



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mr : **DRIOUCH Majid**

Soutiendra : **le 25/12/2021 à 10 H**

Lieu : **Centre Polyvalent des Etudes doctorales**

Une thèse intitulée :

Approche holistique du traitement et d'interprétation d'une réponse SIE : validation des données par les intégrales de kramers – kronig , inspection graphique, analyse statistique des erreurs et stratégie de sélection des modèles électriques appropriés -Avantages et ambiguïtés

En vue d'obtenir le **Doctorat**

FD : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)

Spécialité : Chimie - Physique Appliquée

Devant le jury composé comme suit :

	NOM ET PRENOM	GRADE	ETABLISSEMENT
Président	Pr EBN TOUHAMI Mohamed	PES	Faculté des Sciences - Kénitra
Directeur de thèse	Pr SFAIRA Mouhcine	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
Co-directeur de thèse	Pr BENZAKOUR Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
Rapporteurs	Pr BENTISS Fouad	PES	Faculté des Sciences - El Jadida
	Pr HAMMOUTI Belkheir	PES	Faculté des Sciences - Oujda
	Pr TALEB Mustapha	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
Membres	Pr SAFFAJ Taoufiq	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
	Pr TOUIMI BENJELLOUN Adil	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
	Pr MCHARFI Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès

Résumé :

Les travaux réalisés, dans le cadre de ce mémoire, traduisent l'ambition de constituer une feuille de route pour un meilleur traitement des données de la SIE. Le système ayant fait l'objet d'une étude détaillée est la réponse de l'acier doux C38/HCl 5.0 M.

La démarche entreprise consiste, d'une part, à justifier, qualitativement, par une analyse graphique, la validation de la consistance des données expérimentales en se référant aux critères de Kramers-Kronig (K-K), en termes de linéarité, causalité, stabilité et finitude. A cet égard, la maîtrise de la structure d'erreur est de mise pour une interprétation rationnelle des spectres et la recherche d'un compromis entre les erreurs de biais et stochastique est donc indispensable. Les erreurs stochastiques peuvent être minimisées par un choix judicieux de la plage fréquentielle de la mesure et un paramétrage setting bien étudié, alors que les erreurs de biais, non reconnues par le calcul de K-K, peuvent être d'origine instrumentale (artefact de mesure), aux HF, et électrochimique, aux BF, liées aux phénomènes dépendant du temps. D'autres part, la qualité des diagrammes, en se référant au calcul de K-K, a été évaluée quantitativement moyennant le pourcentage des erreurs résiduelles normalisées $E.R.N.\%$, comme outil performant en termes de grande sensibilité aux écarts pour les différentes composantes de l'impédance ($Re\{Z\}$, $-Im\{Z\}$, $|Z|$, $\Phi\{Z\}$). En se référant à la limite d'acceptabilité des $E.R.N.\%$, à hauteur de 5%, les $E.R.N.\%$ des différentes composantes ont été considérées non pas individuellement mais par paires, $\{\Delta[Re\{Z\}_{(fi)}]\% ; \Delta[-Im\{Z\}_{(fi)}]\%\}$ et $\{\Delta[|Z|_{(fi)}]\% ; \Delta[\Phi\{Z\}_{(fi)}]\%\}$.

Ensuite, le spectre a été analysé en fonction de la gamme fréquentielle, allant du bruit instrumental aux phénomènes dépendant du temps tout en recensant deux étapes intermédiaires enchevêtrées relatives au processus interfacial. Le croisement de plusieurs plans de représentation (Bode, Nyquist, celui adopté par Orazem) et celui nouvellement proposé, pour la première fois, ($\log |\Phi\{Z\}|$ vs. $\log f$) s'avère performant pour décrypter la présence incontestée de deux étapes élémentaires régissant le processus interfacial global. A cela s'ajoute, la détermination de plusieurs grandeurs physiques à l'instar des régressions circulaire et linéaire.

Enfin, des investigations profondes ont été menées pour sélectionner le circuit électrique équivalent (CEE) seyant capable de reproduire fidèlement les données de la mesure. De ce fait, plusieurs interconnexions plausibles ont été proposées à l'analyse de la SIE. Le circuit $L+R_s+CPE-1/\{R_l+Ws\}$, tout en gardant libre l'exposant du CPE de la 2^{ème} étape, a conduit à un ajustement exceptionnel et inégalé à la fois sur les différents plans de représentation et soutenu par les $E.R.N.\%$ manifestement inférieures à 5 %. Ce modèle est statistiquement significatif et en accord avec les observations expérimentales.

Mots clés: Validation des données, Calcul K-K, Plans de représentation, CEE

Holistic approach to processing and interpreting an EIS response: data validation by Kramers-Kronig integrals, graphical inspection, statistical error analysis and appropriate electrical model selection strategy - Advantages and ambiguities

Abstract:

The work carried out, in the context of this thesis, reflects the ambition to constitute a roadmap for a better processing of EIS data. The system which was the subject of a detailed study is the response of mild steel C38/5.0 M HCl.

The approach undertaken consists, on the one hand, in justifying, qualitatively, by a graphical analysis, the validation of the consistency of the experimental data by referring to the Kramers-Kronig (K-K) criteria, in terms of linearity, causality, stability and finiteness. In this respect, the control of the error structure is essential for a rational interpretation of the spectra and the search for a compromise between bias and stochastic errors is therefore indispensable. The stochastic errors can be minimized by a judicious choice of the frequency range of the measurement and a well studied setting, whereas the bias errors, not recognized by the K-K calculation, can be of instrumental origin (artifact measurement), at HF, and electrochemical, at LF, related to time-dependent phenomena. On the other hand, the quality of the diagrams, referring to K-K calculation, has been quantitatively evaluated by means of the percentage of normalized residual errors $N.R.E.\%$, as a powerful tool in terms of high sensitivity to deviations for the different components of the impedance ($Re\{Z\}$, $-Im\{Z\}$, $|Z|$, $\Phi\{Z\}$). Referring to the limit of acceptability of the $N.R.E.\%$, up to 5%, the $N.R.E.\%$ of the different components were considered not individually but in pairs, $\{\Delta[Re\{Z\}(f_i)]\%; \Delta[-Im\{Z\}(f_i)]\% \}$ and $\{\Delta[|Z|(f_i)]\%; \Delta[\Phi\{Z\}(f_i)]\% \}$.

Next, the spectrum was analyzed as a function of frequency domain, ranging from instrumental noise to time-dependent phenomena while identifying two entangled intermediate steps related to the interfacial process. The crossing of several representation schemes (Bode, Nyquist, the one adopted by Orazem) and the one newly proposed, for the first time, ($\log |\Phi\{Z\}|$ vs. $\log f$) proves to be efficient to decipher the undisputed presence of two elementary steps governing the global interfacial process. In addition, the determination of several physical quantities such as circular and linear regressions.

Finally, deep investigations have been carried out to select the equivalent electrical circuit (EEC) capable of faithfully reproducing the measurement data. As a result, several plausible interconnections were proposed to the EIS analysis. The $L+Rs+CPE-1/\{RI+Ws\}$ circuit, while keeping free the exponent of CPE corresponding to the 2nd stage, led to an exceptional and unmatched fit both on the different representation planes and supported by the $N.R.E.\%$ clearly below 5 %. This model is statistically significant and in agreement with the experimental observations.

Keywords : Data validation, K-K calculation, Representation planes, EEC