

**OPTIMISATION PAR SIMULATION
NUMÉRIQUE D'UNE CELLULE
ÉLECTROCHIMIQUE À TROIS ÉLECTRODES
À L'AIDE D'UN MULTI-CIRCUIT DE
RANGLES**

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

Département de Physique

Licencié en Physique

Dipes I de Physique

Matricule : **14Y020**

Sous la direction de

Pr. ATANGANA Jacques

Professeur, Université de Yaoundé I

Année Académique **2018/2019**

Juin 2019

Table des matières

DÉDICACES	ii
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	v
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques	3
1.1.1 Définition	3
1.1.2 Types de cellules électrochimiques	4
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique	5
1.1.4 La loi de Nernst	8
1.1.5 Les modèles de cellules électrochimiques	9
1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance	11
1.2.1 Impédances des phénomènes possibles sur l'interface électrode/électrolyte	11
1.2.2 Circuits électriques usuels	13
1.3 Techniques de mesures électrochimiques	14
1.3.1 La Chronopotentiométrie	15
1.3.2 Chronoampérométrie	15
1.3.3 Voltampérométrie cyclique	15
1.3.4 Voltamétrie	15

1.3.5	La bio-impédancémetrie	15
1.3.6	Spectroscopie d'impédance électrochimique	17
1.4	Structure à trois électrodes	20
2	MATÉRIELS ET MÉTHODES	22
2.1	Présentation du matériel	22
2.1.1	MAPLE 18	22
2.1.2	MATLAB	23
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	24
2.2.1	Cellule électrochimique	24
2.2.2	Méthode d'étude : spectroscopie d'impédance électrochimique	24
2.2.3	Analyse d'un circuit électrique : Circuit de Randles	25
2.2.4	Application au circuit électrique équivalent du modèle de Fletcher	26
2.3	Modélisation d'un Multi-Circuit de Randles (MCR) : Modèle Série	27
2.4	Modélisation d'un Circuit Randles Multiple (MCR) : Modèle en Parallèle	29
2.5	Représentation traditionnelle des données	31
3	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	32
3.1	MCR – Modèle en Série	32
3.1.1	Influence du paramètre de contrôle n	32
3.1.2	Influence de la résistance de transfert de charge par rapport à la résistance de la solution	34
3.1.3	Influence des capacités parasites par rapport à la capacité de double couche de la solution	36
3.2	MCR – Modèle en Parallèle	38
3.2.1	Influence du paramètre de contrôle n	38
3.2.2	Influence des autres paramètres de contrôle	39
4	IMPLICATIONS DANS LE SYSTÈME EDUCATIF	41
4.1	Intérêt didactique	41
4.2	Fiche pédagogique	41
4.2.1	Le thème traité	42
4.2.2	Le niveau des apprenants	42
4.2.3	La méthode de travail	43

4.2.4	L'approche pédagogique	43
4.3	Difficulté de ce travail	43
4.4	Quelques applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans la vie courante	43
	CONCLUSION GÉNÉRALE	45
	BIBLIOGRAPHIE	46

Table des figures

1.1	Cellule électrolytique[Wik]	4
1.2	Cellule galvanique[Wik]	5
1.3	Difference de potentiel interfaciale [G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003] . .	6
1.4	Difference de potentiel interfaciale [G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003] . .	6
1.5	Schéma de la composition de la double couche [Kuhn E.,Forgez C. and Friedrich G., 2004]	7
1.6	Representation des courbes de TAFEL pour le systeme Ox/Red [W. Berkani et al., 2014]	8
1.7	Cellules à deux électrodes : un compartiment (A), et deux compartiments (B)[G.Barral, et al., 2003]	10
1.8	cellule à un compartiment trois électrodes [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]	10
1.9	cellule à deux compartiments, quatre électrodes [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]	11
1.10	Résistance en série avec un condensateur	13
1.11	Résistance en parallèle avec un condensateur	14
1.12	Circuit de Randles [Ribaut Clotilde, 2008]	14
1.13	Structure matricielle avec des multi-électrodes de mesure d'impédance des cellules cultivées.[Borkholder, 1999]	16
1.14	Biocapteur de réseau multi-électrodes pour le suivi de culture de cellules.[Huang, et al., 2003]	17
1.15	Principe d'une SIE [W. Berkani, B. Hachmaoui, 2014]	18
1.16	Processus interfaciaux métal/électrolyte	18

1.17	courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [W. Berkani et B. Hachmaoui, 2014]	19
1.18	Schéma des cellules de mesure réalisées par Popovtzer et al. [Popovtzer et al., 2006]	20
2.1	Interface de MAPLE 18	23
2.2	Interface de MATLAB	23
2.3	Schéma réel d'une cellule électrochimique à trois électrodes	24
2.4	Montage expérimentale pour les mesures de SIE.[J. B. Jorcin,2007]	25
2.5	Diagramme de Nyquist du circuit de Randles [Clotilde Ribaut, 2008]	25
2.6	Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes	26
2.7	Diagrammes de Bode (amplitude, phase) et de Nyquist respectivement [A. Sad- kowski et al., 2010]	27
2.8	Circuit équivalent du modèle de Randles	27
2.9	MCR : montage en série (MCR-S)	28
2.10	Cellule MCR-S	28
2.11	MCR : montage en parallèle (MCR-P)	30
3.1	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=1	32
3.2	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=5	33
3.3	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=10	33
3.4	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; n=10 ; $R_4 < R_1$	34
3.5	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; n=10 ; $R_4 = R_1$	35
3.6	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; n=10 ; $R_4 \gg R_1$	35
3.7	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; n=10 ; $C_7 < C_4$	36
3.8	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; $C_7 = C_4$	37
3.9	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; $C_7 \gg C_4$	37
3.10	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; n=5	38
3.11	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; n=10	39
3.12	Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; n=10	39

DÉDICACES

Je dédie ce travail :

*Principalement à ma Mère et à mon Père sans qui,
je ne serai pas là où j'en suis aujourd'hui...*

À Olivia, Gerold et Kevin

À toutes mes Tantes et tous mes Oncles

Et à tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant la réalisation de ce travail, effectué à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Yaoundé.

Je rends grâce à DIEU, Maître de toute chose, sans qui rien n'aurait été accompli...

–Je remercie vivement mon directeur de mémoire, Jacques ATANGANA, Maître de Conférences à l'Université de Yaoundé I (UYI), pour sa disponibilité, son encadrement de qualité et l'énergie qu'il a dépensée afin que je puisse réaliser ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

–Je souhaite remercier Luc Calvin OWONO OWONO, Professeur à l'Université à l'Université de Yaoundé I (UYI) et chef du Département de Physique à l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé, pour les enseignements et les conseils reçus durant ses cours.

–Je tiens à remercier spécialement Jean Paul DJIOKO et Jules FOSSI, Doctorants en sciences physiques à l'Université de Yaoundé I, pour avoir accepté de consacrer de leur temps précieux à l'examen de ce manuscrit et pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail. Leur implication, leurs conseils et leur dévouement sans relâche m'ont permis d'apprendre plus que je ne l'aurai imaginé.

–J'adresse également mes remerciements l'endroit de tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de soutenance.

–Une pensée symbolique va vers tous les Enseignants de l'Ecole Normale Supérieure, particulièrement à ceux des Départements de Physique et Chimie, pour la qualité de leurs enseignements. Je leur attribue prompt reconnaissance.

–Je remercie également les partenaires pour le travail que nous avons pu réaliser ensemble. Je tiens à remercier en particulier Théodore NKOMO pour les échanges que nous avons eus au cours de ces années scolaire, et l'ambiance à la fois amicale et professionnelle dans laquelle s'est déroulée notre collaboration.

-
- Je remercie bien entendu très chaleureusement Thomas Dominique TCHUISSEU pour son amitié sans faille, son soutien, et les formidables moments que nous avons passé ensemble. Sans toi je n'en serais pas là où j'en suis maintenant.
 - Enfin, un grand merci à tous mes promotionnaires, qui ont été nombreux à me soutenir durant plusieurs années scolaires. Je pense en particulier à Alix, Adirou, Duhamel, Marrius, Enoh, Pelly et tant d'autres que je n'ai malheureusement pas la place de citer.
 - Pour finir, Je remercie enfin ma famille pour leur contribution à une ambiance de travail agréable et pour son soutien sans faille durant toutes ces années. Merci.

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CE	: Contre-électrode
CPE	: Constant Phase Element
DC	: Double Couche
DDP	: Différence De Potentiel
MCR	: Multi-Circuit de Randles
MCR-P	: Multi-Circuit de Randles Modèle Parallèle
MCR-S	: Multi-Circuit de Randles Modèle Série
Réf	: Référence
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
TC	: Transfert de Charge
WE	: Working Electrode

SYMBOLES

$\Delta\Phi$: Différence de potentiel interne de phases (V)
Φ_m	: Potentiel interne de phase du métal (V)
Φ_s	: Potentiel interne de phase de la solution (V)
C_{dc}	: Capacité de double-couche (F)
E_0	: Potentiel de l'électrode à l'abandon (V)
E	: Potentiel de l'électrode parcouru par un courant (V)
I_F	: Densité de courant faradique ($A.m^{-2}$)
I_0	: Densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$)
α	: Coefficient de transfert anodique
F	: Nombre de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$)
R	: Constante de gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
E_0	: Potentiel standard du couple rédox (V)

$C_{ox/red}$: Activité de l'espèce rédox
δ	: Coefficient d'activité
n	: Rugosité
C	: Capacité (F)
ϵ_0	: permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} kg^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^4 \cdot A^2$)
R_{tc}	: Résistance de transfert de charge (Ω)
Z_F	: Impédance faradique (Ω)
T	: Température (K)
Z_W	: Impédance de Warburg (Ω)
C_{red}	: Concentration de l'espèce réductrice ($mol \cdot m^{-3}$)
C_{ox}	: Concentration de l'espèce oxydante ($mol \cdot m^{-3}$)
D_{red}	: Coefficient de diffusion de l'espèce réductrice
D_{ox}	: Coefficient de diffusion de l'espèce oxydante
j	: Nombre imaginaire ($j^2 = -1$)
δ_n	: Épaisseur de la couche de diffusion (m)
ω	: pulsation ($rad \cdot s^{-1}$)
R_d	: Résistance de la couche de diffusion (Ω)
R_S	: Résistance de l'électrolyte (Ω)
Z_{eq}	: Impédance équivalente (Ω)
Z_{WE}	: Impédance de travail (Ω)
Φ	: Déphasage entre la tension et le courant (rad)
E_0	: Tension d'équilibre (V)
I_0	: Intensité d'équilibre (A)
$E(t)$: Perturbation sinusoïdale en tension (V)
$I(t)$: Réponse sinusoïdale en courant (A)
$\Delta E(\omega)$: Transformée de Fourier de $E(t)$
$\Delta I(\omega)$: Transformée de Fourier de $I(t)$
$Z_r(\omega)$: Partie réelle de l'impédance complexe $Z(\omega)$
$Z_j(\omega)$: Partie imaginaire de l'impédance complexe $Z(\omega)$
$Z_0(\omega)$: Module de $Z(\omega)$
i_{C_k}	: Courant traversant le condensateur C_k
i_{R_k}	: Courant traversant la résistance R_k

RÉSUMÉ

L'étude que nous menons, dans ce travail de mémoire, porte sur l'analyse du circuit à trois électrodes proposé pour la première fois par Fletcher en 2001. Ce circuit présente des sources d'impuretés de plusieurs ordres. Notre travail consiste à remplacer la résistance (R_1) du circuit de Fletcher en 2001, circuit repris par Diard et al. en 2009, par un multi-circuit de Randles (MCR), l'objectif étant d'optimiser par simulation numérique la cellule électrochimique. Pour y parvenir, la technique impédancemétrique, les logiciels Maple18 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 aussi d'optimiser les résultats à partir d'un modèle. L'identification et la modification des paramètres de contrôle du circuit proposé nous a permis de vérifier et de confronter les résultats liés à l'ajustement du modèle électrique équivalent proposé. La méthode d'impédancemétrie à travers la cellule comportant le circuit électrique équivalent, nous a permis de montrer que l'on peut optimiser les résultats d'une cellule électrochimique, en modifiant succinctement 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 l'influence des excitations paramétriques de contrôle.

MOTS CLÉS : Cellule électrochimique ; Circuit à trois électrodes ; Multi-circuit de Randles ; Paramètres de contrôle.

ABSTRACT

The study we are conducting, in this dissertation, focuses on the analysis of the three-electrode circuit proposed for the first time by Fletcher in 2001. This circuit presents sources of impurities of several orders. Our work consists of replacing the resistance (R_1) of the Fletcher circuit in 2001, a circuit taken by Diard et al. in 2009, with a multi-circuit Randles (MCR). The objective is to optimize the electrochemical cell by numerical simulation. To achieve this, the impedancemetric technique, Maple18 and Matlab software were used to study our results. We have shown that it is possible to model the electrical behavior of an interface with an equivalent electrical circuit as well as optimizing the results of a model. The identification and modification of the control parameters of the proposed circuit allowed us to verify and compare the results related to the adjustment of the proposed equivalent electrical model. The method of impedance measurement through the cell including the equivalent electrical circuit, allowed us to show that we can optimize the results of an electrochemical cell, by modifying in a succinct way the number of parameters related to the equivalent model used and by controlling also the efficiency of such a circuit. With the controlled system being modeled, appropriate mathematical and numerical methods are used to analyze the influence of parametric control excitations.

KEYWORDS : Electrochemical cell ; The Three-electrode circuit ; Multi - circuit of Randles ; Control Parameters.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une excellente technique pour étudier les propriétés électriques interfaciales de n'importe quel matériau solide ou liquide connecté à un transducteur électrochimique [Bard, A.J. et al., 2001]. Elle est largement utilisée pour l'étude des générateurs électrochimiques tels que des piles, des super-condensateurs, modéliser des piles à combustibles (PAC) [J. P. Diard, N. Glandut, P. Lampaud, B. Le Gorrec, 2002] ou encore des cellules solaires [M. Balabajew, B. Roling]. La SIE est de plus en plus sollicitée dans le développement de capteurs, par exemple pour la mesure des pesticides [Ramon-Azcon, J. et al., 2008], la détection de molécules odorantes [Hou, Y. et al., 2007], l'étude de la dégradation de polymères [Fernandez-Sanchez, C. et al., 2005]. En général, les mesures impédancemétriques sont adaptées à la détection de changements conformationnels dues à la reconnaissance de molécules [Lisdar, F. et al., 2008]. Également utilisée pour l'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte [J. Diard, B. Gorrec, C. Montella, 1996], elle comporte de nombreux avantages dont les plus importants sont : — une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ; — une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant potentiel linéaire ; — obtenir plusieurs informations sur un vaste domaine fréquentiel (entre 10^{-4} – 10^{+6} Hz) [Bard, A.J. et al., 2001] ; — exploiter, grâce aux équations de transfert, l'analogie électrique pour interpréter les résultats d'impédancemétrie par l'intermédiaire de circuits électrique équivalent [W. Berkani, 2014]. A la lumière de ce dernier point, les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par l'association de composants électriques, branchés en série ou en parallèle. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux d'impédance afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Notre travail s'inscrit dans cette optique.

Ce travail de mémoire s'articule autour de quatre chapitres à savoir :

Le premier chapitre porte sur la revue de littérature faisant le point sur les généralités

de la spectroscopie d'impédance électrochimique, les éléments de modélisation d'un spectre d'impédance ainsi que ses techniques de mesures.

Le second chapitre présente la description du matériel d'investigation numérique des résultats, fait état de la méthode utilisée et porte également sur l'analyse mathématique des deux modélisations d'un multi-circuit de Randles.

Le chapitre trois renvoie à la modélisation et présentation des résultats obtenus par simulation numérique à l'aide du logiciel Matlab. Ces résultats ont été obtenus par résolution des fonctions de transfert ainsi qu'à la variation limitée des paramètres de contrôles. Les résultats théoriques obtenus nous ont donné la possibilité d'acquérir des connaissances dans le domaine scientifique. Par la suite ces connaissances seront utilisées pour se familiariser aux systèmes d'acquisition et de traitement de données par le biais de logiciels, construire les circuits électriques équivalents encore plus performants.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'implication pédagogique de ce travail dans les milieux scolaires et présente quelques applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans la vie courante.

Une conclusion générale synthétise les travaux et développe succinctement les perspectives.

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Introduction

La toute première cellule électrochimique a été inventée en 1800 par un ingénieur italien Alessandro Volta. Il s'agissait d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par des cartons, imbibé d'eau salée. Au fil du temps cette cellule a évolué et était utilisée comme source d'électricité pour le télégraphe et le téléphone. C'est en 1860 qu'apparait le premier accumulateur, 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 qui sont utilisées dans le cadre d'analyse et de contrôle qualité des produits de nutrition, agroalimentaires, boissons, cosmétiques et pharmaceutiques etc. Dans le présent chapitre, nous procéderons de prime abord par la donnée de quelques généralités sur les cellules électrochimiques, ensuite quelques techniques de mesures et différents modèles des cellules électrochimiques seront mentionnées et enfin il s'agira de donner un aperçu de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.1 Généralités sur les cellules électrochimiques

1.1.1 Définition

L'électrochimie est une discipline ayant pour but l'étude des processus inter-faciaux de transfert de charge entre un conducteur solide (métal) et une solution électrolytique (sels, solution acido-basique)[W. Berkani, B. Hachmaoui,2014]. Ces processus inter-faciaux se déroulent dans un ensemble relativement clos qu'on appelle cellule électrochimique. On entend par cellules électrochimique, l'association d'au moins deux électrodes séparées par au moins une solution électrolytique. Une électrode quant-à elle est un ensemble formé d'un conducteur électronique (métal, composé métallique, conducteur, semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou d'un électrolyte (solution saline, solution acide ou basique). Si dans un circuit électrique la

cellule fonctionne en générateur d'énergie, on dira qu'on a affaire à une pile. Si au contraire la cellule joue le rôle d'un récepteur, il s'agira d'un électrolyseur. Les cellules électrochimiques se classent ainsi en deux catégories.

1.1.2 Types de cellules électrochimiques

On en distingue plusieurs, détaillées comme suit :

1.1.2.1. Les cellules électrolytiques

Une cellule électrolytique est celle dans laquelle un courant électrique (énergie électrique), fourni par une source extérieure, provoque une réaction chimique non spontanée. On distingue plusieurs procédés utilisant les cellules électrochimiques à savoir : l'électrosynthèse (exemple : la production du difluore (F_2)); le raffinage des métaux; l'électrodéposition des couches minces (exemple : le plaquage d'argent (A_g) ou d'Or (A_u)); l'électrolyse (exemple : la décomposition de l'eau pur). Son schéma de principe est le suivant :

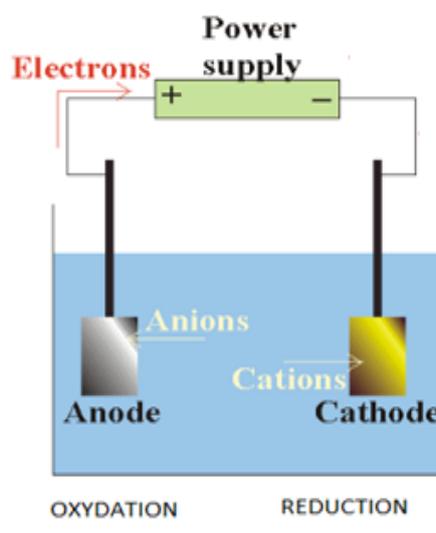


FIGURE 1.1 – Cellule électrolytique[Wik]

1.1.2.2. Les cellules galvaniques

La cellule galvanique quant à elle, produit de l'électricité à partir des réactions qui se déroulent spontanément lorsque les électrodes sont en contact. Cette cellule comporte deux compartiments reliés par une jonction électrolytique jouant le rôle de pont salin. Cette cellule

n'inclut aucun générateur, ni récepteur et les électrons se déplacent d'autant plus librement que la résistance sera faible. La figure 1.2 présente le schéma de principe de ce type de cellule.

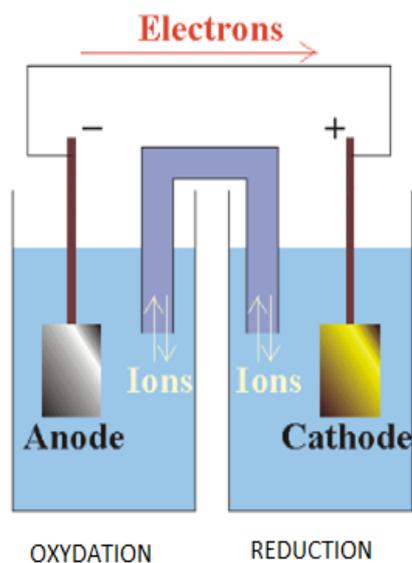


FIGURE 1.2 – Cellule galvanique[Wik]

1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule électrochimique

Un atome se compose d'un noyau et d'un ou de plusieurs électrons qui gravitent autour de lui. Ces électrons sont disposés sur des couches électroniques et occupent progressivement celles-ci de la plus proche du noyau vers la plus externe. Cette dernière couche peut être instable et cette instabilité conduira l'atome à échanger ses électrons avec un autre afin de trouver une grande stabilité. De ce fait, on assiste au phénomène d'oxydoréduction qui est le phénomène responsable du fonctionnement de la cellule électrochimique. Une réaction d'oxydoréduction peut être définie comme étant une réaction au cours de laquelle il y a transfert d'électrons entre les atomes ou les ions se trouvant en solution. En effet, un système électrochimique est un système hétérogène formé de l'association de conducteurs électriques (électrodes) et de conducteurs ioniques (solutions). Pour un métal (m) plongé dans une solution (s), il se crée une différence de potentiel (ddp) interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode (figure 1.3).

$$\Delta\phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s \quad (1.1)$$

Cette différence de potentiel est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible dis-

tance qui dépend de la nature des phases en présence ; par exemple quelques nanomètres pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

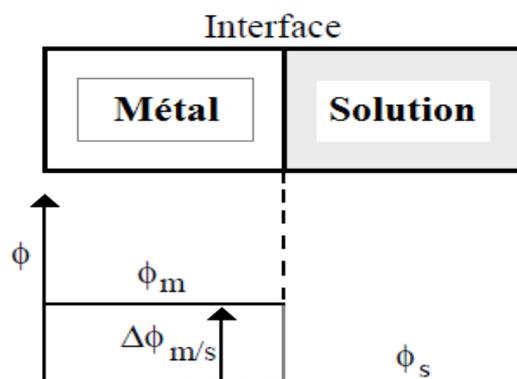


FIGURE 1.3 – Difference de potentiel interfaciale [G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003]

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode (figure 1.4). On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques. Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle.

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \phi_{m1} - \phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s} \quad (1.2)$$

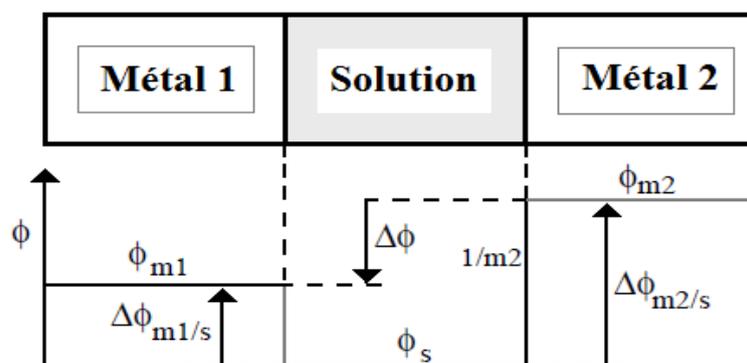


FIGURE 1.4 – Difference de potentiel interfaciale [G. Barral,B. Le Gorrec,C. Montella,2003]

1.1.3.1. Les phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte

1.1.3.1.1. L'effet de double couche

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution, les électrons contenu dans ce métal migrent vers sa surface. 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 quasi-instantanément le long de la première couche : C'est l'effet de double-couche (Figure 1.5) [Kuhn E., Forgez C. et Friedrich G., 2004]. Ce phénomène traduit le comportement d'un condensateur C_d dont le diélectrique a une épaisseur très faible.

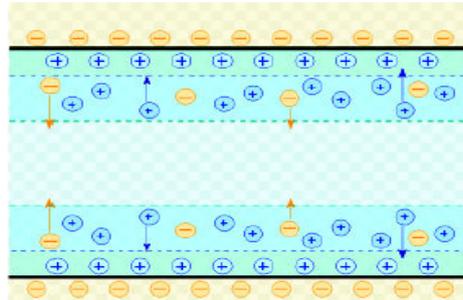


FIGURE 1.5 – Schéma de la composition de la double couche [Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G., 2004]

1.1.3.1.2. Le transfert de charge

Le phénomène de transfert de charge traduit la cinétique de la réaction d'oxydoréduction [Kuhn E., Forgez C. et Friedrich G., 2004]. Ce phénomène est dépendant de la surtension à l'interface $\eta = E - E_0$ (ddp entre la tension de électrode parcourue par le courant et sa tension à l'abandon) [K. Mansouri, 2009] [Y. Chatillon, 2013], et de l'activité des oxydants-réducteurs. Pour une réaction sous contrôle d'activation pure, l'équation de Bulter-Volmer permet de relier le courant faradique traversant l'électrode à son potentiel [Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C., 1996].

$$I_F = I_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (1.3)$$

- I_F : densité de courant (A.m^{-2})
- I_0 : densité de courant d'échange (A.m^{-2})
- α : coefficient de transfert anodique sens Red \rightarrow Ox
- F : nombre de Faraday (96485 C.mol^{-1})
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Relation de TAFEL : une des composantes (cathodique ou anodique) de la relation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre lorsque :

- $\eta \gg 0$: la composante cathodique est négligeable

$$\ln i = \log i_0 + b\eta < 0 \quad (1.4)$$

– $\eta \ll 0$: la composante anodique est négligeable

$$\ln i = \log i_0 + b\eta > 0 \quad (1.5)$$

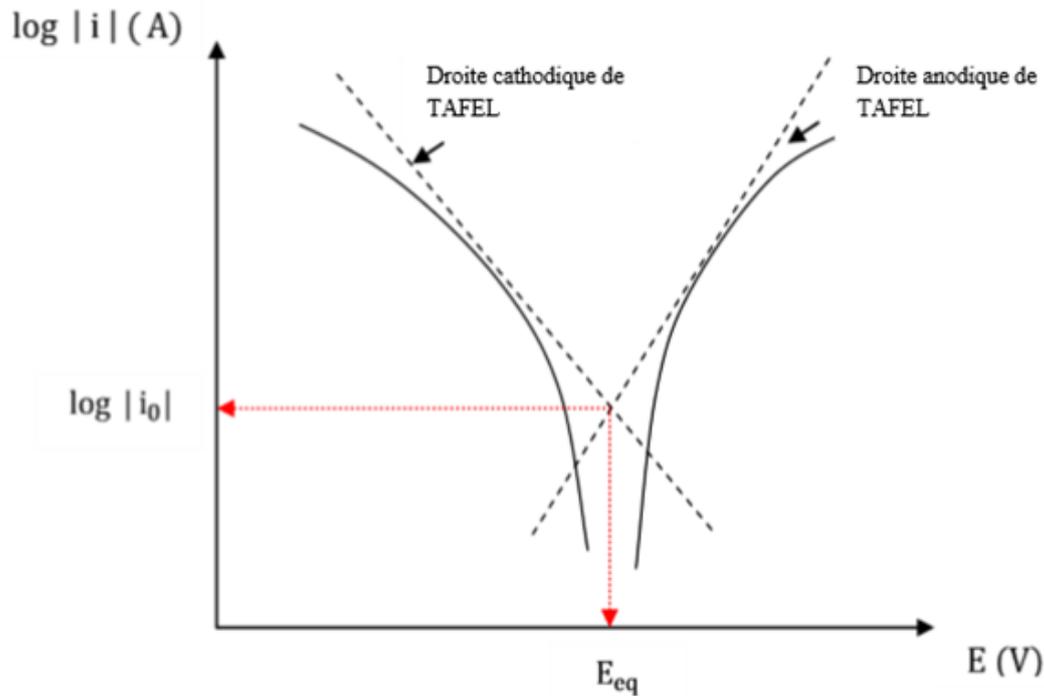


FIGURE 1.6 – Representation des courbes de TAFEL pour le systeme Ox/Red [W. Berkani et al., 2014]

1.1.3.1.3. La diffusion

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. Ce phénomène est le plus compliqué à analyser dans l'étude des cellules à deux électrodes et n'est sollicité que pour des fonctionnements à très basse fréquence ($f < 2\text{mHz}$) ou à fort courant [Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G., 2004 and Dong K., 2010].

1.1.4 La loi de Nernst

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode/électrolyte entre deux espèces d'un couple redox (métal en équilibre avec ses ions), la tension d'abandon de l'élec-

trode qui est égale au potentiel d'équilibre thermodynamique d'oxydo-réduction du couple dont l'équation est :



est décrite par la loi de Nernst [F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, 2005] :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{(C_{ox})^{\delta_{ox}}}{(C_{red})^{\delta_{red}}} \right) \quad (1.7)$$

- E_0 : potentiel standard du couple redox (V) ;
- F : nombre de Faraday (96485 C.mol⁻¹) ;
- n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction ;
- $C_{ox/red}$: activité du l'espèce ox/red ;
- δ : coefficient d'activité ;
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Inversement le potentiel d'abandon est appelé tension mixte lorsque des espèces électroactives appartenant à des couples différents participent spontanément à une ou plusieurs réactions d'oxydoréduction, l'électrode n'étant pas à l'état d'équilibre. C'est le cas de la cémentation électrochimique.

1.1.5 Les modèles de cellules électrochimiques

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

1.1.5.1. Cellule à deux électrodes

Cette cellule est réalisée en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (ref) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs. Elle est représentée par le symbole $m/s//s_{ref}$ ou $m/s/$ désigne une interface électrode/solution et $//$ la jonction entre deux solutions. La chaîne précédente ne doit pas être parcourue par un courant afin que l'électrode de référence remplisse parfaitement son rôle de sonde de potentiel en solution. Cette condition est remplie lorsqu'on mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre d'impédance élevée.

A l'inverse, les cellules d'électrolyse industrielle (les piles et accumulateurs) sont des chaînes électrochimiques parcourues par un courant. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment (fig. 1.7-A) contenant une même solution selon le symbole $m_1/s/m_2$; ou deux comparti-

ments (fig. 1.7-B), séparés par un poreux ou un verre fritte ou un diaphragme ou une membrane perméable aux ions, selon le symbole $m_1/s_1//s_2/m_2$ (fig. 1.7-B). [G.Barral, et al., 2003].

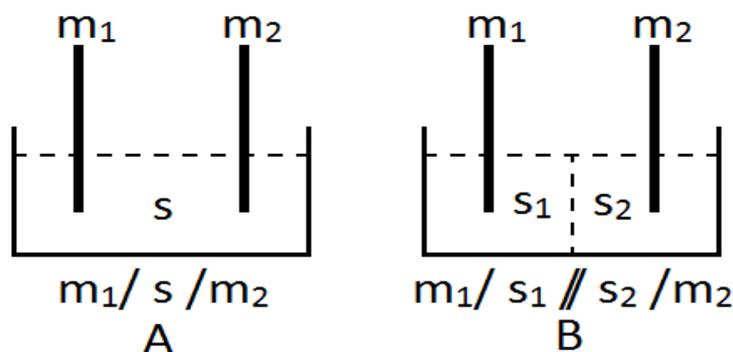


FIGURE 1.7 – Cellules à deux électrodes : un compartiment (A), et deux compartiments (B)[G.Barral, et al., 2003]

1.1.5.2. Cellule à trois électrodes

C'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 (une électrode de référence) n'étant pas parcourue par le courant électrique sert de sonde de potentiel dans la solution. Cette cellule peut comporter un seul compartiment (fig. 1.8). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ou les produits des réactions aux deux électrodes. Seul ce dernier type retiendra notre attention tout le long de ce travail.

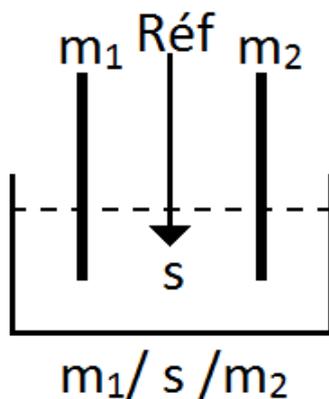


FIGURE 1.8 – cellule à un compartiment trois électrodes [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]

1.1.5.3. Cellule à quatre électrodes

Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par un courant (fig. 1.9). Le schéma de la fig. 1.6 s'applique par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquides non miscibles. [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003].

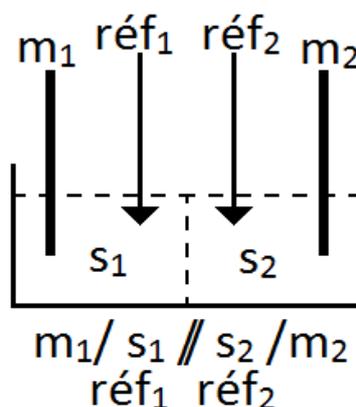


FIGURE 1.9 – cellule à deux compartiments, quatre électrodes [G.Barral, B. Le Gorrec, C.Montella, 2003]

1.2 Eléments de modélisation d'un spectre d'impédance

1.2.1 Impédances des phénomènes possibles sur l'interface électrode/électrolyte

La mise en contact d'une électrode et de l'électrolyte donne lieu à différents phénomènes physico-chimiques qui s'amorcent. Ces phénomènes qui dépendent en partie du potentiel à la surface de l'électrode et de celui présent dans la solution peuvent se traduire à l'aide des composants électriques, listé comme suit :

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 notée $Z_s = R_s$.

1.2.1.2. Impédance de la capacité de double couche

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions qui est une zone de séparation de charges. 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. 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). L'impédance de la capacité non parfaite de double couche notée Z_{dc} est donnée par la relation :

$$Z_{dc}(\omega) = \frac{(j\omega)^{-n}}{C}; (C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e}) \quad (1.8)$$

- n ($0,5 < n < 1$) traduit la rugosité de la surface [Ribaut Clotilde, 2008].
- C est la capacité, ε_r la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, S l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

1.2.1.3. Résistance de transfert de charge R_{tc}

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_F au courant mesure est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel) et d'après l'équation (1.3), l'impédance mesurée est alors l'impédance faradique notée Z_F encore appelée résistance de transfert de charge (R_{tc}).

$$Z_F = R_{tc} = \frac{RT}{nFI_F} \quad (1.9)$$

1.2.1.4. Impédance de Warburg Z_W

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg.

En considérant la relation (1.6) 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.

√ Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [C. Gabrielli, 1998] :

$$Z_W = \sigma \left(\frac{1-j}{\sqrt{\omega}} \right) \quad (1.10)$$

$$\text{Avec, } \sigma = \left(\frac{RT}{n^2 S^2 F \sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right)$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple rédox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs.

✓ Si la couche de diffusion est considérée comme finie (produite quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst), l'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [C. Gabrielli, 1998] :

$$Z_W = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}} \quad (1.11)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

1.2.2 Circuits électriques usuels

L'étude électrochimique par impédance nécessite d'associer le spectre d'impédance observé à un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système étudié.

1.2.2.1. Cas d'une résistance en série avec un condensateur électrique

Dans le cas des cellules électrochimiques, le condensateur va correspondre à une capacité de double couche correspondant à une accumulation de charges opposées autour de l'interface électrode/électrolyte.



FIGURE 1.10 – Résistance en série avec un condensateur

La figure 1.10 ci-dessus représente l'association d'un condensateur monté en série avec une résistance pouvant être soit la résistance de transfert de charges soit la résistance de l'électrolyte. L'impédance du circuit est donnée par :

$$Z_{eq} = R - j \frac{1}{C\omega}; (j^2 = -1) \quad (1.12)$$

1.2.2.2. 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 comme le présente la figure 1.11 ci-dessous.

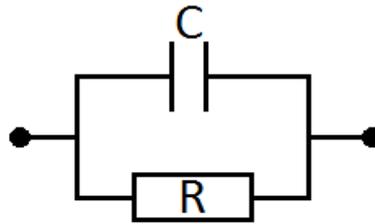


FIGURE 1.11 – Résistance en parallèle avec un condensateur

L'impédance de ce circuit est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{eq} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (1.13)$$

1.2.2.3. Circuit de Randles

Le modèle de Randles (Figure 1.13) est le circuit le plus couramment utilisé pour décrire une cellule électrochimique [Ding, S.J. et al., 2005, Fernandez-Sanchez, C. et al., 2005, Hou, Y. et al., 2007]. Il combine quatre éléments, la résistance de l'électrolyte R_s , la capacité de double couche C_{dc} , la résistance de transfert de charge R_{tc} et l'impédance de Warburg Z_W (en cas de contrôle diffusionnel), montés comme le présente la figure 1.12 ci-dessous.

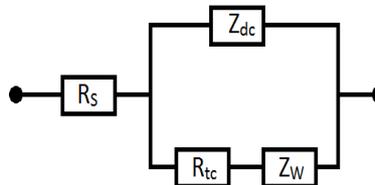


FIGURE 1.12 – Circuit de Randles [Ribaut Clotilde, 2008]

L'impédance de ce circuit est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{eq} = R_s + \frac{Z_{dc}(R_{tc} + Z_W)}{R_{tc} + Z_W + Z_{dc}} \quad (1.14)$$

1.3 Techniques de mesures électrochimiques

Plusieurs techniques de mesures sont utilisées en électrochimie. Quelques-unes sont listées comme suit :

1.3.1 La Chronopotentiométrie

Cette technique 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 (*S. Ouellet, 2009*).

1.3.2 Chronoampérométrie

Celle-ci 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 (*K. Laurent, 2008*).

1.3.3 Voltamperométrie cyclique

C'est une technique qui consiste à parcourir un domaine potentiel avec une vitesse de balayage donnée et à mesurer le courant correspondant. L'analyse des voltamogrammes obtenus permet d'identifier les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte (*K. Laurent, 2008*)(*J.Besson et J; Guillon 1975*).

1.3.4 Voltamétrie

C'est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvano-statique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement [*J.Besson et J; Guillon 1975*][*S. Khireche, 2010*]. 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 [*W. Berkani, B.l Hachmaoui, 2014*].

1.3.5 La bio-impédancétrie

Les techniques de mesure de bio-impédance ont été utilisées pour caractériser électriquement plusieurs organes dans le corps, pour caractériser des tissus nerveux [*Cole, et Curtis, 1939*], le sang et les érythrocytes [*Fricke, et Morse, 1926*], pour étudier des suspensions de cellules en culture [*Schwan, 1957*], la détection de la croissance des bactéries [*Hause, et al., 1981*], et la culture des cellules d'ancrage dépendantes [*Giaever, et Keese, 1991*].

Un biocapteur est un outil qui détecte, transmet et enregistre des informations sur des changements physiologiques ou biochimiques [D'Souza, SF., 2001]. Il combine un élément biologique avec un détecteur physicochimique capable de transformer un signal biochimique en une réponse électrique quantifiable.

Depuis une vingtaine d'années, l'intérêt des biocapteurs n'a cessé de croître avec des applications dans différents domaines tel que l'environnement [Kim, RR., 1995, Reybier, K. et al., 2002], la santé [Hamlaoui, ML. et al., 2002, Wilkins, E. et al., 1996], les études toxicologiques et les applications pour la défense [Paddle, BM., 1996]. Les biocapteurs sont, en effet, des outils qui peuvent fournir des mesures rapides, sensibles et peu coûteuses pour le contrôle des concentrations d'analyte de nature biologique. Les biocapteurs ont deux principaux avantages : les éléments de reconnaissance ont une sélectivité naturelle vis-à-vis des analytes biologiques et une capacité à réagir avec l'analyte de manière physiologique.

Néanmoins, ces travaux ne sont pas directement liés à notre travail. Quelques exemples de capteurs bio-impédancemétrique développés en biologie peuvent être présentés comme suit :

1.3.5.1. Structure Matricielle (Cell Based Biosensor)

Borkholder [Borkholder, 1999] a développé un capteur de 40 électrodes sous forme de structure matricielle pour analyser les effets de composants pharmaceutiques sur la membrane cellulaire. Ce système enregistre les potentiels d'action ainsi que l'impédance des cellules cultivées pour déterminer ces effets. Borkholder a utilisé la spectroscopie d'impédance pour caractériser l'impédance des électrodes et des cellules biologiques. Un comportement non-linéaire a été observé dans les données enregistrées. Le dispositif ECIS est le suivant :

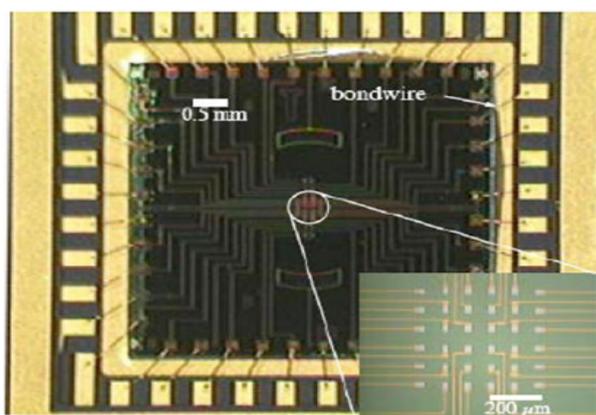


FIGURE 1.13 – Structure matricielle avec des multi-électrodes de mesure d'impédance des cellules cultivées.[Borkholder, 1999]

1.3.5.2. Structure multi-électrodes

Huang et Al [Huang, et al., 2003] ont développé un système de mesure d'impédance basé sur des multi-électrodes pour l'étude du comportement des cellules (figure 1.14). Ils ont étudié deux géométries de structures différentes à savoir : un réseau d'électrodes à disposition variable contenant des électrodes de charge et une électrode de référence de forme demi circulaire ; un réseau d'électrodes à disposition fixe contenant des électrodes de charge et une électrode de référence commune.

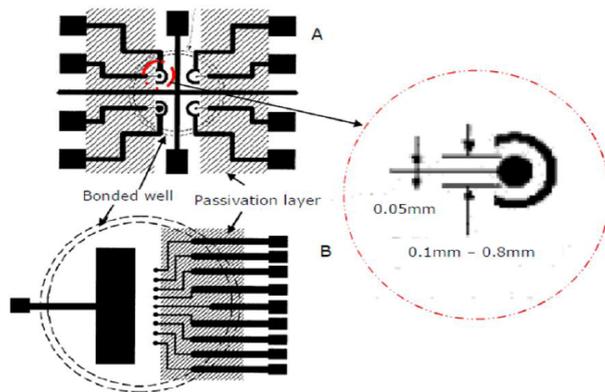


FIGURE 1.14 – Biocapteur de réseau multi-électrodes pour le suivi de culture de cellules.[Huang, et al., 2003]

1.3.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Définition et principe de spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode de mesure électrique qui permet de dissocier la résistance globale d'un système tout en identifiant les contributions des phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface métal/solution [T. Monsempès, 2000][F. Chauveau ; 2009]. Cette méthode consiste à appliquer une excitation sinusoïdale et à mesurer la réponse d'une cellule électrochimique. La sollicitation peut être un courant (mode galvanostatique) ou une tension (mode potentiostatique). Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [G. Lepage, 2006]. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [I. Sadli, 2006]. C'est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondante (Figure 1.15).

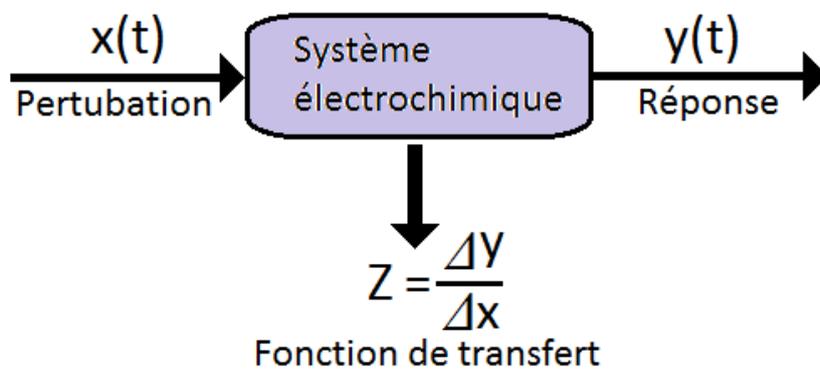


FIGURE 1.15 – Principe d’une SIE [W. Berkani, B. Hachmaoui, 2014]

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 [C. Gabrielli, 1994]. 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 [W. Berkani, B. Hachmaoui, 2014] à savoir :

- Le transfert de charge ;
- Le transport de matière ;
- Les phénomènes d’adsorption (fixation des ions sur l’électrode) et désorption (figure 1.16).

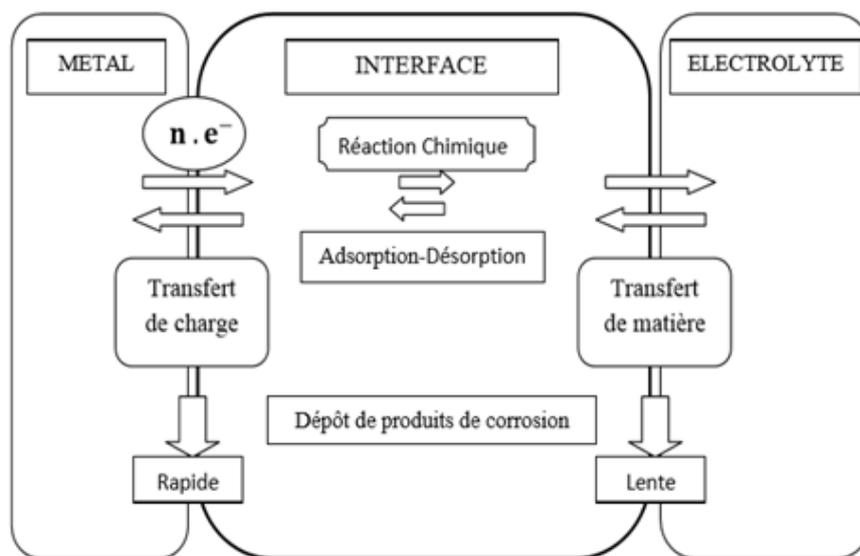


FIGURE 1.16 – Processus interfaciaux métal/électrolyte

Il s’agit en fait d’appliquer un signal perturbateur en potentiel de quelques millivolts autour

de la tension d'équilibre du système [S. Ouellet, 2009] : Le signal d'entrée $E(t)$ s'écrit alors :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (1.15)$$

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 :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad (1.16)$$

Ici, ω représente la pulsation (en rad.s^{-1}) et ϕ le déphasage entre $E(t)$ et $I(t)$ (Figure 1.17).

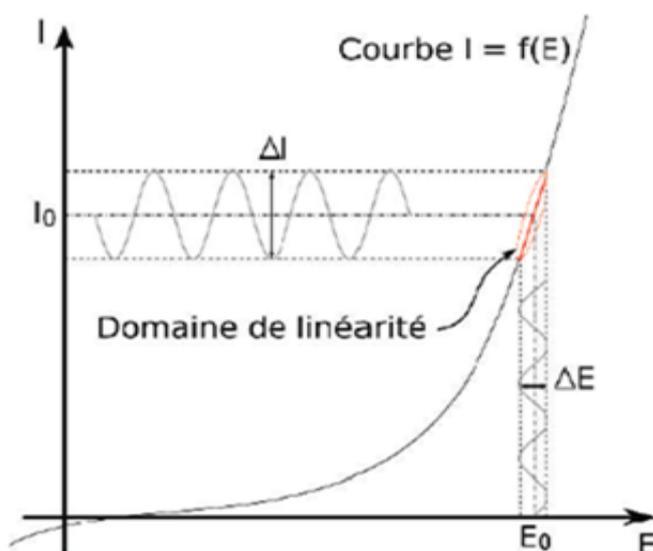


FIGURE 1.17 – courbe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [W. Berkani et B. Hachmaoui, 2014]

L'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [W. Berkani, B.l Hachmaoui, 2014] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (1.17)$$

Où $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier respectivement des grandeurs $E(t)$ et $I(t)$.

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut également se mettre sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = Z_0(\omega)e^{j\phi} \quad (1.18)$$

où

$$Z_0(\omega) = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (1.19)$$

$$\phi = \tan\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (1.20)$$

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 (Fig. 1.15). Le tracé de la fonction :

$$\frac{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_f}{\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)_{f=0}} = f(\Delta E) \quad (1.21)$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. en outre, cette dernière technique de mesure fera bien l'objet de notre travail.

1.4 Structure à trois électrodes

[Popovtzer et al.] ont réalisé un dispositif comprenant huit systèmes de trois électrodes micrométriques disposées au fond de micro-cuvettes [R.Popovtzer, et al., 2006] (Figure 1.19). Ces trois micro-électrodes peuvent être utilisées dans la même configuration que des électrodes macroscopiques de travail, auxiliaire et référence permettant ainsi des mesures de voltamétrie. Popovtzer et al. ont ainsi mesuré des réactions d'oxydo-réduction causées par un agent réducteur p-aminophénol apparaissant lors de l'attaque du phénol sur des bactéries d'Eshérisha.

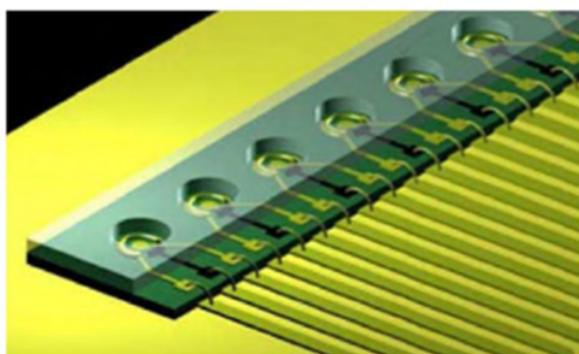


FIGURE 1.18 – Schéma des cellules de mesure réalisées par Popovtzer et al. [Popovtzer et al., 2006]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts de base permettant la connaissance, l'étude des cellules électrochimiques. Nous avons étudié la spectroscopie d'impédance électrochimique de façon générale présenté les modèles des cellules électrochimiques. On se rend compte que les cellules électrochimiques ont été modélisées par circuit électrique et incorporées dans des capteurs pour être des outils d'analyse des tissus biologiques. Néanmoins un bref état de l'art a été fait pour montrer que la spectroscopie d'impédance pouvait être appliqué en biologie pour l'étude des différents phénomènes biologiques. Le prochain chapitre sera consacré à la présentation du matériel utilisé pour l'investigation de nos résultats, mais aussi à la méthode utilisée pour la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction

L'étude de la cellule électrochimique à trois bornes sous le contrôle potentiostatique nécessite une sélection minutieuse du modèle de l'électrode de travail dans les conditions réelles de mesure. Son impédance peut être modélisée par un circuit équivalent plus simple (nombre minimum d'éléments) ou par l'équation de la fonction de transfert correspondante. Divers efforts ont été faits pour le calcul d'impédance d'une cellule électrochimique à trois électrodes ; pour ce faire, l'approche la plus rationnelle et la plus succincte a été proposée par Fletcher. L'une des priorités de ce chapitre est de déterminer l'impédance de l'électrode de travail, et de représenter les diagrammes de Bode et de Nyquist du modèle de Fletcher.

2.1 Présentation du matériel

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

2.1.1 MAPLE 18

Le logiciel Maple 18 est un logiciel de calcul formel capable de traiter des données numériques (entier, réels, complexes...) de précision arbitraire et aussi des données symboliques (polynômes, expressions...). Ce logiciel est également doté de capacités graphiques permettant la représentation des graphes et des courbes nécessaires à l'explication et l'interprétation plus plausibles des résultats. Une des particularités de Maple est qu'il donne les valeurs exactes d'un calcul. Néanmoins, ce logiciel admet une limite majeure, l'impossibilité de réaliser des courbes complètes. Pour l'élaboration de notre travail, Maple 18 sera utilisé principalement pour exécuter les calculs formels volumineux en termes d'expression littérale. Son interface est la suivante :

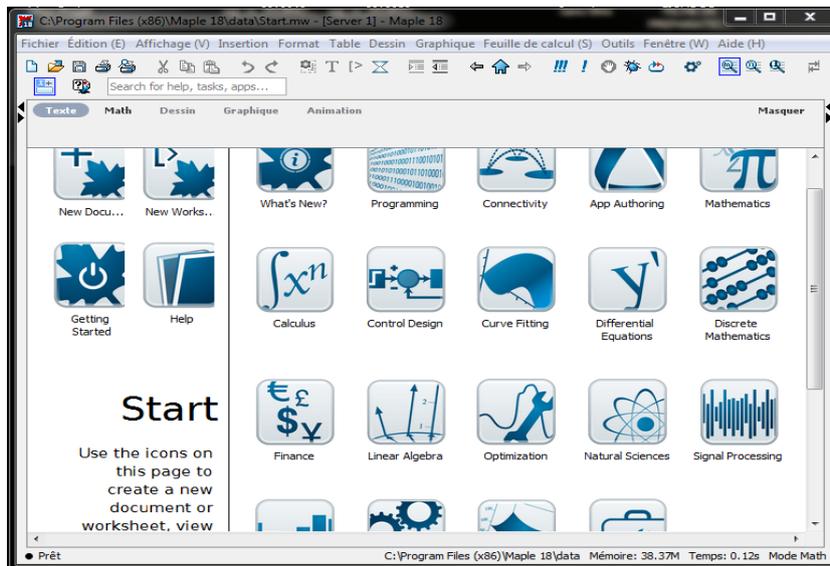


FIGURE 2.1 – Interface de MAPLE 18

2.1.2 MATLAB

Le logiciel MATLAB (MATrix LABoratory) est spécialisé dans le domaine du calcul matriciel numérique. Comme tout langage de programmation Matlab MathWorks, est un langage de référence pour l’analyse et la résolution de problème scientifique. Il intègre à la fois des solutions de calcul, de visualisation et un environnement de développement. Son interface est la suivante :

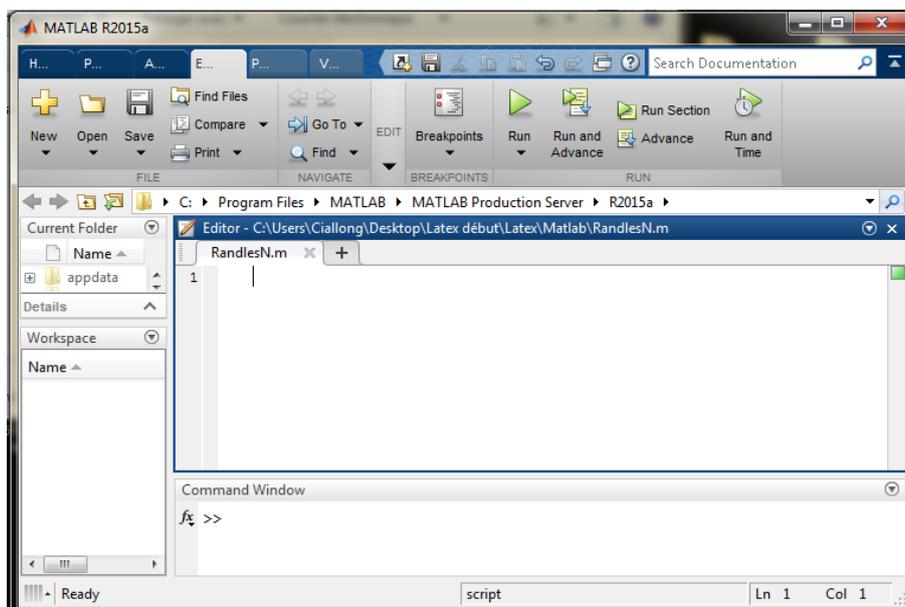


FIGURE 2.2 – Interface de MATLAB

Ce logiciel sera principalement utilisé pour tracer les courbes d’impédancétrie.

2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.2.1 Cellule électrochimique

Le dispositif réel de la cellule électrochimique comprend : une cellule en plexiglas a trois trois électrodes, une électrode de travail en or, une contre-électrode en platine et une électrode de référence. Cette cellule est conçue de telle sorte qu'il existe une certaine distance entre les trois électrodes. L'électrode de référence est utilisée pour polariser l'électrode de travail par rapport a la solution. Le potentiel de polarisation est choisi de façon a ce qu'un faible courant traverse la cellule. Pour que l'électrode de référence conserve un potentiel constant, son impédance d'entrée doit être grande ; Raison pour laquelle le courant injecté sort par la contre-électrode. La figure ci-contre montre un exemple concret d'une cellule électrochimique.

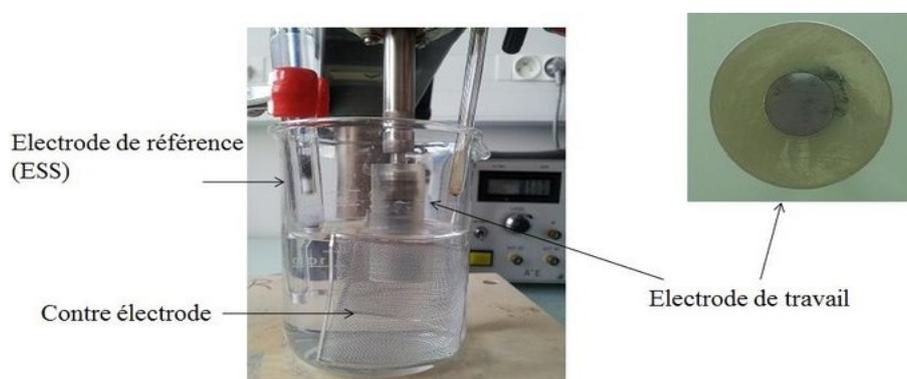


FIGURE 2.3 – Schéma réel d'une cellule électrochimique à trois électrodes

2.2.2 Méthode d'étude : spectroscopie d'impédance électrochimique

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 (figure 2.4). 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+ électrode de mesure) à un circuit équivalent. Le schéma fonctionnel est donné par la figure suivante :

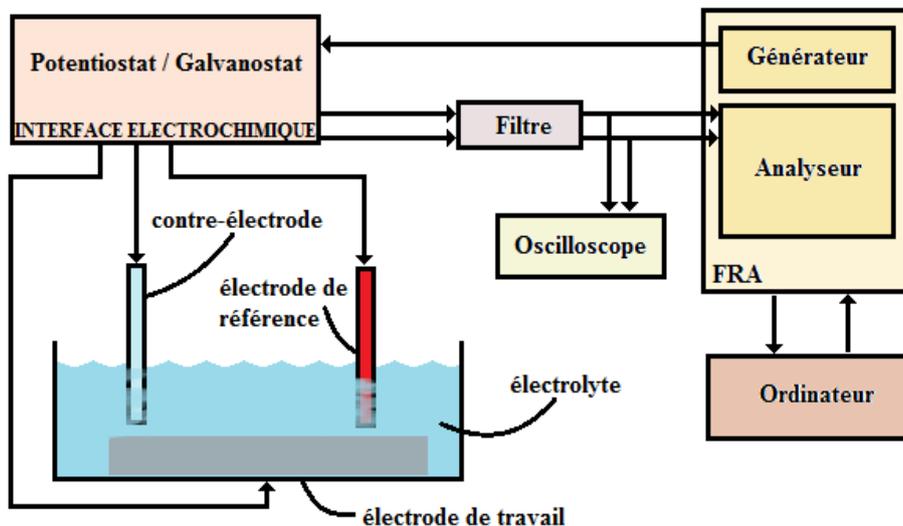


FIGURE 2.4 – Montage expérimental pour les mesures de SIE. [J. B. Jorcin, 2007]

2.2.3 Analyse d'un circuit électrique : Circuit de Randles

L'impédance du circuit de Randles est constituée d'une résistance de la solution notée R_{S0} montée en série avec un condensateur de double couche C_{dt} en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_{TC} , elle-même en série avec l'impédance de Warburg W . Le diagramme de Nyquist de ce circuit est donné par la figure suivante :

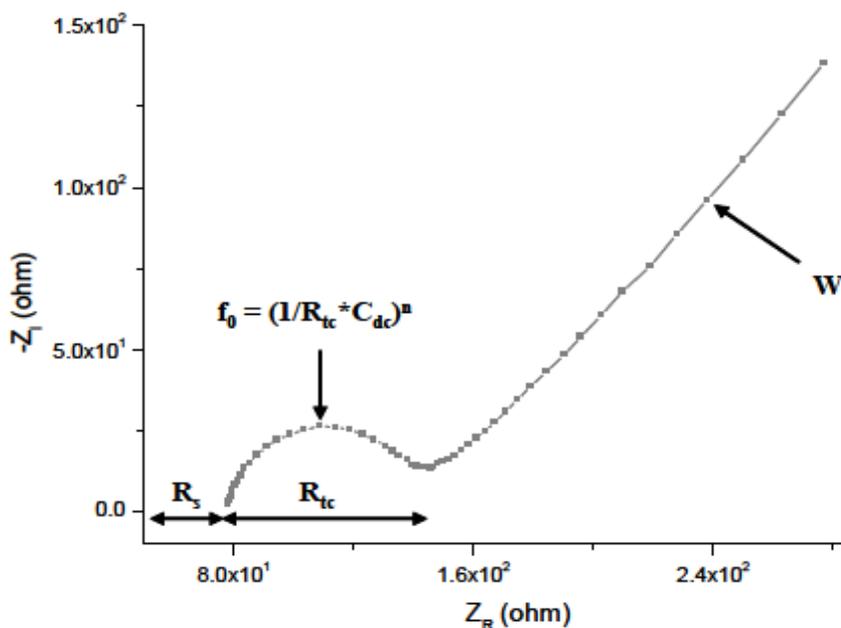


FIGURE 2.5 – Diagramme de Nyquist du circuit de Randles [Clotilde Ribaut, 2008]

2.2.4 Application au circuit électrique équivalent du modèle 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 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 sur la Figure 2.6 .

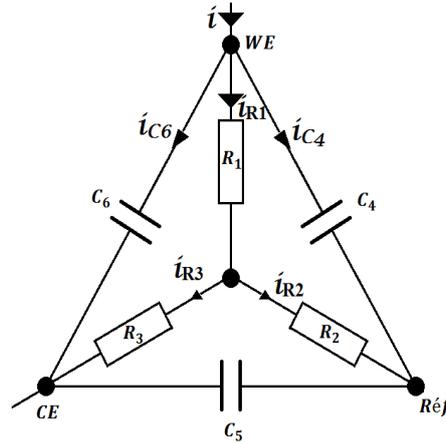


FIGURE 2.6 – Circuit électrique équivalent de Fletcher à trois électrodes

Impédance de travail Z_{WE} du modèle de Fletcher

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. Il a néanmoins proposé qu'en remplaçant la résistance R_1 par un circuit $R_1 - R_{TC} // C_{dc}$ (R_{TC} parallèle avec C_{dc} , le tout en série avec R_1), on obtiendrait des résultats similaires.

D'après la loi des noeuds, on obtient :

$$i = i_{C_6} + i_{C_4} + i_{R_1} \quad (2.1)$$

$$i_{R_1} = i_{R_2} + i_{R_3} \quad (2.2)$$

$$i_{C_5} = i_{C_4} + i_{R_2} \quad (2.3)$$

$$i = i_{C_6} + i_{C_5} + i_{R_3} \quad (2.4)$$

On définit Z_{WE} par :

$$Z_{WE} = \frac{R_1 i_{R_1} + R_2 i_{R_2}}{i} \tag{2.5}$$

En posant $j\omega=s$, et en utilisant le logiciel Maple 18, on exprime Z_{WE} sous la forme :

$$Z_{WE}(s) = R_1 \frac{1 + a_1 s}{1 + b_1 s + b_2 s^2} \tag{2.6}$$

avec

$$a_1 = C_5 \left(\frac{R_2 R_3}{R_1} + R_2 + R_3 \right) \quad ; \quad b_1 = C_4 (R_1 + R_2) + C_6 (R_1 + R_3) + C_5 (R_3 + R_2)$$

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

Diagrammes de Bode et de Nyquist du modèle de Fletcher

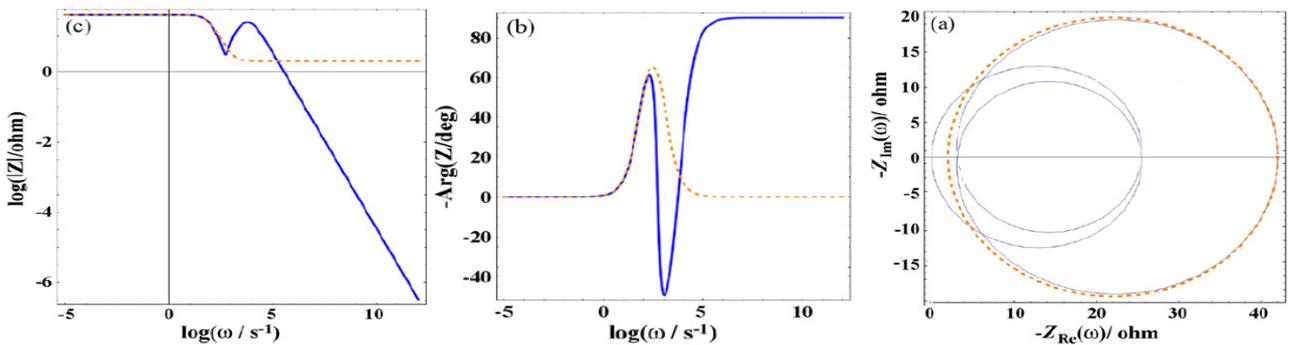


FIGURE 2.7 – Diagrammes de Bode (amplitude, phase) et de Nyquist respectivement [A. Sadkowski et al., 2010]

2.3 Modélisation d'un Multi-Circuit de Randles (MCR) : Modèle Série

En cas de non diffusion, le modèle de Randles est constitué d'une résistance de transfert de charge (R_{tc}) branchée en parallèle avec la capacité de double couche, le tout en série avec la résistance de la solution ($R_S - R_{TC} // C_{dc}$) (figure 2.8).

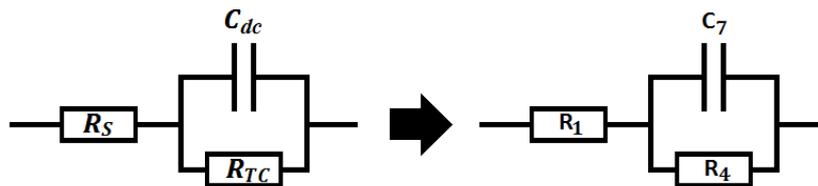


FIGURE 2.8 – Circuit équivalent du modèle de Randles

Le MCR modèle-série (MCR-S), est un circuit constitué de n circuits de Randles identiques branchés en série (figure 2.9).

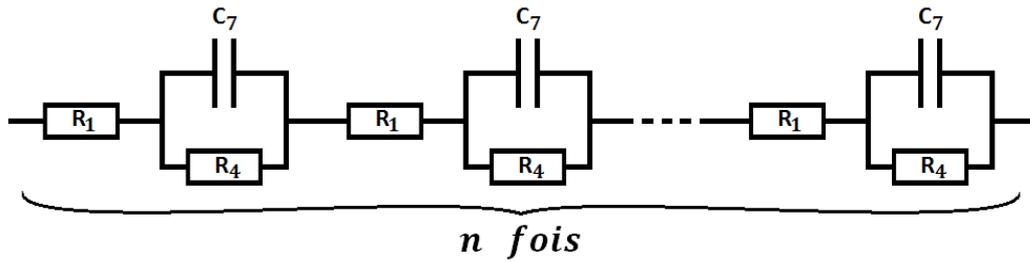


FIGURE 2.9 – MCR : montage en série (MCR-S)

Modélisation et approches mathématiques

En remplaçant dans le modèle de Fletcher R_1 par le modèle de la figure 2.9, nous obtenons la cellule suivante :

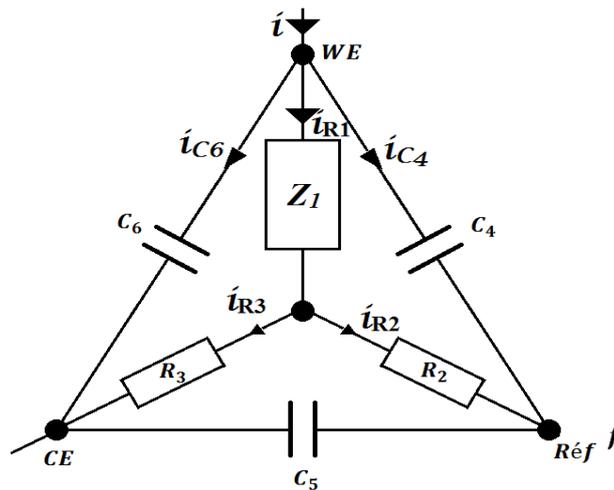


FIGURE 2.10 – Cellule MCR-S

À l'aide du logiciel Maple18, nous trouvons l'expression de l'impédance Z_1 du MCR-S. En posant $s = j\omega$, elle est de la forme :

$$Z_1 = n \cdot \frac{a_1 s + a_0}{b_1 s + b_0} \tag{2.7}$$

Où

$$a_0 = R_1 + R_4 \quad ; \quad a_1 = R_1 R_4 C_7$$

$$b_0 = 1 \quad ; \quad b_1 = C_7 R_4$$

À partir de ce dernier résultat, nous obtenons l'impédance de travail Z_{WE} . Celle-ci est de la forme :

$$Z_{WE} = \frac{A_2 s^2 + A_1 s + A_0}{B_3 s^3 + B_2 s^2 + B_1 s + B_0}; \quad (2.8)$$

Où

$$A_0 = (R_1 + R_4).n$$

$$A_1 = (((V_5 - C_4)R_2 + n.V_4)R_4 + (R_1V_5 - C_4R_1 + C_5R_3)R_2 + R_3R_1C_5.n)$$

$$A_2 = (R_1V_5 - C_4R_1 + C_5R_3)R_2 + R_3R_1C_5.n)C_7R_4$$

$$B_0 = 1$$

$$B_1 = ((V_2 + C_7)R_4 + (C_4 + C_5)R_2 + R_1V_2 + V_3)$$

$$B_2 = (((V_1 - (C_4)^2 + C_7C_4 + C_5C_7)R_2 + V_4V_2 + R_3(C_4C_6 + C_7(C_5 + C_6)))R_4 + (R_1V_1 - (C_4)^2R_1 + V_3C_4 + C_5C_6R_3)R_2 + R_3(C_5V_2 + C_4C_6)R_1)$$

$$B_3 = C_7R_4((R_1V_1 - (C_4)^2R_1 + V_3C_4 + C_5C_6R_3)R_2 + R_3(C_5V_2 + C_4C_6)R_1)$$

Avec à l'appui

$$V_1 = (C_4 + C_6)(C_4 + C_5).n$$

$$V_2 = (C_4 + C_6).n$$

$$V_3 = R_3(C_5 + C_6)$$

$$V_4 = (C_5R_3 + C_7R_1)$$

$$V_5 = (C_4 + C_5).n$$

2.4 Modélisation d'un Circuit Randles Multiple (MCR) : Modèle en Parallèle

Le modèle MCR-parallèle (MCR-P), est un circuit constitué de n circuits de Randles identiques branchés en parallèle (figure 2.10).

Modélisation et approches mathématiques

En remplaçant le modèle de la figure 2.2 au niveau de l'électrode de travail du modèle de Fletcher comme dans le cas en série, on obtient les résultats de l'impédance équivalente du modèle Z_1 et l'impédance de travail Z_{WE} sous les formes suivantes :

$$Z_1 = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \frac{a_1 s + a_0}{b_1 s + b_0}; \quad (2.9)$$

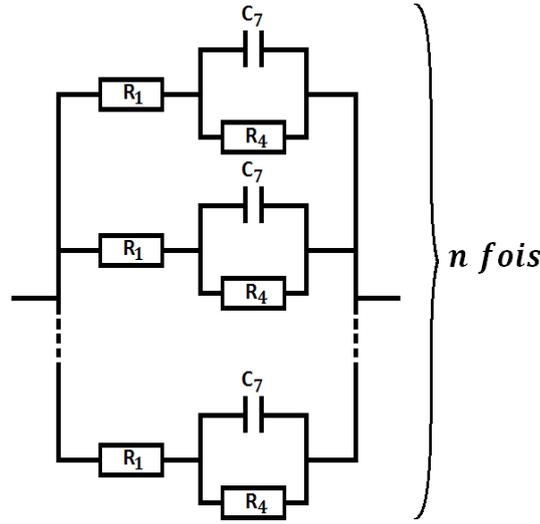


FIGURE 2.11 – MCR : montage en parallèle (MCR-P)

Où

$$a_0 = R_1 + R_4 \quad ; \quad a_1 = R_1 R_4 C_7$$

$$b_0 = 1 \quad ; \quad b_1 = C_7 R_4$$

A partir de ce résultat et à l'aide de Maple 18, on détermine l'impédance de travail. Celui-ci est de la forme :

$$Z_{WE} = \frac{A_2 s^2 + A_1 s + A_0}{B_3 s^3 + B_2 s^2 + B_1 s + B_0}; \quad (2.10)$$

Où

$$A_0 = (R_1 + R_4) \cdot \left(\frac{1}{n}\right)$$

$$A_1 = \left(((V_5 - C_4)R_2 + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot V_4)R_4 + (R_1 V_5 - C_4 R_1 + C_5 R_3)R_2 + R_3 R_1 C_5 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \right)$$

$$A_2 = (R_1 V_5 - C_4 R_1 + C_5 R_3)R_2 + R_3 R_1 C_5 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) C_7 R_4$$

$$B_0 = 1$$

$$B_1 = ((V_2 + C_7)R_4 + (C_4 + C_5)R_2 + R_1 V_2 + V_3)$$

$$B_2 = \left(((V_1 - (C_4)^2 + C_7 C_4 + C_5 C_7)R_2 + V_4 V_2 + R_3 (C_4 C_6 + C_7 (C_5 + C_6)))R_4 + (R_1 V_1 - (C_4)^2 R_1 + V_3 C_4 + C_5 C_6 R_3)R_2 + R_3 (C_5 V_2 + C_4 C_6)R_1 \right)$$

$$B_3 = C_7 R_4 \left((R_1 V_1 - (C_4)^2 R_1 + V_3 C_4 + C_5 C_6 R_3)R_2 + R_3 (C_5 V_2 + C_4 C_6)R_1 \right)$$

Avec à l'appui

$$V_1 = (C_4 + C_6)(C_4 + C_5) \cdot \left(\frac{1}{n}\right)$$

$$V_2 = (C_4 + C_6) \cdot \left(\frac{1}{n}\right)$$

$$V_3 = R_3(C_5 + C_6)$$

$$V_4 = (C_5R_3 + C_7R_1)$$

$$V_5 = (C_4 + C_5) \cdot \left(\frac{1}{n}\right)$$

2.5 Représentation traditionnelle des données

Habituellement, on utilise deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist (suivant un repère orthonormé) en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée. Pour étudier notre système, nous utiliserons les diagrammes de Bode et de Nyquist pour caractériser les courbes d'impédance électrochimique de la cellule de la figure 2.9. Ces courbes sont complémentaires et chacune d'elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance [J.B Jorcin, 2007].

Le diagramme 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. Quant au diagramme de Nyquist, ce dernier permet la représentation fréquentielle de l'impédance de l'électrode de travail.

Conclusion

Parvenu au terme de ce chapitre, nous avons pu faire le point sur le dispositif utile à la réalisation de notre travail ainsi que vérifier les lois théoriques électrochimiques (courbes théoriques) de calcul de l'impédance de l'électrode de travail d'une cellule électrochimique à trois électrodes (circuit électrique de Fletcher). Dans la suite, il sera question de présenter les résultats obtenus à l'aide du logiciel Maple18 en représentant les diagrammes de Bode et de Nyquist à l'aide du logiciel Matlab. Le prochain chapitre sera de ce fait consacré à l'exploitation et la discussion des diagrammes obtenus à partir ces résultats issus de la cellule électrochimique, dans laquelle a été implémenté le multi-circuit de Randles (MCR).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

A la lumière des chapitres précédents, les différents processus se déroulant à l’interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d’un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d’en extraire les données nécessaires à la compréhension du système étudié. Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons sur les résultats obtenus par simulation numérique (à partir d’un multi-circuit de Randles) et nous analyserons l’efficacité de cette stratégie de contrôle en faisant varier les paramètres de contrôles.

3.1 MCR – Modèle en Série

3.1.1 Influence du paramètre de contrôle n

3.1.1.1. Cas n = 1

En utilisant les valeurs utilisées pour le modèle de Fletcher, c’est à dire : $R_1 = 2\Omega$, $R_4 = 40\Omega$, $R_2 = R_3 = 100\Omega$, $C_7 = 4 * 10^{-4}F$, $C_4 = C_5 = C_6 = 1 * 10^{-6}F$, nous obtenons les diagrammes suivants :

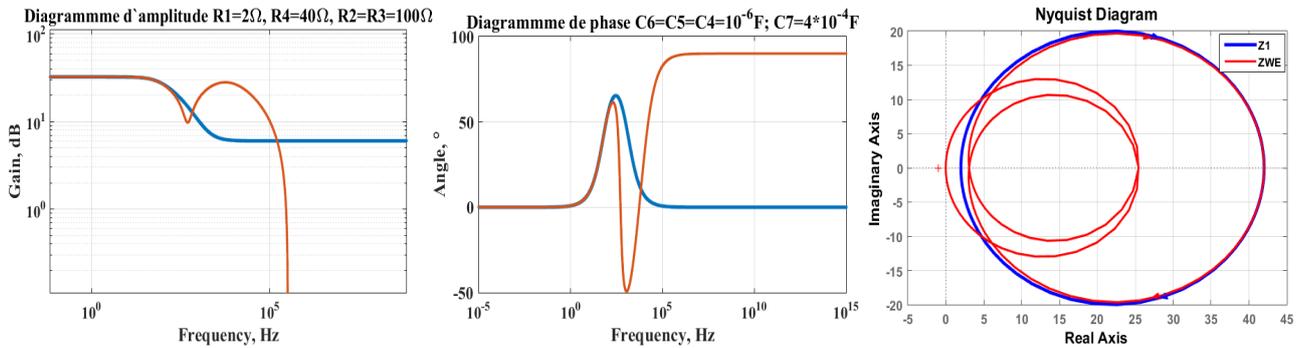


FIGURE 3.1 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=1

Observations :

Les diagrammes de Bode et de Nyquist que nous obtenons sont presque tous identiques aux diagrammes de Fletcher présentés à la figure 2.7.

3.1.1.2. Cas n = 5

Pour les mêmes valeurs des paramètres de contrôle utilisé au cas précédent, les diagrammes obtenus sont les suivants :

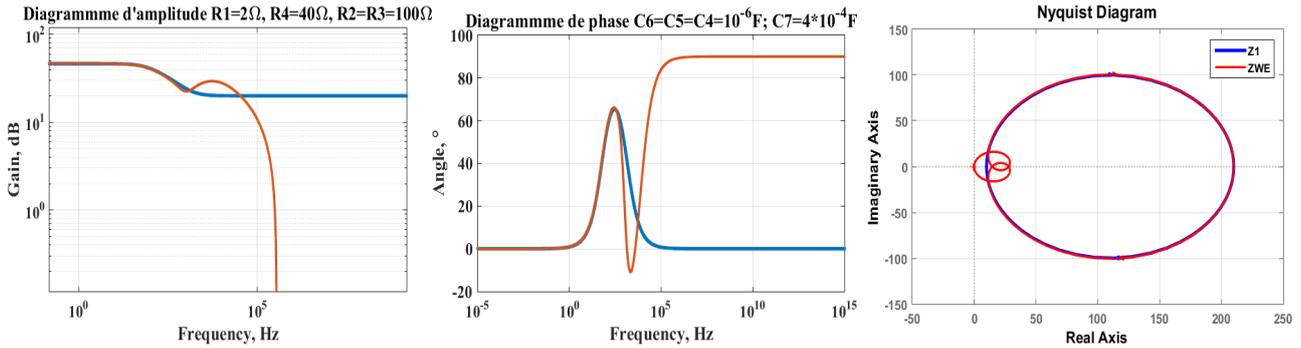


FIGURE 3.2 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=5

Observations :

Les diagrammes de Bode nous montre un léger ajustement de la courbe caractéristique de l'impédance de travail (Z_{WE}) à celle de l'impédance de la solution (Z_1). Quant-au diagramme de Nyquist, celui-ci présente une diminution considérable des impuretés du modèle.

3.1.1.3. Cas n = 10

Pour les mêmes valeurs des résistances et capacités qu'aux cas précédent, nous obtenons les diagrammes suivants :

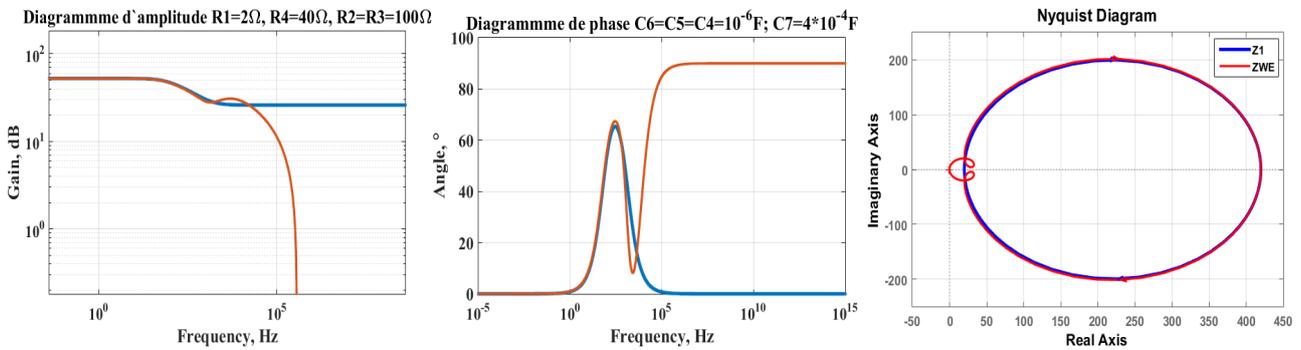


FIGURE 3.3 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S : n=10

Observations :

Diagrammes de Bode : En comparant ces diagrammes à ceux obtenus aux cas précédents, nous constatons que les courbes caractéristiques de l'impédance de travail entrent progressivement en phase avec celles caractéristiques de l'impédance de la solution (Z_1).

Diagrammes de Nyquist : les caractéristiques des deux impédances sont identiques pour un intervalle ohmique assez important. On observe également une réduction des impuretés.

Discussion :

En ce qui concerne les diagrammes de Bode, les courbes caractéristiques de l'impédance de travail sont en phases avec l'impédance de la solution pour les fréquences comprises entre $10^{-5} Hz$ et $10^2 Hz$. Au fur et à mesure que le paramètre n augmente, les courbes caractéristiques de l'impédance de travail se rapprochent progressivement de celles caractéristiques de l'impédance de la solution. Il y a alors une augmentation de la bande fréquentielle (10^2 à $10^3 Hz$) pour laquelle des mesures peuvent être faites avec précision. Les résultats présentés par le diagramme de Nyquist montre tout de même une réduction considérable des impuretés dans le modèle équivalent. Néanmoins, l'impact du paramètre n n'est pas sans faille ; au delà de $10^3 Hz$, le diagramme de phase nous montre une réduction d'un des extrémum de la courbe caractérisant Z_{WE} . Ce qui implique une limite de contrôle.

Pour la suite, nous ferons varier les autres paramètres de contrôle (résistances et capacités parasites) afin d'observer les différentes modifications apporter au système, ceci dans l'optique d'optimiser d'avantage le système.

3.1.2 Influence de la résistance de transfert de charge par rapport à la résistance de la solution

3.1.2.1. $R_4 < R_1$ ($R_4 = 30\Omega$ et $R_1 = 40\Omega$)

Dans ce cas de figure, les diagrammes obtenus sont les suivants :

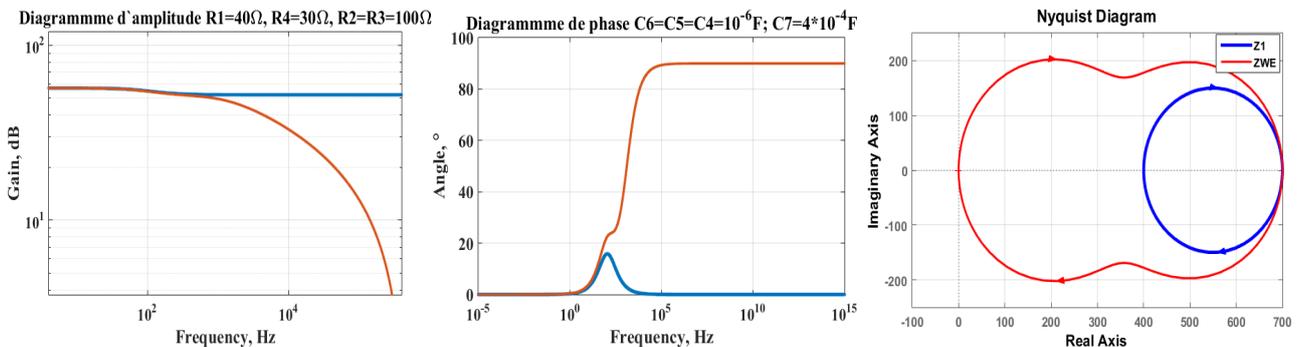


FIGURE 3.4 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; $n=10$; $R_4 < R_1$

Observations :

Les diagrammes de Bode montrent que le phénomène se détériore d’avantage lorsque $R_4 < R_1$. Le diagramme de Nyquist présente un artéfact plus volumineux. Ceci montre clairement qu’aucune mesure ne peut être faite avec précision.

3.1.2.2. $R_4 = R_1$ ($R_4 = 40\Omega$ et $R_1 = 40\Omega$)

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

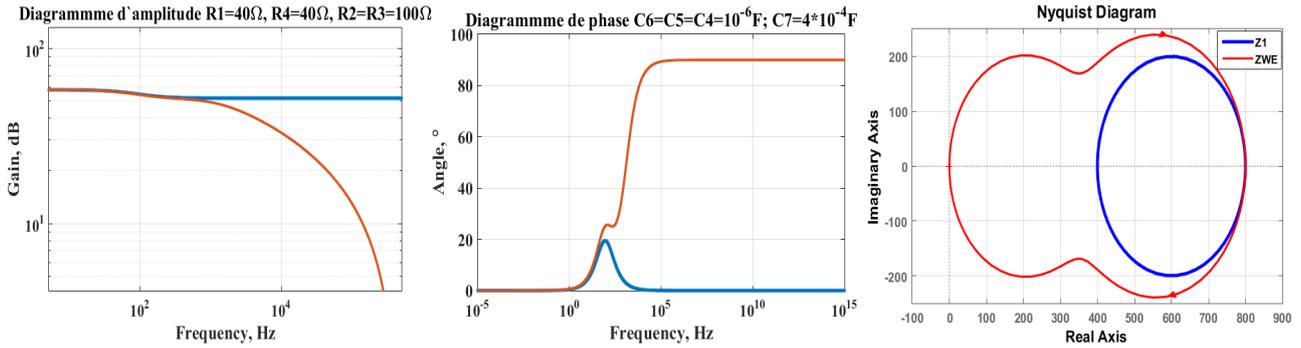


FIGURE 3.5 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; $n=10$; $R_4 = R_1$

Observations :

Comparer à aux diagrammes précédents, le phénomène s’est nettement amélioré. Mais aucun avantage considérable n’est à noter.

3.1.2.3. $R_4 \gg R_1$ ($R_4 = 400\Omega$ et $R_1 = 20\Omega$)

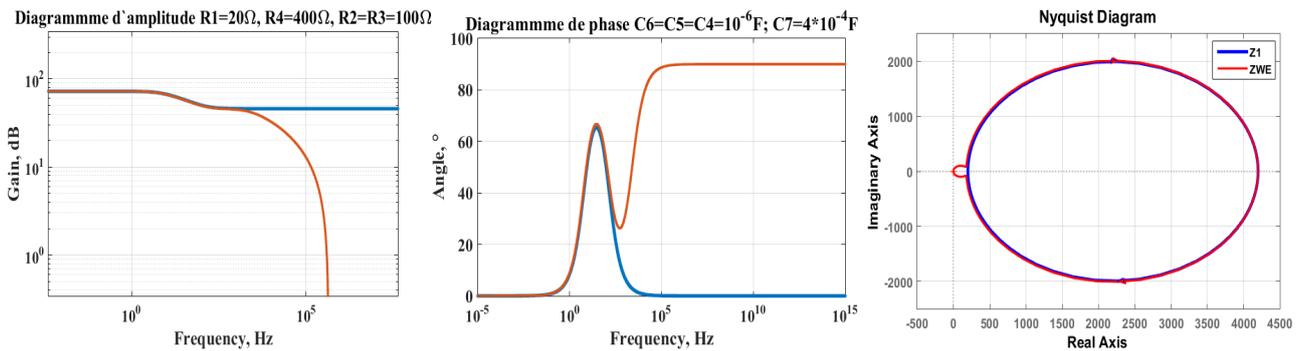


FIGURE 3.6 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; $n=10$; $R_4 \gg R_1$

Observations :

L’augmentation de la résistance R_4 par rapport à R_1 confère une réduction considérable des impuretés en ce qui concerne le diagramme de Nyquist. Au niveau des diagrammes de Bode, les

courbes caractéristiques de l'impédance de travail sont bien synchrones à celles matérialisant l'impédance de la solution, sur une bonne marge fréquentielle. (Pour la valeur $R_4 = 2000\Omega$, nous avons obtenus des simulation, des diagrammes identiques à ceux de la figure 3.6).

Discussion :

Bien que le paramètre n a un enjeu favorable sur le phénomène observé, il existe tout de même une condition majeure. La résistance de transfert de charge doit être largement supérieure à celle de la solution (électrolyte) afin que les mesures observées soient en accord avec la réalité, du moins pour les fréquences allant de 10^{-5}Hz à 10^3 Hz .

3.1.3 Influence des capacités parasites par rapport à la capacité de double couche de la solution

Pour la suite, nous conservons la valeur de R_4 à 400Ω et celle de n à 10.

3.1.3.1. $C_7 < C_4$ ($C_7 = 4 * 10^{-4}\text{F}$, $C_4 = C_5 = C_6 = 10^{-2}\text{F}$)

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

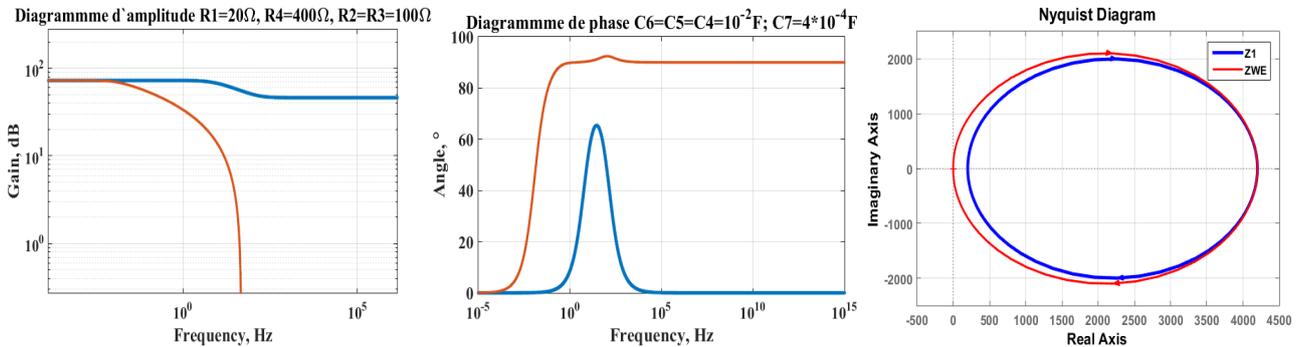


FIGURE 3.7 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-S ; $n=10$; $C_7 < C_4$

Observations :

Les diagrammes de Bode présentent une détérioration plus importante du phénomène comparé à la figure 3.4. Ceci dit, aucune mesure exacte ne peut-être réalisée pour des fréquences au delà de 10^{-4}Hz .

Par contre, le diagramme de Nyquist présente un artéfact réduit ; l'impédance de travail est très proche de l'impédance de la solution, mais le contact entre les deux reste tout de même faible.

3.1.3.2. $C_7 = C_4$ ($C_7 = 4 * 10^{-4}F$, $C_4 = C_5 = C_6 = 10^{-4}F$)

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

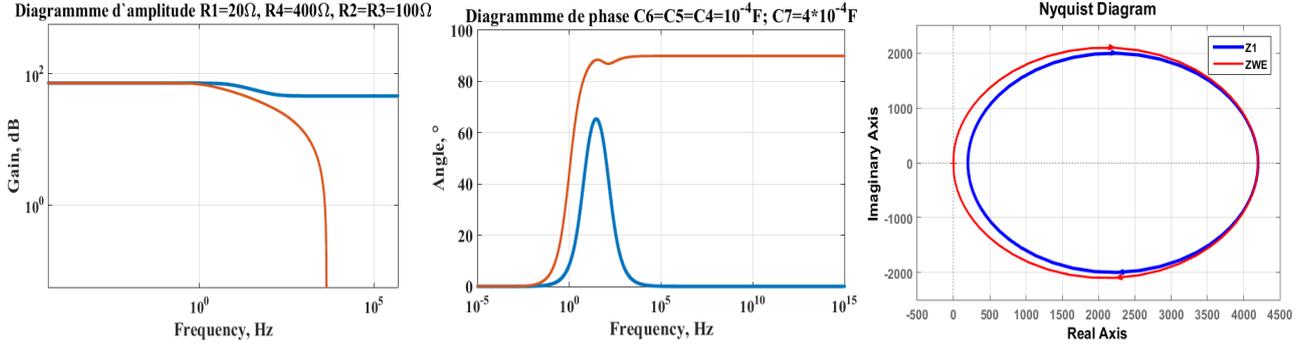


FIGURE 3.8 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; $C_7 = C_4$

Observations :

Comparer à aux diagrammes précédents, le phénomène s’est nettement amélioré. Mais aucun avantage considérable n’est à noter en ce qui concerne les diagramme de Bode. Dès lors le diagramme de Nyquist est attrayant.

3.1.3.3. $C_7 \gg C_4$

Les diagrammes obtenus sont les suivants :

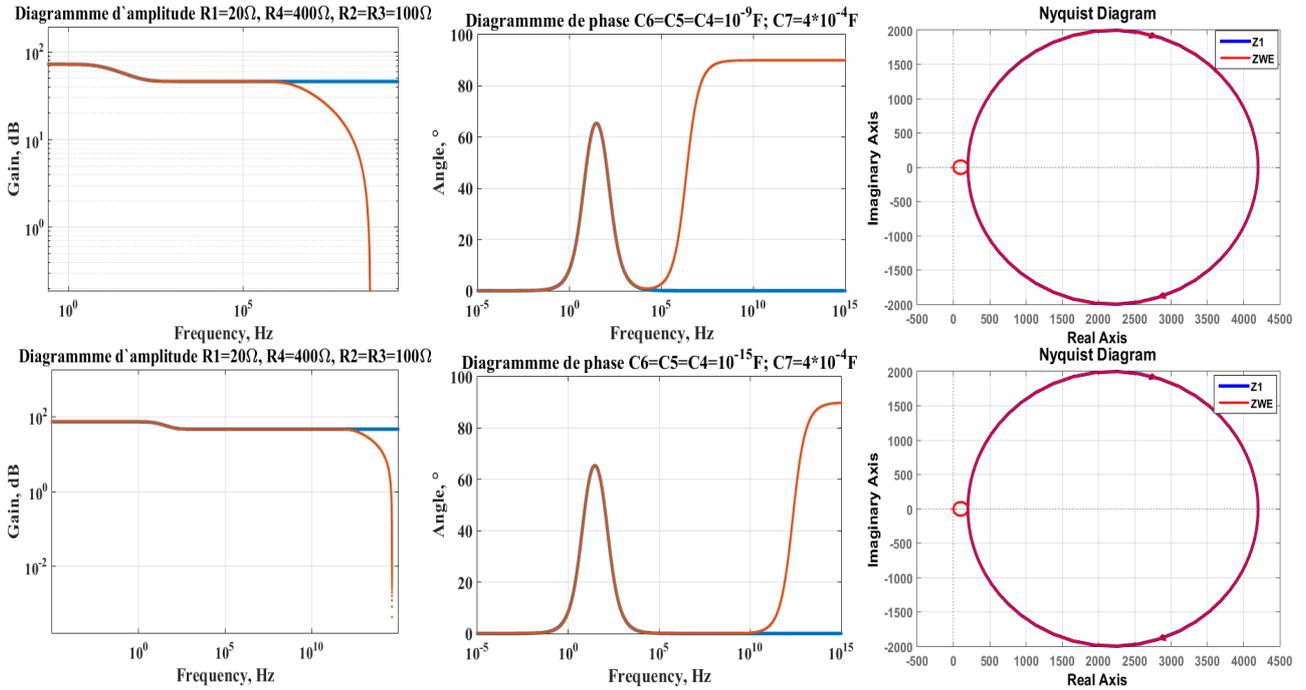


FIGURE 3.9 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; $C_7 \gg C_4$

Observations :

Les diagrammes de Bode : la bande fréquentielle, au niveau où les courbes caractéristiques des impédances de travail et de la solution sont synchrones, s'élargit d'avantage au fur et à mesure que l'écart, entre la capacité de la double couche et l'une des capacités parasites, devient très importante. De ce fait, des mesures exactes peuvent être réalisées pour des hautes fréquences (10^{10} Hz). Au niveau du diagramme de Nyquist, il y a une concordance excellente des deux impédances. Néanmoins, on note toujours la présence d'impuretés.

Discussion :

L'accroissement de la valeur n ne suffit pas à rendre optimale les valeurs de l'impédance de travail aux paramètres réels de la solution. Cela dit, les paramètres de la cellule doivent être calibrés de telles sortes que les résultats obtenus de la cellule concordent avec ceux d'une solution réelles. En outre, il advient alors de considérer une seconde condition : Non seulement la valeur de la capacité double couche doit être supérieure à la valeur des capacités parasites, mais aussi l'écart entre ces deux valeurs doit être largement importante.

3.2 MCR – Modèle en Parallèle

3.2.1 Influence du paramètre de contrôle n

3.2.1.1. Cas $n = 5$

En utilisant les valeurs utilisées pour le modèle de Fletcher, c'est à dire : $R_1 = 2\Omega$, $R_4 = 40\Omega$, $R_2 = R_3 = 100\Omega$, $C_7 = 4 * 10^{-4}F$, $C_4 = C_5 = C_6 = 1 * 10^{-6}F$, nous obtenons les diagrammes suivants :

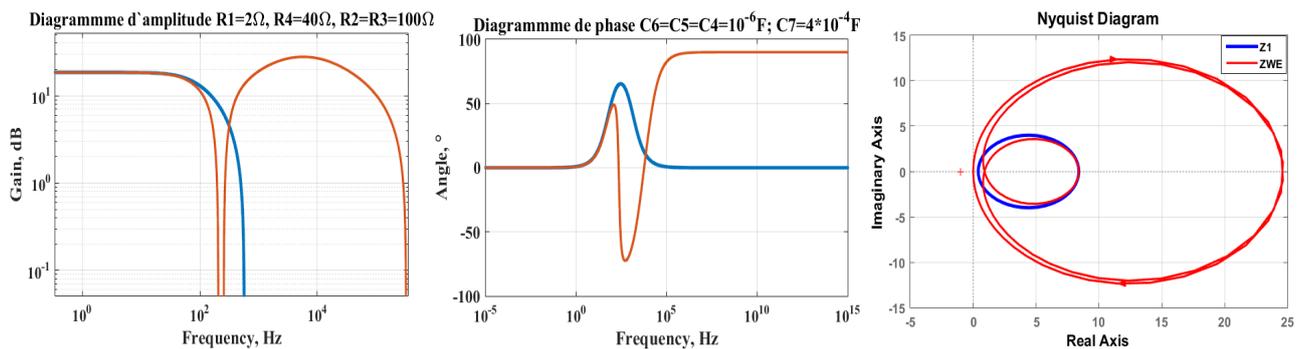


FIGURE 3.10 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; $n=5$

Observations :

Diagrammes de Bode : En comparant ces diagrammes à ceux de la figure 2.7, on observe une dégradation significative au niveau du diagramme de phase. Le diagramme d'amplitude montre

une fragmentation fréquentielle au delà de 10^2 Hz.

Quant-au diagramme de Nyquist, on observe une discordance majeure des deux impédances (Z_{WE} et Z_1).

3.2.1.2. Cas $n = 10$

Pour les mêmes valeurs des paramètres de contrôle, les diagrammes obtenus sont les suivants :

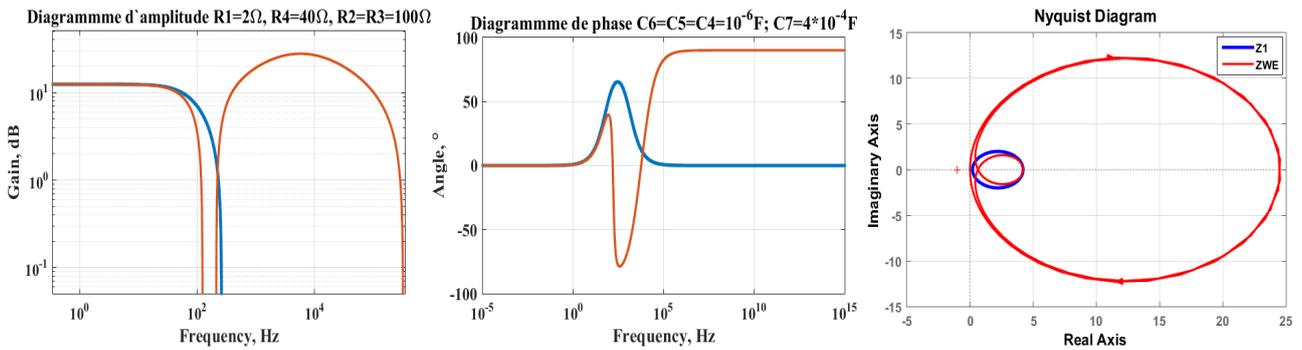


FIGURE 3.11 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; $n=10$

Observations :

Les observations faites pour le cas précédent reste valable pour ce cas à la seule différence que le système s’est détérioré d’avantage.

3.2.2 Influence des autres paramètres de contrôle

En modifiant les paramètres, le système peut être optimisé comme aux différents cas traités pour le MCR-S. Seulement, il ne serait pas avantageux pour nous de continuer à traiter avec une valeur de n au delà de 1, car l’accroissement de ce paramètre tend à détériorer d’avantage le système pour le MCR-P. L’interprétation du phénomène n’aura pas de sens concret. Néanmoins, pour les conditions établies pour le MCR-S, nous obtenons les diagrammes suivants :

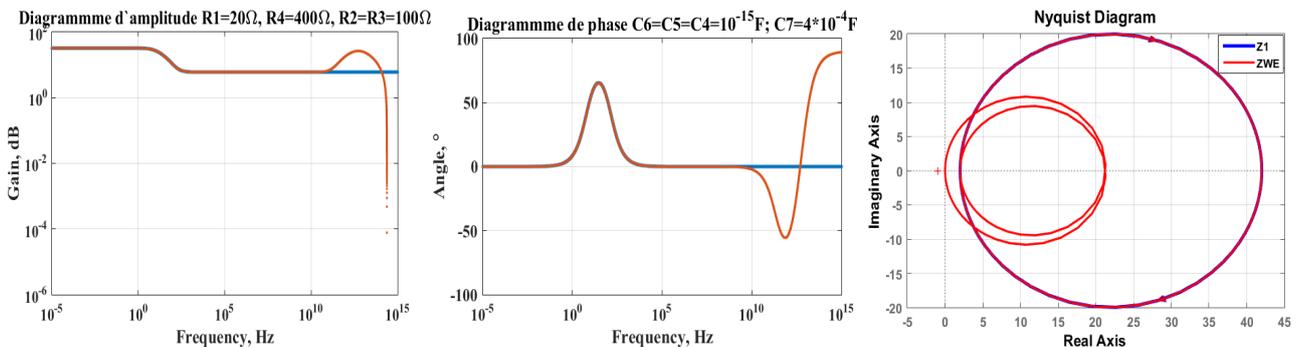


FIGURE 3.12 – Diagrammes de Bode et de Nyquist respectivement ; MCR-P ; $n=10$

Observations et Discussion :

Le diagramme de Nyquist présente une synchronisation des impédances, mais aussi un artefact de grande ampleur est généralisé. Les diagrammes de Bode quant à eux nous indiquent une synchronisation des courbes caractéristiques des impédance sur un large domaine fréquentielle (10^{10} Hz). Néanmoins, les désaccords présentés entre les diagrammes de Bode et celui de Nyquist peuvent fausser les résultats lors de la mesure des paramètres caractéristiques d'une solution quelconque.

Conclusion

Au terme de ce chapitre consacré à l'exploitation des diagrammes obtenus par simulation numérique, nous notons que cette stratégie utilisée, malgré le fait de la variation des paramètres de contrôle, peut être si elle n'est pas appliquée de manière intelligente, la source d'une nouvelle instabilité dans le système. Pour chacun des deux modèles étudiés (MCR-S et MCR-P), des cas de figures ont été traités et des résultats ont été discutés. Il en ressort, avec des résultats assez prometteurs, que l'utilisation du modèle CMR-S est le mieux adéquat pour optimiser une cellule électrochimique à trois électrodes. Néanmoins l'accroissement de la valeur n (pour le modèle MCR-S) ne suffit pas à rendre optimale les valeurs de l'impédance de travail aux paramètres réels de la solution. Mais également, d'autres paramètres de contrôle ont une influence majeure s'ils sont bien traités. Le prochain chapitre est dédié à l'implication pédagogique de notre travail dans le cadre éducatif au secondaire. Dans ce dernier, nous apporterons également quelques applications liées à la SIE.

IMPLICATIONS DANS LE SYSTÈME EDUCATIF

Introduction

La caractérisation des milieux biologiques, chimiques et physiques peut tirer profit de la spectroscopie d'impédance. Cependant, l'optimisation des dispositifs de mesures constitue un défi technologique fort mettant en relief les aptitudes intellectuelles des jeunes apprenants dans nos écoles du secondaire. Dans ce chapitre, il est sera question pour nous de présenter une implication pédagogique de ce travail dans le système éducatif au Cameroun. Pour y parvenir, nous allons donner l'intérêt didactique de ce dernier, les éléments constitutifs pour l'élaboration d'une fiche pédagogique, et enfin quelques applications observées dans la vie courante.

4.1 Intérêt didactique

La didactique s'intéresse aux contenus et aux difficultés que pose son enseignement ainsi qu'à la transposition des connaissances dans différentes disciplines scolaires. Dans le système éducatif des sciences physiques et technologique (SPT), l'apport didactique de notre travail se situe dans la plupart des classes du secondaire. Car cette notion couvre la majeure partie de programmes scientifiques rencontrés au secondaire. L'éducation doit jouer un rôle essentiel dans la préparation des générations futures à comprendre les avancées technologiques, afin de mieux s'adapter à ses multiples impacts. Dès lors, ce travail peut constituer un exemple d'application intéressant aussi bien pour l'enseignant et l'apprenant, car ce dernier regroupe une grande partie des notions scientifiques abordées au secondaire.

4.2 Fiche pédagogique

Cette dernière décrit le déroulement des activités pédagogiques, et elle comporte les éléments suivants :

4.2.1 Le thème traité

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui couvre un vaste domaine d'application. En outre, elle traite de plusieurs thèmes à l'instar de : des réactions d'oxydoréduction dans le domaines de la chimie ; l'électronique numérique dans le domaine de la physique, l'exploitation des logiciels informatiques (TCI) dans le domaine de l'informatique, la caractérisations des cellules dans le domaine biologique et traitement et représentations des nombres complexes dans le domaine des mathématiques.

4.2.2 Le niveau des apprenants

De la sixième en terminale

Toutes les classes sont concernées dans la mesure où l'informatique est un enseignement inévitable (passe partout). De plus, l'avènement des Technologies de l'Information et de la Communication (TIC) est de plus en plus mise en valeur dans nos sociétés.

Classes de secondes scientifiques

Ce travail concerne les élèves des classes de secondes scientifiques à travers le thème IV qui s'intitule Étude de Quelques Dipôles Électriques. Plus précisément les chapitres sur les résistors et les condensateurs. L'enseignant pourrait présenter ce travail comme une application directe de ces chapitres.

Classes Terminales scientifiques

Notre travail désigne fortement les élèves des classes de terminales scientifiques en ce qui concerne les oscillateurs électriques qui entre dans le thème II au programme intitulé les systèmes oscillants : Les oscillateurs électriques. On s'intéresse ici plus précisément aux circuits RLC en série et en parallèle sont mise en valeurs et L'enseignant pourrait présenter ce travail comme une application directe de ce chapitre. Néanmoins, la notion d'impédance d'un circuit est développée beaucoup plus en profondeur.

Les objectifs généraux

Donner aux apprenants bases élémentaires leur permettant de comprendre la notion d'impédance en classes de terminales scientifiques et donner les applications de l'étude de quelques dipôles en classe de seconde. En générale, il faut amener ceux-ci à voir le lien entre ce qu'ils apprennent en classe et les applications liés à ces enseignements dans la vie courante.

Donner l'importance des apports scientifiques dans le monde.

4.2.3 La méthode de travail

Elle peut être de plusieurs ordres à savoir :

- Méthode démonstrative : Montrer à l'aides des calculs puisés dans le cours des élèves comment utiliser la spectroscopie d'impédance.
- Méthode explicative : faire intervenir ce travail comme un exemple d'application en expliquant son lien avec le cours ou en donnant quelques applications (le pH mètre).
- Méthode pratique : aller directement avec les élèves en laboratoire pour qu'ils puissent eux-mêmes utiliser la méthode impédance-métrique.

4.2.4 L'approche pédagogique

L'Approche par les compétences : elle met l'élève au centre de la construction des connaissances et présente des liens entre les notions apprises et son environnement direct. De ce fait l'élève met succinctement en pratique les connaissances acquises.

4.3 Difficulté de ce travail

L'une des difficultés à laquelle nous avons fait face est celle liée à la non investigation expérimentale des résultats obtenus en simulation numérique. Ce travail est complètement théorique et il se serait mieux approprié de poursuivre ces travaux en optant sur une approche beaucoup plus expérimentale. Néanmoins Les résultats obtenus sont prometteurs. De plus, nous avons basé l'ensemble de cette étude suivant l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas de diffusion dans la solution.

4.4 Quelques applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans la vie courante

La SIE s'applique dans plusieurs domaines de la vie. Entre autres, nous pouvons citer :

Dans le domaine de la médecine, elle permet la détermination précise et rapide de particules même celles ayant de très petites tailles à l'aide des biocapteurs.

Dans le domaine l'énergie, elle permet la fabrication l'optimisation de certains dispositifs électriques utiles à l'homme à l'instar des supers accumulateurs, des piles à combustible ou encore des panneaux solaires ;

Dans le domaine de l'agriculture, elle permet la fortification les produits pesticides pour

la destruction des bactéries, tout en conservant intact la structure biologique des plantes destinées à la consommation ;

Dans le domaine de la chimie elle se trouve utile dans le processus d'électrolyse, la délamination des couches de peintures et la corrosion des alliages ;

Dans le domaine des micro-sciences elle permet l'optimisation des micro-capteurs cellulaires.

Conclusion

Dans ce chapitre, il était question pour nous de donner une implication pédagogique de notre travail dans le système éducatif. Après analyse, on constate que notre travail peut jouer un grand rôle dans le parcours scolaire des jeunes actifs du secondaire. 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

Ce mémoire avait pour but l'analyse et l'optimisation par simulation numérique d'une cellule électrochimique à trois électrodes (proposée par Fletcher en 2001), à l'aide des d'un multi-circuit de Randles. La technique impédancemétrique ainsi que les logiciels Maple18 et Matlab ont été employées pour l'investigation de nos résultats. En effet, deux modèles (MCR-S et MCR-P) ont été utilisés pour y parvenir, mais seul le modèle en série a requis notre satisfaction. Il en ressort de ces analyse que l'accroissement du paramètre de contrôle n seul ne suffit pas à optimiser fortement la cellule. Dès lors, la modification d'autres paramètres de contrôles a été nécessaire pour rendre d'avantage le système plus optimal à l'instar de la résistance de transfert de charge qui doit être choisie de telle sorte que sa valeur soit très élevée par rapport à celle de la résistance de la solution et les valeurs des capacités parasites doivent être très petites devant celle de la capacité de la double couche. Cela dit, Les résultats obtenus sont prometteurs et ouvre ainsi la voie à d'autres investigations. Ce travail requiert également plusieurs implications dans certaines classes du secondaire, et permet de mettre en évidence la relation importance qui lie certaines matières scientifiques à savoir la biologie, la chimie, l'informatique et la physique. Néanmoins, nous avons fait face à une difficulté majeure, celle liée à la non investigation expérimentale des résultats obtenus en simulation numérique. Nous envisageons de ce fait de poursuivre ces travaux en optant sur une approche beaucoup plus expérimentale pour valider l'effectivité de ce travail.

Bibliographie

- [1] Clotilde Ribaut, «*Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*», Thèse de Doctorat Université de Toulouse, France, 2008.
- [2] J. B. Jorcin, «*Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délimination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*», Thèse de Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [3] G. Barral, B. Le Gorrec, C. Montella, «*Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*», Cours et exercices » Polytech'Grenoble, 2003.
- [4] J. P. Diard, N. Glandut, P. Lampaud, B. Le Gorrec, «*Modélisation de piles à combustibles par spectroscopie d'impédance électrochimique*», les collections de l'INRETS, 2002.
- [5] J. Diard, B. Gorrec, C. Montella, «*Cinétique électrochimique*», Edition Hermann éditeurs des sciences et des arts, France, 1996.
- [6] G. Lepage, «*Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne*», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, 2006.
- [7] D'Souza, SF., «*Microbial biosensors. Biosensors and Bioelectronics*», 2001. 16(6) : pp. 337-353.
- [8] Hamlaoui, ML., Reybier, K., Marrakchi, M., Jaffrezic-Renault, N., Martelet, C., Kherrat, R., and Walcarius, «*A. Development of a urea biosensor based on a polymeric membrane including zeolite*», Analytica Chimica Acta, 2002. 466(1) : pp. 39-45.
- [9] Walid Berkani, Billal Hachmaoui, «*Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant*», Projet de Fin d'Etudes, Université A. Mira Bejaia, 2014.

- [10] Y. Chatillon, «*Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles a combustible de type PEM en empilement*», Thèse De Doctorat, Université de Lorraine, France, 2013.
- [11] Kim, RR., *Biosensors for environmental applications. Biosensors and Bioelectronics*», 1995. 10(6-7) : pp. 533-541.
- [12] C. Gabrielli, «*Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*», Rapport technique 004/83, Solartron, 1998.
- [13] C. Gabrielli, «*Méthodes électrochimiques – Mesures d’impédances*», Edition, Techniques de l’Ingénierie, P2210, Paris, France, 1994.
- [14] Paddle, BM., «*Biosensors for chemical and biological agents of defence interest*», *Biosensors and Bioelectronics*, 1996. 11(11) : pp. 1079-1113.
- [15] A. Sadkowski, J.-P. Diard, «*On the Fletcher’s two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell* », *Electrochimica Acta* 2010. 55 : pp. 1907-1911.
- [16] R.Popovtzer, et al., «*Electrochemical detection of biological reactions using a novel nano-bio-chip array. Sensors and Actuators B : Chemical*», 2006. 119(2) : pp. 664-672.
- [17] Barsoukov, E. et Macdonald, J. R., «*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*». 2e éd. Hoboken, New Jersey : John Wiley et Sons, Inc. 2005.
- [18] Florent Chauvau, «*Synthèse et caractérisations électrochimiques de nouveaux matériaux pour anodes d’électrolyseurs à haute température*», Thèse, universite de bordeaux1, 2009.
- [19] Kuhn E., Forgez C. and Friedrich G., «*Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives*», *The European Physical Journal Applied Physics*», 2004. Volume 25, p.183-190.
- [20] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, «*Electrochimie, des concepts aux applications*», Edition, dunod, Paris, France, 2005.
- [21] S. Ouellet, «*Corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins*», Thèse de Doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, 2009.
- [22] Mouhamad IBRAHIM, «*Mesure de bioimpédance électriques par capteurs interdigités*», *Systèmes électroniques*, 2012.

- [23] M. Balabajew, B. Roling, «*Minimizing Artifacts in Three-electrode Double Layer Capacitance Measurements Caused by Stray Capacitances*», *Electrochimica Acta*, 2015. 176 : pp.907-918.
- [24] Bard, A.J. and Faulkner, «*LR. Electrochemical methods : Fundamentals and applications*», John Miley et Sons, Inc. 2001.
- [25] J. Besson et J. Guittou, «*Manipulation d'électrochimie : Introduction à la pratique de la cinétique électrochimique*» Edition, Masson et Cie, France, 1975.
- [26] Ramon-Azcon, J., Valera, E., Rodriguez, A., Barranco, A., Alfaro, B., Sanchez-Baeza, F., and Marco, MP., «*An impedimetric immunosensor based on interdigitated microelectrodes (IDME) for the determination of atrazine residues in food samples*», *Biosensors and Bioelectronics*, 2008. 23(9) : p. 1367-1373.
- [27] K. Laurent, «*Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ($\sigma - Bi_2O_3$ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique*», Thèse de Doctorat, Université de Paris Est, France, 2008.
- [28] Hou, Y., Jaffrezic-Renault, and al., «*A novel detection strategy for odorant molecules based on controlled bioengineering of rat olfactory receptor I7*», *Biosensors and Bioelectronics*, 2007. 22(7) : p. 1550-1555.
- [29] K. Mansouri, «*L'inhibition de la corrosion par des ions Dithiolylium synthétisés*», Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla, Algérie 2009.
- [30] Fernandez-Sanchez, C., McNeil, C.J., and Rawson, K., «*Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation : application to biosensor development*», *Trends in Analytical Chemistry*, 2005. 24(1) : p. 37-48.
- [31] Lisdat, F. and Schäfer, D., «*The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing*», *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008.
- [32] T. Monsempès, «*Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphtheniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion*», Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, 2000.
- [33] Cole, K. et Curtis, H., «*Electric Impedance of the Squid Giant Axon During Activity. The Journal of General Physiology*», 1939. 22(5), pp. 649-670.

-
- [34] Schwan, H., «*The bioimpedance field : some historical observations. Heidelberg, International Conference on Electrical Bio-Impedance*», 1995.
- [35] Fricke, H. et Morse, S., «*The electric capacity of tumors of the breast. Journal of Cancer Research*», 1926. Volume 10, pp. 340-376.
- [36] S. Khireche, «*Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3 en poids de Nacl*», Mémoire de Magister, Université Mouloud Memmri de Tizi Ouzou, Algérie, 2010.