omega_2)}{R_t} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \delta_e = -\frac{R_e}{R_t} (1 - R_t^2 C^2 \omega_2^2) \\ \delta_x = \frac{X(\omega_2)}{R_t} (1 - R_t^2 C^2 \omega_2^2) \\ \delta_y = 2 \omega_2 C Y(\omega_2) \end{cases} \quad (V-12)$$

Ces coefficients permettent de calculer les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ et $\Delta C/C$ à partir des relations V-5. Il est à noter que les valeurs de R_e , R_t et C nécessaires pour calculer les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ et $\Delta C/C$, sont déterminées à partir de l'ajustement de l'impédance expérimentale sur celle du circuit équivalent R_e - R_t -C. A titre d'exemple, pour le courant d'électrolyse I = -5mA (série de mesure n°1), les valeurs de R_e , R_t et C sont : $R_e = 5,58 \Omega$; $R_t = 15,00 \Omega$ et $C = 4,74 \mu$ F ; ces valeurs permettent de calculer les valeurs de $X(\omega_2)$ et $Y(\omega_2)$ à n'importe fréquence de mesure f_2 à l'aide des relations V-8 : par exemple, pour $f_2 = 100$ kHz, $X(\omega_2) = 5,59 \Omega$ et $Y(\omega_2) = 0,34 \Omega$.

Selon la valeur de la fréquence f_2 , on peut faire quelques simplifications sur les expressions précédentes :

• **Cas A** : haute fréquence :
$$\omega_2 R_t C >> 1 \implies X(\omega_2) = R_e$$
 et $Y(\omega_2) = \frac{1}{C \omega_2}$

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e} - \frac{R_t}{\omega_2^2 C^2 R_t^2 R_e} \frac{\Delta R_t}{R_t} - \frac{2R_t}{\omega_2^2 C^2 R_t^2 R_e} \frac{\Delta C}{C}$$
(V-13)

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{2}{\omega_2^2 C^2 R_t^2} \frac{\Delta R_t}{R_t} - \frac{\Delta C}{C}$$
(V-14)

$$\int \frac{\Delta C}{C} = -2\frac{R_e}{R_t} \left(\frac{\Delta X}{X} - \frac{\Delta R_e}{R_e}\right) - \frac{\Delta Y}{Y} = -\frac{\Delta Y}{Y}$$
(V-15)

$$\frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{R_e}{R_t} \omega_2^2 R_t^2 C^2 \left(\frac{\Delta R_e}{R_e} - \frac{\Delta X}{X}\right) + 2\frac{\Delta Y}{Y}$$
(V-16)

On peut remarquer que les termes α_t et α_c sont très petits et que donc $\Delta X/X$ et $\Delta Y/Y$ ne dépendent respectivement que de $\Delta R_e/R_e$ et $\Delta C/C$. Ceci explique pourquoi l'inversion du système donne un terme $\Delta C/C$ qui ne dépend que $\Delta Y/Y$ et que le terme $\Delta R_t/R_t$ peut devenir extrêmement grand et ne plus avoir de sens physique si les variations mesurées $\Delta X/X$ ne sont pas strictement égales à celles de $\Delta R_e/R_e$, ce qui est souvent le cas en pratique puisque les deux grandeurs sont mesurées sur deux voies différentes. Il est raisonnable de penser que la mesure de $\Delta X/X$ faite en très haute fréquence ne permet pas d'avoir d'information sur les variations de la résistance R_t qui, dans le plan de Nyquist, ne peut s'estimer que lorsque l'impédance est mesurée en basse fréquence.

• **Cas C** : sommet du diagramme de Nyquist : $\omega_2 R_t C = 1 \Rightarrow X(\omega_2) = R_e + \frac{R_t}{2}$ et $Y(\omega_2) = \frac{R_t}{2}$

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{2R_e}{2R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} - \frac{R_t}{2R_e + R_t} \frac{\Delta C}{C}$$
(V-17)

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \tag{V-18}$$

$$\left(\frac{\Delta C}{C} = -\frac{2R_e + R_t}{R_t}\frac{\Delta X}{X} + \frac{2R_e}{R_t}\frac{\Delta R_e}{R_e}\right)$$
(V-19)

d'où :

d'où :

$$\begin{cases} C & K_t & X & K_t & K_e \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} & (V-20) \end{cases}$$

Les coefficients α_t et β_c sont nuls, $\Delta Y/Y$ s'exprime uniquement en fonction de $\Delta R_t/R_t$ et $\Delta X/X$ est une combinaison linéaire de $\Delta R_e/R_e$ et $\Delta C/C$. Le système est alors inversible et l'on peut exprimer $\Delta C/C$ en fonction de $\Delta X/X$ et $\Delta R_e/R_e$ et $\Delta R_t/R_t$ uniquement en fonction de $\Delta Y/Y$.

• **Cas E** : basse fréquence : $\omega_2 R_t C \ll 1 \implies X(\omega_2) = R_e + R_t \text{ et } Y(\omega_2) = R_t^2 C \omega_2$

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{R_e}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{R_t}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_t}{R_t}$$
(V-21)

$$\frac{\Delta Y}{Y} = 2\frac{\Delta R_t}{R_t} + \frac{\Delta C}{C} \tag{V-22}$$

$$\int \frac{\Delta C}{C} = -\frac{2(R_e + R_t)}{R_t} \frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} + \frac{2R_e}{R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e}$$
(V-23)

 $\begin{cases} \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{R_e + R_t}{R_t} \frac{\Delta X}{X} - \frac{R_e}{R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} \end{cases}$ (V-24)

Les fluctuations de *C* dépendent des fluctuations de *X*, *Y* et R_e alors que les fluctuations de R_t dépendent seulement de celles de *X* et R_e .

• Cas B et D : mi-hauteur du diagramme de Nyquist de l'impédance

A mi-hauteur du diagramme, la relation $Y(\omega_2) = \frac{\omega_2 C R_t^2}{1 + \omega_2^2 C^2 R_t^2} = \frac{R_t}{4}$ donne les valeurs

de ω_2 suivantes : $\omega_2 = \frac{2 + \sqrt{3}}{CR_t}$ pour le cas B (haute fréquence) et $\omega_2 = \frac{2 - \sqrt{3}}{CR_t}$ pour le cas D

(basse fréquence). Ces expressions ne permettent pas de simplifier particulièrement les relations V-11 et V-12 donnant les coefficients α_i , β_i , γ_i et δ_i .

V.1.2. Modèle R_e-R_t-CPE

Pour les raisons expliquées au chapitre I, liées au fait que les diagrammes de Nyquist des impédances mesurées présentent une allure de demi-cercle aplati, nous avons été amenés à utiliser un élément à phase constante (CPE, impédance Q^{-1} $(j\omega)^{-\alpha}$) pour modéliser l'impédance de l'électrode. Les parties réelle et imaginaire de l'impédance sont maintenant données par les relations suivantes :

$$\begin{cases} X(\omega_2) = R_e + R_t \frac{1 + \omega_2^{\alpha} Q R_t \cos \frac{\alpha \pi}{2}}{D} \\ W(\omega_2) = \frac{\omega_2^{\alpha} Q R_t^2 \sin \frac{\alpha \pi}{2}}{D} \end{cases} \quad \text{où } D = 1 + 2\omega_2^{\alpha} Q R_t \cos \frac{\alpha \pi}{2} + \omega_2^{2\alpha} Q^2 R_t^2 \qquad (V-25)$$

Dans ce modèle, l'impédance du circuit dépend de R_e , R_t , Q et α . Les paramètres Q et α ont été introduits au chapitre I et l'on a montré dans ce chapitre I (relation I-18) que l'on peut déduire la capacité de double couche C à partir de Q, α , R_e et R_t par la relation suivante :

$$Q = C^{\alpha} \left(R_e^{-1} + R_t^{-1} \right)^{1-\alpha}$$
 (V-26)

Pour calculer les fluctuations de X et de Y, on peut soit calculer les dérivées partielles de X et de Y par rapport à R_e , R_t , Q (rappelons que l'on néglige ici les fluctuations du paramètre α) pour déduire ensuite les fluctuations de R_t et de Q, soit remplacer Q exprimé par la relation V-26 dans la relation V-25 et dériver par rapport à R_e , R_t et C pour obtenir les fluctuations de R_t et C. Dans cette partie, on considèrera donc deux sous-modèles que l'on appellera R_e - R_t -CPE1 et R_e - R_t -CPE2.

1. <u>Calcul des fluctuations de R_t et de Q par modèle R_e-R_t-CPE1</u>

Le calcul des dérivées partielles de X et de Y par rapport à R_e , R_t et Q donne les expressions suivantes pour les fluctuations de X et de Y:

$$\begin{cases} \Delta X = \Delta R_{e} + \frac{1 + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2} + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2}\cos\alpha\pi}{D^{2}} \Delta R_{t} - \omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{2}\frac{2\omega_{2}^{\alpha}QR_{t} + (1 + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2})\cos\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \Delta Q \\ \Delta Y = \frac{2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q\left(1 + \omega_{2}^{\alpha}QR_{t}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \Delta R_{t} + \frac{\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{2}\left(1 - \omega_{2}^{2\alpha}Q^{2}R_{t}^{2}\right)\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \Delta Q \end{cases}$$
(V-27)

Les coefficients α_i et β_i sont donc :

$$\begin{cases} \alpha_{e} = \frac{R_{e}}{X(\omega_{2})} \\ \alpha_{t} = \frac{R_{t}}{X(\omega_{2})} \frac{1 + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2} + \omega_{2}^{2\alpha}Q^{2}R_{t}^{2}\cos\alpha\pi}{D^{2}} \\ \alpha_{c} = -\frac{\omega_{2}^{\alpha}QR_{t}^{2}}{X(\omega_{2})} \frac{2\omega_{2}^{\alpha}QR_{t} + (1 + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2})\cos\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \\ \beta_{c} = \frac{\omega_{2}^{\alpha}QR_{t}^{2}(1 - \omega_{2}^{2\alpha}QR_{t}\cos\frac{\alpha\pi}{2})\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{Y(\omega_{2})D^{2}} \\ \beta_{c} = \frac{\omega_{2}^{\alpha}QR_{t}^{2}(1 - \omega_{2}^{2\alpha}Q^{2}R_{t}^{2})\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{Y(\omega_{2})D^{2}} \end{cases}$$

On calcule ensuite les coefficients γ_i et δ_i à partir des relations V-7 pour ensuite obtenir les fluctuations ΔR_t et ΔQ à partir des relations V-6. Les expressions obtenues sont complexes, on se limite donc à donner ici les expressions simplifiées obtenues dans les cas A, C et E :

• **Cas A** : haute fréquence :
$$\omega_2 R_t C >> 1 \implies X(\omega_2) = R_e$$
 et $Y(\omega_2) = \frac{\sin(\alpha \pi/2)}{Q \omega_2^{\alpha}}$

$$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = -\frac{\Delta Q}{Q} \end{cases} \quad \text{d'où} : \qquad \begin{cases} \frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{\Delta Y}{Y} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = ?? \end{cases} \quad (V-29) \end{cases}$$

La mesure de ΔX n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à celle de ΔR_e alors que celle de ΔY donne les fluctuations de Q. Il n'est donc pas possible d'obtenir les fluctuations de R_t par la mesure des fluctuations à la fréquence $f_2 = 100$ kHz.

• **Cas C** : sommet du diagramme: $\omega_2 R_t C = 1 \Rightarrow X(\omega_2) = R_e + \frac{R_t}{2}$ et $Y(\omega_2) = \frac{R_t \sin(\alpha \pi/2)}{2(1 + \cos(\alpha \pi/2))}$

$$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \frac{2R_e}{2R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{R_t}{2R_e + R_t} \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{1 + \cos(\alpha\pi/2)} \frac{\Delta R_t}{R_t} - \frac{R_t}{2R_e + R_t} \frac{1}{1 + \cos(\alpha\pi/2)} \frac{\Delta Q}{Q} \quad (V-30) \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \end{cases}$$
(V-31)

d'où :

$$\begin{cases} \frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{2R_e + R_t}{R_t} \left(1 + \cos(\alpha\pi/2)\right) \frac{\Delta X}{X} + \cos(\alpha\pi/2) \frac{\Delta Y}{Y} + \frac{2R_e}{R_t} \left(1 + \cos(\alpha\pi/2)\right) \frac{\Delta R_e}{R_e} & (V - 32) \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} & (V - 33) \end{cases}$$

La mesure des fluctuations de Y donne directement les fluctuations de R_t alors que les fluctuations de Q dépendent des fluctuations des trois grandeurs X, Y et R_e .

d'où :

• Cas E : basse fréquence : $\omega_2 R_t C \ll 1 \implies X(\omega_2) = R_e + R_t$ et $Y(\omega_2) = \omega^{\alpha} Q R_t^2 \sin(\alpha \pi/2)$

$$\left(\frac{\Delta X}{X} = \frac{R_e}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{R_t}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_t}{R_t}\right)$$
(V-34)

$$\frac{\Delta Y}{Y} = 2\frac{\Delta R_t}{R_t} + \frac{\Delta Q}{Q} \tag{V-35}$$

$$\left(\frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{2(R_e + R_t)}{R_t}\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y} + \frac{2R_e}{R_t}\frac{\Delta R_e}{R_e}\right)$$
(V-36)

$$\frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{R_e + R_t}{R_t} \frac{\Delta X}{X} - \frac{R_e}{R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e}$$
(V-37)

Les fluctuations de Q dépendent des fluctuations de X, Y et R_e alors que les fluctuations de R_t dépendent seulement de celles de X et R_e .

2. Calcul des fluctuations de R_t et de C par modèle R_e-R_t-CPE2

Comme il a été indiqué plus haut, le but de cette approche consiste à calculer les fluctuations de la capacité de double couche *C* plutôt que celles de *Q*. Comme précédemment, le calcul des dérivées partielles de *X* et *Y* par rapport à R_e , R_t et *C* permet d'obtenir les fluctuations ΔX et ΔY :

$$\begin{cases} \Delta X = \left[1 + \frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{i}^{3}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{i}Q + \omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{R_{e}(R_{e}+R_{i})D^{2}} \right] \Delta R_{e} \\ + \left[\frac{1+2\omega_{2}^{\alpha}R_{i}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2} + \omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2}\cos(\alpha\pi)}{D^{2}} + \frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{e}R_{i}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}QR_{i} + \omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{(R_{e}+R_{i})D^{2}} \right] \Delta R_{i} \\ - \frac{\alpha\omega_{2}^{\alpha}R_{i}^{2}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{i}Q + \omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{D^{2}} \frac{\Delta C}{C} \\ \Delta Y = -\frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{i}^{3}Q\sin\frac{\alpha\pi}{2}(1-\omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2})}{R_{e}(R_{e}+R_{i})D^{2}} \Delta R_{e} + \frac{\omega_{2}^{\alpha}R_{i}Q\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \left[\frac{R_{e}(1+\frac{2R_{i}}{R_{e}}+\alpha)}{R_{e}+R_{i}} + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{i}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2} + \frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{2\alpha}R_{e}R_{i}^{2}Q^{2}}{R_{e}+R_{i}} \right] \Delta R_{i} \\ + \frac{\alpha\omega_{2}^{\alpha}R_{i}^{2}Q(1-\omega_{2}^{2\alpha}R_{i}^{2}Q^{2})\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{D^{2}} \frac{\Delta C}{C} \\ (V-38) \end{cases}$$

(V-39)

Les coefficients α_i et β_i sont donc :

$$\begin{cases} \alpha_{e} = \frac{R_{e}}{X(\omega_{2})} + \frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{3}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{X(\omega_{2})(R_{e} + R_{t})D^{2}} \\ \alpha_{t} = \frac{R_{t}\left(1 + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2} + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2}\cos(\alpha\pi)\right)}{X(\omega_{2})D^{2}} + \frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{e}R_{t}^{2}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}QR_{t} + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{X(\omega_{2})(R_{e} + R_{t})D^{2}} \\ \alpha_{c} = -\frac{\alpha\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{2}Q\left(\cos\frac{\alpha\pi}{2} + 2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q + \omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2}\cos\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{X(\omega_{2})D^{2}} \end{cases}$$

$$\text{et} \qquad \begin{cases} \beta_{e} = -\frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{3}Q\sin\frac{\alpha\pi}{2}(1-\omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2})}{Y(\omega_{2})(R_{e}+R_{t})D^{2}} \\ \beta_{t} = \frac{\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{2}Q\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{Y(\omega_{2})D^{2}} \left(\frac{R_{e}(1+\frac{2R_{t}}{R_{e}}+\alpha)}{R_{e}+R_{t}}+2\omega_{2}^{\alpha}R_{t}Q\cos\frac{\alpha\pi}{2}+\frac{(1-\alpha)\omega_{2}^{2\alpha}R_{e}R_{t}^{2}Q^{2}}{R_{e}+R_{t}}\right) \\ \beta_{c} = \frac{\alpha\omega_{2}^{\alpha}R_{t}^{2}Q(1-\omega_{2}^{2\alpha}R_{t}^{2}Q^{2})\sin\frac{\alpha\pi}{2}}{Y(\omega_{2})D^{2}} \end{cases}$$

Comme précédemment, on calcule les coefficients γ_i et δ_i à partir des relations V-7 et les fluctuations ΔC et ΔR_i à partir des relations V-5. Les expressions obtenues sont complexes, on se limite encore à donner ici les expressions simplifiées obtenues dans les cas A, C et E :

• **Cas A** : haute fréquence : $\omega_2 R_t C >> 1 \implies X(\omega_2) = R_e$ et $Y(\omega_2) = \frac{\sin(\alpha \pi/2)}{Q \omega_2^{\alpha}}$

$$\left(\frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e}\right) \tag{V-40}$$

$$\frac{\Delta Y}{Y} = (1 - \alpha) \frac{R_t}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} + (1 - \alpha) \frac{R_e}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_t}{R_t} - \alpha \frac{\Delta C}{C}$$
(V-41)

La mesure de ΔX n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à celle de ΔR_e et celle de ΔY dépend des fluctuations des trois grandeurs R_e , R_t et C. Il n'est donc pas possible d'obtenir les fluctuations de R_t et C par la mesure des fluctuations à la fréquence $f_2 = 100$ kHz. • **Cas C** : sommet du diagramme: $\omega_2 R_t C = 1 \Rightarrow X(\omega_2) = R_e + \frac{R_t}{2}$ et $Y(\omega_2) = \frac{R_t \sin(\alpha \pi/2)}{2(1 + \cos(\alpha \pi/2))}$

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{2R_e(R_e + R_t)(1 + \cos(\alpha\pi/2)) + (1 - \alpha)R_t^2}{(2R_e + R_t)(R_e + R_t)(1 + \cos(\alpha\pi/2))} \frac{\Delta R_e}{R_e} - \frac{R_t}{2R_e + R_t} \frac{\alpha}{1 + \cos(\alpha\pi/2)} \frac{\Delta C}{C} \quad (V - 42) + R_t \frac{(R_e + R_t)\cos(\alpha\pi/2) + 2(1 - \alpha)R_e}{(2R_e + R_t)(R_e + R_t)(1 + \cos(\alpha\pi/2))} \frac{\Delta R_t}{R_t} - \frac{\Delta R_t}{R_t} \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \quad (V - 43)$$

d'où :

$$\begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = -\frac{2R_e + R_t}{R_t} \frac{1 + \cos(\alpha \pi/2)}{\alpha} \frac{\Delta X}{X} + \frac{(R_e + R_t)\cos(\alpha \pi/2) + (1 - \alpha)R_e}{\alpha(R_e + R_t)} \frac{\Delta Y}{Y} & (V - 44) \\ + \frac{2R_e(R_e + R_t)(1 + \cos(\alpha \pi/2)) + (1 - \alpha)R_t^2}{\alpha R_t(R_e + R_t)} \frac{\Delta R_e}{R_e} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} & (V - 45) \end{cases}$$

La mesure des fluctuations de Y donne directement les fluctuations de R_t alors que les fluctuations de C dépendent des fluctuations des trois grandeurs X, Y et R_e .

• Cas E : basse fréquence : $\omega_2 R_t C \ll 1 \implies X(\omega_2) = R_e + R_t$ et $Y(\omega_2) = \omega^{\alpha} Q R_t^2 \sin(\alpha \pi/2)$

$$\int \frac{\Delta X}{X} = \frac{R_e}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{R_t}{R_e + R_t} \frac{\Delta R_t}{R_t}$$
(V-46)

$$\frac{\Delta Y}{Y} = -\frac{(1-\alpha)R_t}{R_e + R_t}\frac{\Delta R_e}{R_e} + \frac{R_e(1+\alpha) + 2R_t}{R_e + R_t}\frac{\Delta R_t}{R_t} + \alpha\frac{\Delta C}{C}$$
(V-47)

$$d'o\dot{u}: \begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = -\frac{R_e(1+\alpha)+2R_t}{\alpha R_t}\frac{\Delta X}{X} + \frac{1}{\alpha}\frac{\Delta Y}{Y} + \frac{(1-\alpha)R_t^2 + R_e(R_e(1+\alpha)+2R_t)}{\alpha (R_e+R_t)R_t}\frac{\Delta R_e}{R_e} (V-48) \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{R_e+R_t}{R_t}\frac{\Delta X}{X} - \frac{R_e}{R_t}\frac{\Delta R_e}{R_e} \end{cases}$$
(V-49)

Les fluctuations de *C* dépendent des fluctuations de *X*, *Y* et R_e alors que les fluctuations de R_t dépendent seulement de celles de *X* et R_e .

Pour les deux modèles CPE, les grandeurs R_e , R_t , Q et le coefficient d'aplatissement α sont déterminés à partir de l'ajustement de l'impédance expérimentale sur celle du circuit équivalent R_e - R_t -CPE et les valeurs de $X(\omega_2)$ et $Y(\omega_2)$ sont calculées à la fréquence de mesure f_2 par les formules de la relation V-25. Par exemple, pour le courant d'électrolyse I = -5mA (série de mesure n°1), les valeurs de R_e , R_t , Q et α sont : $R_e = 5,13 \Omega$, $R_t = 15,99 \Omega$, $\alpha = 0,89$ et $Q = 12,1 \mu$ F s^{α -1}, et, pour $f_2 = 100$ kHz, $X(\omega_2) = 5,24 \Omega$ et $Y(\omega_2) = 0,53 \Omega$.

Dans le paragraphe suivant, ces trois modèles ont été utilisés pour calculer les fluctuations de R_t et de C (ou Q) à partir des mesures expérimentales de fluctuations de R_e , $X(\omega_2)$ et $Y(\omega_2)$. Auparavant, une synthèse des expressions simplifiées pour les 3 cas fondamentaux d'étude (cas A, C et E) est donnée dans le tableau V.1. Ce tableau montre que certaines fréquences f_2 permettent d'avoir accès directement aux fluctuations recherchées des grandeurs C (ou Q) et R_t :

- cas A (f_2 en haute fréquence) : pour les modèles R_e - R_r -C et R_e - R_r -CPE1, les fluctuations de Y donnent directement les fluctuations de C et Q, alors que pour le modèle R_e - R_r -CPE2, il n'est pas possible d'obtenir les fluctuations de C.
- cas C (f_2 au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance) : pour les trois modèles, les fluctuations de *Y* donnent directement les fluctuations de R_t .

V.2. Analyse des fluctuations de R_t et de C (ou Q)

V.2.1. Première série de mesure

La première série de mesures a été effectuée au courant d'électrolyse I = -5 mA en 2008. Les fluctuations de R_e , $X(\omega_2)$ et $Y(\omega_2)$, mesurées aux cinq fréquences f_2 (cas A, B, C, D, E), sont utilisées pour calculer des fluctuations de R_t et de C (ou de Q) à l'aide des trois modèles développés dans les paragraphes précédents.

1. Modèle R_e-R_t-C

La figure V.1 présente les résultats de calcul des fluctuations $\Delta C/C$ (tracés à gauche) et $\Delta R_t/R_t$ (tracés à droite) selon le modèle R_e - R_t -C aux cinq fréquences de mesure f_2 dans l'ordre de f_2 décroissant (positions respectives A, B, C, D et E).

Les valeurs de $X(\omega_2)$ et de $Y(\omega_2)$ ainsi que les coefficients α_i , β_i , γ_i et δ_i sont reportés pour chaque fréquence de mesure. A partir de ces résultats, on peut faire les remarques suivantes selon la position du point de mesure sur le diagramme de Nyquist de l'impédance :

Cas A (f₂ = 100 kHz) : le départ des bulles correspond à des fluctuations de *C* vers le haut, d'amplitude crête-crête relative de l'ordre de 20 %, et des fluctuations de *R_t* vers le bas, d'amplitude crête-crête relative de l'ordre de 500 %. Bien que les variations de *C* et de *R_t* soient dans le bon sens, c'est-à-dire qu'un départ de bulle augmente bien la

	<u>Chapitre V</u>	Etude des fluctuations de la capacité de double couche, de la résistan et du potentiel faradique générées par un dégagement gazeux	nce de transfert de charge		
	$\operatorname{Cas} A: \omega_2 R_t C >> 1$	$\operatorname{Cas} \mathbf{C} : \omega_2 R_t C = 1$	$\operatorname{Cas} \mathrm{E}: \omega_2 R_t C << 1$		
	$X(\omega_2) = R_e$	$X(\omega_2) = R_e + R_t/2$	$X(\omega_2) = R_e + R_t$		
	$Y(\omega_2) = 1/(C \omega_2)$	$Y(\omega_2) = R_t/2$	$Y(\omega_2) = R_t^2 C \omega_2$		
modèle R _e -R _t -C	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = -\frac{\Delta C}{C} \end{cases} \qquad \begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = -\frac{\Delta Y}{Y} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = ?? \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta C}{C}) \\ \text{relation V} - 17 \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V} - 19 \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}) \\ \text{relation V-21} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = 2\frac{\Delta R_t}{R_t} + \frac{\Delta C}{C} \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta Y}{Y}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V-23} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V-24} \end{cases}$		
	$Y(\omega_2) = \frac{\sin(\alpha \pi/2)}{Q \omega_2^{\alpha}}$	$Y(\omega_2) = \frac{R_t \sin(\alpha \pi/2)}{2(1 + \cos(\alpha \pi/2))}$	$Y(\omega_2) = \omega^{\alpha} Q R_t^2 \sin(\alpha \pi/2)$		
modèle <i>R_e-R</i> t-CPE1	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = -\frac{\Delta Q}{Q} \end{cases} \qquad \qquad \begin{cases} \frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{\Delta Y}{Y} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = ?? \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}, \frac{\Delta Q}{Q}) \\ \text{relation V} - 30 \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta R_t}{R_t}, \frac{\Delta Q}{Q} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta Y}{Y}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V} - 32 \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}) \\ \text{relation V - 34} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = 2\frac{\Delta R_t}{R_t} + \frac{\Delta Q}{Q} \\ \text{relation V - 37} \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta Q}{Q} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta Y}{Y}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V - 36} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V - 37} \end{cases}$		
modèle <i>R_e-R_t-</i> CPE2	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = \frac{\Delta R_e}{R_e} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = f\left(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}, \frac{\Delta C}{C}\right) \\ \text{relation V} - 41 \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta C}{C} = ?? \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = ?? \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}, \frac{\Delta C}{C}) \\ \text{relation V} - 42 \\ \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta R_t}{R_t} \\ \end{cases} \begin{cases} \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{\Delta Y}{Y} \end{cases}$	$\begin{bmatrix} \frac{\Delta X}{X} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}) \\ \text{relation V - 46} \\ \frac{\Delta Y}{Y} = f(\frac{\Delta R_e}{R_e}, \frac{\Delta R_t}{R_t}, \frac{\Delta C}{C}) \\ \text{relation V - 47} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\Delta C}{C} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta Y}{Y}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V - 48} \\ \frac{\Delta R_t}{R_t} = f(\frac{\Delta X}{X}, \frac{\Delta R_e}{R_e}) \\ \text{relation V - 49} \end{bmatrix}$		

Tableau V.1. Expressions de $\Delta X/X$, $\Delta Y/Y$ et $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$), $\Delta R_t/R_t$ dans les 3 cas limites A, C et E.



Chapitre V

Figure V.1. Fluctuations $\Delta C/C$ (à gauche) et $\Delta R_t/R_t$ (à droite) calculées en pourcentage pour le modèle R_e - R_t -C ($R_e = 5,58 \Omega$, $R_t = 15,00 \Omega$, $C = 4,74 \mu$ F).

capacité de double couche et diminue bien la résistance de transfert de charge du fait de l'augmentation de la surface active de l'électrode, la variation de R_t est bien trop grande dans le cas A, du fait des valeurs très élevées des coefficients δ_e et δ_x , et n'a pas de sens physique comme indiqué dans la partie théorique.

- **Cas B** ($f_2 = 10 \text{ kHz}$) : les fluctuations de *C* et de R_t sont de l'ordre de 10 % avec un sens de variation correct pour *C* mais pas pour R_t , les sauts de R_t étant vers le haut, traduisant une augmentation de R_t au départ d'une bulle. Comme dans le cas A, la fréquence f_2 est encore trop élevée pour que la mesure des fluctuations de R_t soit précise.
- Cas C (f₂ = 2,5 kHz) : à cette fréquence au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance, les fluctuations de C et de R_t, d'amplitude relative de l'ordre respectivement de 10 % et 3 %, sont dans le bon sens, c'est-à-dire que C augmente alors que R_t diminue à chaque départ de bulle.
- Cas D (f₂ = 500 Hz) : à cette fréquence à mi-hauteur du diagramme d'impédance, les résultats sont similaires à ceux du cas C : fluctuations de *C* et de *R_t* dans le bon sens et

d'amplitude relative respectivement de l'ordre de 10 % et 3 % à chaque départ de bulle.

Cas E (f₂ = 100 Hz) : en basse fréquence, les résultats sont similaires aux cas C et D précédents. Il est à noter que les fluctuations de C à cette fréquence sont plus bruitées que dans les autres cas.

En résumé selon le modèle R_e - R_t -C, pour les cinq points de mesure, les fluctuations de la capacité de double couche semblent correctement calculées, tant qualitativement (saut vers le haut) que quantitativement (amplitude crête-crête relative de l'ordre de 10 % à 4 fréquences de mesure, la valeur de 40 % étant plus élevée pour $f_2 = 100$ kHz). En ce qui concerne les fluctuations de R_t , les résultats sont cohérents pour les trois derniers points de mesure (cas C, D et E) alors que pour les cas A et B les résultats ne sont pas corrects car il n'est pas possible de mesurer précisément R_t avec une valeur de f_2 trop élevée.

Les trois figures V.2, V.3 et V.4 ci-dessous montrent les fluctuations de R_e , $X(\omega_2)$, $Y(\omega_2)$ (ou - $Y(\omega_2)$ dans la figure V.2), C et R_t pour les trois cas fondamentaux d'étude que sont respectivement les cas A (haute fréquence), C (sommet du diagramme de Nyquist) et E (basse fréquence).



Figure V.2. Fluctuations $\Delta R_{e'}R_{e}$, $\Delta X/X$, $-\Delta Y/Y$ (mesurées) et $\Delta C/C$, $\Delta R_t/R_t$ (calculées selon le modèle $R_{e}-R_t-C$) à la fréquence $f_2 = 100 \text{ kHz}$ (cas A).



Figure V.3. Fluctuations $\Delta R_{e'}/R_{e}$, $\Delta X/X$, $\Delta Y/Y$ (mesurées) et $\Delta C/C$, $\Delta R_{e'}/R_{t}$ (calculées selon le modèle $R_{e}-R_{t}-C$) à la fréquence $f_{2} = 2,5 \text{ kHz}$ (cas C).



Figure V.4. Fluctuations $\Delta R_{e'}/R_{e}$, $\Delta X/X$, $\Delta Y/Y$ (mesurées) et $\Delta C/C$, $\Delta R_{t'}/R_{t}$ (calculées selon le modèle $R_{e}-R_{t}-C$) à la fréquence $f_{2} = 100 \text{ Hz}$ (cas E).

Sur ces trois figures, on peut noter une corrélation très forte entre les différentes grandeurs liée aux départs des bulles, non seulement celle mise en évidence dans le chapitre

IV entre les fluctuations de R_e , X et Y, mais également celle avec les fluctuations de C et de R_t à chaque départ de bulle. Cette remarque est également valable pour les positions à mihauteur du diagramme d'impédance (cas B et D). En haute fréquence (cas A), les fluctuations $\Delta C/C$ sur la figure V.2 sont directement égales à l'opposé des fluctuations $\Delta Y/Y$, comme le prévoyait la partie théorique (relation V-15). Au sommet du diagramme d'impédance (cas C), la figure V.3 montre que les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ ressemblent plutôt aux fluctuations $\Delta Y/Y$ bien qu'elles ne soient pas strictement identiques comme le prévoit la relation V-20, soit parce que la fréquence $f_2 = 2,5$ kHz ne correspond pas exactement au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance (cf. figure IV.4), soit parce que le modèle R_e - R_t -C n'ajuste pas suffisamment bien l'impédance mesurée (cf. figure IV.4), ce qui conduit à des valeurs de Re, Rt et C assez approximatives et donc à des valeurs $\delta_e = 0,092$, $\delta_x = -0,202$ et $\delta_y = 1,110$ un peu éloignées des valeurs théoriques $\delta_e = 0$, $\delta_x = 0$ et $\delta_y = 1$. Par contre, les fluctuations de C sont surtout liées à celles de R_e et de X et ne dépendent que peu de celles de Y, comme le prévoit la relation V-19, le coefficient $\gamma_y = -0,110$ (au lieu de 0 en théorie) étant très inférieur aux coefficients $\gamma_e = 0,744$ et $\gamma_x = -1,634$. En basse fréquence (cas E), la figure V.4 montre que les fluctuations $\Delta C/C$ sont proches des fluctuations $\Delta Y/Y$ (de par leur amplitude et du fait de la présence d'un bruit de fond) alors que les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ dépendent davantage des fluctuations $\Delta X/X$ et $\Delta R_e/R_e$ (absence de bruit de fond).

Le tableau V.2 présente les écarts-types des fluctuations $\Delta C/C$ pour les cinq fréquences f_2 utilisées et $\Delta R_t/R_t$ pour les trois fréquences les plus basses, étant donné que les fluctuations de R_t ne sont pas calculées correctement dans les cas A et B. Comme au chapitre IV, les écarts-types ont été calculés avec le dernier des dix enregistrements temporels de *C* et R_t correspondant à la fréquence d'échantillonnage de 10 Hz pour ne pas être gêné par une éventuelle dérive des signaux sur un temps long. A priori quand le régime de dégagement gazeux est stationnaire, l'amplitude des fluctuations de *C* et de R_t ne devrait pas dépendre de la fréquence f_2 de mesure. Pour les fluctuations de la capacité de double couche, les écartstypes sont relativement proches (entre 1,7 et 2 % pour les cas B, C, D) sauf en haute fréquence (cas A, soit du fait de l'inadéquation du modèle R_e - R_t -C, soit d'une légère influence de l'électrode de référence utilisée qui augmente l'amplitude des fluctuations de *Y* qui augmente artificiellement l'amplitude des fluctuations $\Delta Y/Y$) et en basse fréquence (cas E, mesures bruitées). En ce qui concerne les fluctuations de la résistance de transfert de charge, les écartstypes sont proches dans les cas C et D, la valeur étant un peu supérieure dans le cas E.

	cas A (100 kHz)	cas B (10 kHz)	Cas C (2,5 kHz)	cas D (500 Hz)	cas E (100 Hz)
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	7,55	1,91	1,69	1,78	2,65
$\sigma_{\Delta Rt/Rt}$ (%)			0,32	0,46	0,69

Tableau V.2. Ecarts-types des fluctuations $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ selon le modèle R_e - R_t -C pour les 5 fréquences f_2 .

2. Modèle R_e-R_r-CPE1

Pour ce modèle, les fluctuations $\Delta Q/Q$ et $\Delta R_t/R_t$ calculées sont présentées dans la figure V.5 (tracés à gauche pour Q, à droite pour R_t) aux cinq fréquences de mesure f_2 .



Figure V.5. Fluctuations $\Delta Q/Q$ (à gauche) et $\Delta R_t/R_t$ (à droite) calculées en pourcentage pour le modèle R_e - R_t -CPE1 ($R_e = 5,13 \ \Omega, R_t = 15,99 \ \Omega, \alpha = 0,894, Q = 12,1 \ \mu F \ s^{\alpha-1}$).

Les fluctuations de R_t en haute fréquence ne sont pas non plus correctement calculées à l'aide de ce modèle. En effet, l'amplitude des fluctuations est trop importante pour $f_2 = 100$ kHz (cas A) et le sens de variation des fluctuations n'est pas correct pour $f_2 = 10$ kHz (cas B). Pour les trois fréquences les plus basses (cas C, D, E), le sens des fluctuations de R_t est correct et l'amplitude crête-crête des fluctuations est de l'ordre de 2 %. D'après les figures V.1 et V.5, l'amplitude des fluctuations $\Delta R_t/R_t$ est très légèrement inférieure avec ce modèle R_e - R_t -CPE1. En ce qui concerne la grandeur Q, ce modèle donne des fluctuations d'amplitude relativement homogène pour 4 fréquences f_2 de mesure, l'amplitude étant un peu supérieure pour $f_2 = 100$ kHz. De plus, Q augmente à chaque départ d'une bulle, ceci pour les cinq fréquences f_2 de mesure, ce qui est cohérent avec le fait que Q est liée à la capacité de double couche qui augmente quand la surface active de l'électrode augmente du fait du départ d'une bulle.

Le tracé des acquisitions temporelles des fluctuations de R_e , $X(\omega_2)$, $Y(\omega_2)$, Q et R_t pour les trois cas fondamentaux d'étude A, C et E donne des résultats très similaires à ceux des figures V.2 à V.4. Pour le cas A, les fluctuations $\Delta Q/Q$ sont égales à l'opposé des fluctuations $\Delta Y/Y$, comme le prévoit la relation théorique V-29. Au sommet du diagramme d'impédance (cas C), les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ sont proches des fluctuations $\Delta Y/Y$, mais pas égales pour des raisons identiques à celles invoquées pour le modèle précédent (les coefficients $\delta_e = 0,06$, $\delta_x =$ -0,15 et $\delta_y = 1,09$ sont un peu différents des valeurs théoriques $\delta_e = 0$, $\delta_x = 0$ et $\delta_y = 1$). Les fluctuations $\Delta Q/Q$ sont davantage liées aux fluctuations $\Delta X/X$ et $\Delta R_e/R_e$ et dépendent peu des fluctuations $\Delta Y/Y$, comme le montrent les valeurs des coefficients γ_i dans la figure V.5. Comme pour le modèle précédent, en basse fréquence (cas E), les fluctuations $\Delta Q/Q$ sont proches des fluctuations $\Delta Y/Y$ et les fluctuations $\Delta R_t/R_t$ dépendent surtout des fluctuations $\Delta X/X$ et $\Delta R_e/R_e$.

Les valeurs des écarts-types des fluctuations de Q et R_t sont reportées dans le tableau V.3. Les écarts-types de Q ne dépendent pas de la fréquence f_2 (de l'ordre de 2 %), excepté pour $f_2 = 100$ kHz où la valeur est un peu supérieure mais moins que dans le modèle précédent. L'amplitude des fluctuations de R_t est homogène dans les cas C et D et un peu supérieure dans le cas E, comme dans le modèle précédent.

	cas A (100 kHz)	cas B (10 kHz)	cas C (2,5 kHz)	cas D (500 Hz)	cas E (100 Hz)
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	3,3	1,84	1,82	1,66	2,09
$\sigma_{\Delta Rt/Rt}$ (%)			0,37	0,41	0,64

Tableau V.3. Ecarts-types des fluctuations $\Delta Q/Q$ et $\Delta R_t/R_t$ selon le modèle R_e - R_t -CPE1 pour les 5 fréquences f_2 .

3. Modèle R_e-R_t-CPE2

Les fluctuations $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ calculées selon le modèle R_e - R_t -CPE2 sont présentées dans la figure V.6. Pour les fluctuations de R_t , les résultats obtenus avec ce modèle sont quasiment identiques à ceux obtenus avec le modèle R_e - R_t -CPE1. L'amplitude crête-crête des fluctuations $\Delta R_t/R_t$ est de l'ordre de 2 % pour les trois fréquences plus basses. Les écarts-types présentés dans le tableau V.4 pour les fluctuations de R_t sont strictement les mêmes que ceux



donnés par le modèle R_e - R_t -CPE1 (tableau V.3), ce que laissaient prévoir les relations identiques V-33, V-45 pour le cas C et V-37, V-49 pour le cas E.

Figure V.6. Fluctuations $\Delta C/C$ (à gauche) et $\Delta R_t/R_t$ (à droite) calculées en pourcentage pour le modèle R_e - R_t -CPE2 ($R_e = 5,13 \ \Omega, R_t = 15,99 \ \Omega, \alpha = 0,894, Q = 12,1 \ \mu F s^{\alpha-1}$).

	cas A (100 kHz)	cas B (10 kHz)	cas C (2,5 kHz)	cas D (500 Hz)	cas E (100 Hz)
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)		1,89	1,86	1,69	2,24
$\sigma_{\Delta Rt/Rt}$ (%)			0,37	0,41	0,64

Tableau V.4. Ecarts-types des fluctuations $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ selon le modèle R_e - R_t -CPE2 pour les 5 fréquences f_2 .

L'amplitude crête-crête des fluctuations $\Delta C/C$ à $f_2 = 100$ kHz est de l'ordre de 6 % contre 10 % dans le modèle R_e - R_t -CPE1 mais le sens de variation de C est souvent vers le bas, ce qui signifie que la capacité de double couche diminue alors qu'elle devrait augmenter au départ d'une bulle. Cette incohérence montre que ce dernier modèle ne permet pas de calculer correctement les fluctuations de C pour $f_2 = 100$ kHz. C'est bien ce que prévoyaient les relations V-40 et V-41 qui montraient l'impossibilité de calculer les fluctuations de C et de R_t à cette fréquence. Par contre, les fluctuations de C sont vers le haut aux départs des bulles et

du même ordre de grandeur (de l'ordre de 10 % pour l'amplitude crête-crête et de 2 % pour l'écart-type) pour les 4 autres fréquences f_2 , comme dans le modèle R_e - R_r -CPE1.

4. Conclusions sur la première série de mesures

Le tableau V-5 récapitule les valeurs des écarts-types des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$) pour le modèle R_e - R_t -CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ pour les trois modèles utilisés et pour les 5 fréquences de mesure f_2 , ainsi que les sens de variation des grandeurs aux départs des bulles. Le tableau n'a pas été rempli lorsque le calcul des fluctuations n'est pas correct (pour C dans le cas A du modèle R_e - R_t -CPE2, et R_t dans les cas A et B des 3 modèles) pour les raisons invoquées précédemment. On peut observer que les amplitudes des fluctuations $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) sont très proches dans les cas B, C et D, c'est-à-dire pour les points où la partie imaginaire de l'impédance de l'électrode est importante ; pour les points A et E situés près de l'axe des abscisses du diagramme de Nyquist, l'amplitude des fluctuations $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) est un peu supérieure. En ce qui concerne l'amplitude des fluctuations de la résistance de transfert de charge, les écarts-types de $\Delta R_t/R_t$ ont des valeurs proches dans les cas C et D et une valeur un peu supérieure dans le cas E. On retiendra donc d'un point de vue pratique, que d'une part il faut surtout travailler à une fréquence proche f_2 de la fréquence au sommet du diagramme de Nyquist pour avoir des mesures des fluctuations de C et R_t fiables, et que d'autre part les écarts-types des fluctuations $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ sont respectivement de 1,8 % et 0,4 %, ce qui représente des amplitudes crête-crête de 8-9 % et 2 %.

	Cas	Α		F	3	С		D		Ε		
Modèle		(100	(100 kHz)		(10 kHz)		(2,5 kHz)		(500 Hz)		(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	7,55	↑	1,91	1	1,69	1	1,78	1	2,65	1	
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	3,3	1	1,84	1	1,82	1	1,66	1	2,09	ſ	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2			1,89	1	1,86	1	1,69	1	2,24	1	
	R_e - R_t - C					0,32	\rightarrow	0,46	\rightarrow	0,69	\downarrow	
(%)	R_e - R_t -CPE1					0,37	\rightarrow	0,41	\rightarrow	0,64	\downarrow	
(70)	R_e - R_t -CPE2					0,37	\downarrow	0,41	\downarrow	0,64	\downarrow	

Tableau V.5. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_2 utilisés dans la série 1 (-5 mA 2008)

V.2.2. Synthèse des huit séries de mesures

Comme pour la première série de mesure, les fluctuations de C (ou Q) et de R_t ont été calculées pour les 7 autres séries de mesure en utilisant les 3 modèles (R_e - R_t -C, R_e - R_t -CPE1,

 R_e - R_t -CPE2). Cette partie présente les résultats obtenus pour ces 7 séries de mesure en commençant par une discussion sur les écarts-types des fluctuations de C (ou Q) et de R_t .

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les fluctuations de R_t n'étaient pas correctement déterminées en haute fréquence (cas A et B). De même, les fluctuations de *C* ne sont pas correctement déterminées dans certain cas (par exemple, dans le cas A de la première série de mesure avec le modèle R_e - R_t -CPE2). Comme dans le tableau V.5 de la série 1, nous ne remplissons pour les sept autres séries de mesure que les cases où les calculs de $\Delta C/C$ et de $\Delta R_t/R_t$ sont corrects. Dans le chapitre IV, nous avons classé les 8 séries en trois catégories (petites bulles, bulles de taille moyenne et grosses bulles) ; ce classement est également utilisé dans l'analyse des fluctuations de *C* et de R_t pour essayer de déterminer s'il existe une corrélation entre les fluctuations de ces deux grandeurs physiques et la taille des bulles.

1. Séries avec dégagement de petites bulles

Les tableaux V.5, V.6 et V.7 présentent les valeurs des écarts-types des fluctuations de $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle R_e - R_t -CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ ainsi que leur sens de variation pour les trois modèles et les 5 fréquences f_2 de mesure utilisées dans les 3 séries montrant un dégagement de petites bulles.

	Cas		•	I	3	(2	D		Ε	
Modèle		(100	(100 kHz)		(2,8 kHz)		Hz)	(200 Hz)		(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	3,12	1	1,69	1	0,35	1	1,08	1	4,00	b
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	2,35	1	1,75	ſ	0,35	1	0,97	ſ	3,15	b
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2	1,75	1	1,83	1	0,32	1	1,00	↑	3,28	b
$\int \Delta P_t / P_t$	R_e - R_t - C			1,77	↓	0,06	\rightarrow	0,73	↓	0,95	\rightarrow
(%)	R_e - R_t -CPE1			1,99	↓	0,02	\rightarrow	0,70	↓	0,89	\rightarrow
(,)	R_e - R_t -CPE2			1,99	\downarrow	0,02	\rightarrow	0,70	\downarrow	0,89	\rightarrow

Tableau V.6. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_{t}/R_{t}$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_{2} utilisés dans la série 2 (-1 mA 2010).

Hormis le problème de mesure en haute fréquence (cas A et/ou cas B) pour ces 3 séries de mesure, les fluctuations de *C* (ou *Q*) et de *R_t* sont d'amplitude de même ordre de grandeur. Si on focalise l'analyse des résultats sur les cas C et D, on remarque que les écartstypes sont entre 0,3 % et 1,8 % pour les fluctuations de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et entre 0,3 % et 0,7 % pour les fluctuations de $\Delta R_t/R_t$ (hormis le cas C de la série 2). Ces résultats sont relativement homogènes pour les trois modèles utilisés. Pour le cas E, on n'exploite pas les

	Cas	Α		H	В		С		D		E
Modèle		(100 kHz)		(37 k	(Hz	(11 k	(Hz	(3 kE	Iz)	(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C			0,44	ſ	0,27	↑	0,64	1		b
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1			0,44	ſ	0,27	↑	0,63	1		b
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2			0,44	ſ	0,27	↑	0,63	1		b
$\int \Delta P t / P t$	R_e - R_t - C			4,46	\downarrow	0,49	\rightarrow	0,76	\downarrow	0,98	\rightarrow
(%)	R_e - R_t -CPE1			4,42	\downarrow	0,50	b	0,76	\downarrow	0,98	\downarrow
(, 0)	R_e - R_t -CPE2			4,42	\downarrow	0,50	b	0,76	\downarrow	0,98	\downarrow

résultats ici à cause du problème du bruit de fond (noté b dans les tableaux) lié aux mesures à cette fréquence.

Tableau V.7. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_{t}/R_{t}$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_{2} utilisés dans la série 3 (-20 mA 2010).

2. Séries avec dégagement de bulles de taille moyenne

Les résultats pour les bulles de taille moyenne sont présentés dans les tableaux V.8, V.9 et V.10 qui suivent.

	Cas	A	Α		3	(С)	Ε		
Modèle		(100 kHz)		(40 k	(40 kHz)		(17 kHz)		(3 kHz)		(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	3,78	1	5,37	ſ	4,19	ſ	7,38	1		b	
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	1,05	1	3,53	Î	2,64	ſ	6,02	1		b	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2	2,93	1	3,12	1	2,22	1	6,56	1		b	
	R_e - R_t - C			3,29	↓	5,75	↓	0,33	\downarrow	7,44	\downarrow	
(%)	R_e - R_t -CPE1			5,17	↓	5,96	\rightarrow	0,53	\downarrow	6,23	Ļ	
(70)	R_e - R_t -CPE2			5,17	\downarrow	5,96	\downarrow	0,53	\downarrow	6,23	\downarrow	

Tableau V.8. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_{\ell}/R_{t}$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_{2} utilisés dans la série 4 (-20 mA 2009).

Pour les bulles de taille moyenne, on retrouve les mêmes problèmes de calcul en haute fréquence et en basse fréquence que précédemment, on ne considère donc que les résultats aux points de mesure C et D qui correspondent aux mesures plus fiables. Pour les séries 5 et 6, les valeurs des écarts-types des fluctuations de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) varient entre 0,8 % et 2,2 % et entre 0,45 % et 1,5 % pour les fluctuations de $\Delta R_t/R_t$. Ces écarts-types sont légèrement plus élevés que pour les bulles de taille petite. Pour la série 4, les fluctuations des grandeurs sont plus importantes pour les cas C et D, ce qui peut être expliqué par le fait que la série 4 se

Madàla	Cas	(100)	\mathbf{A}		B (10 kHz)		C) U ₂)	$E_{(100 H_{7})}$		
Wiodele			KNZ)	(19 P	(19 KHZ)		(5 KHZ)		(I K H Z)		(100 HZ)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	5,02	1	1,15	ſ	1,40	ſ	2,21	1		b	
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	4,24	1	1,12	ſ	1,43	ſ	2,09	1		b	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2	3,89	1	1,03	ſ	1,36	ſ	2,07	1		b	
$\int \Delta P t/P t$	R_e - R_t - C			1,97	\downarrow	0,45	\rightarrow	0,86	\downarrow	1,31	\downarrow	
(%)	R_e - R_t -CPE1		1	1,93	\downarrow	0,44	\rightarrow	0,83	\downarrow	1,23	\downarrow	
(70)	R_e - R_t -CPE2			1,93	\downarrow	0,44	\downarrow	0,83	\downarrow	1,23	\downarrow	

trouve très proche des séries des grosses bulles (cf. figure IV.13). Nous revenons sur ce point dans le paragraphe suivant.

Tableau V.9. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_{\ell}/R_{t}$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_{2} utilisés dans la série 5 (-5 mA 2010).

	Cas	A	Α			0	1 -	D		Ε		
Modèle		(100	(100 kHz)		(40 kHz)		(11 kHz)		(2,7 kHz)		(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	4,47	1	1,54	1	1,09	↑	1,38	1		b	
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	7,04	1	2,77	ſ	1,02	ſ	1,14	↑		b	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2	1,88	1	0,52	1	0,84	1	0,94	1		b	
	R_e - R_t - C			6,14	↓	0,52	↓	1,49	\downarrow	1,69	\downarrow	
(%)	R_e - R_t -CPE1			13,91	↓	1,56	↑	1,54	\rightarrow	4,28	\rightarrow	
(, , ,	R_e - R_t -CPE2			13,91	\downarrow	1,56	1	1,54	\downarrow	4,29	↓	

Tableau V.10. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_2 utilisés dans la série 6 (-10 mA 2010).

3. Séries avec dégagement de grosses bulles

Les résultats des deux séries où se dégagent de grosses bulles sont présentés dans les tableaux V.11 et V.12. Comme précédemment, nous ne considérons que les résultats concernant les cas C et D. Les valeurs des écarts-types de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et de $\Delta R_t/R_t$ sont beaucoup plus grandes dans ces séries de mesure. En effet, par exemple dans la série 7, les écarts-types des fluctuations de $\Delta C/C$ sont respectivement de l'ordre de 7 % et 15-20 % dans les cas C et D et de $\Delta R_t/R_t$.

Pour les séries de mesure 4 et 8, les fluctuations sont d'amplitude moins importante que pour la série 7 mais elles restent largement plus importantes que les fluctuations des séries des bulles de tailles petites et moyennes.

	Cas		Α			0	2	D		Ε	
Modèle		(100 kHz)		(33 k	(33 kHz)		(7 kHz)		Hz)	(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C			6,86	1	6,36	1	23,70	1		b
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1			2,58	ſ	7,19	ſ	14,54	1		b
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2			1,88	ſ	7,36	ſ	16,35	1		b
$\mathbf{O} \wedge \mathbf{P}_t / \mathbf{P}_t$	R_e - R_t - C					2,01	↓	0,85	\rightarrow	3,39	\rightarrow
(%)	R_e - R_t -CPE1					2,92	ſ	1,79	\rightarrow	2,70	\rightarrow
(/ •)	R_e - R_t -CPE2					2,92	1	1,79	\rightarrow	2,70	\rightarrow

Tableau V.11. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_2 utilisés dans la série 7 (-10 mA 2009).

	Cas	Α		В		С		D		E	
Modèle		(100 kHz)		(40 kHz)		(10 kHz)		(3 kHz)		(100 Hz)	
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t - C	3,84	1	5,05	1	3,54	↑	3,42	↑		b
$\sigma_{\Delta Q/Q}$ (%)	R_e - R_t -CPE1	2,95	1	4,59	Î	3,56	1	3,22	1		b
$\sigma_{\Delta C/C}$ (%)	R_e - R_t -CPE2	2,44	1	4,40	Î	3,51	1	3,18	1		b
$\int \Delta P t / P t$	R_e - R_t - C					0,40	\rightarrow	0,35	\rightarrow	0,71	\rightarrow
(%)	R_e - R_t -CPE1					0,49	↑	0,34	\rightarrow	0,68	\rightarrow
	R_e - R_t -CPE2					0,49	1	0,34	\downarrow	0,68	\downarrow

Tableau V.12. Ecarts-types et sens de variation des fluctuations $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle CPE1) et $\Delta R_t/R_t$ pour les 3 modèles et les 5 fréquences f_2 utilisés dans la série 8 (-5 mA 2010).

4. Synthèse générale des 8 séries de mesure

Dans les 8 séries de mesures, nous rencontrons des problèmes de précision dans les calculs de fluctuations de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et de $\Delta R_t/R_t$ en haute fréquence (cas A pour les 8 séries et cas B pour certaines séries) pour les raisons invoquées dans l'analyse de la première série de mesure. Nous rencontrons également des problèmes liés au bruit de fond en basse fréquence (cas E) conduisant à des calculs peu précis pour ce cas. Ces résultats confortent l'idée introduite dans la conclusion de la première série de mesure, à savoir qu'il est préférable de travailler à une fréquence f_2 proche de la fréquence au sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance. Nous allons donc maintenant surtout discuter des résultats de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et de $\Delta R_t/R_t$ dans les cas C et D.

Pour voir s'il existe une corrélation entre les fluctuations de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et de $\Delta R_t/R_t$ avec la taille de bulles, les figures V.7 et V.8 présentent les valeurs des écarts-types des fluctuations de $\Delta C/C$ (ou $\Delta Q/Q$) et de $\Delta R_t/R_t$ respectivement dans les cas C et D pour les 8

séries de mesure et les trois modèles utilisés. Auparavant le tableau V.13 rappelle les paramètres d'ajustement par le modèle R_e - R_t -CPE des impédances mesurées dans chacune des 8 séries (cf. figures IV.14 à IV.16), auxquels a été rajoutée la capacité de double couche, C, calculée à l'aide de la formule I-18.

	R_e	R_t	α	Q	С
	(Ω)	(Ω)	(Ω)	$(\mu F s^{\alpha-1})$	$(\mu F/cm^2)$
Série 1 : -5 mA (2008)	5,1	16,0	0,894	12,1	12,9
Série 2 : -1 mA (2010)	3,7	79,3	0,957	3,9	11,7
Série 3 : -20 mA (2010)	3,8	4,2	0,996	3,5	17,6
Série 4 : -20 mA (2009)	4,2	4,5	0,852	12,5	10,1
Série 5 : -5 mA (2010)	4,5	17,7	0,963	2,8	9,1
Série 6 : -10 mA (2010)	3,4	9,4	0,917	3,8	6,6
Série 7 : -10 mA (2009)	4,7	11,3	0,818	16,2	9,1
Série 8 : -5 mA (2010)	5,1	13,7	0,971	1,4	5,0

Tableau V.13. Paramètres des impédances mesurées dans chacune des 8 séries obtenus par ajustement avec le modèle R_e - R_r -CPE et capacité C déduite de la relation I-18.



Figure V.7. Ecarts-types des fluctuations (A) de $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle R_e - R_t -CPE1) et (B) de $\Delta R_t/R_t$ des 8 séries de mesure à la position C pour les 3 modèles.

Pour le cas C, on peut noter que des écarts existent sur la valeur de $\sigma_{\Delta C/C}$ entre les 3 modèles, seulement pour les séries 4 et 7 pour lesquelles le coefficient α est inférieur à 0,9, ce qui traduit un aplatissement fort du diagramme d'impédance. Pour $\sigma_{\Delta R_f/R_f}$, un écart apparaît également pour la série 6 pour une raison moins claire dans la mesure où le paramètre α est supérieur à 0,9 comme dans les autres séries. Les valeurs de $\sigma_{\Delta C/C}$ sont plus grandes pour les séries 7 et 8 où les bulles sont plus grosses et pour la série 4 où les bulles sont assez grosses. En dehors des grosses bulles, il n'est pas possible d'établir une corrélation nette entre les valeurs de $\sigma_{\Delta C/C}$ et la taille des bulles pour les autres séries, même si les valeurs les plus

petites de $\sigma_{\Delta C/C}$ sont obtenues pour les séries 2 et 3 montrant de petites bulles. Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour le paramètre $\sigma_{\Delta R_t/R_t}$ à partir de la figure V.7B.



Figure V.8. Ecarts-types des fluctuations (A) de $\Delta C/C$ ($\Delta Q/Q$ pour le modèle R_e - R_t -CPE1) et (B) de $\Delta R_t/R_t$ des 8 séries de mesure à la position D pour les 3 modèles.

Pour le cas D, les résultats sont assez proches, hormis le fait que la série 4 ne montre plus d'écart entre les valeurs de $\sigma_{\Delta C/C}$ pour les 3 modèles. Les valeurs élevées de $\sigma_{\Delta C/C}$ sont encore liées au dégagement de grosses bulles. Les séries 4 et 7 donnent des résultats assez différents pour $\sigma_{\Delta R_t/R_t}$ entre les cas C et D, mais hormis ces séries, les valeurs de $\sigma_{\Delta R_t/R_t}$ sont assez proches dans les cas C et D. Il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats sans avoir d'images des dégagements gazeux qui diffèrent sensiblement selon la valeur du courant d'électrolyse et le polissage de l'électrode de travail.

Pour conclure cette partie, la figure V.9 présente les tracés des fluctuations temporelles des différentes grandeurs mesurées et calculées dans le cas C avec le modèle R_e - R_t -CPE2 pour chacune des 8 séries, et pour compléter ces tracés, le tableau V.14 donne les écarts-types des grandeurs mesurées et calculées.

	л		v		V		modèle R_e - R_t -CPE2				
	K_e	$\sigma_{\Delta R_e/R_e}$	$\begin{pmatrix} \Lambda \\ (\mathbf{O}) \end{pmatrix}$	$\sigma_{\Delta X/X}$	I (O)	$\sigma_{\Delta Y/Y}$	С	$\sigma_{\Lambda C/C}$	R_t	$\sigma_{\Delta R_t/R_t}$	
	(22)	%0	(52)	%0	(22)	%0	$(\mu F/cm^2)$	%	(Ω)	%	
Série 1	5,1	2,2	12,3	1,9	7,1	0,40	12,9	1,9	16,0	0,36	
Série 2	3,7	1,8	47	0,38	37	0,008	11,7	0,30	79,3	0,011	
Série 3	3,8	1,8	6,0	1,1	2,1	0,52	17,6	0,27	4,2	0,50	
Série 4	4,2	7,1	6,3	5,7	1,8	5,7	10,1	2,2	4,5	6,0	
Série 5	4,5	5,0	13,1	2,5	8,5	0,46	9,1	1,4	17,7	0,44	
Série 6	3,4	6,4	8,1	3,3	4,2	0,58	6,6	0,67	9,4	0,60	
Série 7	4,7	11,6	10,0	8,2	4,3	1,9	9,1	7,4	11,3	2,9	
Série 8	5,1	8,4	12,7	5,0	6,6	0,85	5,0	3,5	13,7	0,50	

Tableau V.14. Valeurs moyennes et écarts-types des grandeurs mesurées et calculées dans le cas C.



Figure V.9. Fluctuations $\Delta R_{e'}/R_{e}$, $\Delta X/X$, $\Delta Y/Y$ (mesurées) et $\Delta C/C$, $\Delta R_{e'}/R_{t}$ (calculées selon le modèle $R_{e}-R_{t}$ -CPE2) dans le cas C pour chaque série de mesures.

Au vu du tableau V.14 et de la figure V.9, on peut faire les remarques suivantes :

- les mesures effectuées en 2009 (séries 4 et 7) ont donné lieu au dégagement de grosses bulles périodiques, comme le montrent les enregistrements temporels de toutes les grandeurs, probablement du fait d'un meilleur polissage de la surface de l'électrode de travail. Au contraire, la série 3, qui correspond au même courant d'électrolyse (-20 mA) que la série 4 a donné lieu à un dégagement de bulles plus petites et plus nombreuses, comme le montre l'enregistrement temporel des fluctuations de R_e . Il est clair que la série 4 aurait pu être classée dans la même catégorie que les séries 7 et 8.
- lors du détachement des bulles, les enregistrements temporels des fluctuations de *C* montrent bien, comme attendu, des sauts vers le haut, excepté pour la série 3 où les bulles sont nombreuses et les sauts peu visibles. Pour les fluctuations de *R_t*, les enregistrements temporels montrent bien des sauts vers le bas pour *R_t* pour les séries 1, 2, 4 et 5, mais des sauts vers le haut pour les séries 6 à 8 pour une raison inexpliquée.
- le calcul des fluctuations de *C* et de R_t repose sur la linéarisation des expressions de l'impédance (relations V-8 et V-25). Il faut remarquer que ce peut être une limitation de l'analyse pour les dégagements de grosses bulles. Le tableau V.14 donne par exemple des valeurs de $\sigma_{\Delta R_e/R_e}$ proches de 10 %, qui correspondent donc à des amplitudes crête-crête de l'ordre de 50 %, ce qui parait élevé pour une analyse linéaire.

En conclusion, l'analyse du bruit électrochimique avec le modèle R_e - R_t -CPE2 donne des résultats encourageants pour l'estimation des fluctuations de C et de R_t même si tout n'est pas encore expliqué. Une fois encore, il est difficile d'aller plus loin sans disposer d'images des dégagements gazeux.

V.3. Analyse des fluctuations du potentiel faradique

Dans ce paragraphe, nous essayons de déterminer les fluctuations du potentiel faradique à partir des fluctuations de la capacité de double couche $\Delta C/C$ et de la résistance de transfert de charge $\Delta R_t/R_t$. Nous décrivons tout d'abord la modélisation des fluctuations de potentiel faradique à partir du modèle réactionnel de Volmer-Heyrovsky présenté au chapitre I, puis nous analyserons les résultats expérimentaux.

V.3.1. Modélisation des fluctuations de potentiel faradique avec un modèle réactionnel

Le modèle réactionnel de Volmer-Heyrovsky donne l'expression suivante pour le courant traversant l'électrode :

$$\overline{I} = \overline{I_F} = -2FS \frac{\overline{K_I}(\overline{\eta})\overline{K_2}(\overline{\eta})}{\overline{K_I}(\overline{\eta}) + \overline{K_2}(\overline{\eta})}$$
(V-50)

Si l'on différencie cette équation par rapport à la surtension, on obtient :

$$\Delta I_F = \bar{I} \frac{\Delta S}{S} + 2 F S \frac{\overline{K_1} \overline{K_2} (b_2 \overline{K_1} + b_1 \overline{K_2})}{(\overline{K_1} + \overline{K_2})^2} \Delta E = \bar{I} \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta E}{R_p}$$
(V-51)

où R_p est la résistance de polarisation, définie dans la relation I-17.

Si maintenant, on considère que le taux de recouvrement des adsorbats n'a pas le temps d'évoluer au vu de la rapidité du dégagement gazeux et de la faible valeur des fréquences dans la boucle basse fréquence du diagramme de Nyquist des impédances simulées (Figure I.13), il faut repartir de la relation I-8

$$I_F = -FS\left(K_1\left(1-\theta\right) + K_2\ \theta\right) \tag{V-52}$$

et la différencier en considérant que le taux de recouvrement θ ne varie pas. Le calcul donne :

$$\Delta I_F = \bar{I} \frac{\Delta S}{S} + F S \frac{\overline{K_1} \overline{K_2} (b_1 + b_2)}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} \Delta E = \bar{I} \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta E}{R_t}$$
(V-53)

La résistance de transfert de charge R_t remplace la résistance de polarisation R_p dans le dernier terme.

A priori, les relations V-51 et V-53 sont différentes mais en réalité les impédances mesurées (Figure I.13) ne montrent pas de différence entre R_t et R_p , ces deux relations sont donc équivalentes. Pour calculer l'expression de $\Delta R_t/R_t$, on peut différencier l'expression de R_t donnée par le modèle :

$$R_t = \frac{1}{FS} \frac{1}{b_1 + b_2} \frac{\overline{K_1} + \overline{K_2}}{\overline{K_1} \overline{K_2}}$$
(V-54)

ce qui donne :

$$\frac{\Delta R_t}{R_t} = -\frac{\Delta S}{S} + \frac{b_1 \overline{K_2} + b_2 \overline{K_1}}{\overline{K_1} + \overline{K_2}} \Delta E$$
(V-55)

soit :

$$\Delta E = \frac{\overline{K_1} + \overline{K_2}}{b_1 \overline{K_2} + b_2 \overline{K_1}} \left(\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta R_t}{R_t} \right) = \frac{2}{b_1 + b_2} \frac{R_p}{R_t} \left(\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta R_t}{R_t} \right)$$
(V-56)

Une fois encore, si l'on considère qu'expérimentalement $R_p = R_t$, la relation précédente se simplifie :

$$\Delta E = \frac{2}{b_1 + b_2} \left(\frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta R_t}{R_t} \right) \tag{V-57}$$

Pour calculer maintenant les fluctuations relatives de la capacité de double couche, $\Delta C/C$, on peut considérer en première approximation que celle-ci est proportionnelle à la surface active de l'électrode, et alors :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta S}{S} \tag{V-58}$$

ce qui donne finalement pour les fluctuations du potentiel faradique une relation linéaire, valable donc aussi bien dans le domaine temps que dans le domaine fréquence :

$$\Delta E(t) = \frac{2}{b_1 + b_2} \left(\frac{\Delta C(t)}{C} + \frac{\Delta R_t(t)}{R_t} \right)$$
(V-59)

V.3.2. Résultats expérimentaux

1. Première série de mesure

Nous avons vu précédemment que seules les mesures aux positions C et D sur le diagramme de Nyquist de l'impédance sont fiables. Dans cette partie, nous avons choisi de travailler sur la position C et le modèle R_e - R_t -CPE2, comme dans la synthèse précédente des 8 séries de mesure de $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$, pour voir si la relation V-59 était vérifiée expérimentalement.

Pour cela, nous notons d(t) la somme des fluctuations de $\Delta C(t)/C$ et $\Delta R_t(t)/R_t$ et nous cherchons si d(t) et $\Delta E(t)$ sont des signaux aléatoires proportionnels et si c'est le cas, nous calculerons la valeur du coefficient *k* tel que :

$$\Delta E(t) = k \ d(t) = k \left(\frac{\Delta C(t)}{C} + \frac{\Delta R_t(t)}{R_t}\right)$$
(V-60)

pour savoir si cette valeur est proche du coefficient $2/(b_1 + b_2)$ de la relation V-59.

La figure V.10A présente un enregistrement temporel du potentiel faradique de l'électrode de travail E(t) calculé à partir des mesures simultanées des fluctuations de V et R_e . On constate que l'amplitude des fluctuations de la chute ohmique au courant de -5 mA est faible devant celle des fluctuations de potentiel mesurées, l'essentiel des fluctuations de V n'est donc pas d'origine ohmique dans cette expérience. La figure V.10B montre les DSP des quatre grandeurs mesurées V, R_e , X et Y (cf figure IV.9) pour une analyse plus facile des DSP
des grandeurs calculées de la figure V.10C. Dans cette figure sont reportées les DSP de $\Delta C/C$, $\Delta R_t/R_t$, d, ΔE et le rapport des DSP de E et de d. On constate sur cette figure que l'amplitude des fluctuations de la capacité de double couche est plus élevée que celle des fluctuations de la résistance de transfert de charge et que cette DSP de $\Delta C/C$ est proportionnelle ("parallèle") à celle de ΔE . Il faut noter que la DSP de la somme de deux signaux corrélés ($\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$) n'est pas égale à la somme des DSP de chacun des signaux, ce qui explique pourquoi la DSP de d est proche de celle de $\Delta C/C$ (et même légèrement inférieure car les signaux $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ varient en sens contraires). L'allure de la DSP de d est proche de celle de $\Delta C/C$ et donc de celle de ΔE ; il en résulte que le rapport Ψ_E/Ψ_d est constant sur une large gamme de fréquence (f < 10 Hz). D'après la relation V-60, ce rapport est égal à k^2 , on en déduit donc la valeur de k = 0,116 V. Cette valeur est utilisée dans la figure V.10D pour comparer les enregistrements temporels de ΔE et k d. On constate que les fluctuations du potentiel faradique, calculées de deux façons différentes, sont de la même forme. Les sauts brutaux dus aux départs de bulles sont très corrélés entre eux sur les deux courbes. On peut même observer le bon accord entre les petites variations même si l'on peut noter de très légères différences. Ce résultat est très intéressant dans la mesure où les fluctuations de ΔE sont déterminées par deux méthodes bien distinctes. La première méthode est entièrement expérimentale (courbe en noir) par la mesure des fluctuations du potentiel d'électrode ΔV et de la résistance d'électrolyte ΔR_e . La deuxième méthode (courbe en rouge) fait appel aux fluctuations de la capacité de double couche ΔC et de la résistance de transfert de charge ΔR_t , calculées par le modèle R_e - R_t -CPE2 à partir des mesures expérimentales des fluctuations des parties réelle ΔX et imaginaire ΔY de l'impédance à la fréquence $f_2 = 2,5$ kHz et des fluctuations de la résistance d'électrolyte ΔR_e .

Une méthode a priori plus simple pour déterminer k consiste à travailler dans le domaine temps et à faire le rapport des écarts-types des fluctuations de ΔE et d. On obtient la valeur de $k = \sigma_E/\sigma_d = 0,140$ V, un peu différente de la valeur précédente à cause des quelques différences entre les signaux $\Delta E(t)$ et d(t). La valeur de k = 0,116 V donne une valeur de $b_1 + b_2$ égale à 17,2 V⁻¹, assez proche de la somme des valeurs de b_1 et b_2 ($b_1 = 14,96$ V⁻¹ et $b_2 =$ 4,89 V⁻¹) déterminées par ajustement de la courbe courant-tension du système dans la figure I.12. On peut en conclure que la première série de mesure vérifie assez bien la relation V-59 et que les fluctuations du potentiel faradique ont pour origine les variations de la double couche électrochimique.



Figure V.10. (A) Enregistrements temporels de V(t), $R_e(t)I$ et E(t), (B)DSP des grandeurs mesurées, (C) DSP des grandeurs calculées et rapport Ψ_E/Ψ_d , (D) Enregistrements temporels de E(t) et k d(t). Première série de mesure, cas C, modèle R_e - R_t -CPE2, I = -5 mA (2008).

2. Analyse des 7 séries de mesure suivantes

La figure V.11 présente les résultats des 7 séries de mesure avec pour chacune d'elles, les DSP des courbes mesurées (figure V.11A), les DSP des courbes calculées (figure V.11B), et la comparaison des enregistrements temporels de ΔE et *d* (figure V.11C). On peut faire les remarques suivantes :

- pour la série 2 : les fluctuations de E sont dominées par celles de la capacité de double couche. Le rapport Ψ_E/Ψ_d est constant pour f < 1 Hz et sa valeur permet d'obtenir des enregistrements de ΔE(t) et d(t) très semblables. Par contre, la valeur de k = 1,532 V donne une valeur de b₁ + b₂ trop faible.
- pour la série 3 : les fluctuations de E s'expliquent essentiellement par les fluctuations de R_t, du fait d'une part du niveau plus élevé de la DSP de ΔR_t/R_t par rapport à celle de ΔC/C et d'autre part du "parallélisme" entre les DSP de E et de ΔR_t/R_t. Le rapport Ψ_E/Ψ_d est constant sur une large gamme de fréquences (f < 50 Hz) et sa valeur donne des enregistrements de ΔE(t) et d(t) semblables mais la valeur de k = 0,263 V donne une valeur de b₁ + b₂ encore faible.

- pour la série 4 : les fluctuations de *E* s'expliquent surtout par celles de *R_t* mais le rapport Ψ_E/Ψ_d n'est pas constant et les enregistrements de Δ*E*(*t*) et *d*(*t*) sont en opposition, le coefficient k étant négatif.
- pour la série 5 : les fluctuations de $\Delta C/C$ sont plus importantes que celles de $\Delta R_t/R_t$. La DSP de *d* est donc proche de celle de $\Delta C/C$ mais n'est pas proportionnelle à celle de *E* ; le rapport Ψ_E/Ψ_d n'est pas constant mais en prenant comme valeur de k^2 la valeur du rapport entre 10 et 100 mHz, on obtient des enregistrements de $\Delta E(t)$ et d(t) assez proche, excepté pour les fluctuations rapides.
- pour la série 6 : les fluctuations de Δ*C*/*C* et de Δ*R_t*/*R_t* sont du même ordre de grandeur. Le rapport Ψ_E/Ψ_d est constant sur une large gamme de fréquences (*f* < 3 Hz) et sa valeur donne des enregistrements de Δ*E*(*t*) et *d*(*t*) assez semblables pour la valeur de *k* = 0,575 V.
- pour la série 7 : les fluctuations de Δ*C*/*C* sont d'amplitude plus importante que celles de Δ*R_t*/*R_t*. Le rapport Ψ_E/Ψ_d présente deux constantes, l'une pour *f* < 1 Hz, l'autre pour *f* > 5 Hz. Si l'on prend comme valeur de *k*, la racine carrée du rapport en basse fréquence (*k* = 0,0578 V), on obtient des enregistrements de Δ*E*(*t*) et *d*(*t*) très semblables.
- pour la série 8 : les fluctuations de *d*(*t*) proviennent essentiellement des fluctuations de Δ*C*/*C*, surtout pour *f* < 1Hz. Pour ces fréquences, le rapport Ψ_E/Ψ_d est constant et sa valeur donne des enregistrements de Δ*E*(*t*) et *d*(*t*) très semblables.





Figure V.11. (A) DSP des grandeurs mesurées, (B) DSP des grandeurs calculées et rapport Ψ_{E}/Ψ_{d} , (C) Enregistrements temporels de E(t) et k d(t). Cas C, modèle R_e - R_t -CPE2.

3. Synthèse des 8 séries de mesure

Le tableau V.15 présente les valeurs de *k* obtenues pour les 8 séries de mesure ainsi que les valeurs de $b_1 + b_2$ calculées à l'aide des relations V-59 et V-60. On peut noter une divergence importante dans ces valeurs de $b_1 + b_2$, avec des valeurs très faibles (série 2 et 6) et très fortes (séries 7 et 8), et même une valeur négative (série 4), qui montrent que le modèle réactionnel de Volmer-Heyrovsky qui donne l'expression V-59 des fluctuations de potentiel faradique n'est sans doute pas adapté à toutes les séries de mesure, c'est-à-dire à tous les courants d'électrolyse et tous les types de dégagement gazeux. Néanmoins, le fait que les enregistrements de $\Delta E(t)$ et d(t) soient semblables dans 7 séries de mesure sur 8, laisse à penser que les fluctuations identifiées de la capacité de double couche et de la résistance de transfert sont bien à l'origine des fluctuations de ΔE . La dernière ligne du tableau V.15 donne le terme prépondérant entre $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ (le signe "=" signifie que les termes sont de même ordre de grandeur) : on peut constater que la plupart du temps les fluctuations de potentiel ΔE sont dues aux fluctuations de la capacité de double couche.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5	Série 6	Série 7	Série 8
	-5 mA	-1 mA	-20 mA	-20 mA	-5 mA	-10 mA	-10 mA	-5 mA
	(2008)	(2010)	(2010)	(2009)	(2010)	(2010)	(2009)	(2010)
<i>k</i> (V)	0,1162	1,532	0,263	-0,0827	0,253	0,575	0,0578	0,0573
$b_1 + b_2 \left(\mathbf{V}^{-1} \right)$	17,2	1,3	7,6	-	7,9	3,5	34,6	34,9
origine ΔE	$\Delta C/C$	$\Delta C/C$	=	=	$\Delta C/C$	=	$\Delta C/C$	$\Delta C/C$

Tableau V.15. Valeurs du coefficient k et de $b_1 + b_2$ pour les 8 séries de mesure et origine des fluctuations ΔE (cas C, modèle R_e - R_t -CPE2).

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs des fluctuations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge pour le dégagement d'hydrogène en milieu acide à partir des mesures expérimentales des fluctuations de la résistance d'électrolyte et des parties réelle et imaginaire de l'impédance à différentes fréquences f_2 .

Trois modèles de l'impédance électrochimique du système ont été utilisés (R_e - R_t -C, R_e - R_t -CPE1 et R_e - R_t -CPE2). En dehors des problèmes de mesure des fluctuations de la résistance de transfert de charge en haute fréquence (cas A et B) et en basse fréquence à cause du bruit de fond (cas E), les trois modèles permettent d'obtenir des fluctuations de C (ou de Q pour modèle CPE1) et de R_t du même ordre de grandeur dans les cas C et D. Ces fluctuations

dépendent du régime de dégagement gazeux qui est très fortement lié au courant d'électrolyse et à la taille de bulles. Ces premiers résultats sont encourageants pour cette étude originale qui cherche à comprendre l'origine du bruit électrochimique. Il est clair qu'il faudrait creuser davantage l'analyse en étudiant plus particulièrement les variations de toutes les grandeurs mesurées et calculées lors d'un événement élémentaire, à savoir le dégagement d'une bulle. Pour cela, sachant que l'influence d'une bulle sur toutes ces grandeurs dépend de sa taille, de sa position sur la surface de l'électrode de travail et de l'encombrement de cette surface par les bulles en cours de croissance, il est nécessaire de filmer le dégagement et de synchroniser le film avec l'acquisition des signaux pour identifier la (ou les) bulle(s) à l'origine des fluctuations des grandeurs étudiées, comme par exemple dans la thèse de Bouazaze [IV-1].

Nous avons également pu dans cette étude établir pour la première fois une relation théorique entre les fluctuations de potentiel faradique ΔE de l'électrode de travail et les fluctuations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge. La comparaison des fluctuations ΔE calculées par le modèle et des fluctuations expérimentales $\Delta E = \Delta V - \Delta R_e I$ donne des premiers résultats encourageants mais qui ne prouvent pas encore la validité du modèle théorique. Les calculs montrent néanmoins que les fluctuations de la double couche électrochimique, qui traduisent les fluctuations de la surface active de l'électrode, jouent un grand rôle pour expliquer les fluctuations de ΔE .

CONCLUSION – PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux de recherche sur l'application des mesures de bruit électrochimique aux systèmes diphasés menés au laboratoire LISE depuis plus de 20 ans font appel principalement aux mesures simultanées des fluctuations de potentiel de l'électrode de travail et de la résistance d'électrolyte lorsque les mesures de bruit sont effectuées en mode galvanostatique. Ces travaux concernent différents systèmes électrochimiques et ont pour but de caractériser les processus fortement aléatoires tels que le dégagement de bulles gazeuses sur électrode en milieu liquide, la circulation de particules solides près d'une électrode ou encore le passage de gouttelettes d'huile entre deux électrodes dans un mélange huile-eau. L'analyse des fluctuations du potentiel et de la résistance d'électrolyte a permis d'obtenir des informations sur l'origine de ces fluctuations et également de quantifier la contribution des effets ohmiques sur les fluctuations de potentiel. Par contre, ces mesures ne permettent pas de distinguer les autres termes intervenant dans les fluctuations de potentiel comme les fluctuations de surtension d'activation ou de surtension de concentration. Par conséquent, il est important de mesurer de nouvelles grandeurs intervenant dans ces processus aléatoires. L'objectif de ce travail de thèse était donc dans un premier temps de développer une nouvelle technique de mesure permettant d'obtenir des informations supplémentaires, en particulier à travers les fluctuations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert de charge, pour ensuite déterminer l'origine des fluctuations de potentiel faradique à partir des grandeurs mesurées. Le système électrochimique choisi pour appliquer cette nouvelle technique de mesure est la réduction du proton en milieu acide sur électrode de platine où le dégagement de bulles d'hydrogène est à l'origine d'un bruit électrochimique important.

Dans ce travail, une nouvelle instrumentation électronique permettant de mesurer les fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance électrochimique à une fréquence donnée a été mise au point. Cette instrumentation, avec en complément des circuits de mesure déjà opérationnels au LISE, permet de mesurer simultanément les fluctuations des 4 grandeurs que sont le potentiel d'électrode, la résistance d'électrolyte et les parties réelle et imaginaire de l'impédance. Les fluctuations de la résistance d'électrolyte sont mesurées en haute fréquence ($f_1 = 100$ kHz) alors que celles des parties réelle et imaginaire de l'impédance sont mesurées à n'importe quelle fréquence (notée f_2) choisie par l'utilisateur. Comme expliqué au chapitre II, l'instrumentation mise au point a été testée sur des cellules fictives (résistance –

capacité) et le bruit d'origine électronique a été modélisé pour comprendre son origine et le diminuer au maximum.

Le chapitre III de la thèse a été consacré à l'étude de l'influence sur la résistance d'électrolyte de l'angle de contact d'une bille simulant une bulle de gaz en contact avec la surface de l'électrode. Les mesures effectuées avec des billes de diamètre 2 et 4 mm et de différents angles de contact avec une électrode de platine de 10 mm de diamètre ont permis de confirmer quantitativement les résultats théoriques obtenus par la méthode de collocation mathématique. L'influence de l'angle de contact sur les lignes de courant et de potentiel en champ primaire, et donc sur la résistance d'électrolyte, est faible. Par exemple, pour les billes de diamètre 2 mm (respectivement 4 mm) positionnées au centre de l'électrode, la valeur de $\Delta R_{e,norm}$ varie de 0,42 à 0,27 % (respectivement de 2,9 à 2,2 %) lorsque l'angle de contact varie de 0° à 90°. Une étude théorique a montré que $\Delta R_{e,norm}$ varie davantage lorsque la bille s'approche du bord de l'électrode mais, par exemple pour la bille de diamètre 4 mm, la variation ne dépasse pas 5 %.

L'application de la nouvelle technique de mesure du bruit électrochimique à la réduction du proton en milieu acide a été présentée au chapitre IV. Même si les quatre grandeurs ($V, R_e, X = \text{Re}(Z(f_2))$) et $Y = -\text{Im}(Z(f_2))$) ont été simultanément mesurées, l'analyse dans ce chapitre a surtout porté sur les fluctuations de X et Y. Il faut bien noter la difficulté du travail liée au nombre de courbes analysées. En effet, les mesures ont été effectuées pour 5 fréquences f_2 , ce qui donne 10 nouvelles grandeurs à analyser (X et Y pour chaque fréquence f_2) et même si seulement 8 séries de mesure ont été retenues pour leur stationnarité satisfaisante, on arrive à peu près à 2 000 enregistrements temporels ou densité spectrale de puissance à traiter (8 séries × 5 fréquences × 8 grandeurs analysées (4 mesurées + ΔC , ΔR_i , ΔE et d) × 3 fréquences d'échantillonnage en moyenne × 2 (acquisitions et DSP)). Une autre difficulté réside dans le fait que l'on ne maîtrise pas suffisamment la reproductibilité du dégagement gazeux (taille et fréquence de libération des bulles) qui repose sur un polissage parfait de l'électrode de travail et qui dépend fortement du courant d'électrolyse.

Le dernier chapitre est consacré à la détermination des fluctuations de la capacité de double couche, ΔC , et de la résistance de transfert de charge, ΔR_t , à partir des mesures des fluctuations ΔX et ΔY présentées dans le chapitre précédent. On a montré que les 3 modèles utilisés de l'impédance électrochimique du système (R_e - R_t -C, R_e - R_t -CPE1 et R_e - R_t -CPE2) donnent des courbes $\Delta C(t)$ et $\Delta R_t(t)$ cohérentes (augmentation de C et diminution de R_t lors du détachement des bulles) lorsque les mesures sont effectuées à une fréquence f_2 proche du

sommet du diagramme de Nyquist de l'impédance. Une analyse plus poussée des fluctuations de ces grandeurs nécessiterait un couplage des mesures de bruit avec un enregistrement d'images vidéo du dégagement car il est vraisemblable que l'amplitude des fluctuations de *C* et R_t dépendent, comme celles de R_e , de la taille et de la position des bulles sur l'électrode. La dernière partie de ce travail cherche à expliquer les fluctuations du potentiel faradique de l'électrode, ΔE , à partir des fluctuations ΔR_t et ΔC . Une première expression théorique de ΔE a été établie à partir du modèle réactionnel de Volmer-Heyrovsky mais la comparaison des fluctuations ΔE calculées par le modèle et des fluctuations expérimentales $\Delta E = \Delta V - \Delta R_e I$ ne prouve pas encore la validité du modèle théorique. Les calculs montrent néanmoins que les fluctuations de la double couche électrochimique, qui traduisent les fluctuations de la surface active de l'électrode, jouent un grand rôle pour expliquer les fluctuations de ΔE .

Les résultats de ce travail original sont encourageants et ils ouvrent de nombreuses perspectives pour approfondir l'analyse du bruit généré par les systèmes électrochimiques. Comme il a été mentionné plus haut, maintenant que la technique de mesure est au point et que l'on sait comment remonter aux fluctuations de C et R_t , il sera nécessaire par la suite de reprendre ces mesures en les associant à un enregistrement d'images vidéo synchronisées, comme il a été réalisé dans la thèse de Bouazaze, afin de pouvoir associer un transitoire temporel de C et R_t à une bulle de taille et position donnée.

D'autres points sont à améliorer dans cette étude, en particulier le modèle réactionnel de la réduction du proton et l'analyse des fluctuations du potentiel faradique de l'électrode qui en découle, sans doute trop simplifiés, doivent être réexaminés. En effet, comme l'impédance du système ne met pas en évidence de boucle de diffusion liée au transport de matière, le modèle ne fait pas intervenir d'effets de surtension de concentration en hydrogène dissous pourtant mis en évidence dans des travaux antérieurs.

D'un point de vue expérimental pour ces travaux sur les dégagements gazeux, la technique de polissage de l'électrode de travail et peut-être même l'utilisation d'une électrode à disque doivent également être réétudiées pour obtenir des dégagements reproductibles et uniformes sur toute la surface de l'électrode et faciliter l'analyse du bruit électrochimique.

D'autre part, il serait prudent de réaliser un travail instrumental complémentaire pour s'assurer de la validité du calcul des fluctuations de C et R_t : ce travail consiste à mettre au point un circuit électrique dans lequel une résistance et une capacité voient leurs valeurs changer d'une quantité connue, périodiquement par exemple. Il sera possible alors de vérifier si la mesure des fluctuations de X et Y à une fréquence f_2 déterminée permet bien de remonter aux variations connues de *C* et R_t . Avant la soutenance de la thèse, un travail préliminaire a pu être réalisé. Les résultats présentés dans l'annexe qui suit a permis de valider la méthodologie suivie tant au niveau expérimental (méthode de mesure et validité de la chaîne de mesure) qu'au niveau théorique (modélisation et modèle utilisé, méthodes de calcul de $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$) lorsque les mesures sont effectuées à une fréquence f_2 proche du sommet du diagramme de Nyquist, comme dans les cas C et D qui ont été exploités dans le chapitre V.

D'autres systèmes électrochimiques à fort caractère stochastique pourront également être étudiés avec cette nouvelle instrumentation électronique, en particulier dans le domaine de la corrosion localisée par piqûre pour mesurer l'influence d'une piqûre sur l'impédance d'une électrode, ou bien encore dans les milieux multiphasés pour voir par exemple s'il est possible dans les milieux pétroliers huile-saumure-gaz de discriminer par les fluctuations de l'impédance, de *C* ou de R_t , le contact sur l'électrode d'une bulle de gaz ou d'une gouttelette d'huile, deux entités isolantes qui donnent la même signature sur la résistance d'électrolyte.

ANNEXE

ANNEXE

Test de validité des mesures des fluctuations de C et R_t sur un circuit électrique

La méthodologie développée dans ce travail a été appliquée à un système électrochimique, le dégagement de bulles d'hydrogène sur une électrode de platine, dont le comportement physico-chimique est complexe et dont on ne maîtrise pas les conditions opératoires pour une bonne reproductibilité de l'état de surface de l'électrode qui assurerait la reproductibilité de la taille des bulles se dégageant pour un courant donné. Il est donc important de pouvoir valider la méthodologie suivie tant au niveau expérimental (méthode de mesure et validité de la chaîne de mesure) qu'au niveau théorique (modélisation et modèle utilisé, méthodes de calcul de $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$) sur un circuit équivalent R_e - R_t -C dont on connaît parfaitement le comportement.

Pour ce faire, nous avons choisi de travailler sur le circuit présenté dans la figure A.1 et dont l'impédance est proche des impédances électrochimiques mesurées dans ce travail. Les composants, de valeurs $R_e = 4,7 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$ et $C = 3,3 \mu$ F, représentent respectivement la résistance d'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche.



Figure A.1. Circuit de test : $R_e = 4,7 \Omega$, $R_t = 15 \Omega$, $C = 3,3 \mu F$, $r_t = 292 \Omega et c = 0,37 \mu F$

Un circuit supplémentaire constitué d'une résistance $r_t = 292 \ \Omega$ et d'une capacité $c = 0,37 \ \mu$ F est connecté au circuit principal par l'intermédiaire d'un interrupteur pilotable en tension. Ce circuit ($r_t // c$) permet de simuler les fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche. L'interrupteur est piloté par un générateur de signal

carré dont on peut modifier la fréquence. Chaque fermeture de l'interrupteur modifie par conséquent la résistance de transfert (R_t devient $\frac{R_t \times r_t}{R_t + r_t}$) et la capacité de double couche (Cdevient C + c). Les calculs donnent des variations relatives $\Delta R_t/R_t = -4,9$ % et $\Delta C/C = 11,2$ %. La cellule électrochimique est alors remplacée par ce circuit de test et les mesures des fluctuations des parties réelle et imaginaire de l'impédance sont effectuées selon les étapes habituelles de mesure décrites dans l'annexe IV.A.



Figure A.2. Fluctuations de $\Delta C/C$ (à gauche) et $\Delta R_t/R_t$ (à droite) calculées en pourcentage aux fermetures et ouvertures de l'interrupteur aux 5 fréquences f_2 utilisées. Les flèches montrent les instants de fermeture de l'interrupteur.

La figure A.2 présente les résultats du calcul de $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ à l'aide du modèle R_e - R_t -C pour les 5 fréquences f_2 de mesure (100 kHz, 11 kHz, 3 kHz, 800 Hz et 100 Hz). Les flèches désignent les instants de fermeture de l'interrupteur. On voit sur cette figure que pour les 5 fréquences f_2 , les fluctuations de C sont positives alors que celles de R_t sont négatives à chaque fermeture de l'interrupteur, ce qui est cohérent. Dans le cas A ($f_2 = 100$ kHz), l'amplitude des fluctuations de $\Delta C/C$ est de l'ordre de 6 % au lieu de 11,2 %, ce qui provient vraisemblablement d'une limitation du montage de mesure à 100 kHz. Ceci reste à confirmer mais il faut noter que les mesures sur la cellule électrochimique avaient également montré un comportement atypique dans le cas A pour la mesure de $\Delta C/C$ (tableau V.2). Par ailleurs, l'amplitude des fluctuations de $\Delta R_t/R_t$ est de l'ordre de 50 %, valeur beaucoup trop grande du fait que la fréquence $f_2 = 100$ kHz est trop élevée pour mesurer R_t , comme pour les mesures sur

la cellule électrochimique. Dans le cas B, l'amplitude des fluctuations est de 10,6 % pour $\Delta C/C$ et de 7 % pour $\Delta R_t/R_t$. Dans les cas C et D, les amplitudes des fluctuations de $\Delta C/C$ et $\Delta R_t/R_t$ sont respectivement de 11 % et de 5 %, ce qui correspond bien aux valeurs théoriques attendues. Dans le cas E, l'amplitude des fluctuations de $\Delta C/C$ est trop grande (de l'ordre de 40 %), ce que l'on peut aussi observer pour la cellule électrochimique (tableau V.2), et celle de $\Delta R_t/R_t$ est correcte (5 %).

En conclusion, dans les tests sur le circuit R_e - R_t -C qui permettent de simuler les fluctuations de R_t et C à l'aide d'un interrupteur pilotable en tension, on rencontre les mêmes problèmes de mesure qu'avec la cellule électrochimique, en haute fréquence (mesure de C dans le cas A, mesure de R_t dans les cas A et B) et en basse fréquence (mesure de C dans le cas E). Par contre, les fluctuations de R_t et de C sont bien mesurées dans les cas C et D. La méthodologie développée dans ce travail est donc bien validée.

Résumé

Les travaux menés au laboratoire LISE (UPR15 – CNRS) depuis 1991 sur la mesure simultanée des fluctuations de potentiel d'une électrode, $\Delta V(t)$, et de résistance d'électrolyte, $\Delta R_e(t)$, en régime galvanostatique ont pour but d'étudier les événements élémentaires à l'origine des fluctuations, principalement dans les systèmes diphasiques comme ceux impliquant des bulles gazeuses ou des gouttelettes d'huile en milieu liquide. D'une manière générale, les fluctuations du potentiel faradique, $\Delta E(t)$, peuvent être déterminées par la relation :

$$\Delta E(t) = \Delta V(t) - I \,\Delta R_{\rm e}(t)$$

L'objectif de ce travail est de déterminer l'origine des fluctuations du potentiel faradique (activation, concentration...), ce qui implique en particulier de mesurer les fluctuations de la résistance de transfert de charge, $\Delta R_t(t)$, pour déterminer les fluctuations de la surtension d'activation, $I \Delta R_t(t)$. Pour ce faire, un appareil électronique original a été développé pour mesurer les fluctuations de la partie réelle, $\Delta ReZ(t)$, et de la partie imaginaire, $\Delta ImZ(t)$, de l'impédance à une fréquence f_2 donnée quelconque, simultanément aux mesures de $\Delta V(t)$ et de $\Delta R_e(t)$. Cette nouvelle technique a été appliquée à l'étude du dégagement de bulles d'hydrogène en milieu acide sur une électrode de platine à différents courants d'électrolyse. Les mesures des fluctuations des quatre grandeurs, $\Delta V(t)$, $\Delta ReZ(t)$, $\Delta ImZ(t)$, à différentes fréquences f_2 ont permis de calculer les fluctuations de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche. Ces résultats ont alors été utilisés pour tenter d'expliquer les fluctuations du potentiel faradique $\Delta E(t)$.

Mots-clés : électrode à dégagement gazeux, système diphasé, bruit électrochimique, impédance, fluctuations, résistance d'électrolyte, résistance de transfert de charge, capacité de double couche.

Abstract

Simultaneous measurements of electrode potential, $\Delta V(t)$, and electrolyte resistance, $\Delta R_e(t)$, fluctuations under current *I* control have currently been performed at CNRS-LISE since 1991 to investigate the elementary processes at the origin of the noise in two-phase systems, such as gasevolving electrodes, oil-in-water emulsions, etc. Generally speaking, the fluctuations of the electrode faradaic potential, $\Delta E(t)$, can be determined, from the following equation:

$$\Delta E(t) = \Delta V(t) - I \,\Delta R_{\rm e}(t).$$

Once the ohmic-drop fluctuations have been removed from the electrode potential, the next step consists in finding out the origin of the $\Delta E(t)$ fluctuations (activation, concentration...), which implies in particular that the fluctuations of the charge-transfer resistance, $\Delta R_t(t)$, have to be measured to determine the activation overpotential fluctuations, $I \Delta R_t(t)$. A new set-up has been devised to measure the fluctuations of the real part, $\Delta ReZ(t)$, and imaginary part, $\Delta ImZ(t)$, of the electrode impedance at any given frequency f_2 in addition to the measurement of $\Delta V(t)$ and $\Delta R_e(t)$. This new technique has been applied to the study of hydrogen bubble evolution in acidic medium on a platinum electrode at various electrolysis currents. The measurement of the fluctuations of four quantities, $\Delta V(t)$, $\Delta ReZ(t)$, $\Delta ImZ(t)$, at different frequencies f_2 allowed the fluctuations of the charge-transfer resistance and the double layer capacitance to be calculated. The fluctuations of the faradaic potential $\Delta E(t)$ were then tentatively explained from these results.

Key words: gas-evolving electrode, two-phase system, electrochemical noise, impedance, fluctuations, electrolyte resistance, charge-transfer resistance, double layer capacitance.