



HAL
open science

Sur la mesure des fortes surtensions par rapport à une électrode de référence

P. Brouillet, J.P. Barret, Israël Epelboin

► **To cite this version:**

P. Brouillet, J.P. Barret, Israël Epelboin. Sur la mesure des fortes surtensions par rapport à une électrode de référence. IX Réunion du Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique - Commission 3: Méthodes expérimentales, 1957, Paris, France. hal-04945233

HAL Id: hal-04945233

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04945233v1>

Submitted on 13 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

COMITE INTERNATIONAL DE THERMODYNAMIQUE
ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUES

IX^e Réunion - Paris 1957
Commission 3
METHODES EXPERIMENTALES

SUR LA MESURE DES FORTES SURTENSIONS PAR RAPPORT
A UNE ELECTRODE DE REFERENCE

par

Ph. BROUILLET, J.P. BARRET et I. EPELBOIN
Laboratoire de Physique Enseignement
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

La majeure partie des travaux d'électrochimie traite des couches de polarisation où la tension mesurée entre l'électrode polarisée et une électrode de référence se situe en-dessous de deux volts. Pour la compréhension nous les appellerons des faibles surtensions par opposition aux valeurs supérieures à deux volts atteignant plusieurs dizaines de volts que nous désignerons par le terme de fortes surtensions.

I - Mesure des fortes surtensions à l'aide d'un capillaire de Luggin

Pour séparer les tensions anodique et cathodique, on utilise le dispositif classique du capillaire de Luggin relié à une électrode de référence (calomel saturée en KCl). Prenons un exemple pour situer le problème. Soit une électrode d'aluminium raffiné ($s = 2,8 \text{ cm}^2$) polarisée anodiquement par rapport à une cathode cylindrique inattaquable de grande dimension (100 fois supérieure à celle de l'anode). La solution électrolytique contient 200g. de $(\text{ClO}_4)_2 \text{ Mg } 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 1000cc d'alcool éthylique à 98°. Le capillaire utilisé est constitué par une pointe effilée qui vient déboucher à 0,05 cm de la surface anodique. Mesurons alors la tension entre l'anode et l'électrode de référence en fonction du courant de polarisation. On constate que, pour des densités de courant dépassant 50 mA/cm^2 la tension anodique dépasse 2 volts, s'élève jusqu'à 15 volts pour des densités de 100 mA/cm^2 et atteint un maximum de 20 volts pour une densité de courant de 300 mA/cm^2 .

Parmi les différents termes qui peuvent entacher d'une erreur les mesures de tension par la méthode des capillaires, le seul qui puisse entraîner des valeurs considérables de la tension à l'électrode est " la surtension de résistance additionnelle". On établit (1) que ce terme est indépendant du diamètre du capillaire et s'exprime par le produit $p I l$ - (p étant la résistivité du milieu entre la sonde et l'électrode, I le courant et l la distance sonde-électrode). Cette formule est théorique car p devrait englober les inconnues du problème et I devrait tenir compte de la déformation des lignes de courant au voisinage de la sonde. Cependant, cette relation montre que le terme additionnel est d'autant plus faible que la distance l est petite. Nous avons donc cherché à approcher l'orifice de la sonde le plus près possible de la surface de l'électrode polarisée. Ce faisant, on accentue probablement la déformation des lignes de courant dans la région où l'on mesure la tension, mais des études expérimentales (2) et (3) ont montré que l'on ne pouvait introduire ainsi que des erreurs tendant à diminuer la valeur mesurée.

a) Utilisons un capillaire dont l'orifice n'est pas rôdé et que l'on applique par pression sur la surface de l'anode.

Dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment nous mesurons la tension anodique E_a (par rapport à une électrode au calomel) en fonction de la densité de courant J . Voici quelques chiffres extraits de ces mesures :

J mA/cm ²	10	20	45	90	180	360
E_a volts	0,2	1;2	2	12	17	20

b) On obtient également des tensions atteignant 20 volts avec différents modèles de capillaires frontaux, soit que la section de l'embouchure soit taillée en biseau, soit que la section de l'embouchure latéral (2) dont la fente est distante de 1/10e de millimètre de la base polie.

c) Ces mesures peuvent également être effectuées avec un capillaire antérieur constitué d'un tube de téfion (4) traversant l'anode. Ce tube se termine par une partie effilée (ϕ ext : 0,75 mm, ϕ int. : 0,30mm) qui émerge de l'électrode et que l'on arase ensuite au niveau de la surface métallique. Voici quelques mesures de la tension entre l'anode et l'électrode au calomel en fonction de J .

J mA/cm ²	25	42	80	125	150	170	300
V Volts	0,13	0,25	4,5	13	20	24	20

L'emploi d'un capillaire antérieur permet une agitation très violente au voisinage même de la surface métallique. Comme nous le savions déjà, l'agitation augmente la densité de courant ; par exemple la densité de courant de 190 mA/cm^2 correspondait à une tension anodique de 17 volts :

En résumé, quel que soit le type de capillaire utilisé, on observe des fortes surtensions du même ordre de grandeur.

De ces résultats il faut conclure, soit que la surtension de résistance additionnelle est localisée sur la surface même de l'électrode, soit que ce terme additionnel n'est pas responsable des fortes surtensions mesurées.

II - Analyse, par une méthode de coupure, de la tension mesurée par l'intermédiaire de différents capillaires.

Afin de distinguer la surtension de résistance additionnelle nous mesurerons, lors d'une coupure brutale du courant de polarisation, la valeur de la tension de l'électrode correspondant à l'annulation de l'intensité du courant. Nous avons insisté, dans une précédente communication (5), sur l'utilité de l'enregistrement simultané de l'intensité et de la tension durant la coupure. En effet, le seul enregistrement de la décroissance de la tension en fonction du temps ne permet pas de déterminer l'instant où le courant s'est effectivement annulé.

L'enregistrement simultané du courant et de la tension peut être réalisé sur un tube cathodique à une voie (5). Il est alors possible de contrôler le temps de la coupure, soit en appliquant une modulation de fréquence élevée à l'une des plaques, soit en modulant le Wehnelt. Pour plus de précision, nous préférons actuellement que l'enregistrement de l'intensité et de la tension soit réalisé directement en fonction du temps ; mais comme il est nécessaire d'observer simultanément le courant et la tension, nous disposons d'un oscillographe à deux voies indépendantes ayant la même base de temps.

Pour effectuer ces coupures il est nécessaire de disposer d'un système électronique qui assure une décroissance de l'intensité aussi linéaire que possible, et ceci dans une gamme de temps étendue, par exemple de 10^{-6} à 10^{-1} seconde. Nous donnons en annexe le schéma de principe du montage.

Nous utilisons cette dernière méthode dans l'exemple précédent et décrivons une expérience particulière. Effectuons les coupures pour des conditions d'électrolyse correspondant à une tension de 16,5 volts

mesurée entre l'anode et l'électrode de référence au calomel, dans le cas d'un capillaire frontal appliqué contre la surface métallique. Si le temps de coupure est de $3,4 \times 10^{-6}$ seconde (durée de la décroissance linéaire de l'intensité depuis sa valeur maximum jusqu'à zéro) l'examen des courbes d'enregistrement simultané de la tension et de l'intensité permet de mesurer une tension résiduelle de 14,2 volts correspondant à une intensité nulle. Ces résultats persistent si l'on augmente le temps de coupure à 10^{-5} , 10^{-4} seconde. Mais, à partir de 3×10^{-3} seconde, la tension résiduelle diminue et, par exemple, on n'observe plus qu'une tension résiduelle de 1,2 volt lorsque le temps de coupure atteint 5×10^{-2} seconde ; on dépasse alors la durée de persistance de cette forte surtension.

Ces expériences permettent d'écarter l'existence d'un terme important de surtension de résistance additionnelle que nous avons vainement cherché à déceler par l'approche du capillaire au plus près de la surface métallique. En effet, la majeure partie de la tension entre l'anode et l'électrode au calomel peut être mesurée lors de l'annulation du courant, c'est-à-dire en l'absence de toute surtension de résistance, et ceci dans une gamme de temps allant de $3,4 \times 10^{-6}$ à $3,3 \times 10^{-3}$ seconde. Nous nous sommes étendus par ailleurs (6) sur l'origine de ces fortes surtensions qui peuvent être attribuées à l'accumulation des ions ClO_4^- absorbés à la surface du métal.

III - Exemple d'une forte surtension de résistance décelée par la méthode de coupure.

Dans un exemple tout différent qui concerne la polarisation cathodique de divers métaux dans la même solution électrolytique, on voit apparaître, pour des densités de courant suffisantes, un film blanchâtre qui recouvre la surface métallique. L'examen de ce film par diffraction des Rayons-X, quoique difficile car la substance est mal cristallisée, permet de déceler la présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ainsi que celle d'un chlorure basique de magnésium.

Si l'on mesure la tension cathodique par rapport à une électrode de référence (calomel saturée) on constate que pour des densités de courant suffisantes (de l'ordre de 200 à 300 mA/cm²) on atteint de fortes surtensions s'élevant à plusieurs dizaines de volts. Comme dans l'exemple précédent, nous avons vérifié que ces fortes surtensions se retrouvaient, non seulement avec les différents modèles de capillaires frontaux, mais aussi avec le modèle antérieur.

La méthode de mesure statique comportant le capillaire de Luggin ne permet, en aucune façon de différencier la nature de ces fortes surtensions. Par contre, la méthode des coupures permet de montrer des différences fondamentales :

Alors que dans l'exemple de la polarisation anodique la majeure partie de la tension subsistait lors de l'annulation du courant, et ceci dans une gamme de temps étendue, dans l'exemple de la polarisation cathodique une partie importante de la tension disparaît avec le courant. Ainsi, en opérant à 3×10^{-6} seconde et une tension initiale de 39 volts, la tension résiduelle ne dépasse pas 10 volts. Cette tension résiduelle diminue dans de fortes proportions si le temps de coupure augmente. Pour des temps de coupure de quelques 10^{-4} secondes on n'observe plus qu'une tension résiduelle de l'ordre de 1 volt.

On peut donc considérer que, dans ce dernier cas, une partie importante de la tension mesurée par la méthode du capillaire est constituée par le terme de surtension de résistance additionnelle.

IV - CONCLUSIONS

Nous avons cité deux exemples de fortes surtensions mesurées entre une électrode métallique et une électrode de référence au calomel à des capillaires de formes différentes. Pour des densités de courant convenables, les tensions obtenues sont de l'ordre de 20 à 30 volts et ceci quelles que soient les précautions que l'on puisse prendre pour rapprocher l'orifice de la sonde au plus près de la surface métallique.

Ces mesures statiques ne permettent en aucune façon de déceler une différence dans l'origine de ces fortes surtensions.

Or, la méthode des coupures révèle des différences primordiales, puisque dans un cas la surtension de résistance additionnelle est faite, tandis qu'elle englobe, dans le second cas, une part importante de la tension mesurée.

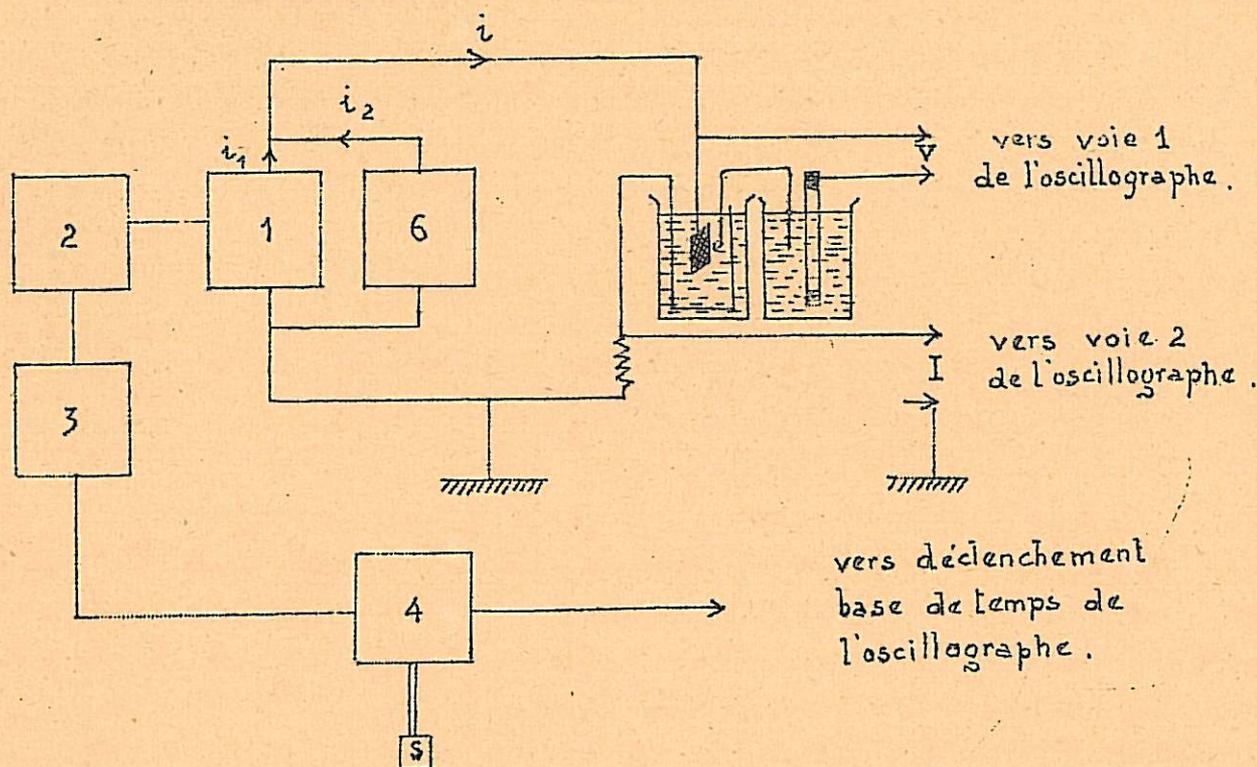
Les exemples cités montrent que du point de vue expérimental, la méthode de coupure doit avantageusement comprendre :

- un dispositif de coupure à temps variable
- un enregistrement simultané des variations du courant et de la tension en fonction du temps.

Par contre, la mesure statique de la tension à l'aide d'un capillaire de quelque forme soit-il apparaît insuffisante. Dans ces conditions, on a intérêt à utiliser le capillaire le plus simple possible et disposé suffisamment loin de l'électrode pour qu'il n'y ait aucun doute sur la perturbation des lignes de courant. Dans le cas tout au moins des fortes surtensions les recherches des méthodes expérimentales doivent tendre à augmenter la sensibilité des méthodes de coupure plutôt qu'à perfectionner les modèles de capillaire de Luggin.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BOCKRIS - Modern aspects of Electrochemistry (1954) p. 264
- 2 - PIONTELLI - IIIe Réunion du C.I.T.C.E. - BERNE (1951) et autres
- 3 - S. BARNATT - J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 549
- 4 - M. EISENBERG, C.W. TOBIAS et C.R. WILKE - J. Electrochem. Soc. 102(1955) 415
- 5 - I. EPFELBOIN, PH. BROUILLET et M. FROMENT - VIIe Réunion du C.I.T.C.E. Lindau (1955) - J. Chim. Phys. Fr. - 53 (1956) 83
- 6 - I. EPFELBOIN et M. FROMENT - Métaux et Corrosion - 378, Fév. 1957



Description et fonctionnement

Pour faire varier le courant i d'électrolyse on intercale dans le circuit de la cellule un interrupteur électronique (1) constitué par une pentode (6 L 6) dont le courant cathodique i_1 traverse la cellule. Le débit est réglé par la tension d'écran et de grille de ce tube.

Pour obtenir la coupure du courant i_1 , on envoie sur la grille du tube une tension linéaire décroissante obtenue par le générateur de tension linéaire (2). Celui-ci est commandé par un circuit de déblocage à thyatron (3) qui est déclenché par une impulsion positive provenant du générateur (4). Ce dernier commande d'autre part le déclenchement du balayage en envoyant une impulsion négative sur la base de temps de l'oscilloscope. Le temps s'écoulant entre les deux impulsions est réglable suivant la vitesse du balayage utilisé.

Un dispositif auxiliaire (6) permet de faire passer un courant i_2 de sens quelconque dans la cellule. Le courant i traversant effectivement celle-ci est donc $i = i_1 + i_2$.