

**ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES
CAPACITÉS PARASITES SUR LA
MESURE DE L'IMPÉDANCE
ÉLECTROCHIMIQUE A TROIS
ÉLECTRODES :CAS D'UNE ÉLECTRODE
BLOQUANT LES IONS**

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du DIPES II

Département de Physique

Licencié en Physique

Dipes I de Physique

Matricule : 08Y631

Sous la direction de

ATANGANA Jacques

Maître de conférences

Université de Yaoundé I

Année Académique 2018/2019

Juin 2019

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

- Mon père M.TSOFFO qui n’a cessé de m’encourager de revenir à l’ENS afin de terminer ma formation de professeur de l’enseignement secondaire.
- Mon époux M.TAMBOUA EUGENE ROBERT pour son soutien.
- Mon fils TAMBOUA EUGENE MAEL mes filles ANDREA, EVA, ALEXANDRA et NELLY pour leur patience pendant mes absences .
- Ma Mère Mme TSOFFO Irène pour les multiples prières élevées en mon endroit

Remerciements

Mes remerciements s'adressent :

- Au Professeur Atangana Jacques en tant que directeur de ce mémoire, pour avoir accepté de diriger ce travail malgré ses diverses occupations. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.
- Au Professeur Luc Calvin Owono Owono, chef du Département de Physique de l'ENS pour les enseignements et les conseils reçus pendant ses cours.
- Aux Doctorants Djioko et Feussi, pour l'élaboration de ce mémoire et des enseignements qu'ils m'ont apporté durant cette année académique 2018/2019.
- À l'endroit de tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury.
- À tous les Enseignants qui ont participé à ma formation, pour la qualité des enseignements dispensés ;
- À tous mes amis et toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Résumé	vi
Abstract	vii
Liste des figures	x
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTERATURE	4
1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques	4
1.1.1 Définitions	4
1.1.2 Types de cellules électrochimiques	5
1.1.3 Les modèles de cellules électrochimiques	7
1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance	8
1.2.1 Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte	8
1.2.1.1 Résistance de l'électrolyte R_s	9

1.2.1.2	Impédance de la capacité de double couche Z_{dc} . . .	9
1.2.1.3	Résistance de transfert de charge R_t	10
1.2.1.4	Impédance de Warburg Z_W	10
1.3	Techniques de mesures électrochimiques	11
1.3.1	La potentiométrie	11
1.3.2	l'ampérométrie	11
1.3.3	la Voltamétrie	11
1.3.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	12
1.3.4.1	Définition et principe de spectroscopie d'impédance	12

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES D'INVESTIGATIONS

DES RESULTATS	15
2.1 Présentation du materiel	15
2.1.1 Cellule électrochimique à trois électrodes	15
2.2 Méthodes	16
2.2.1 Méthode d'étude :Spectroscopie d'impédance électrochimique	16
2.2.2 Analyse de quelques circuits électriques	18
2.2.2.1 Cas d'une résistance en série avec un condensa- teur électrique	19
2.2.2.2 Cas d'un condensateur en parallèle avec une résis- tance	19
2.2.2.3 Circuit de Randles	19
2.2.2.4 Représentation traditionnelle des données	20
2.2.2.5 Diagramme de Bode	21
2.2.2.6 Diagramme de Nyquist	21

2.2.3	Modélisation et approches mathématiques du circuit de Fletcher	22
2.2.3.1	Détermination de l'impédance de travail Z_{WE}	22
2.3	Modélisation de la dynamique du circuit sous contrôle et approches mathématiques	23
2.4	Modélisation mathématique du dispositif selon Fletcher	24
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		27
3.1	Résultats	27
3.2	Discussions	30
CHAPITRE 4 : IMPLICATIONS DU THEME DANS LE SYSTEME EDUCATIF		32
4.0.1	Intérêts pédagogiques	32
4.0.1.1	Thèmes traités et niveaux des apprenants	32
4.0.1.2	Objectifs généraux	33
4.0.1.3	La méthode de travail	33
4.0.2	Quelques applications	33
4.0.3	Difficultés rencontrées	34
Bibliographie		36

RÉSUMÉ

Le présent travail est motivé par le désir de mieux comprendre les sources d'impuretés qui apparaissent lorsque des mesures sont effectuées sur des cellules électrochimiques à trois bornes. Nous remplaçons la résistance de travail R_1 du circuit de Fletcher 2001 et R_{we} dans le même circuit repris par Diard et al. en 2009 par une capacité et une résistance. Pour y parvenir, la technique de spectroscopie électrochimique, les logiciels Maple et Matlab ont été utilisés pour l'investigation de nos résultats. Nous avons montré non seulement qu'il est possible de modéliser le comportement électrique d'une interface par un circuit électrique équivalent, mais également montrer que le circuit de Fletcher est le meilleur candidat pour jouer le rôle du modèle électrique canonique. L'identification des paramètres du circuit proposé nous a permis de vérifier et de confronter les résultats de l'ajustement du modèle du circuit électrique équivalent proposé. La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique nous a également permis de constater que la présence des condensateurs parasites dans la cellule perturbe la mesure lorsqu'ils sont de fortes capacités, en ajustant le nombre de paramètre lié au modèle équivalent utilisé et aussi en contrôlant l'efficacité d'un tel circuit. Le système sous contrôle étant modélisé, des méthodes mathématiques et numériques appropriées sont utilisées pour analyser le comportement des condensateurs de couplage de la cellule utilisée.

ABSTRACT

The present work is motivated by the desire to better understand the sources of impurities that occur when measurements are made on three-terminal electrochemical cells. We replace the work resistor (R_1) of the Fletcher circuit 2001 and (R_{we}) in the same circuit taken up by Diard and al. In 2009 by a capacity and a resistance. To achieve this, the electrochemical spectroscopy technique, the Maple and Matlab software were used to investigate our results. We have shown not only that it is possible to modelize the electrical behavior of an interface with an equivalent electrical circuit, but also to show that the Fletcher circuit is the best candidate to play the role of the canonical electric model. The identification of the proposed circuit parameters allowed us to verify and compare the results of the adjustment of the proposed equivalent electrical circuit model. The electrochemical impedance spectroscopy method has also shown us that the presence of parasitic capacitors in the cell disturbs the measurement when they are strong, by adjusting the number of parameters related to the equivalent model used and also by controlling the efficiency of such a circuit. With the controlled system being modeled, appropriate mathematical and numerical methods are used to analyze the behavior of the coupling capacitors of the cell being used.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

APC : Approche Par Compétence

CPE : Constant Phase Element

R_t : la résistance de transfert de charge

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

Z_{dc} : Impédance de la capacité de double couche

Z_W : Impédance de Warburg

CE : Control Electrode

WE : Working Electrode

RE : Reference Electrode

Liste des figures

Figure 1.1 : Cellule électrolytique	6
Figure 1.2 : Cellule galvanique	6
Figure 1.3 : Cellule à deux électrodes	7
Figure 1.4 : Cellule à trois électrodes	8
Figure 1.5 : Cellule à quatre électrodes	8
Figure 1.6 : Schéma de la composition de la couche double [15]	10
Figure 1.7 : Schéma de principe de l'impédancemétrie	12
Figure 1.8 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte	
13	
Figure 2.1 : Courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14]	17
Figure 2.2 : Résistance en série avec un condensateur	19
Figure 2.3 : Résistance en parallèle avec un condensateur	20

Figure 2.4 : Circuit de Randles [27]	20
Figure 2.5 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randles[28]	21
Figure 2.6 : Circuit électrique équivalent de Fletcher à 3 électrodes [29]	22
Figure 2.7 : Circuit équivalent de la cellule électrochimique à 3 électrodes	24
Figure 3.1 : Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-4}F$	28
Figure 3.2 : Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-6}F$	29
Figure 3.3 : Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-9}F$	29
Figure 3.4 : Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-14}F$	30

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante et largement utilisée pour l'étude des systèmes électrochimiques. Les mesures dans les configurations à deux électrodes sont des moyens rapides et faciles pour mieux étudier une variété de processus en électrochimie. Cependant dans de nombreux cas, il est difficile de distinguer les contributions d'impédance des deux électrodes. Une solution à ce problème est l'utilisation d'une configuration à trois électrodes. Dans les conditions idéales cette configuration permet de mesurer exclusivement l'impédance de l'électrode de travail. Cependant, il existe malheureusement de nombreuses sources pouvant conduire aux impuretés graves dans les spectres d'impédances à trois électrodes. La présence des impuretés est observée dans la région des hautes fréquences ; Cependant, de nombreux articles dans la littérature proposent des solutions à ce problème ; mais jusqu'à présent un traitement adéquat fait défaut [1]. Au contraire, les impuretés observées à haute fréquence lors de la mesure d'impédance avec des systèmes électrochimiques à trois électrodes ont été largement discutées dans la littérature [2-9]. La raison de l'apparition de ces phénomènes est liée à l'utilisation de l'électrode de référence et, en particulier, le courant de fuite qui le traverse ainsi que le couplage capacitif entre les différentes électrodes [3] . Le couplage capacitif, également appelé capacité parasite, provient de la forme et de la position re-

lative des électrodes ainsi que de leur connexion électrique et électrolytique Fletcher [4], suivi de Sadkowski et Diard [5], ont proposé un circuit équivalent pour la cellule à trois électrodes, qui prenait en compte les capacités parasites entre les électrodes. Leur modèle a montré que, dans une cellule à trois électrodes, la tension et le courant mesurés ne définissent pas l'impédance de l'électrode de travail, en raison du courant parasite ou de fuite traversant l'électrode de référence et du couplage capacitif entre les électrodes. Ces effets sont plus prononcés à des fréquences plus élevées et sont souvent la cause de la mauvaise interprétation des phénomènes mesurés par spectroscopie d'impédance [6]. Plusieurs méthodes permettant de minimiser les impuretés dans les systèmes électrochimiques à trois électrodes ont été proposées, par exemple, en utilisant des électrodes de référence modifiées en dérivation [6,7], en optimisant la distribution du courant et la configuration de la cellule, [8-13] et en utilisant un pont de condensateur entre la référence et le compteur d'électrodes [2]. Même dans le cas d'un positionnement de l'électrode de référence et d'une impédance d'entrée de l'analyseur très élevée, les capacités parasites entre les trois électrodes peuvent conduire à des impuretés d'impédance. Les capacités parasites peuvent être minimisées ; mais elles ne peuvent pas être complètement éliminées. L'objet de notre travail dans le présent mémoire consiste à remplacer la résistance de travail R_1 du circuit de Fletcher 2001 et R_{we} dans le même circuit repris par Diard et al. en 2009 par une capacité et une résistance. Pour y parvenir, la technique de spectroscopie électrochimique, les logiciels Maple et Matlab ont été utilisés pour l'investigation de nos résultats. Ce mémoire est structuré de la manière suivante : Le Chapitre I est une revue de littérature sur les cellules électrochimiques. Il définit et présente de façon succincte la cellule électrochimique, son principe de fonctionnement, les types et les modèles de

cellules électrochimiques ainsi que les techniques de mesures électrochimiques. Le second chapitre sert de cadre à la présentation des méthodes mathématiques et numériques utilisées dans le travail pour étudier le comportement dynamique du modèle étudié. Le troisième chapitre présentera les principaux résultats obtenus ainsi que les discussions conséquentes. Dans le Chapitre *IV* dédié aux implications du sujet sur le système éducatif, nous présenterons d'abord l'intérêt pédagogique, ensuite, ses applications dans la vie courante et enfin, les problèmes rencontrés. Une conclusion générale qui présente l'essentiel des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives intéressantes achèvent le travail.

REVUE DE LITTERATURE

Introduction

Ce chapitre est une synthèse d'informations sur les cellules électrochimiques. Il est donc question pour nous dans ce chapitre de définir et de présenter de façon générale la cellule électrochimique. Cette étude passera par la définition et la description de la cellule électrochimique ensuite par la présentation des éléments de modélisation d'un spectre d'impédance ainsi que des différentes techniques de mesures électrochimiques. Un accent sera mis sur la spectroscopie d'impédance qui fera l'objet de notre méthode d'étude.

1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques

1.1.1 Définitions

L'électrochimie est une discipline ayant pour but l'étude des processus inter-faciales de transfert de charge entre un conducteur solide (métal) et une solution électrolytique (sels, solution acido-basique). Ces processus inter-faciales se déroulent dans un ensemble relativement clos qu'on appelle cellule électrochimique.

la cellule électrochimique est donc l'association d'au moins deux électrodes séparées par au moins une solution électrolytique. La toute première cellule électro-

chimique a été inventée en 1800 par un ingénieur italien Alessandro Le Volta [14]. Il s'agissait d'un empilement de disque de zinc et de cuivre séparé par des cartons, imbibé d'eau salée. Au fil du temps cette cellule a changé de forme et de matériaux. En 1860 apparaît le premier accumulateur qui était utilisé pour faire rouler les voitures. De nos jours, un nombre croissant de procédés et de phénomènes industriels mettent en lumière l'importance des phénomènes électrochimiques et leur étude. C'est le cas des cellules électrochimiques à deux, trois, quatre électrodes.

1.1.2 Types de cellules électrochimiques

Les cellules électrochimiques se distinguent en deux catégories :

- La cellule électrochimique de type électrolytique est celle dans laquelle un courant électrique, fourni par une source extérieure, provoque une réaction chimique non spontanée. L'énergie électrique est utilisée pour provoquer une réaction chimique. Cette cellule joue le rôle d'un récepteur. Exemple : l'électrolyseur.

La figure ci-dessous montre comment les électrons voyagent dans le fil extérieur de l'anode à la cathode.

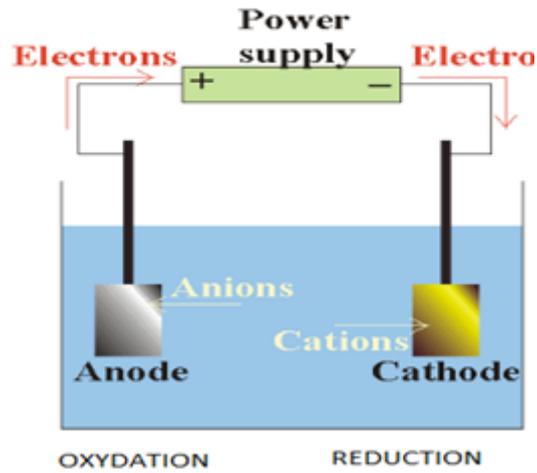


Figure 1.1 – Cellule électrolytique

- La cellule électrochimique de type galvanique fonctionne en générateur d'énergie, on dira qu'on a affaire à une pile.

La figure ci-dessous présente le fonctionnement de ce type de cellules

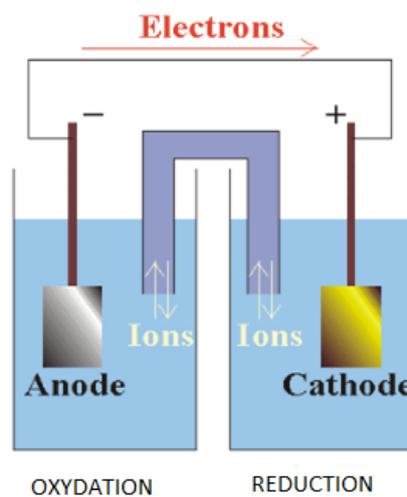


Figure 1.2 – Cellule galvanique

Le phénomène d'oxydo-réduction est le phénomène responsable du fonctionnement de la cellule électrochimique.

1.1.3 Les modèles de cellules électrochimiques

On distingue à ce jour, trois différents modèles de cellules électrochimiques à savoir :

- la cellule à deux électrodes réalisée par l'association d'une électrode métallique (m) et d'une électrode de référence (ref) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs. Pour représenter cette chaîne on utilise le symbolisme $m/s//s_{ref}$ ou $"/$ désigne une interface électrode/solution et $"/$ la jonction entre deux solutions réalisées par l'intermédiaire du poreux de l'électrode de référence.

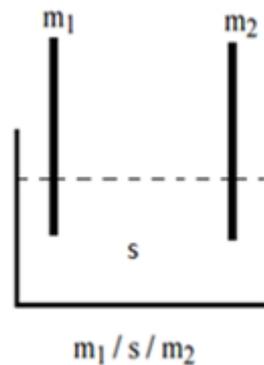


Figure 1.3 – Cellule à deux électrodes

- La cellule à trois électrodes est une cellule généralement utilisée pour les études de cinétiques électrochimiques. Elle comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes (m_1) et (m_2) peuvent être traversées par un courant. La troisième est une électrode de référence (ref) qui ne doit pas être traversée par un courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution (Voir figure 1.4).
- La cellule à quatre électrodes nécessite l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par un courant.

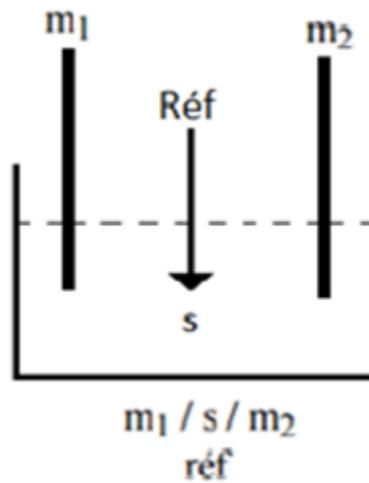


Figure 1.4 – Cellule à trois électrodes

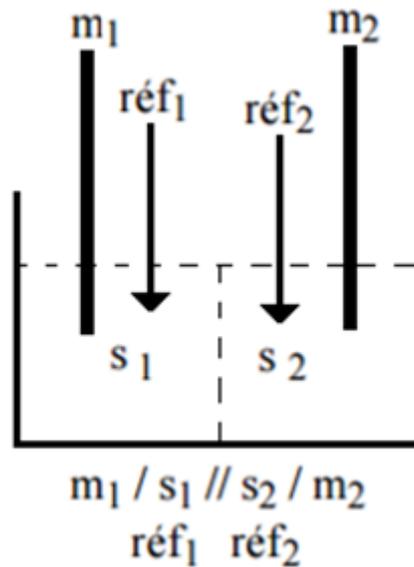


Figure 1.5 – Cellule à quatre électrodes

1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance

1.2.1 Impédance des phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et de l'électrolyte, différents phénomènes physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent

le système vers un état d'équilibre. Ces phénomènes qui dépendent en partie du potentiel à la surface de l'électrode et de celui présent dans la solution se comportent comme des composants électriques.

1.2.1.1 Résistance de l'électrolyte R_s

La variation du potentiel et du courant dans l'électrolyte qui conduit au phénomène de chute ohmique crée au sein de cet électrolyte un comportement résistif qu'on appellera résistance de l'électrolyte dont l'impédance est :

$$Z_{R_s} = R_s \quad (1.1)$$

1.2.1.2 Impédance de la capacité de double couche Z_{dc}

L'effet de couche double est la représentation électrique de l'interface électrode-électrolyte. Lorsqu'un métal est plongé dans une solution, il a tendance à se charger négativement en surface à cause d'un excès d'électrons. À son tour, cette surface attire les ions positifs de son voisinage pour créer une couche positive (interne). Par équilibre, une couche d'ions de signe opposé (externe) va également se former quasiment le long de la première couche [15]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui a un comportement équivalent à celui d'un condensateur électrique de capacité C_{dc} . Le caractère non parfait de cette capacité traduit le caractère rugueux de la surface de l'électrode. La capacité est dite non parfaite ou CPE (Constant Phase Element).

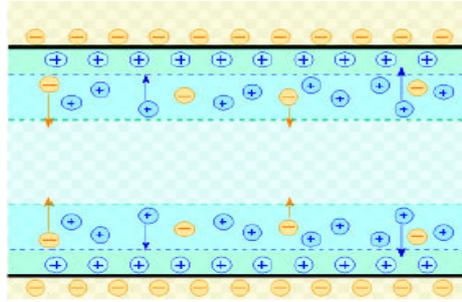


Figure 1.6 – Schéma de la composition de la couche double [15]

1.2.1.3 Résistance de transfert de charge R_t

Le phénomène de transfert de charge traduit la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction [15]. Ce phénomène est dépendant, entre autre, de la surtension à l'interface $\eta = E - E_0$ qui est la différence de potentiel entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension à l'abandon [16, 17] et de l'activité des oxydants et réducteurs.

1.2.1.4 Impédance de Warburg Z_W

Le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet du gradient de potentiel chimique des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg Z_W . En considérant la relation et selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes selon la couche de diffusion considérée (semi-infinie ou finie).

1.3 Techniques de mesures électrochimiques

Les Techniques de mesures diffèrent et il en existe plusieurs. La potentiométrie, l'ampérométrie, la Voltamétrie et l'impédancemétrie ou spectroscopie d'impédance sont des techniques couramment utilisées.

1.3.1 La potentiométrie

La potentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution temporelle du potentiel d'abandon. Cette méthode permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode [18].

1.3.2 l'ampérométrie

L'Ampérométrie consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesurer la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaire lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long [19].

1.3.3 la Voltamétrie

C'est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvano-statique ou potentio-statique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [20, 21]. Ces courbes nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange [14].

1.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

1.3.4.1 Définition et principe de spectroscopie d'impédance

La première publication de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) remonte à 1975. C'est donc une méthode de mesure électrique qui permet de dissocier la résistance globale d'un système et de séparer et/ou identifier les contributions des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface métal/solution [22, 23]. Cette méthode consiste à appliquer une excitation sinusoïdale et à mesurer la réponse d'une cellule électrochimique. Lorsque la sollicitation est un courant, on parle de mode galvano-statique ou une tension, on parle alors de mode potention-statique. En faisant varier la fréquence d'excitation f du potentiel appliqué, on peut calculer l'impédance complexe électrochimique Z_w , somme des composantes réelles et imaginaires. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [24]. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [25].

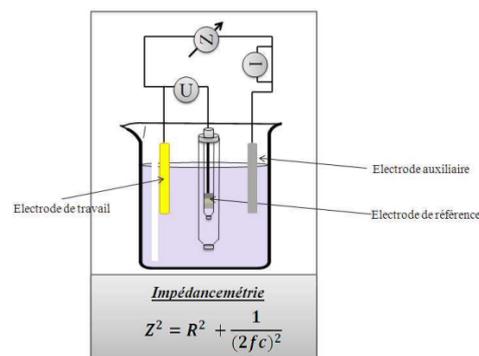


Figure 1.7 – Schéma de principe de l'impédancemétrie

Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques

des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [14]. Voir figure 1.8 ci-dessous :

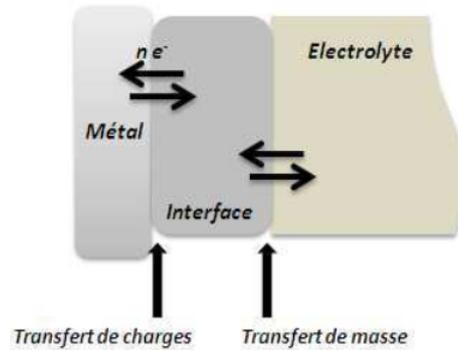


Figure 1.8 – Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte

conclusion

Il était question dans ce chapitre de présenter les concepts de base nous permettant la compréhension des cellules électrochimiques, les différents éléments de modélisation d'un spectre d'impédance ainsi que quelques techniques de mesures électrochimiques. Il en ressort que les cellules électrochimiques peuvent être de type électrolytique ou de type galvanique et existent sous plusieurs modèles : à deux, trois et à quatre électrodes. La résistance de l'électrolyte, l'impédance de la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et l'impédance de Warburg sont les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance. Il en ressort également que, la spectroscopie d'impédance est une technique fiable et puissante pour étudier les

propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Le prochain chapitre s'accrochera sur la présentation du matériel et des méthodes utilisées.

**MATERIELS ET METHODES D'INVESTIGATIONS DES
RESULTATS**

Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation du matériel utilisé et à la description de la méthode d'étude puis à l'analyse du modèle de Fletcher, enfin à la modélisation mathématique du dispositif.

2.1 Présentation du materiel

Le materiel que nous utiliserons, pour l'élaboration de cette partie du travail sont principalement MAPLE 18 et MATLAB.

2.1.1 Cellule électrochimique à trois électrodes

Une cellule électrochimique est l'association d'au moins deux électrodes séparées par au moins une solution électrolytique. On distingue à ce jour, trois différents modèles de cellules électrochimiques à savoir : la cellule à deux électrodes, cellule à trois électrodes et la cellule à quatre électrodes. la cellule électrochimique à trois électrodes est une cellule généralement utilisée pour les études de cinétiques électrochimiques. Elle comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes.

Deux de ces électrodes (m_1) et (m_2) peuvent être traversées par un courant. La troisième est une électrode de référence *ref* qui ne doit pas être traversée par un courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution.

L'électrode de référence est généralement constituée d'un fil d'argent métallique *Ag* revêtu d'une mince couche de chlorure d'argent *AgCl*. Cette électrode doit être maintenue à une distance suffisante de la réaction biologique pour pouvoir maintenir un potentiel de référence connu et stable.

L'électrode de travail généralement fabriquée à l'aide de métaux nobles tels que le platine, l'or, ou de carbone graphique pour être chimiquement stable et conductrice.

et l'électrode auxiliaire ou contre-électrode en platine. Son rôle principal est de faire passer le courant à travers le système et non à travers l'électrode de référence, ce qui aurait pour conséquence de modifier son potentiel.

2.2 Méthodes

2.2.1 Méthode d'étude : Spectroscopie d'impédance électrochimique

C'est une méthode traduisant expérimentalement la fonction de transfert reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant.

Pratiquement, la Spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Il s'agit en fait d'appliquer un signal perturbateur en potentiel de quelques millivolts autour de la tension d'équilibre du système. Le signal

d'entrée E_t s'écrit alors :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Par ailleurs, La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système : Ce signal s'écrit alors :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad (2.2)$$

Ici, ω représente la pulsation (rad.s-1) et ϕ le déphasage entre I_t et E_t

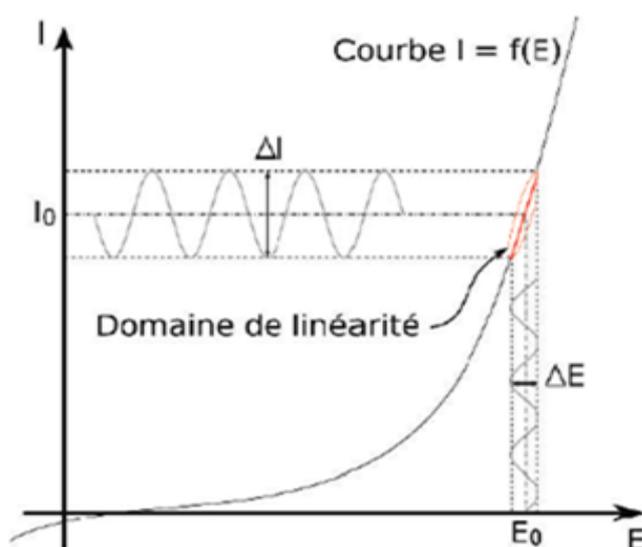


Figure 2.1 – Courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14]

L'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2.3)$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous la

forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = Z_0(\omega)e^{j\phi} \quad (2.4)$$

ou

$$Z_0(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (2.5)$$

$$\phi = \tan\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (2.6)$$

Les mesures vont être répétées sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le spectre/diagramme d'impédance électrochimique.

En général, les systèmes électrochimiques étudiés n'étant ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste "quasi-stable" sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f_E$ soit linéaire dans le domaine perturbé. Le tracé de la fonction :

$$\frac{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_f}{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_{f=0}} = f(\Delta E) \quad (2.7)$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire.

2.2.2 Analyse de quelques circuits électriques

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre d'impédance observé à un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement d'un système. Cette partie vise à présenter les éléments et leurs associations qui seront pour la plupart utilisés pour l'analyse spectrale de ce mémoire.

2.2.2.1 Cas d'une résistance en série avec un condensateur électrique

Le condensateur électrique est un composant comportant deux armatures fixes et parallèles séparées par un diélectrique (permittivité relative ε_r) (voir figure 2.2). Dans le cas des cellules électrochimiques, ce condensateur va correspondre à une capacité de double couche correspondant à une accumulation de charges opposées autour de l'interface électrode/électrolyte. l'impédance de l'association d'un condensateur en série avec une résistance pouvant être soit la résistance de transfert de charges soit la résistance de l'électrolyte est donnée par :

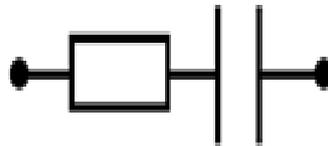


Figure 2.2 – Résistance en série avec un condensateur

$$Z_{eq} = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (2.8)$$

2.2.2.2 Cas d'un condensateur en parallèle avec une résistance

De même, nous pouvons avoir le cas d'une association d'un condensateur en parallèle avec une résistance (voir figure 2.3) dont l'impédance est donnée par la relation :

$$Z_{eq} = \left(\frac{1}{R} + \frac{C\omega}{j} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

2.2.2.3 Circuit de Randles

Le modèle de Randles (voir figure 2.4) est le circuit le plus couramment utilisé pour décrire une cellule électrochimique [26]. Il combine quatre éléments, la résis-

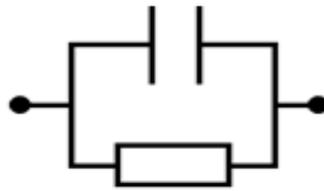


Figure 2.3 – Résistance en parallèle avec un condensateur

tance de l'électrolyte R_s , la capacité de double couche C_{dc} , la résistance de transfert de charge R_t et l'impédance de Warburg Z_W .

$$Z_{eq} = R_s + \frac{Z_{dc}(R_t + Z_W)}{R_t + Z_W + Z_{dc}} \quad (2.10)$$

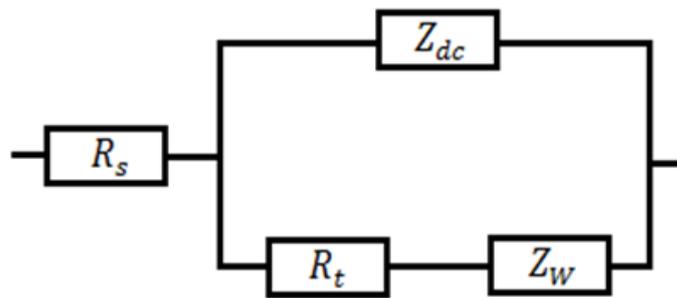


Figure 2.4 – Circuit de Randles [27]

2.2.2.4 Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Pour étudier notre système, nous utiliserons les diagrammes de bode et de Nyquist afin de caractériser les courbes d'impédance électrochimique de la cellule. Ces courbes sont complémentaires ; chacune d'elle montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

2.2.2.5 Diagramme de Bode

La représentation de Bode permet de visualiser les courbes sur tout le domaine des fréquences. Dans ce cas, le module de l'impédance Z (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique.

2.2.2.6 Diagramme de Nyquist

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et les différentes droites du diagramme mais masque les résultats à haute fréquence. Il est tracé en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée. Par exemple, le diagramme de Nyquist du circuit de Randles est donné par la figure suivante :

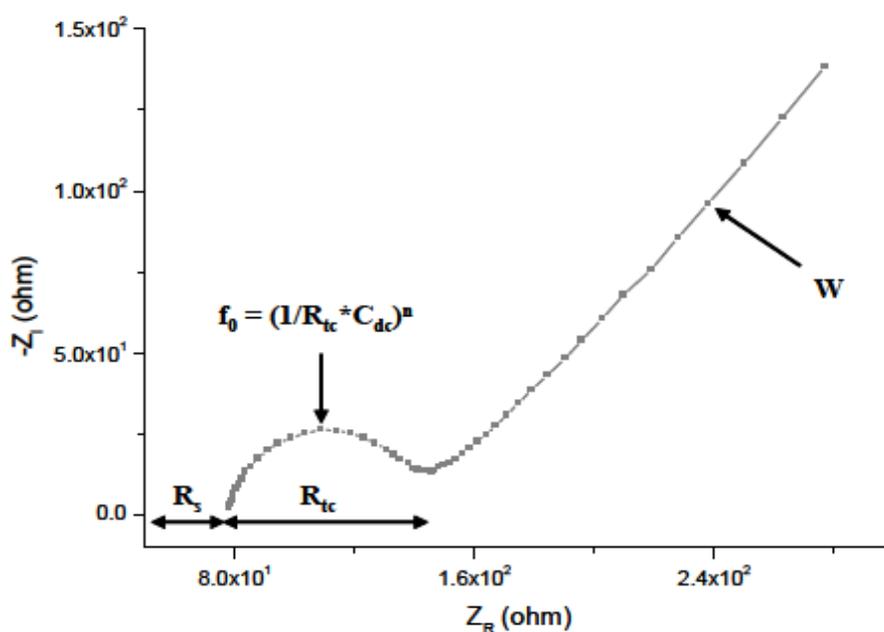


Figure 2.5 – Diagramme de Nyquist du circuit de Randles[28]

2.2.3 Modélisation et approches mathématiques du circuit de Fletcher

Dans cette partie, notre échantillon (solution) sera modélisé par une résistance simple R_1 ce qui correspond au modèle électrique de Fletcher. Pour ce calcul et pour des raisons de simplicité, Fletcher a supposé que les électrodes WE , Ref et CE se comportent comme des résistances qu'on notera R_1 , R_2 et R_3 et les capacités parasites inter-électrodes comme des condensateurs notés C_4 , C_5 et C_6

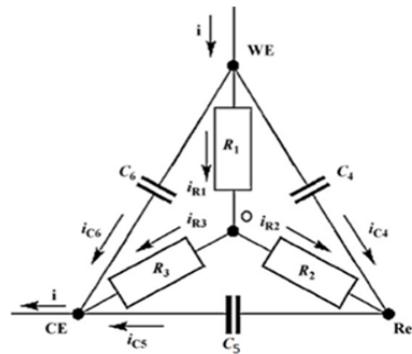


Figure 2.6 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à 3 électrodes [29]

2.2.3.1 Détermination de l'impédance de travail Z_{WE}

Pour ce travail nous allons considérer le circuit ci-dessus : Nous appliquons tout d'abord la loi des nœuds qui nous donne les expressions des courants dans la cellule électrochimique purement résistifs à trois électrodes d'après Fletcher.

D'après la loi des nœuds, on obtient

$$i = i_{C_6} + i_{C_4} + i_{R_1} \quad (2.11)$$

$$i_{R_1} = i_{R_2} + i_{R_3} \quad (2.12)$$

$$i_{C_5} = i_{C_4} + i_{R_2} \quad (2.13)$$

$$i = i_{C_6} + i_{C_5} + i_{R_3} \quad (2.14)$$

On définit Z_{WE} par :

$$Z_{WE} = \frac{R_1 i_{R_1} + R_2 i_{R_2}}{i} \quad (2.15)$$

En posant $j\omega=s$, on exprime Z_{WE} sous la forme :

$$Z_{WE}(s) = R_1 \frac{1 + a_1 s}{1 + b_1 s + b_2 s^2} \quad (2.16)$$

$$\text{avec } a_1 = \frac{C_5 R_2 R_3}{R_1 + R_2 + R_3}$$

$$b_1 = C_4(R_1 + R_2) + C_6(R_1 + R_3) + C_5(R_3 + R_2)$$

$$b_2 = (C_5 C_6 + (C_5 + C_6) C_4) (R_3 R_2 + R_1 (R_3 + R_2))$$

2.3 Modélisation de la dynamique du circuit sous contrôle et approches mathématiques

Le montage expérimentale que l'on utilisera pour effectuer les mesures de SIE repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors, pour chaque fréquence, le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+ cellule) à un circuit équivalent. Le schéma fonctionnel est donné par la figure suivante :

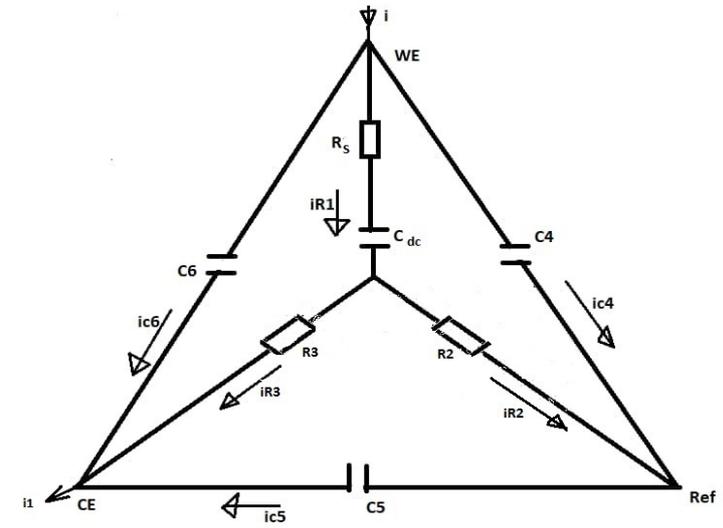


Figure 2.7 – Circuit équivalent de la cellule électrochimique à 3 électrodes

2.4 Modélisation mathématique du dispositif selon Fletcher

Une résistance R n'introduit aucun déphasage entre la tension et le courant ; l'impédance complexe correspondant est donc égale uniquement à la composante réelle R .

$$z_R(w) = R_s = r_1 \quad (2.17)$$

La capacitance C répond systématiquement avec un déphasage de 90 degrés entre le champ et le courant elle n'est donc caractérisé que par une composante purement imaginaire.

$$\overline{z_c} = \frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (2.18)$$

L'échantillon étant un circuit en série, son impédance sera obtenu en additionnant $z(R)$ et $z(C)$ d'où :

$$z_w = z_R(w) + z_c(w) = r_1 + \frac{1}{j\omega C_{dc}} \quad (2.19)$$

D'après la loi des nœuds, les expressions des courants dans la cellule sont les suivantes :

$$i = i_{r_1} + i_{c_4} + i_{c_6} \quad (2.20)$$

$$i_1 = i_{r_3} + i_{c_5} + i_{c_6} \quad (2.21)$$

$$i_{r_1} = i_{r_3} + i_{r_2} \quad (2.22)$$

$$i_{c_4} = sC_4((i_{r_3} + i_{r_2})z_1 + r_2 i_{r_2}) \quad (2.23)$$

$$i_{c_5} = sC_5(-r_2 i_{r_2} + r_3 i_{r_3}) \quad (2.24)$$

$$i_{c_6} = sC_6((i_{r_3} + i_{r_2})z_1 + r_3 i_{r_3}) \quad (2.25)$$

$$z_{c_{dc}} = \frac{1}{sC_{dc}} \quad (2.26)$$

$$z_1 = r_1 + \frac{1}{sC_{dc}} \quad (2.27)$$

l'expression de l'impédance du système est donnée par la formule suivante : En introduisant les équations des courants ci-dessus dans le logiciel Maple l'impédance de l'électrode de travail est donnée par l'expression :

$$z_{we} = (1 + c_7((r_1 + r_3)r_2 + r_1 r_3)c_5 s^2 + ((r_2 + r_3)c_5 + c_7 r_1)s) / (s(((c_4 + c_6)c_5 + c_4 c_6)c_7((r_1 + r_3)r_2 + r_1 r_3)s^2 + (((r_2 + r_3)c_5 + c_4 r_2 + c_6 r_3 + r_1(c_4 + c_6))c_7 + ((c_4 + c_6)c_5 + c_4 c_6)(r_2 + r_3))s + c_4 + c_6 + c_7)) \quad (2.28)$$

z_{we} peut se mettre sous la forme :

$$z_{we} = \frac{a_0 + a_1s + a_2s^2}{b_1s + b_2s^2 + b_3s^3} \quad (2.29)$$

Avec $a_0, a_1, a_2, b_1, b_2, b_3$ les coefficients constants

$$a_0 = 1 \quad (2.30)$$

$$a_1 = (r_2 + r_3)c_5 + c_7r_1 \quad (2.31)$$

$$a_2 = c_7((r_1 + r_3)r_2 + r_1r_3)c_5 \quad (2.32)$$

$$b_1 = c_4 + c_6 + c_7 \quad (2.33)$$

$$b_2 = ((r_2 + r_3)c_5 + c_4r_2 + c_6r_3 + r_1(c_4 + c_6))c_7 + ((c_4 + c_6)c_5 + c_4c_6)(r_2 + r_3) \quad (2.34)$$

$$b_3 = ((c_4 + c_6)c_5 + c_4c_6)c_7((r_1 + r_3)r_2 + r_1r_3) \quad (2.35)$$

conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre, nous avons pu modéliser la structure dynamique sans contrôle et avec contrôle du circuit de FLETCHER et avons pu constater après des calculs fastidieux de l'impédance de l'électrode de travail de la cellule électrochimique à trois électrodes, la nécessité de faire appel aux logiciels de calculs. Ce chapitre s'est terminé par la présentation du modèle dynamique du circuit et les résultats analytiques qui vont permettre de mieux ressortir les résultats numériques.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de simuler et de présenter les résultats via les diagrammes de Bode et de Nyquist tout en expliquant l'influence des condensateurs parasites sur les différentes mesures obtenues.

3.1 Résultats

En faisant varier dans chaque cas les valeurs des condensateurs parasites on obtient les résultats présentés sous deux formes graphiques : le diagramme de Nyquist et les diagrammes de Bode.

Pour le diagramme de Nyquist, les courbes représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Im_Z$ en Ohm en fonction de sa partie réelle Re_Z en Ohm et se décomposent en deux parties. La première partie correspond à un semi-cercle. Il est obtenu à des fréquences élevées et correspond au processus limité par le transfert d'électrons. La seconde partie est située sur la droite des graphes, elle correspond à une partie linéaire obtenue aux faibles fréquences et permet de montrer un processus de diffusion. Le diagramme de NYQUIST permet principalement de recueillir l'information sur la stabilité d'un système.

Les diagrammes de BODE quant à eux donnent les représentations graphiques de la fonction de transfert en gain et en phase en fonction de la fréquence.

L'observation de la série des 3 diagrammes ci-dessus nous permet de constater :

- qu'en ce qui concerne le diagramme de Nyquist (a) qu'il y'a formation d'impuretés entre les

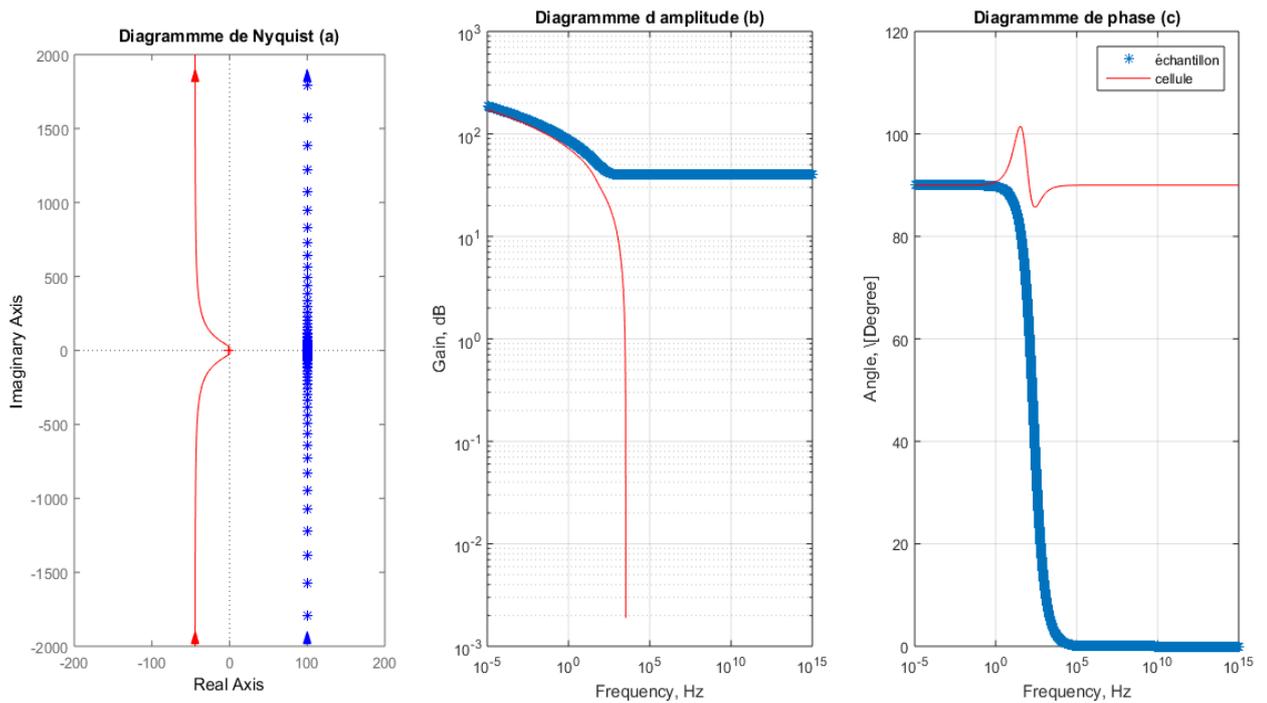


Figure 3.1 – Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-4}F$

valeurs -250 et 250 de l’axe des imaginaires et en plus la mesure n’est pas fiable car la courbe de la cellule n’est pas superposée à celle de l’échantillon .

- le diagramme d’amplitude (b) présente un gain important 10^2 à très basses et à basses fréquences (de $10^{-5}Hz$ à $1Hz$) et aucune autre mesure n’est possible au delà de cette plage de fréquences d’où le déphasage ($90^0 - 100^0$) observé en c dès la fréquence $1Hz$.

L’Observation des diagrammes de la figure 3.2 révèle :En (a) on remarque que la mesure se rapproche de celle de l’échantillon, les impuretés diminuent.

- En (b) la cellule donne les caractéristiques exactes de l’échantillon dans la plage de fréquences $10^{-5}Hz$ jusqu’à environ 10^3Hz où commence le déphasage (entre 20^0 et 30^0). Ce déphasage augmente au fur et à mesure que la fréquence augmente (voir c).

Pour cette série de diagrammes, on a :

- En a on a les impuretés qui se réduisent d’avantage et la droite de la cellule s’est superposée à celle de l’échantillon.
- En b, la mesure est fiable jusqu’à hautes fréquences autour 10^5Hz puis impossible après cette valeur d’où le déphasage observé en c.

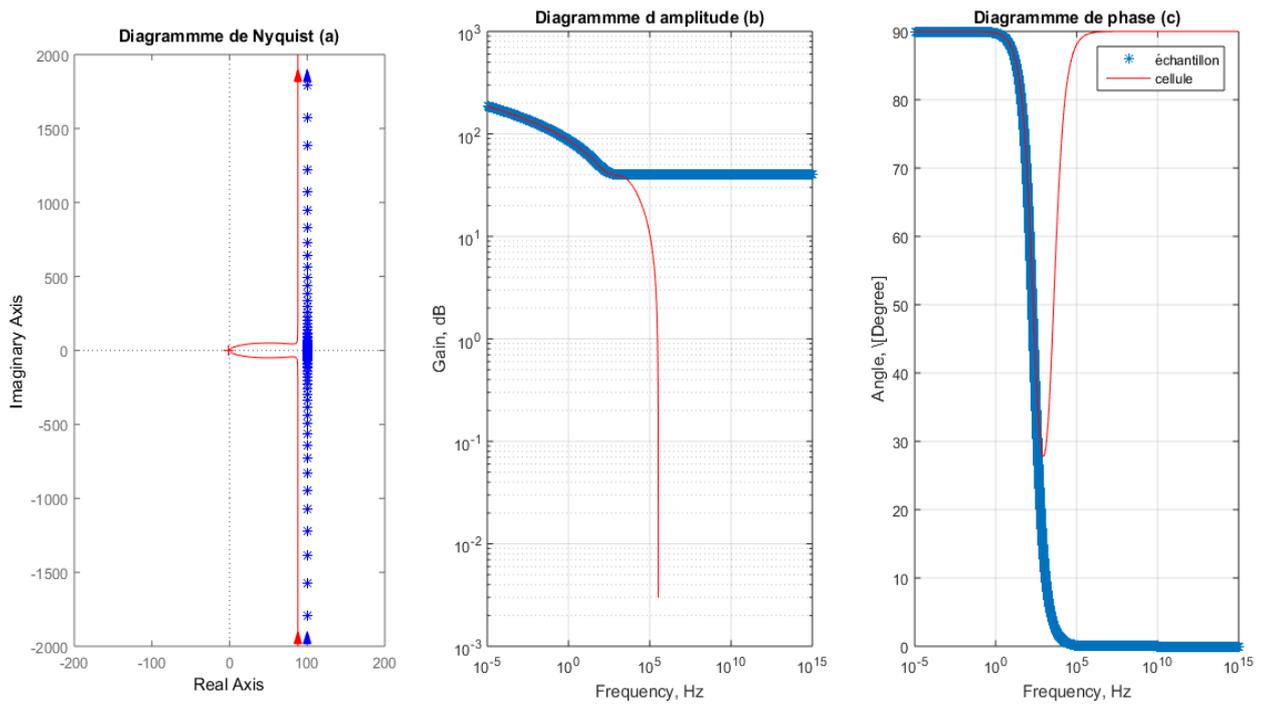


Figure 3.2 – Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-6}F$

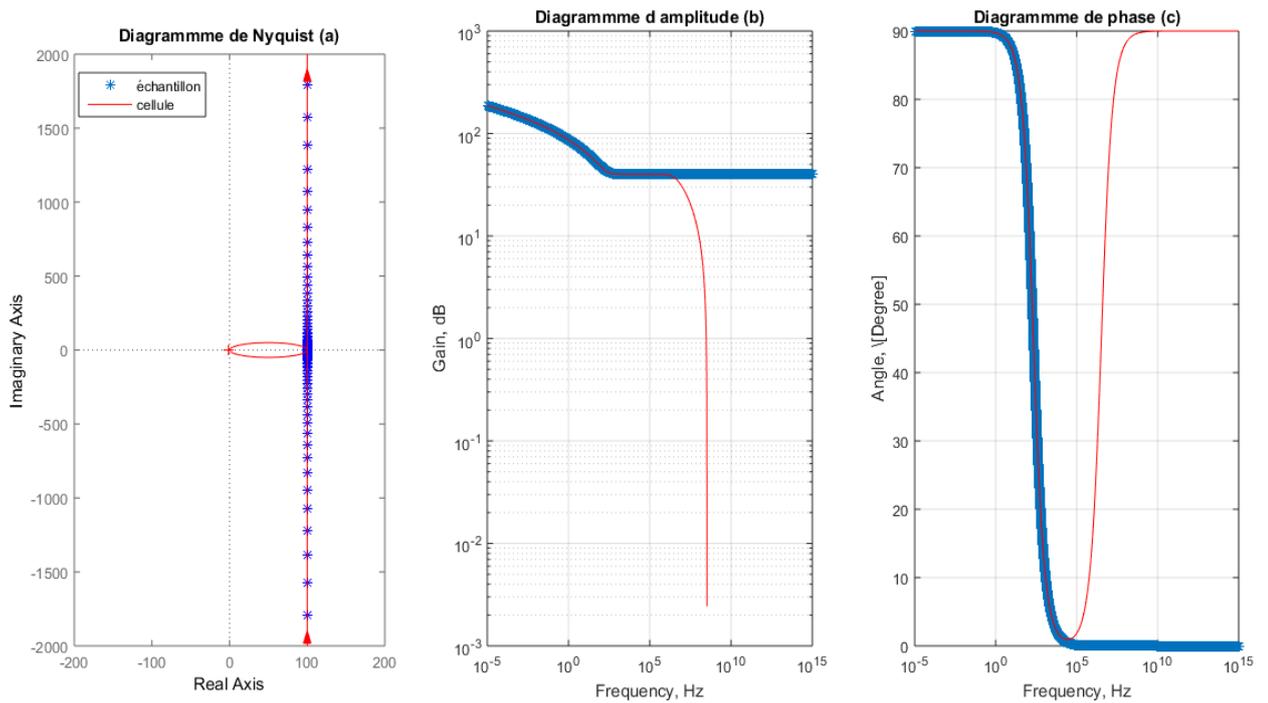


Figure 3.3 – Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-9}F$

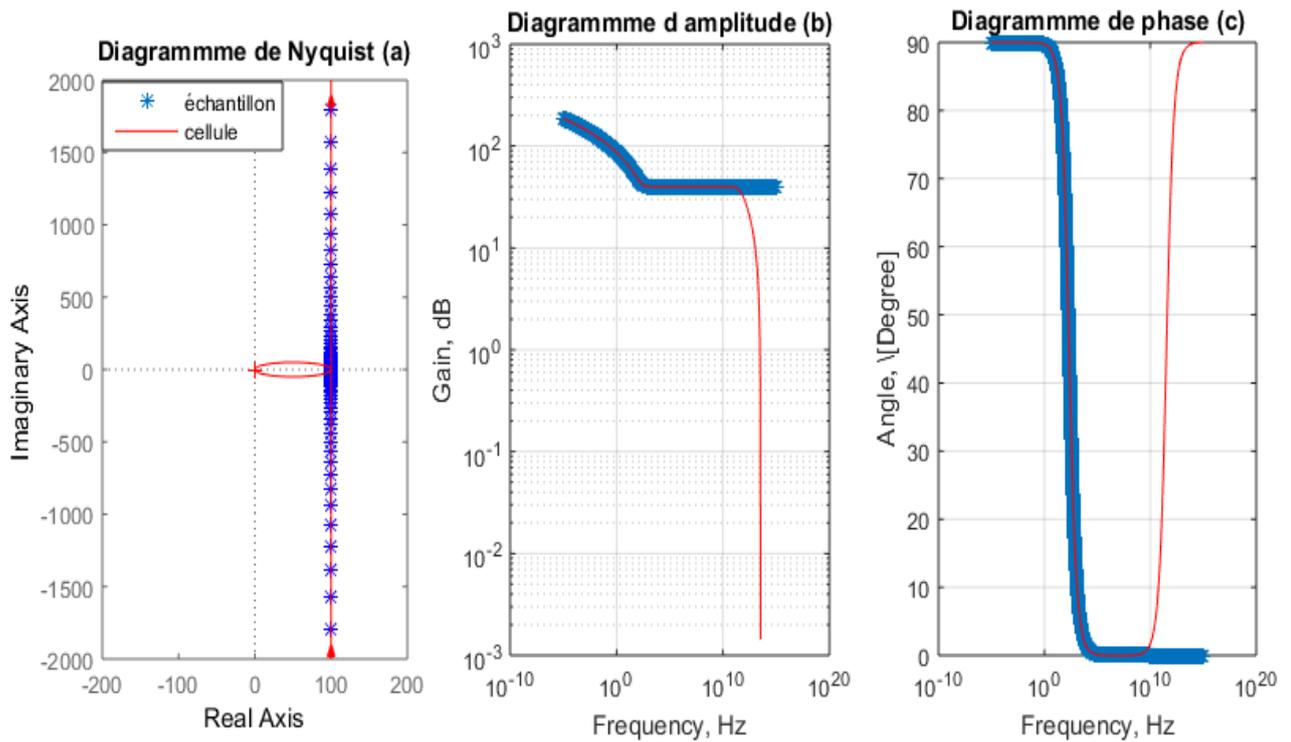


Figure 3.4 – Diagrammes de Nyquist et Bode avec des condensateurs parasites de valeur $10^{-14} F$

- En *a* il n'y a aucun changement observable. Ce diagramme est identique à celui obtenu précédemment
- En *b* et *c* les courbes sont en phase jusqu'à très hautes fréquences (autour de $10^{10} Hz$). Au delà de cette fréquence, il y'a déphasage.

3.2 Discussions

Il ressort de l'observation de ces séries de diagrammes que, plus on diminue la capacité des condensateurs parasites, plus la détection est possible et fiable jusqu'à très hautes fréquences. Le gain est maximale à basses fréquences et décroît au fur et à mesure que la fréquence augmente jusqu'à se stabiliser autour de 50 ; ce qui signifie qu'il sera donc opportun de réaliser la mesure à basses fréquences. De plus au vu des différents diagrammes de Nyquist, on constate que les deux derniers diagrammes sont identiques malgré la différence de valeur des capacités utilisées ; ce qui renvoie à une stabilité du système à partir d'une valeur seuil des capacités des condensateurs parasites susceptibles d'influencer la mesure et qu'il est plus fiable d'effectuer les mesures à basses fréquences.

conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre dont l'objectif était de réaliser la modélisation mathématique du dispositif exploité et de présenter les différents résultats des simulations faites, il en découle que la présence des condensateurs parasites dans la cellule perturbe la mesure lorsqu'ils sont de fortes capacités.

IMPLICATIONS DU THEME DANS LE SYSTEME EDUCATIF

Introduction

En ce début de millénaire, au moment où le Cameroun se fixe le cap de l'émergence à l'horizon 2035, son enseignement secondaire est confronté à de nombreux défis. A la place d'une école coupée de la société, s'est installée une école intégrée, soucieuse du développement durable. Les implications sont les conséquences attendues de notre thème. C'est dans cette optique que nous aborderons ce chapitre. Il sera question pour nous de donner les implications de ce travail dans le système éducatif. Pour y parvenir, nous allons donner principalement son intérêt sur le plan pédagogique ainsi que ses applications dans la vie courante. Enfin nous donnerons les problèmes rencontrés.

4.0.1 Intérêts pédagogiques

4.0.1.1 Thèmes traités et niveaux des apprenants

Le thème traité est un thème qui relève :

- De l'électronique en physique. Par exemple ce travail concerne les élèves des classes de terminales scientifiques en ce qui concerne les oscillateurs électriques entrant dans le thème *II* du programme officiel intitulé les systèmes oscillants. On s'intéresse ici plus précisément au circuit *RC* en série comme en parallèle et on développe plus en profondeur la notion d'impédance d'un circuit. Quant aux classes de secondes scientifiques, ce travail les concerne aux travers du thème *IV* intitulé étude de quelques dipôles électriques. Plus précisément les chapitres sur les résistors et les condensateurs.
- Des mathématiques. Car, il permet d'illustrer l'application du chapitre sur les nombres complexes étudié en mathématiques en classes de terminales scientifiques.
- De la chimie sur l'oxydoréduction vue en classe de première.

4.0.1.2 Objectifs généraux

Les objectifs généraux sont de faire acquérir aux apprenants les éléments de base leur permettant de comprendre la notion d'impédance en classes de terminale et donner les applications de l'étude de quelques dipôles en classes de secondes. Les amener à voir le lien entre ce qu'ils apprennent et leurs applications dans la vie courante.

4.0.1.3 La méthode de travail

La méthode de travail peut donc être présentée aux élèves sous forme explicative, démonstrative ou/et pratique :

- Méthode explicative : faire intervenir ce travail comme un exemple d'application en expliquant son lien avec le cours.
- Méthode démonstrative : montrer par des calculs puisés dans le cours des élèves comment utiliser la technique de spectroscopie d'impédance.
- Méthode pratique : aller directement avec les élèves en laboratoire pour qu'ils puissent eux-mêmes utiliser la méthode impédancemétrique.

L'approche par compétence (APC) est la démarche pédagogique utilisée car elle met l'élève au centre de la construction des connaissances et présente les liens entre les notions apprises et notre environnement permettant ainsi à l'élève de transférer les compétences acquises dans une discipline à une autre.

4.0.2 Quelques applications

Notre travail trouve ses applications dans plusieurs domaines de la science en général et dans la vie quotidienne en particulier. Par exemple, la SIE est une technique d'analyse largement répandue dans différents secteurs notamment, dans l'industrie pharmaceutique pour la vérification de la qualité des produits ; les capteurs plus précisément les capteurs biologiques obéissent aux principes de fonctionnement des cellules électrochimiques et sont utilisés comme éléments micro-électroniques pour la détection dans divers domaines. Les piles et les accumulateurs de batteries utilisées en automobile sont des applications des cellules électrochimiques.

4.0.3 Difficultés rencontrées

La difficulté majeure de ce travail est liée au fait que l'étude a été uniquement théorique. Une étude expérimentale sera adéquate pour une meilleure compréhension du sujet.

conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif était de donner les implications pédagogiques de notre travail dans le système éducatif leurs applications ainsi que les difficultés rencontrées. Après analyse on constate que notre travail peut permettre aux élèves du secondaire de s'intéresser à la culture scientifique, de s'approprier les connaissances leur permettant de comprendre les différentes notions développées en classe et de faire le lien entre les différentes matières.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Il était question dans ce travail d'étudier l'impact des condensateurs parasites sur les cellules électrochimiques à trois électrodes. Pour rendre l'analyse mathématique traçable nous avons supposé que les impédances interfaciales proposées respectivement par Fletcher, Sadkowski et Diard de *Ref* de *WE* et *CE* étaient des résistances pures. Nous avons étendu cette restriction et calculer l'impédance du réseau y compris l'électrode de travail modélisé par le circuit contrôlé initialement utilisé. Nous avons montré que les impuretés capacitif issus des capacités parasites du circuit traditionnel de Fletcher et sous contrôle sont généralement présentées ici avec l'effet le plus remarquable de la limite capacitive et de la limite de l'impédance mesurée à haute fréquence. Il faut noter que toutes les considérations dans ce travail sont limitées à la cellule électrochimique. Nous avons également pu montré l'utilité de ce travail dans le système éducatif d'autant plus qu'elle permet de relier la physique à la chimie. Ce travail nous a énormément appris autant au niveau de la maîtrise des logiciels d'aide Latex, Maple et Matlap. Les applications de notre travail sont énormes. Les résultats des simulations confirment à quelques erreurs près les résultats obtenus par Fletcher, Sadkowski et Diard . Nous envisageons passer de la simulation numérique à l'expérimentation de ces résultats dans nos prochains travaux.

Bibliographie

- [1] G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* 1997, 100, 297–311.
- [2] A. Battistel, M. Fan, J. Stojadinovic, F. La Mantia, *Electrochim. Acta* 2014, 135, 133–138.
- [3] G. Fafilek, *Solid State Ionics* 2005, 176, 2023– 2029.
- [4] S. Fletcher, *Electrochem. Commun.* 2001, 3, 692– 696.
- [5] A. Sadkowski, J.-P. Diard, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 1907 –1911.
- [6] F. Mansfeld, S. Lin, Y. C. Chen, H. Shih, *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 906– 907.
- [7] A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, *Electrochim. Acta* 2011, 56, 8034 –8039.
- [8] S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddam, H. Takenouti, H. Mazille, *Electrochim. Acta* 1990, 35, 1125– 1131.
- [9] M. Cimenti, A. C. Co, V. I. Birss, J. M. Hill, *Fuel Cells* 2007, 7, 364– 376.
- [10] S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet, V. Vivier, *Electrochim. Acta* 2009, 54, 6963 –6970.
- [11] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann, F. La Mantia, *Electrochem. Commun.* 2012, 22, 120 –123.
- [12] S. Klink, D. Hçche, F. La Mantia, W. Schuhmann, *J. Power Sources* 2013, 240, 273–280.
- [13] S. E. Faidi, J. D. Scantlebury, *J. Electrochem. Soc.* 1989, 136, 990 –995.
- [14] W. Berkani, B. Hachmaoui, 2014
- [15] Kuhn E., Forgez C. et Friedrich G., 2004
- [16] K. Mansouri «L'inhibition de la corrosion par des ions Dithiolylium synthétisés.» Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla, Algérie (2009).
- [17] Y. Chatillon «Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles a combustible de type PEM en empilement.» Thèse De Doctorat, Université de Lorraine, France, (2013).

- [18] S. Ouellet «Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins.» Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, (2009)
- [19] K. Laurent «Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique» Thèse de Doctorat, Université de Paris Est, France, (2008).
- [20] J. Besson, J. Guitton « Manipulation d'électrochimie » Edition Masson, France, (1975).
- [21] A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian «Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of AlCl₄ ions into graphite in basic molten salt.» Turk J Chem, 35 (2011), 735 – 743.
- [22] T. Monsempès «Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphténiques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion.» Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, (2000).
- [23] C. Gabrielli «Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances» Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994)
- [24] G. Lepage «Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne» Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2006).
- [25] I. Sadli «Modélisation par impédance d'une pile à combustible pour utilisation en électronique de puissance.» Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, (2006).
- [26] Ding, S.J. et al., 2005, Fernandez-Sanchez, C. et al., 2005, Hou, Y. et al., 2007
- [27] C. Ribaut «Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée.» Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, (2008).
- [28] Hafaid Imen "Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales", Thèse de doctorat en Electronique, Electrotechnique et Automatique sous la Direction de : Mme Zina SASSI, MC, HDR, AMPERE, INSA de Lyon. Mme Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Directeur de recherche CNRS, LSA, Université Claude Bernard Lyon
- [29] S. Fletcher [1992] An Electrical Model Circuit that Reproduces the Behaviour of Conducting Polymer Electrodes in Electrolyte Solutions, J. Electroanal. Chem. 337, 127–145