



HAL
open science

Application des mesures d'impédance à l'étude du mécanisme de l'inhibition de l'électrocristallisation des métaux

Joëlle Bressan

► **To cite this version:**

Joëlle Bressan. Application des mesures d'impédance à l'étude du mécanisme de l'inhibition de l'électrocristallisation des métaux. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1978. Français. NNT: . tel-04635155

HAL Id: tel-04635155

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04635155v1>

Submitted on 4 Jul 2024

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

T H E S E présentée
pour l'obtention
du

DIPLOME de DOCTEUR de 3^è CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris 6 -

spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

mention : ELECTROCHIMIE

par Melle BRESSAN Joëlle

Sujet de la thèse :

*Application des mesures d'impédance à l'étude du
mécanisme de l'inhibition de l'électrocristallisation
des métaux.*

soutenue le 16 Juin 1978

devant la Commission composée de :

M. M. CHEMLA

Président

M. I. EPELBOIN

Examineur

M. J. MILLET

"

M. JM. SAVEANT / Cl. ANDRIEUX

"

M. R. WIART

"

à mes Parents

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 24 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur M. Chemla pour m'avoir acceptée dans son 3e cycle Electrochimie.

Monsieur I. Epelboin, Directeur du Groupe, m'a proposé ce sujet et a suivi ce travail avec bienveillance. Je tiens à l'en remercier vivement et lui exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer particulièrement ma reconnaissance à Monsieur R. Wiart, Maître de Recherche au CNRS, qui m'a dirigée avec compétence tout au long de ce travail et m'a fait bénéficier de toute son expérience.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes collègues du laboratoire pour leur accueil amical et leur cordiale sympathie et particulièrement le personnel technique pour leur collaboration dans la réalisation de ce mémoire.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'électrocrystallisation de certains métaux tels que l'étain, le plomb, le zinc, présente une tendance naturelle à donner des dépôts irréguliers. Ces structures non compactes apparaissent en particulier aux fortes densités de courant où la croissance des dépôts est dendritique [R.D.NAYBOURG 1968, R.V.BOBKER 1973, F.OGBURN et coll. 1975, V.KLAPKA 1969], et aux faibles densités de courant où les dépôts sont disséminés sur la surface soit sous la forme de germes isolés [M.F.AHMED et coll. 1975, G.MAURIN et coll. 1976] soit sous la forme de dépôts spongieux [R.V.BOBKER 1973, I.EPELBOIN et coll. 1975, Ph.AUBRUN et coll. 1977, M.FROMENT et coll. 1975]. Aux densités de courant intermédiaires, on obtient des dépôts compacts recouvrant toute la surface de l'électrode.

Cette croissance irrégulière des dépôts est souvent gênante pour l'électroraffinage, la réalisation de revêtements métalliques compacts ayant une bonne adhérence, ainsi que pour l'emploi d'un métal comme le zinc dans les accumulateurs où une électrode doit pouvoir subir un grand nombre de cycles charge-décharge.

Ces différentes raisons font que le nombre de travaux consacrés à l'électrocrystallisation du zinc a augmenté ces dernières années [I.N.JUSTINIJANOVIC et coll. 1973, J.O'M BOCKRIS et coll. 1973, V.DESPIC et coll. 1974, B.N. AFANAS'ER et coll. 1974, J.N.POLUKAROV et coll. 1973].

Une autre raison d'être de ces nombreux travaux relatifs à l'électrocrystallisation du zinc réside dans le fait que les bains les plus utilisés sont des bains au cyanure qui malgré leur propriété de donner des dépôts réguliers présentent certains inconvénients de toxicité, de problème de rejets (pollution). On tend donc à leur substituer des bains exempts de cyanure. Il est alors indispensable pour obtenir des dépôts réguliers d'ajouter des additifs divers. Ces bains sont soit acides, soit basiques (les plus courants). En milieu basique, I.N.JUSTINIJANOVIC et coll. (1973), J.O'M BOCKRIS et coll. (1973), ont étudié l'influence de la

surtension nécessaire à la réduction du zinc, sur la structure du dépôt, et ont trouvé que cette surtension est étroitement liée à la structure du dépôt. Par une méthode galvanostatique en régime de convection forcée (électrode tournante) SALOMA et coll. (1974) ont constaté que les cations Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} (concentrations entre 0,1 et 3 g/l) diminuent la surtension de réduction de Zn^{++} et cet effet est d'autant plus fort que leur concentration est plus élevée (3g/l) et que la température est plus forte (50°C). D'autres auteurs VENNESLAND et coll. (1973) ont étudié le mélange de plusieurs inhibiteurs mais il n'y a pas toujours additivé des effets. HIGUCHI et coll. (1971)(1973) ont étudié par ampérométrie l'effet de différents additifs ajoutés à une solution basique de sel de zinc sur la surtension. Des métaux tels que : In, As, Mo, Sb, Ag, Cu, Pd, Co, Se, Sn, Li; Al, Ti, additionnés en faibles quantités (quelques mg/l) à l'électrolyte diminuent la surtension, tandis que d'autres comme : Ga, Tl, V, Pb, Cr, l'augmentent. Parmi ces métaux l'étain et surtout le plomb ont fait l'objet d'études plus approfondies, menées par potentiométrie [F.MANSFELD et coll. 1970, DIGGLE et coll. 1972]. L'étain présente l'avantage d'être plus difficilement réductible (-0,8V) que le plomb (-0,4V) mais il conduit en milieu basique à des dépôts de structure moins compacte que le plomb. DIGGLE et coll. (1972) ont de plus constaté que le plomb exerce une action maximale entre 10^{-6}M et 10^{-4}M .

De cet examen de la littérature, un des additifs les plus efficaces semble être le plomb qui a de plus l'avantage d'agir sur la morphologie des dépôts à des concentrations plus faibles que l'étain.

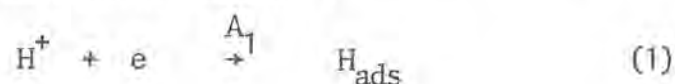
D'autres additifs utilisés sont des additifs organiques qui ont été examinés suivant différents critères : pouvoir de nivellement, effet de brillantage et action dépolarisante. D'après une comparaison de différents additifs effectuée par SATO (1928), un des plus efficaces sur la morphologie des dépôts de zinc est la thiourée, dont l'efficacité est d'ailleurs stimulée lorsqu'elle est mélangée à certains polymères (VAGRAMYAN et coll. 1968, LOSHKAREV et coll. 1971). La thiourée ajoutée à un bain acide (20 g/l environ) lui donne d'aussi bonnes propriétés qu'un bain cyanuré (GOCKEL 1933). D'autres auteurs ont étudié différentes

classes de composés : tels que des composés sulfonés (GORBUNOVA et coll. 1965), des esters de polyglycol et alkylphénol (TOMBRINK 1972) ; ceux-ci permettent d'obtenir des dépôts de fine structure et de surface lisse et brillante. En outre, il faut signaler que certains additifs tels que l'alcool hexylique ou des surfactants cationiques, $N Bu_4^+$ par exemple, ont une action sur la morphologie des dépôts différente suivant l'orientation d'un monocristal donné (FRUMKIN et coll. 1972). BOTO (1975) a comparé l'efficacité de nombreux additifs dans plusieurs électrolytes de manière à orienter le choix des adjuvants. La benzalacétone en milieu acide est utilisée comme brillanteur (G.C.IORDA 1976, H.G.TODT et G.VOSS 1971). Parmi les additifs utilisés dans les bains alcalins non cyanurés, on peut citer les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques, le polyéthylène glycol, la triéthanolamine (YAKOBSON et coll. 1971). D'autres préconisent la gélatine, le furfural et sulfonate de lignine (BERECZKY et coll. 1971). Mais les plus efficaces sont les sels d'ammonium quaternaires (F. MANSFELD et coll. 1970, DIGGLE et coll. 1972) capables d'empêcher la croissance des dendrites à des concentrations beaucoup plus faibles que celles de la thiourée.

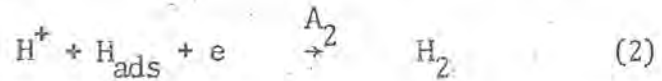
Parmi ces différents inhibiteurs nous avons choisi deux inhibiteurs pour leur efficacité en faibles concentrations sur la morphologie : un cation métallique Pb^{2+} , un adjuvant organique le bromure de tétrabutylammonium. Le troisième additif est un brillanteur : la benzalacétone.

L'initiation des dépôts spongieux de zinc qui apparaissent aux faibles densités de courant, ainsi que le déclenchement des dendrites aux fortes densités de courant va de pair avec une caractéristique courant-tension en forme de S. Cette corrélation entre la morphologie des dépôts et la relation courant-tension a pu être interprétée par un mécanisme réactionnel mettant en jeu un processus interfacial de type autocatalytique. Rappelons ce mécanisme réactionnel.

Comme le zinc se dépose à des potentiels où l'adsorption d'hydrogène et le dégagement d'hydrogène ont lieu, une fraction θ_1 de la surface de l'électrode peut être considérée bloquée par l'hydrogène adsorbé H_{ads} formé suivant la réaction :



L'hydrogène adsorbé H_{ads} agit à la fois comme un inhibiteur de l'électrocrystallisation du zinc et comme un intermédiaire consommé par le dégagement d'hydrogène :

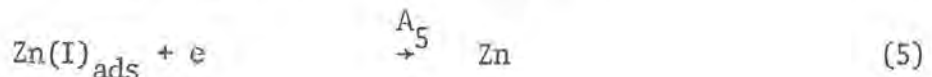
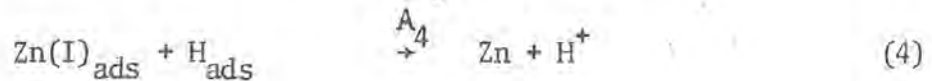
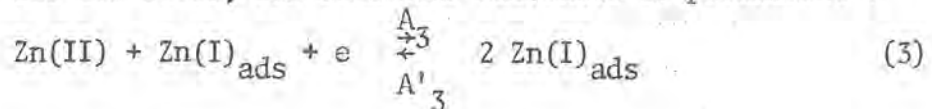


Dans les théories de l'électrocrystallisation, on distingue plusieurs types de site sur la surface du métal où un adion peut être plus ou moins lié au réseau métallique et passer par différentes étapes intermédiaires avant son incorporation dans le réseau [J.O'M BOCKRIS et coll. 1967].

Pour décrire l'électrocrystallisation du zinc à partir des cations Zn(II) qui peuvent être complexés ou solvatés, deux types d'intermédiaires sont introduits dans ce modèle :

(i) Les adions $Zn(I)_{ads}$ faiblement liés au métal et capables de diffuser sur la surface de l'électrode. Ils recouvrent une fraction θ_2 des sites I qui appartiennent à des plans ou à des zones de la surface ayant des imperfections de réseau.

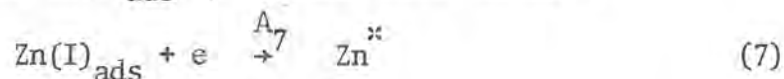
Sur ces sites, les réactions suivantes se produisent :



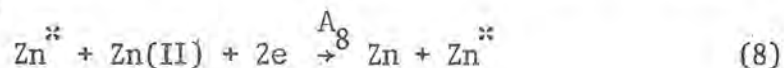
Les cations Zn(II) sont adsorbés suivant les réactions (6) et (3). Les adions $Zn(I)_{ads}$ peuvent être réduits et incorporés (réaction(5)) sur des sites de croissance qui ne nécessitent aucun renouvellement puisqu'ils peuvent être formés par des dislocations-vis par exemple. Cette incorporation peut survenir aussi lorsque $Zn(I)_{ads}$ réagit chimiquement avec un hydrogène adsorbé (réaction(4)).

.../...

(ii) Les sites de croissance Zn^{**} , qui occupent une fraction θ_3 des sites II appartenant aux fronts de croissance d'un réseau parfait. Dans un réseau parfait de tels sites de croissance nécessitent un renouvellement permanent assuré par la réaction de nucléation qui transforme les adions $Zn(I)_{ads}$ en nouveaux sites actifs :



Sur ces sites actifs se produisent une adsorption directe et une incorporation des cations $Zn(II)$ ce qui assure la propagation des sites actifs :



Comme dans le cas de l'électrocristallisation du fer [W.ALLGAIER et coll. 1975] les sites actifs catalysent cette réaction (8) Ce type de transfert direct se produisant sur les sites actifs a été également proposé dans le cas de l'électrocristallisation de l'argent [T.VITANOV et coll. 1973].

Enfin à un certain stade de leur propagation, certains sites Zn^{**} perdent leur activité.



A partir des bilans de matière et d'électrons, on calcule la densité de courant et l'impédance de l'électrode.

Dans certaines conditions, on obtient ainsi une courbe courant-tension en forme de S, qui présente des états stationnaires multiples. On constate également que l'impédance faradique est inductive et qu'elle est caractérisée par trois constantes de temps. Il est en outre intéressant de remarquer que la boucle inductive obtenue aux fréquences les plus basses correspond à la relaxation lente de θ_3 c'est-à-dire au renouvellement lent du nombre de sites actifs Zn^{**} à la surface du métal.

Aux faibles densités de courant, les interactions entre cette réaction et la diffusion superficielle des adions Zn_{ads}^I prédominent, et un tel couplage peut donner naissance à des pics de densité de courant localisés en certains endroits sur l'électrode où ils initient la croissance du dépôt spongieux. La formation de ces pics de densité de courant est fortement probable car elle peut facilement résulter d'une légère variation locale de la vitesse des différentes réactions, et elle est particulièrement sensible à une variation de vitesse de la réaction autocatalytique [I.EPELBOIN et coll. 1977, M.KSOURI 1977]. D'après la distance moyenne qui sépare les paquets de dépôt spongieux, on peut estimer que le coefficient de diffusion des adions est voisin de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [I.EPELBOIN et coll. 1975].

Considérons maintenant ce qui se passe aux fortes densités de courant. Lorsque la densité de courant augmente, la concentration superficielle des adions augmente et tend rapidement vers la saturation. Il en résulte une forte accélération de la réaction de nucléation, ce qui multiplie considérablement le nombre des sites Zn^{**} . Ceci se manifeste par la formation de nombreux germes où s'amorce la croissance dendritique. Il est important de remarquer que cette brutale augmentation de la vitesse de nucléation peut avoir lieu pour de très faibles surtensions cathodiques (quelques millivolts), précisément à cause de la formation autocatalytique des adions qui est capable d'entretenir une concentration d'adions voisine de la saturation.

Ce lien établi au moyen du modèle entre la cinétique de l'électrocristallisation et les aspects morphologiques du zinc nous a conduit à aborder l'étude de l'inhibition par des méthodes cinétiques.

L'étude des courbes de polarisation renseigne sur la vitesse de la réaction globale et est adaptée à mettre en évidence un ralentissement de la vitesse de l'électrocristallisation par un adjuvant.

Pour élucider un mécanisme réactionnel se déroulant en plusieurs étapes élémentaires, il est indispensable d'accéder aux intermédiaires de réaction à l'interface métal-électrolyte. De tels intermédiaires peuvent être mis en évidence indirectement en déterminant l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences au cours du transfert de charge [I.EPELBOIN et M.KEDDAM 1970, F.LENOIR et R.WIART 1972, I.EPELBOIN, M.KEDDAM et J.C.LESTRADE 1973]. En effet, pour un potentiel donné V de l'électrode, les vitesses des étapes élémentaires dépendent des valeurs instantanées des recouvrements θ_i et des concentrations C_i des différentes espèces présentes à l'interface. La vitesse globale des processus électrochimiques et par conséquent le courant I qui traverse l'électrode sont des fonctions de V, θ_i, C_i : $I = f(V, \theta_i, C_i)$. En utilisant un très faible signal alternatif, on détermine l'impédance $Z = R - jG$, qui peut être représentée par la capacité de la double couche électrochimique en parallèle sur une impédance dite faradique Z_F . La variation de Z_F en fonction de la fréquence peut être rattachée aux différents termes de la dérivée du courant I par rapport au potentiel V . Elle est telle que :

$$\frac{1}{Z_F} \frac{dI}{dV} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i, C_i} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial I}{\partial C_i} \right)_{\theta_i, V} \frac{dC_i}{dV} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{V, C_i} \frac{d\theta_i}{dV} \right] \quad [1]$$

Aux fréquences élevées, les valeurs de C_i et de θ_i sont constantes car elles n'ont pas le temps de suivre les variations du potentiel et seuls les processus de transfert de charge suivent instantanément le potentiel. Le second membre de l'équation (1) se réduit alors au premier terme :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{C_i, \theta_i} \quad \text{où } R_t \text{ est appelée résistance de transfert.}$$

Les concentrations C_i des différentes espèces intervenant au cours d'une réaction électrochimique sont fonctions du transport de matière par diffusion convective au voisinage de l'électrode. Dans le cas particulier d'une électrode à disque tournant, le transport de matière par diffusion convective peut être contrôlé. On sait en effet que le flux limite de diffusion est donné par l'expression :

$$\phi = \frac{D^{2/3} C_\infty \nu^{-1/6}}{1.61} \Omega^{1/2}$$

où Ω est la vitesse angulaire de rotation de l'électrode, C_{∞} la concentration au sein de l'électrolyte de l'espèce transportée, D son coefficient de diffusion et ν la viscosité cinématique (V.G.LEVICH 1962). En outre, lorsque le flux de diffusion est suffisamment grand, par exemple, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est suffisamment élevée, les réactions à l'interface ne sont plus limitées par le transport de matière et les concentrations C_i peuvent être considérées comme constantes. Il en résulte que les termes dC_i/dV s'annulent et il ne reste alors dans l'expression de l'impédance faradique que le terme dû à la résistance de transfert et ceux dûs aux processus de recouvrement :

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i} + \sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right) \frac{d\theta_i}{dV}$$

Pour obtenir des informations sur les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface métal-électrolyte au cours du transfert de charge, il est nécessaire, en se plaçant à l'abri de l'influence du transport par diffusion convective, de mesurer l'impédance de l'électrode dans un domaine de fréquences s'étendant jusqu'à 0,001 Hz environ. C'est en effet aux basses fréquences que se manifestent les relaxations dues aux réactions de transfert de charge liées à l'adsorption et à la désorption des espèces intermédiaires.

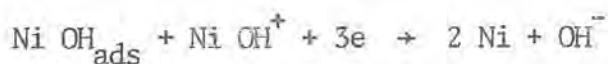
Dans le chapitre III, nous montrerons, par une analyse conjuguée, des courbes de polarisation $I(V)$ et des impédances effectuée en milieu acide et basique, et en présence des trois adjuvants choisis que les modifications de l'organisation structurale des dépôts est étroitement liée à des modifications de la cinétique réactionnelle de l'électrocrystallisation du zinc.

A la lumière du modèle précité de l'électrocrystallisation du zinc, on montrera dans le chapitre IV que ces modifications de la cinétique réactionnelle permettent de préciser par quel mécanisme s'effectue l'inhibition de l'électrocrystallisation du zinc, tant par l'adsorption d'hydrogène que par l'addition d'adjuvants dans l'électrolyte [J.BRESSAN et R.WIART 1978].

Les ions H^+ , qui exercent un effet inhibiteur dans le cas du zinc, interfèrent également avec l'électrocristallisation de nombreux métaux et en particulier celle du nickel où les dépôts sont tous compacts mais dont la texture dépend de la teneur en ions H^+ [J.AMBLARD 1976]. L'électrocristallisation de ce métal a déjà été considérablement étudiée d'un point de vue structural et cinétique au laboratoire [R.WIART 1968, M.FROMENT 1964 et 1966, A.HUGOT-LE GOFF 1966, G.MAURIN 1970, J.THEVENIN 1974, J.AMBLARD 1976 entre autres]. La solution utilisée est de type Watts, qui constitue une bonne base pour l'addition ultérieure de substances qui modifient les propriétés des dépôts. L'addition de composés organiques en petites quantités ou de certains sels métalliques à la solution électrolytique modifie les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des dépôts de nickel. Si la technique des dépôts brillants a fait des progrès considérables, le mécanisme de l'action des molécules organiques sur le processus de l'électrocristallisation du métal est encore mal connu, essentiellement parce que ce processus, qui se déroule lorsque l'électrolyte ne contient pas de substances organiques est encore mal connu. Dans le modèle de l'électrocristallisation du nickel qui a été étudié par R.WIART (1968) le nickel se décharge à partir d'un ion $Ni \cdot OH^+$ plus ou moins hydraté, formé par la réaction



selon le mécanisme



Jusqu'à présent les mesures d'impédance effectuées n'ont révélé, outre la capacité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert, qu'un seul processus de relaxation en basse fréquence qui s'interprète par l'existence d'un intermédiaire d'adsorption d'un type $(NiOH)_{ads}$ [I.EPELBOIN et R.WIART 1971]. D'autres auteurs [B.LE GORREC et coll. (1971) - J.MATULIS et coll. (1964)] prétendent qu'un hydrogène adsorbé jouerait le rôle d'intermédiaire capable de réduire soit les adions [J.MATULIS et coll. 1964] soit directement les cations métalliques

[LE GORREC et coll. 1971]. En ayant élargi l'espace des paramètres étudiés jusqu'à maintenant vers les faibles densités de courant et les faibles pH, l'étude de l'impédance révèle effectivement d'autres processus de relaxation [BRESSAN-KSCURI-WIART 1977][BRESSAN-EPELBOIN-WIART 1978] [5e chapitre].

Ces résultats demandent une révision du modèle réactionnel et ouvrent des perspectives nouvelles pour approfondir l'étude de l'action de certains inhibiteurs qui influent le mécanisme réactionnel [I.EPELBOIN et R.WIART (1971), R.WIART (1968)]. Les résultats portant sur l'électro-cristallisation du nickel et son inhibition par un additif usuel (le butyne 2 diol 1,4) seront présentés dans le cinquième chapitre.

Les adjuvants parviennent au voisinage de la cathode, essentiellement, par diffusion convective. Etant donné que la concentration d'un adjuvant est très faible (100 à 1000 fois) devant celle des cations qui se déchargent, le flux des molécules d'adjuvants est donc beaucoup plus faible que celui des cations. Aussi, aux concentrations utilisées dans la pratique, le transport de l'adjuvant vers la cathode exerce-t-il très souvent une action déterminante sur les modifications qu'il apporte au déroulement de l'électrocristallisation (diminution de la capacité de double couche, inhibition, nivellement, brillantage) ainsi que sur sa propre évolution ultérieure (consommation à la cathode, inclusion dans le dépôt). Au moyen d'une électrode à disque tournant, il a été montré dans le cas du nickel, que la diminution de la capacité de double couche qui résulte de l'addition de certains composés comme la thiourée à une solution de Watts est d'autant plus importante que la vitesse de rotation de l'électrode est plus grande [J.AMBLARD, G.MAURIN et R.WIART 1978]. Ceci veut dire qu'avec de tels adjuvants le recouvrement de la cathode par les molécules organiques est limité par leur transport par diffusion. Lorsque la vitesse de diffusion des molécules d'adjuvant limite leur vitesse d'adsorption à la cathode, elle limite également leur action inhibitrice [R.WIART (1968)]. O. KARDOS (1967 et 1974) a étudié le phénomène de nivellement qui caractérise la formation d'un dépôt de métal plus épais dans les creux que sur les saillies de la surface cathodique. Le nivellement résulte de la faible valeur du flux de diffusion des molécules d'adjuvant vers la cathode. Le transport de l'adjuvant est favorisé sur les saillies

où la couche de diffusion est moins épaisse que dans les creux. Ces molécules d'adjuvant s'adsorbent plus rapidement sur les saillies et y provoque une inhibition localement accentuée de l'électrocristallisation. Une fois adsorbées, ces molécules d'adjuvant subissent en général une transformation. Certaines, détectables par traceurs radioactifs, sont incluses dans le dépôt alors que d'autres sont rejetées dans l'électrolyte après transformation à la cathode. Par exemple dans le cas du nickel, avec certains adjuvants comme les sulfonates aromatiques ou la thiourée, le rapport du nombre d'atomes inclus de carbone et de soufre est toujours inférieur à ce qu'il était dans la molécule d'adjuvant. La vitesse de consommation est donc la somme de la vitesse d'inclusion et de la vitesse de transformation chimique. Il existe également des cas où la vitesse d'inclusion est également contrôlée par la vitesse de diffusion de l'adjuvant [O.KARDOS 1974, J.EDWARDS 1962].

Il est donc d'intérêt d'étudier par les méthodes d'impédance, le couplage entre le transport par diffusion et l'adsorption de quelques inhibiteurs de l'électrocristallisation du zinc et du nickel à l'aide d'une électrode à disque tournant, les résultats expérimentaux relatifs à cette étude sont exposés dans le sixième chapitre. Dans ce chapitre, nous verrons que l'impédance renseigne non seulement sur la diffusion mais sur la cinétique d'adsorption de l'inhibiteur.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1. CELLULE D'ELECTROLYSE - ELECTRODES - SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

- Cellule

La cellule d'électrolyse est un cylindre de verre de contenance 300 cm^3 formé de deux parois entre lesquelles est établie une circulation d'eau (figure II.1(a)). La température de l'électrolyte est réglée à $26^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, et à $50^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ dans le cas de l'électrocristallisation du nickel. Un couvercle de verre réduit l'évaporation de l'électrolyte et permet de positionner les différentes électrodes. L'atmosphère de la cellule est rendue inerte par barbotage d'argon ou d'azote.

- Electrodes

L'électrode de travail sur laquelle est effectué le dépôt, est la section droite d'un cylindre. Celui-ci est en zinc dans le cas de l'électrocristallisation du zinc et en laiton dans le cas de l'électrocristallisation du nickel. La surface latérale de cylindre est isolée de la solution électrolytique par un enrobage de résine acrylique (type Spécifix) ou par une gaine de plastique thermorétractable (figure II.1(b)). La partie supérieure du cylindre est maintenue dans une pince conique solidaire d'un axe entraîné par un moteur. L'électrode prend ainsi un mouvement de **rotation** uniforme autour de son axe et constitue un disque tournant de surface $0,2 \text{ cm}^2$ ou $0,28 \text{ cm}^2$. La vitesse de cette électrode à disque tournant peut varier entre 0 et 5000 tr/mn. Un tel système permet de préparer des dépôts électrolytiques dans des conditions hydrodynamiques bien contrôlées [V.G.LEVICH 1962]. Le contact électrique entre l'électrode de travail et le circuit de mesure est réalisé par un contacteur au mercure. Afin d'obtenir des tracés reproductibles des courbes courant-tension, avant chaque électrolyse, l'électrode est polie mécaniquement sous circulation d'eau sur papier émeri (grade 400, puis grade 600), immergée quelques secondes dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (mélange 50 - 50 en volume), rincée à l'eau bipermutée et utilisée immédiatement.

La contre-électrode ou anode est constituée soit d'une plaque de zinc Johnson (99,9998%) dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, soit d'une plaque de nickel Johnson Matthey (moins de 30 p.p.m. d'impuretés) dans le cas de l'électrocristallisation du nickel. La surface de la contre-électrode est grande devant celle de l'électrode de travail.

Le potentiel V de l'électrode de travail (reliée à la masse) est repéré par rapport à une électrode de référence. La tension U mesurée contient un terme de chute ohmique ReI et elle est donnée par la relation $U = V + ReI$ où I est le courant traversant l'interface et Re la résistance d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La valeur de cette résistance d'électrolyte Re dépend de la résistivité ρ de l'électrolyte, du diamètre ϕ de l'électrode de travail, et de la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [J.NEWMAN 1966]. Dans le cas idéal où l'électrode de référence est infiniment éloignée de l'électrode de travail [J.NEWMAN 1966], Re est donnée par $Re = \frac{\rho}{2\phi}$. Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes au calomel en solution saturée de KCl , et à deux compartiments intermédiaires séparés par des frittés. En milieu acide, le compartiment en contact avec l'électrolyte est rempli de ce même électrolyte tandis que l'autre compartiment contient une solution saturée de KCl . En milieu alcalin, pour éviter tout risque de pollution de l'électrode de référence, on ajoute un compartiment intermédiaire supplémentaire rempli d'électrolyte, les deux autres étant remplis d'une solution saturée de KCl .

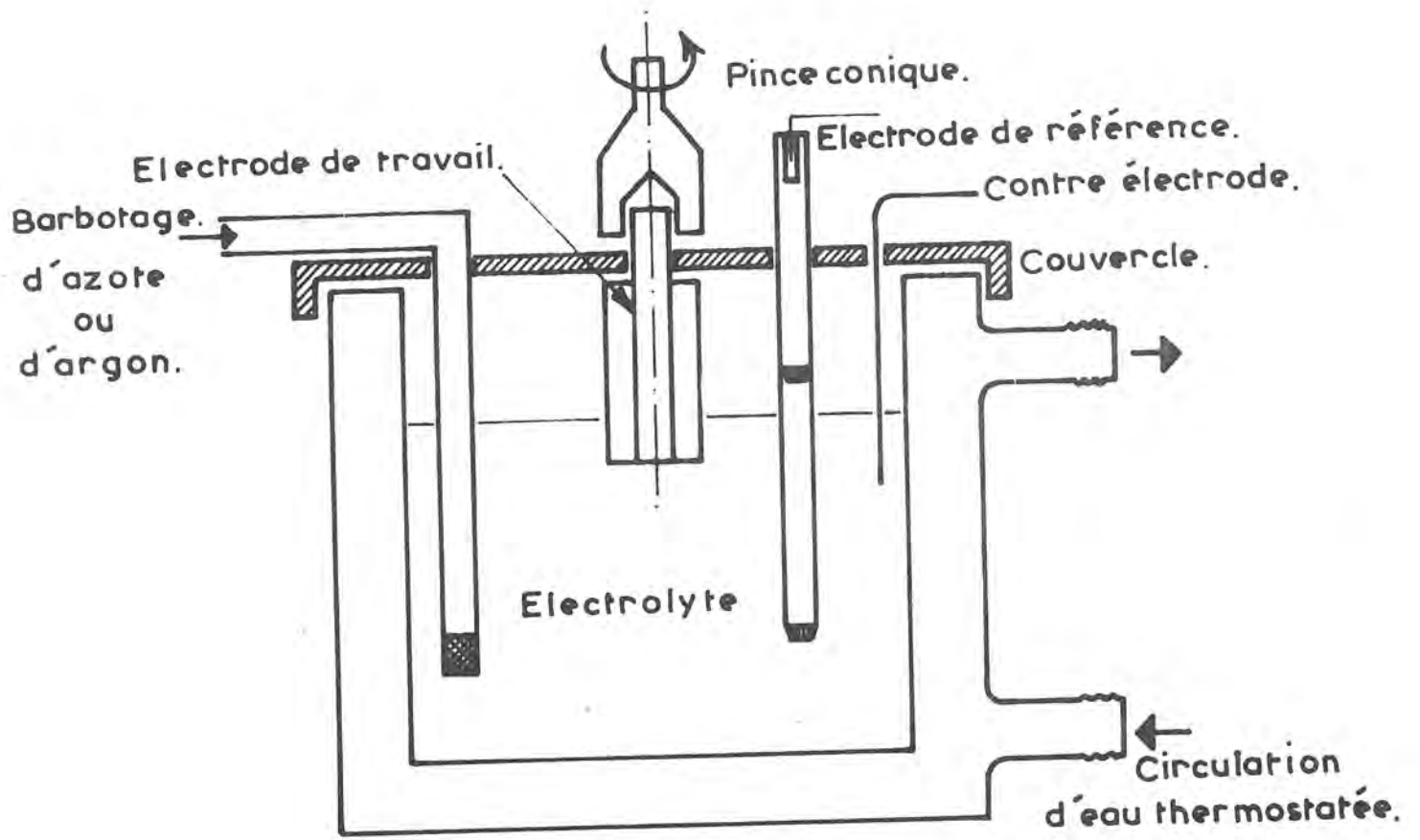
- Electrolytes

Trois types d'électrolytes utilisés dans l'industrie du zinc sont étudiés :

(a) l'électrolyte de la pile Leclanché : NH_4Cl 2.67M, $ZnCl$ xM (x=0.72 ou 0.48) de pH = 5.2 ajusté avec quelques gouttes d'ammoniaque (d=0.92) ;

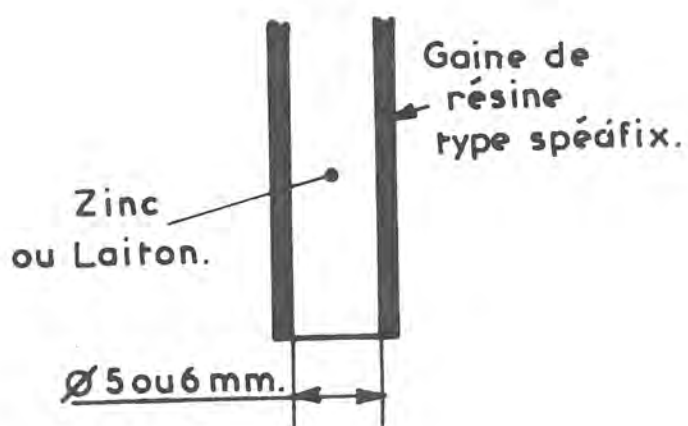
(b) un électrolyte alcalin : KOH 7M, ZnO 0.5M utilisé dans les accumulateurs ;

(c) une solution de sulfate : Na_2SO_4 1M, $Zn SO_4$ 1,5M de pH ajusté avec quelques gouttes d'acide sulfurique (d=1.84) utilisé dans la métallurgie du zinc.



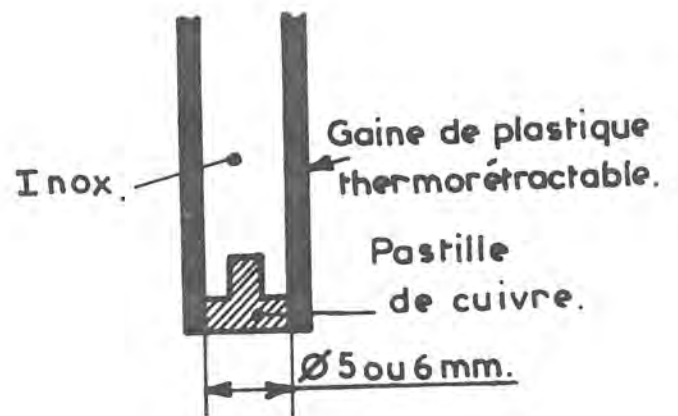
(a)

Cellule d'Electrolyse



(b)

Electrode de travail



(c)

Electrode utilisée pour la préparation des dépôts et les mesures de rendement

Toutes ces solutions électrolytiques sont préparées à partir de produits MERCK purs pour analyse et d'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions.

L'étude de l'électrocristallisation du nickel est menée à partir d'une solution de type Watts préparée à partir de produits PROLABO purs pour analyse et d'eau bipermutée. Cette solution contient par litre : 300 g (1,07 M) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 35g (0.15M) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 40g (0.65M) H_3BO_3 , le pH est ajusté à la valeur désirée à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque ($d=0.92$) ou d'acide sulfurique ($d=1.84$). Les valeurs indiquées du pH sont mesurées à $50^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$, température de l'électrolyse.

Les adjuvants étudiés sont :

L'acétate de plomb (produit MERCK), le bromure de tétrabutylammonium (produit FLUKA A.G. purriss), la benzalacétone (produit industriel), et le butyne 2 diol 1.4 (fabrication BASF purifié par bidistillation sous pression réduite).

II.2. PREPARATION ET OBSERVATION DES DEPOTS

Le dépôt est effectué sur une pastille de cuivre de forme cylindrique juxtaposée à la base d'un cylindre en inox (figure II.1(c)). Les surfaces latérales du cylindre et de la pastille sont isolées de la solution électrolytique par une gaine en plastique thermorétractable.

Les dépôts ont une épaisseur de 10 μm aux faibles densités de courant, et 20 μm aux autres densités de courant. Ces épaisseurs sont suffisantes pour que la morphologie du dépôt ne dépende plus de l'épaisseur.

Soit ρ la densité du zinc ($\rho=7,14 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), s la section de l'électrode de travail ($s = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$) et e l'épaisseur du dépôt, la masse m du dépôt est donnée par $m = \rho s e$ d'où $e = \frac{m}{\rho s}$. Mais m est donnée par la loi de Faraday $m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q$ où F est la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$), A la masse atomique du zinc ($A=65,37$), n sa valence ($n=2$) et Q la quantité d'électricité. L'épaisseur du dépôt est alors donnée par la formule suivante

$$e = \frac{1}{\rho s} \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q \text{ soit } e = 1.710^{-6} Q$$

.../...

e étant exprimé en mètre et Q en Coulomb. Dans des conditions galvanostatiques $Q = It$ d'où le temps nécessaire en seconde pour obtenir à un courant donné, l'épaisseur choisie, est donné par

$$t = \frac{1}{1.710^{-3}} \frac{e}{I} \quad e \text{ en } \mu\text{m} \text{ et } I \text{ en mA}$$

Afin de faciliter l'adhérence des dépôts spongieux de zinc obtenus aux faibles densités de courant, il est souvent nécessaire de déposer d'abord une couche mère sous une plus forte densité de courant (35 mA cm^{-2} dans notre cas) pendant quelques minutes. En effet, le dépôt spongieux, distribué par paquets, est peu adhérent et il arrive qu'on observe des zones exemptes de dépôts sur la pastille de cuivre. La couche mère qui est compacte à la densité de courant de 35 mA cm^{-2} permet une meilleure adhérence du dépôt spongieux.

Après chaque dépôt, la pastille de cuivre est lavée abondamment à l'eau permutée puis séchée à l'air comprimé.

L'observation de la morphologie des dépôts est effectuée au microscope électronique à balayage.

II.3. DETERMINATION DU RENDEMENT DE LA REACTION DE DEPOT

Le rendement η est égal au rapport m_1/m_2 , où m_1 est la masse de métal déposée sur l'électrode au cours de l'expérience et m_2 la masse de métal déposée théoriquement, calculée d'après la loi de Faraday.

Pour effectuer l'électrocristallisation du métal dans des conditions reproductibles, il est nécessaire de ne pas sécher l'électrode avant de commencer la manipulation, ce qui interdit toute pesée avant l'électrolyse. Aussi les mesures de rendement ont-elles été réalisées avec une électrode constituée par une pastille de cuivre Johnson-Matthey (99,999 %) maintenue en contact électrique avec le cylindre tournant grâce à une gaine de matière plastique thermorétractable.

Après l'électrolyse, la pastille est séparée du cylindre d'inox. La masse de zinc déposée est ensuite obtenue par différence entre la masse de la pastille de cuivre revêtue du dépôt et la masse de cette pastille débarrassée du dépôt après dissolution dans HCl à 50%. Avant chaque pesée, la pastille est lavée à l'acétate d'éthyle, puis séchée sous vide. Les pesées, effectuées avec une balance microélectronique "SARTORIUS" permettent de déterminer le rendement η avec une précision meilleure que 0,5%.

II.4. TRACE DES COURBES COURANT-TENSION

La cellule peut être considérée comme un tripôle : l'électrode de travail E.T., la contre électrode C.E., et l'électrode de référence E.R. .

Le potentiel U mesuré sur la référence conduit au potentiel de l'interface par la relation $V = U - ReI$, I étant le courant qui circule entre la contre électrode et l'électrode de travail.

Nous utilisons une régulation galvanostatique, l'interface est traversée par un courant I imposé, ce choix est dû à la forme de la courbe courant-tension. La fonction de transfert de galvanostat (G) est donnée par $I = kE$, où E est une tension de consigne variable délivrée par le pilote (P) (figure II.2.) et k le gain du galvanostat. Un milli-ampèremètre inséré dans le circuit de la contre-électrode permet la mesure du courant I imposé. La valeur de la tension de l'électrode de référence est mesurée à l'aide d'un voltmètre numérique. Après une variation du potentiel d'environ 1 minute, l'évolution du potentiel d'électrode en fonction du temps révèle un plateau qui définit le potentiel à l'état stationnaire. Plus le courant est faible, plus le plateau dure longtemps (par exemple, aux courants inférieurs à 10 mA, le plateau a une durée supérieure à 15 minutes). Les courbes de polarisation stationnaires, enregistrées par polarisations décroissantes et croissantes ne montrent pas d'effet d'hystérésis. Pour accéder au potentiel V de l'interface, il faut mesurer le terme de chute ohmique ReI i.e. le terme dû à la chute de tension provoquée par la résistance de la solution électrolytique comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce

.../...

terme est mesuré par une méthode de coupure [Ph.MOREL 1969,1970] figure II.3. : un relais électromécanique, commandé par un générateur de tension carrée, et inséré en série avec la contre-électrode, coupe très rapidement le courant I . La coupure est observée sur un oscilloscope. La variation de la tension de l'électrode en fonction du temps permet de mesurer ce terme de chute ohmique ReI . Par conséquent, la courbe $(I.V)$ se déduit de la courbe $(I.U)$ et la précision sur le terme ReI est de l'ordre de 4% [I.EPELBOIN et all. 1975].

On peut également effectuer automatiquement des tracés continus des courbes $(I-V)$ (figure II.4.). On superpose à la tension continue E , grâce à un sommateur, un signal en dent de scie qui module le courant I . Aux variations linéaires $I(t)$ correspondent des variations $U(t)$. On envoie aux entrées X et Y d'une table traçante respectivement le potentiel U et le courant I prélevé par l'intermédiaire d'une résistance. Le choix judicieux de la période et de l'amplitude du signal superposé (en dent de scie) permet un tracé $(I-U)$ reproductible qui de plus ne présente pas de phénomène d'hystérésis et correspond donc au tracé stationnaire.

Une méthode analogique de compensation de la résistance d'électrolyte [C.GABRIELLI et coll. 1977] permet d'obtenir un tracé direct de la courbe corrigée $(I-V)$. Comme on le voit sur la figure II.4., deux amplificateurs D_1 et D_2 (de gain = 1) permettent de retrancher au potentiel U de la référence, la quantité ReI prélevée sur le circuit de la contre électrode pourvu que la résistance R_1 soit égale à la résistance d'électrolyte Re .

Dans le domaine des fortes densités de courant où les conditions stationnaires ne peuvent plus être maintenues à cause de la croissance dendritique du dépôt de zinc, la vitesse de balayage choisie est égale à 13 mA sec^{-1} . Cette vitesse est suffisante pour permettre un tracé reproductible des courbes jusqu'à des densités de courant de l'ordre de 500 mA cm^{-2} .

.../...

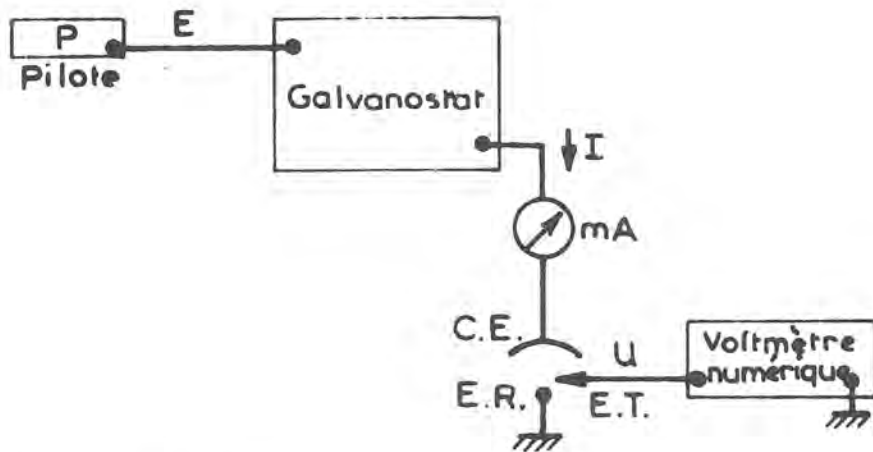


Figure II-2 Dispositif expérimental pour le tracé de la caractéristique (U-I).

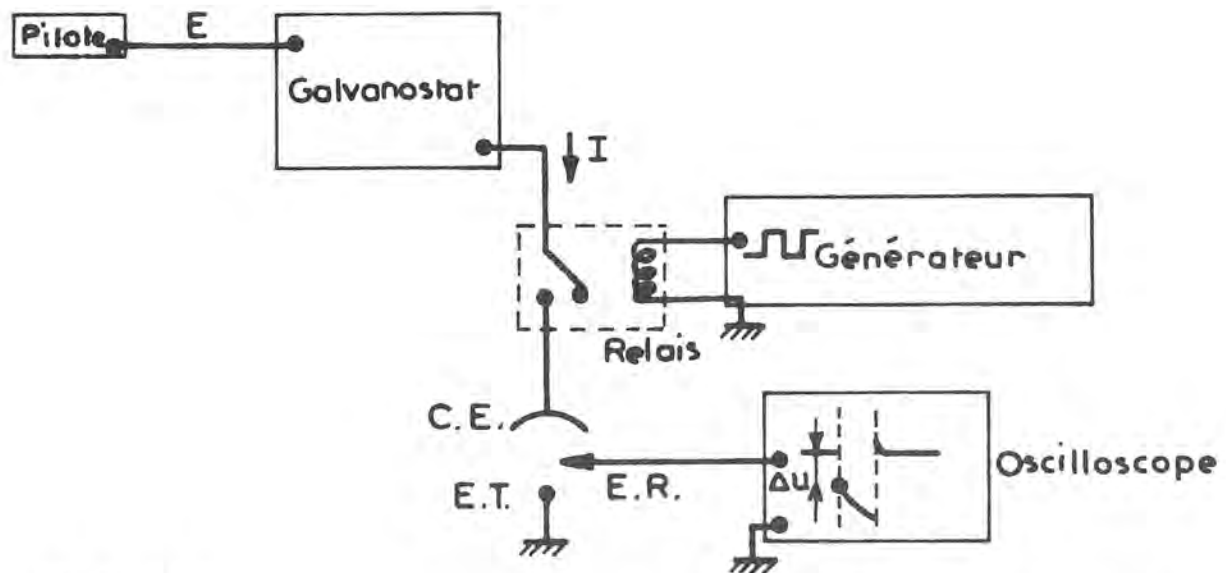


Figure II-3 Dispositif expérimental pour la mesure de la résistance d'électrolyte.

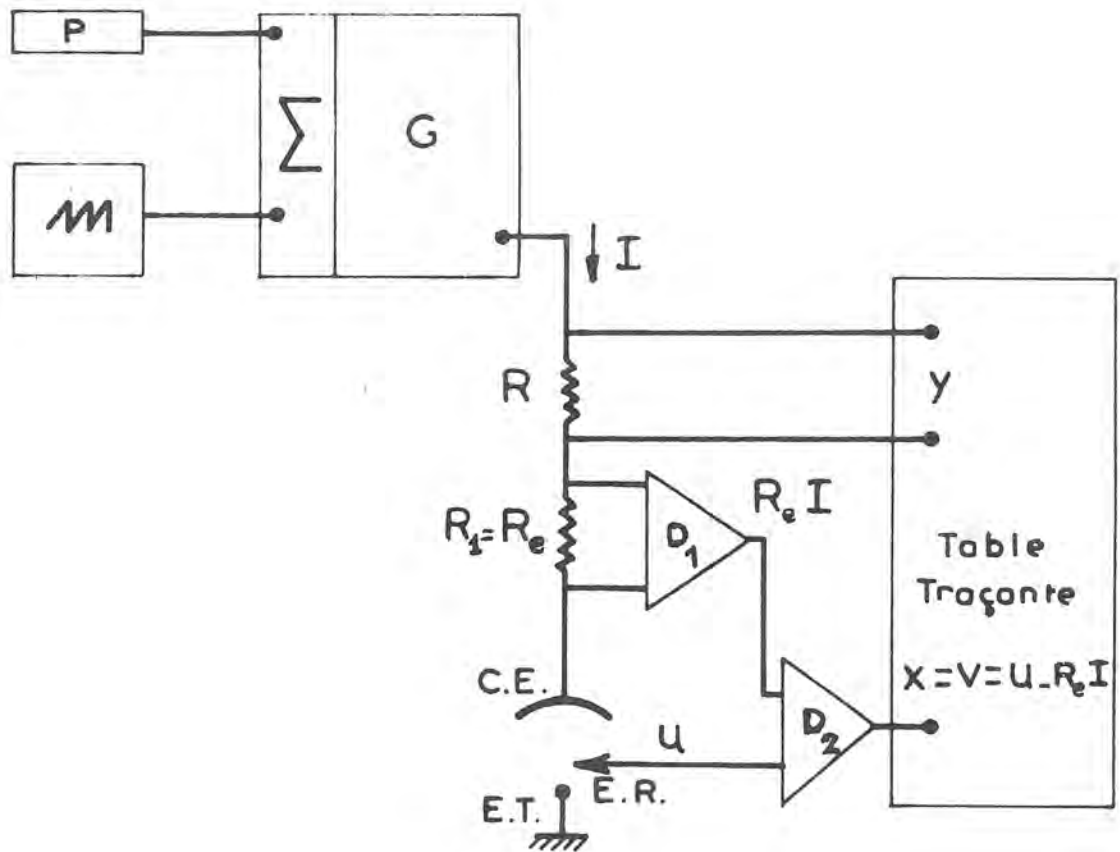


Figure II-4

Dispositif expérimental pour le tracé continu des caractéristiques (V-I).
 Le gain des amplificateurs différentiels D_1 et D_2 est égal à 1.

II.5. MESURE DE L'IMPEDANCE DE L'INTERFACE

Les diagrammes d'impédance sont effectués en utilisant également une méthode galvanostatique, le montage permettant le tracé des diagrammes d'impédance est représenté sur la figure II.5.

Le signal $e = E \cos \omega t$ délivré par l'analyseur de fonction de transfert est converti en courant i par le galvanostat. Celui-ci a pour rôle de stabiliser l'interface en un point de sa caractéristique courant-tension en imposant le courant, et il permet d'ajouter une perturbation au courant continu. Nous étudions la réponse de l'interface à une excitation sinusoïdale de courant i . La réponse du système est prélevée sur l'électrode de référence. L'amplificateur différentiel D_1 permet de décaler la composante continue correspondant au potentiel de polarisation. A sa sortie, nous obtenons $V' = v + ReI$. Le traitement imposé à V' pour mesurer l'impédance est effectué par un analyseur de fonction de transfert. La sortie $V'(t)$ est traitée par deux voies différentes. Sur la première voie, le signal $V'(t)$ est corrélée au signal $2 \cos \omega t$ en phase avec l'excitation ce qui permet d'atteindre $Re(Z)$ de l'interface. Sur la deuxième voie, le signal $V'(t)$ est corrélé à $2 \sin \omega t$ en quadrature avance sur le signal d'excitation $i(t)$ et permet d'obtenir $Im(Z)$ de l'interface.

La gamme de fréquences explorée varie de 70 KHz à 10^{-3} Hz pour obtenir la totalité du diagramme d'impédance. L'étalonnage du circuit est effectué à l'aide de résistances de précision en notant le niveau et le déphasage éventuel de la chaîne en fonction de la fréquence. Ce déphasage est assez important aux fréquences supérieures à 10 KHz. Le diagramme d'impédance est tracé en tenant compte de ce déphasage dans cette zone de fréquences.

En fait, à cause de la présence de R_e , la réponse du système est $u = v + R_e i$, et l'impédance effectivement mesurée est alors :

$$Z' = \frac{u}{i} = \frac{v + R_e i}{i} = R_e + Z$$

.../...

En très haute fréquence l'impédance de l'interface Z est court-circuitée par la capacité de double couche ($Z(\infty) = 0$) et on mesure la résistance d'électrolyte ($Z'(\infty) = R_e + Z(\infty) = R_e$).

Souvent la résistance d'électrolyte R_e est élevée devant l'impédance de l'interface Z et la mesure de cette dernière devient imprécise. Ce cas se rencontre avec des électrolytes faiblement conducteurs ou lors de mesures à forte densité de courant. Il est alors intéressant de compenser la résistance d'électrolyte.

Une méthode de compensation de la résistance de l'électrolyte mise au point au laboratoire [C.GABRIELLI 1977] permet d'améliorer la résolution de la méthode surtout dans le domaine des basses fréquences ce qui permet de déterminer l'impédance faradique avec une précision suffisante.

La méthode de compensation de R_e consiste à faire la différence entre 2 signaux prélevés séparément, d'une part la tension mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et d'autre part une grandeur proportionnelle au courant électrique traversant l'interface. Suivant la valeur du facteur d'amplification du courant, on peut effectuer une compensation partielle, totale ou même une surcompensation.

Dans le cas de la régulation galvanostatique que nous avons utilisée, la grandeur proportionnelle au courant est obtenue en atténuant à l'aide d'un pont diviseur ($R_1 = 22\Omega$, $R_2 = 100\Omega$ dans notre cas) la tension de commande E , soit kE ou encore kIR_3 puisque le galvanostat impose un courant $I = \frac{E}{R_3}$. L'amplificateur différentiel D_2 effectue la compensation analogique.

La sortie $S = |v + (R_e - k R_3) I| D_2$. Suivant la valeur de k , il est possible d'effectuer :

- une compensation partielle si $k < \frac{R_e}{R_3}$
- une compensation totale si $k = \frac{R_e}{R_3}$
- une surcompensation si $k > \frac{R_e}{R_3}$

.../...

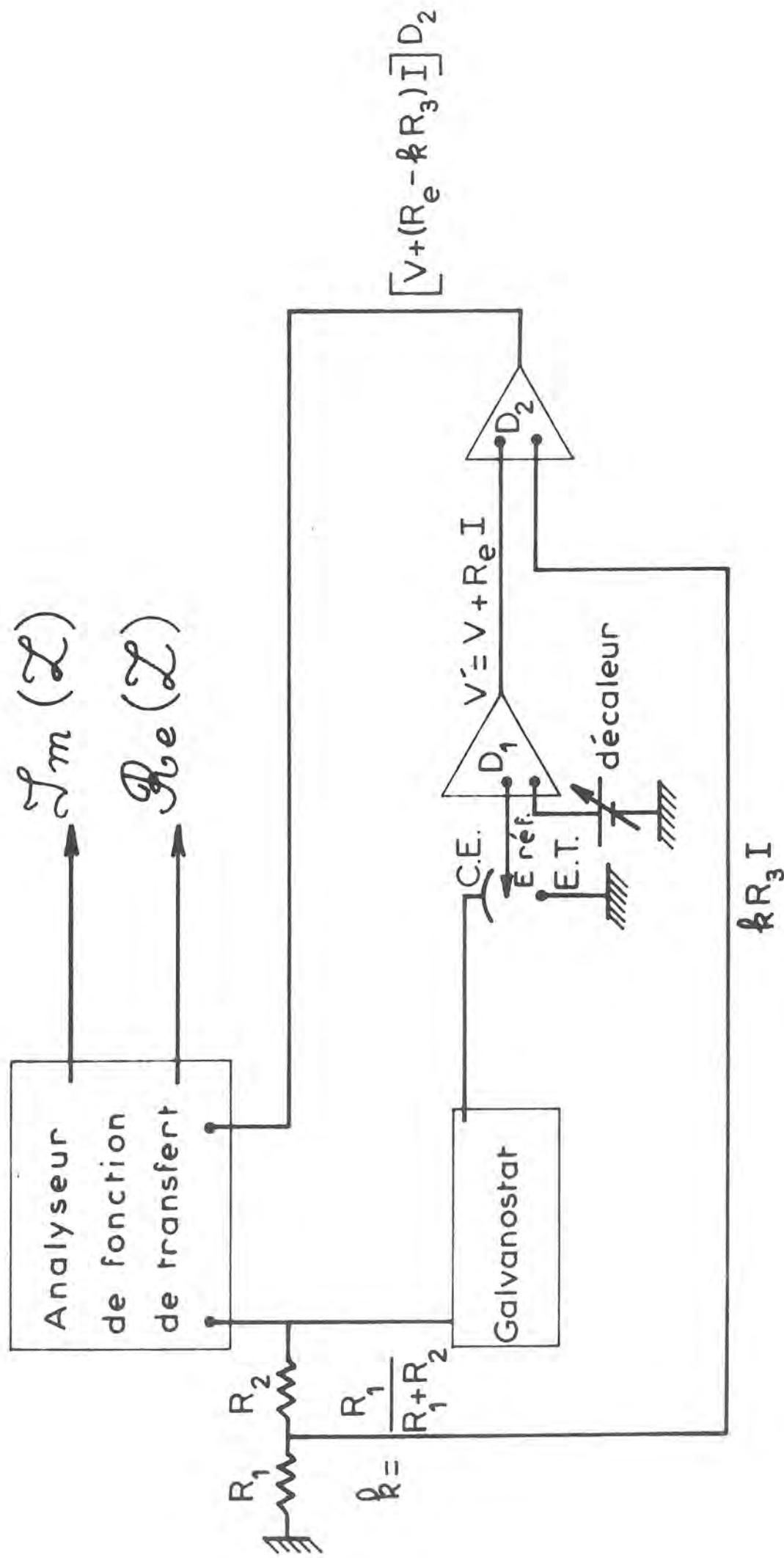


FIGURE II-5 Dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance de l'interface avec compensation de la résistance d'électrolyte.

Le taux de compensation k est choisi de telle sorte qu'il n'introduise pas de déphasage dans la chaîne de mesure.

Notons enfin que l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert programmable tel que Solartron Schlumberger 1170 permet un gain de temps appréciable sur le tracé des diagrammes d'impédance. Sur cet analyseur de fonction de transfert, il suffit de choisir la plage de fréquence à analyser (f_{\max} , f_{\min}) et le pas d'analyse (Δf), pour déclencher automatiquement les mesures. Les résultats expérimentaux sont simultanément imprimés grâce à un télétype et enregistrés sous la forme de diagramme d'impédance à l'aide d'une table traçante X-Y.

CHAPITRE III

UTILISATION DES MESURES D'IMPEDANCE A L'ETUDE
DE LA CROISSANCE IRREGULIERE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE ZINC

III.1. MORPHOLOGIE DES DEPOTS

La morphologie des dépôts électrolytiques de zinc est modifiée par l'addition de petites quantités d'adjuvant. L'effet essentiel des additifs étudiés est d'élargir remarquablement le domaine des densités de courant où les dépôts sont compacts.

A titre d'exemple, la fig.III-1 montre l'influence de l'addition d'acétate de plomb sur le dépôt aux faibles densités de courant dans l'électrolyte de la pile Leclanché. En absence d'inhibiteur, le dépôt est formé de paquets de dépôts spongieux distribués sur la surface de l'électrode ; comme on peut le voir sur la figure III.1.(a). Dans les mêmes conditions, en présence de 10^{-4} M d'acétate de plomb, le dépôt devient compact figure III.1.(b). Dans ce même domaine de densité de courant, on observe également que l'addition de quantités croissantes de $\text{NBu}_4 \text{ Br}$ inhibe progressivement la formation des dépôts spongieux, au profit de dépôts de type compact recouvrant toute la surface de l'électrode. Par exemple, à une vitesse de rotation de l'électrode égale à 2000 tr/mn, on observe un tel dépôt compact (figure III.2.) dès que la concentration d'additif dépasse $5 \cdot 10^{-5}$ M. L'action de $\text{NBu}_4 \text{ Br}$ sur la morphologie des dépôts est plus nette que dans le cas de l'acétate de plomb où on observe seulement des paquets de dépôt compact distribués sur la surface de l'électrode.

Aux fortes densités de courant, les dépôts de zinc sont dendritiques. Cette croissance dendritique est favorisée par de faibles vitesses de rotation de l'électrode. Un dépôt préparé dans de telles conditions et en absence d'additif est représenté sur la figure III.3.(a). Par addition de $5 \cdot 10^{-5}$ M d'acétate de plomb, la croissance dendritique est inhibée et à la place de dendrites, on observe un dépôt compact à gros grains (figure III.3.(b)). Pour inhiber la croissance dendritique, certaines conditions optimales de concentration d'additifs et de vitesse de rotation de l'électrode doivent être remplies. En effet, les dendrites ne sont plus inhibées si la concentration d'acétate de plomb (figure III.3.(c)) ou la vitesse de rotation de l'électrode sont trop élevées (figure III.3.(d)). En milieu alcalin, l'acétate de plomb exerce un effet analogue sur le dépôt [MANSFELD et coll. 1970, J.W.DIGGLE et coll. 1972, V.V.ROMANOV 1971, S.HIGUCHI et coll. 1971, I.N.JUSTINISANOVIC et coll. 1973].

De même en présence de tétrabutylammonium, la croissance des dendrites est inhibée. Par exemple, pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 2000 tr/min, on observe un dépôt de type compact dès que la concentration de NBu_4Br est supérieure à 5.10^{-4}M : la figure III.4. montre l'aspect d'un dépôt effectué dans ces conditions. Pour des concentrations d'additif comprises entre 5.10^{-4}M et 5.10^{-3}M , les dépôts restent compacts et présentent la même morphologie. En milieu alcalin, J.W.DIGGLE et coll. 1972 ont observé le même type de dépôts compacts.

III.2. INFLUENCE SUR LE RENDEMENT

Il est connu qu'aux faibles densités de courant, le rendement de l'électrocristallisation du zinc est diminué par la présence de Pb Ac_2 dans l'électrolyte [I.N.JUSTINIJEVIC et coll. 1973]. De même, l'addition de benzalacétone a tendance à rendre le bain plus hydrogénant [G.GIORDA 1976]. Les mesures que nous avons effectuées dans l'électrolyte de la pile Leclanché en présence de NBu_4Br montrent également une nette diminution du rendement d'autant plus forte que la densité de courant est plus faible. Cet effet apparaît sur la figure III.5. où sont comparées les variations du rendement en fonction du courant obtenu sans adjuvant (courbe 1) et en présence 5.10^{-4}M de NBu_4Br (courbe 2).

III.3. INFLUENCE SUR LA COURBE COURANT-TENSION ET L'IMPEDANCE DE L'ELECTRODE

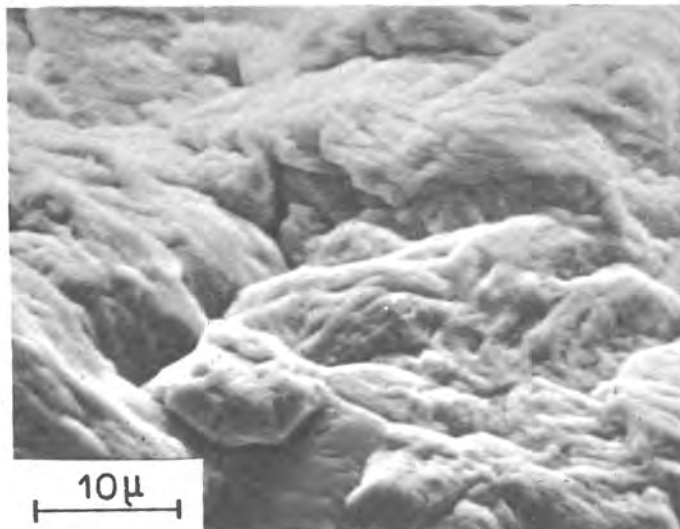
III-3-1 Influence de l'acétate de plomb

Nous avons étudié l'influence de cet additif sur la cinétique de l'électrocristallisation du zinc en milieu acide et en milieu alcalin.

Dans l'électrolyte de la pile Leclanché, en absence d'inhibiteur, la courbe de polarisation relevée dans des conditions stationnaires (figure III.6. courbe 1) est en forme de S et révèle l'existence d'états stationnaires multiples. L'addition d'acétate de plomb comme le montrent les courbes fig.III-6, provoque la disparition des états stationnaires multiples : la courbe courant-tension devient en effet univoque et un déplacement de ces courbes de polarisation vers des potentiels plus cathodiques. Cet effet inhibiteur est une fonction croissante de concentration de l'additif.



(a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, avec une électrode à disque tournant (1200 tr/mn) et l'électrolyte ZnCl_2 0,72M NH_4Cl 2,67M (pH = 5,2).



(b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, avec une électrode à disque tournant (1200 tr/mn) et l'électrolyte ZnCl_2 0,72M NH_4Cl 2,67M (pH = 5,2) en présence de 10^{-4} M d'acétate de plomb.

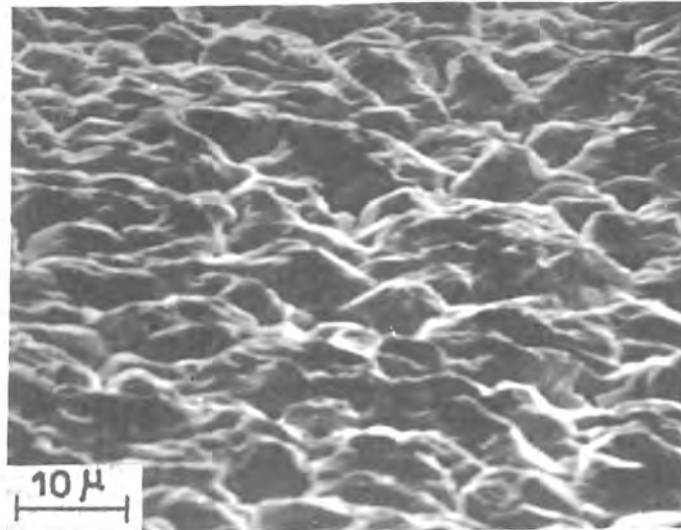
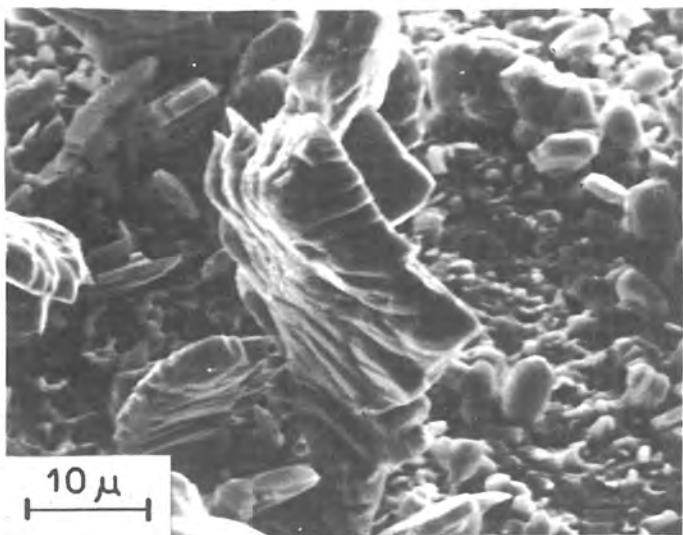
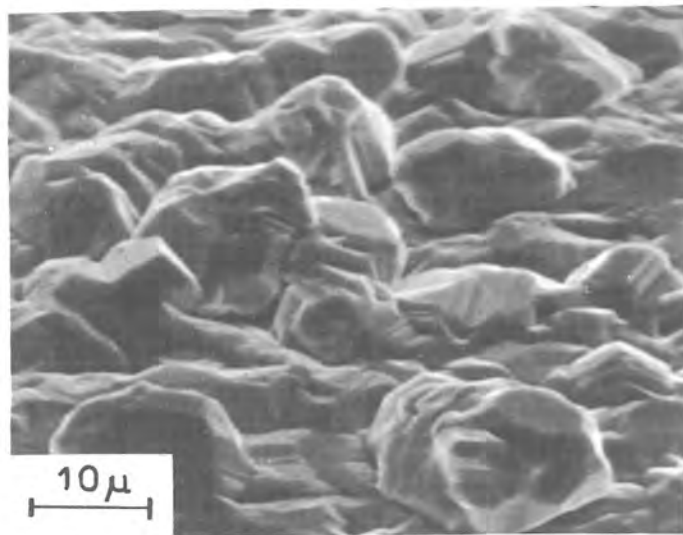


FIGURE III-2

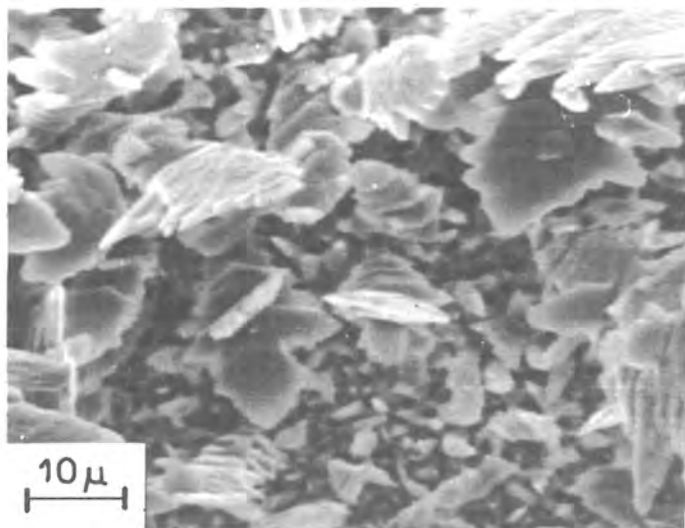
Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, avec une électrode à disque tournant (2000 tr/mn), l'électrolyte ZnCl_2 0,72M NH_4Cl 2,67M (pH = 5,2) en présence de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de bromure de tétrabutylammonium.



(a) Rotation de l'électrode 500 tr/mn



(b) Vitesse de rotation de l'électrode 500 t/mn en présence de $5 \cdot 10^{-5} M$ d'acétate de plomb.



(c) Vitesse de rotation de l'électrode 2000 tr/mn en présence de $5 \cdot 10^{-5} M$ d'acétate de plomb.



(d) Vitesse de rotation de l'électrode 500 tr/mn en présence de $10^{-4} M$ d'acétate de plomb.

FIGURE III-3

Micrographies obtenues au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à 350 mA cm^{-2} , avec une électrode à disque tournant, l'électrolyte ZnCl_2 0,72M NH_4Cl 2,67M (pH = 5,2)

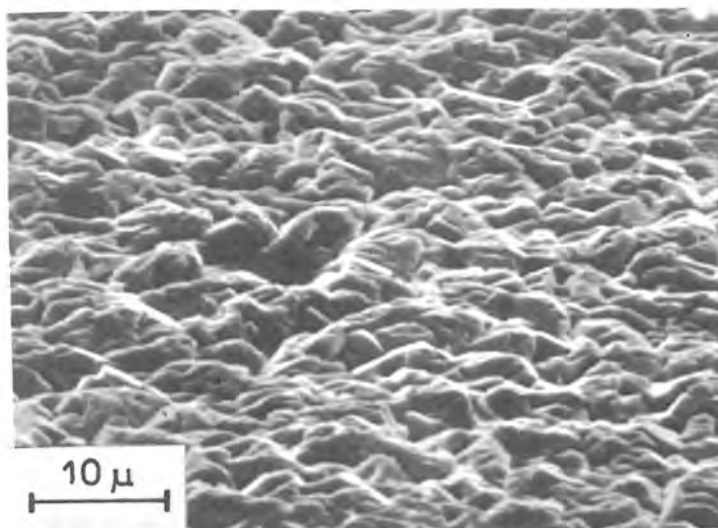


FIGURE III-4

Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à 350 mA cm^{-2} , avec une électrode à disque tournant (2000 tr/mn), l'électrolyte ZnCl_2 0,72M NH_4Cl 2,67M (pH = 5,2) en présence de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ de bromure de tétrabutylammonium.

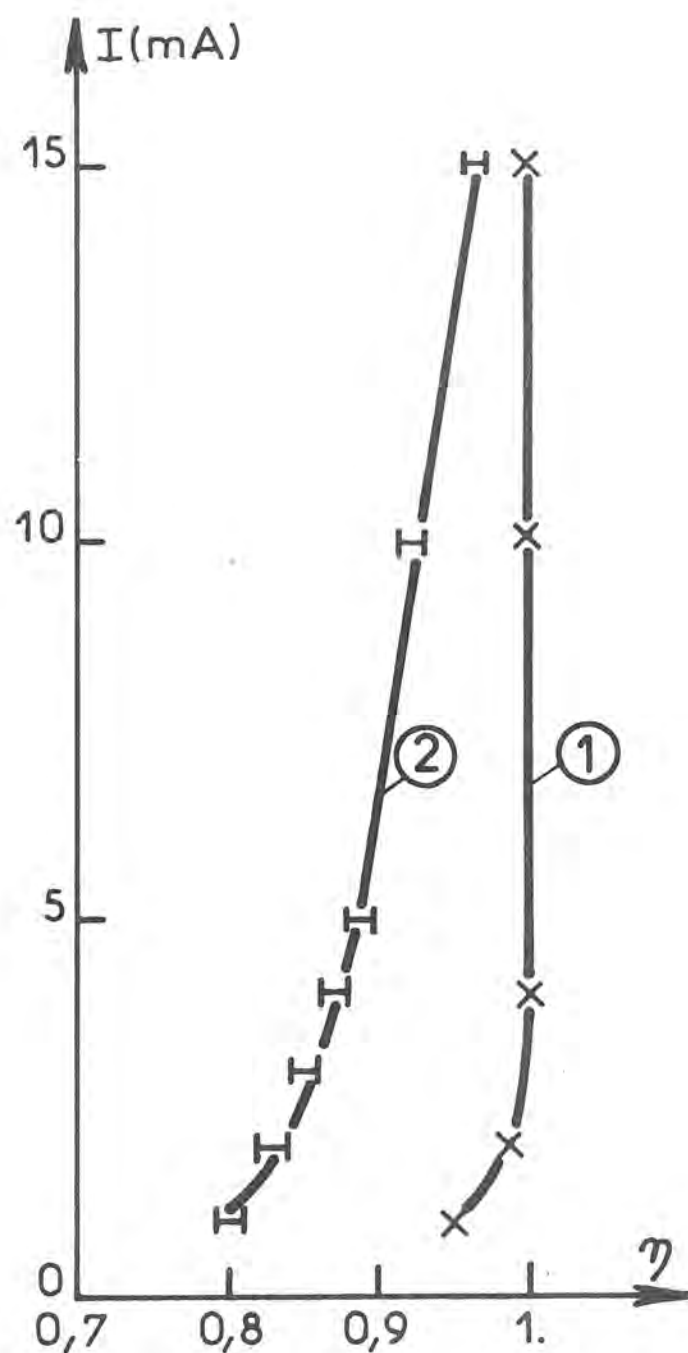


FIGURE III-5 Influence du bromure de tétrabutylammonium sur le rendement de l'électrocristallisation du zinc

Electrolyte NH_4Cl 2.67 M Zn Cl_2 0.72M (pH=5.2)

Electrode à disque tournant (2000 tr/mn surface : 0.28 cm^2)

Concentration de $\text{N Bu}_4\text{Br}$: 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (courbe 2).

Aux fortes densités de courant, où des conditions stationnaires ne peuvent plus être maintenues du fait de la croissance dendritique des dépôts, le tracé des courbes de polarisation montre un phénomène d'hystérésis. En outre, aux vitesses de rotation utilisées (500 à 2000 tr/mm) les courbes dépendent de la vitesse de rotation ; Ce qui veut dire que l'influence du transport de matière (aussi bien celui des ions zn (II) (figure III.7. courbes 1,2,3) que celui des molécules d'adjuvant (figure III.7. courbes 1',2',3')) n'est pas éliminé. Cependant à vitesse de rotation donnée comme on peut le voir sur la figure III.8. où sont représentées des courbes obtenues par valeurs croissantes du courant, l'effet inhibiteur subsiste encore aux fortes densités de courant. Par conséquent, ces résultats indiquent que la cinétique de l'électro-cristallisation du zinc est modifiée par la présence d'un additif qui semble diminuer l'importance de l'étape autocatalytique dans le mécanisme réactionnel.

En milieu alcalin, l'influence de l'additif sur les courbes de polarisation (figure III.9.) est semblable à celle observée en milieu acide. En absence d'inhibiteur, la courbe de polarisation (courbe 1) est de forme univoque à la concentration de zincate utilisée. L'additif augmente la polarisation cathodique plus fortement qu'en milieu acide [J.BRESSAN, Ph.GAILLOCHET et R.WIART, Zürich 1976] et cet effet inhibiteur, déjà mentionné [T.YAMASHITA 1975] se confirme être une fonction croissante de la concentration d'additif (figure III.9.).

Ainsi tant en milieu alcalin qu'en milieu acide, la cinétique de l'électrocristallisation du zinc est modifiée par la présence de l'additif qui, à un potentiel donné, diminue la vitesse du processus global.

Les mesures de l'impédance de l'électrode nous permettent de mieux expliquer les modifications de la cinétique de l'électrocristallisation qui résultent de l'addition d'acétate de plomb. Un exemple de diagramme d'impédance obtenu en absence d'inhibiteur dans l'électrolyte de la pile Leclanché est représenté sur la figure III.10 (A). Entre 30 kHz et 200 Hz, on observe sur le diagramme d'impédance, une boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert en parallèle avec

la capacité de double-couche (environ $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). En basses fréquences, on observe trois boucles inductives. Deux d'entre elles correspondent à la relaxation des taux de recouvrement de l'électrode par les deux espèces adsorbées ; H_{ads} et $\text{Zn(I)}_{\text{ads}}$ [EPELBOIN et coll. 1975]. La troisième peut être attribuée à la relaxation lente de la concentration superficielle des sites de croissance [EPELBOIN et coll. 1977]. La résistance de polarisation R_p reliée à la pente de la courbe courant-tension est négative.

La figure III.10. (A') montre un exemple typique de diagramme relevé en présence d'acétate de plomb. De tels diagrammes sont observés pour des concentrations d'acétate de plomb entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$, et des courants entre 3 et 15 mA. Aux fréquences supérieures à 800 Hz, le diagramme est proche d'un demi-cercle, ceci permet une évaluation de la capacité de double couche ; celle-ci est divisée par un facteur 3 ou 4 en présence d'acétate de plomb, ce qui révèle un processus d'adsorption à la cathode. En basses fréquences, le diagramme est caractérisé par une boucle capacitive entre deux boucles inductives, révélant ainsi une nette différence avec le diagramme (figure III.10.(A)) obtenu en absence d'inhibiteur.

En milieu alcalin, la modification de l'impédance en basse fréquence produite par l'additif est semblable à celle observée en milieu acide : il apparaît encore nettement une boucle capacitive entre deux boucles inductives (figure III.11.(B')). Cependant, le mécanisme réactionnel semble plus compliqué en milieu alcalin qu'en milieu acide puisque l'impédance révèle le plus souvent, en basse fréquence, quatre processus de relaxation correspondant, par exemple, aux quatre boucles inductives observées sur le diagramme (B) figure III.11.

Ces modifications importantes intervenant dans les diagrammes d'impédance en basse fréquence, signifie que certaines réactions élémentaires se déroulant à l'interface sont plus ralenties que d'autres. En particulier, par une diminution préférentielle de la vitesse de l'étape autocatalytique, la formation des surintensités locales et des nombreux germes qui conduisent à la croissance irrégulière, devient moins probable, et le dépôt reste compact. Par conséquent, l'inhibition de la croissance irrégulière semble étroitement liée à l'inhibition préférentielle de certaines réactions interfaciales [J.BRESSAN et R.WIART 1977].

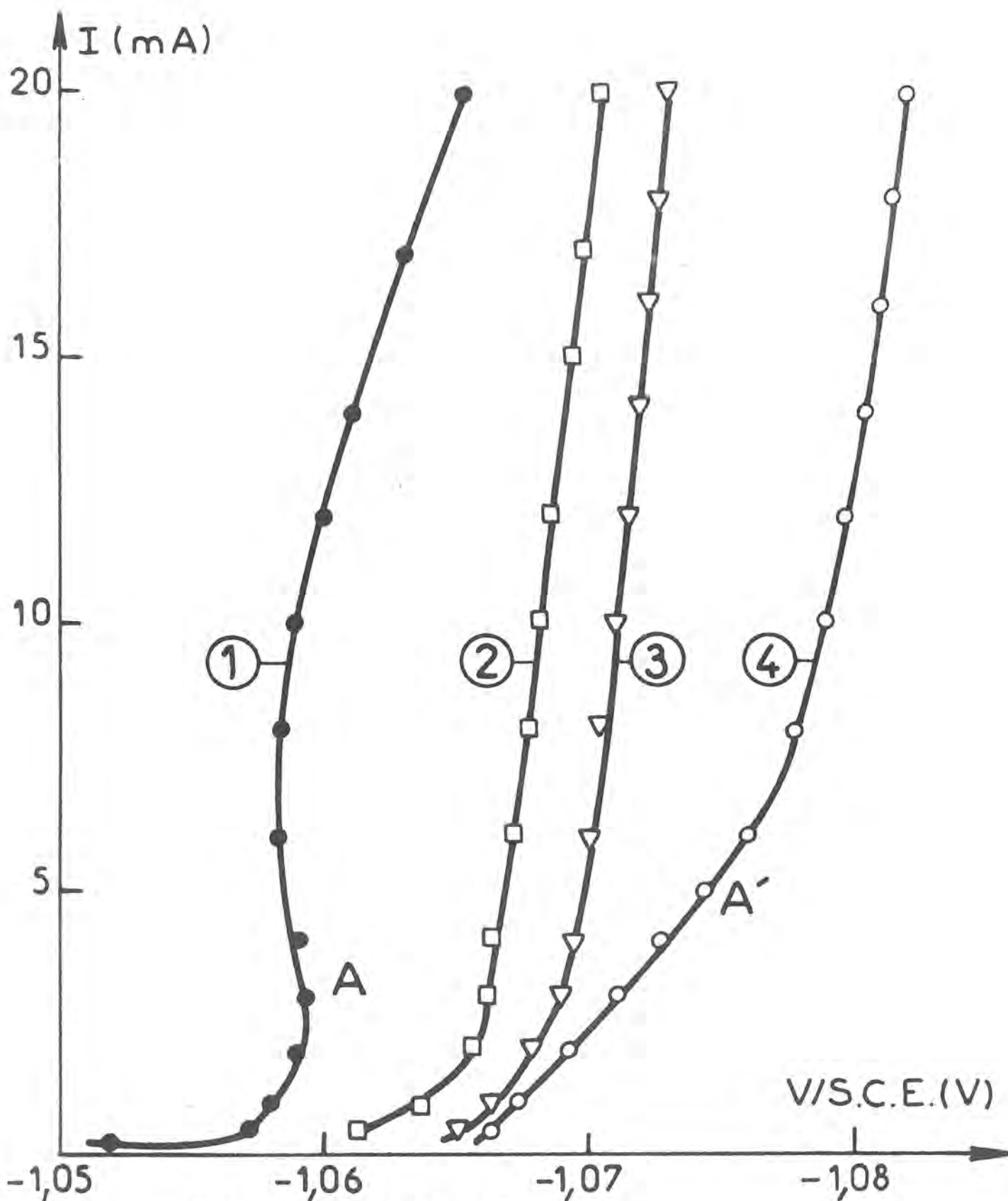


FIGURE III-6

Influence de l'acétate de plomb

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 2.8 \Omega \pm 0.1 \Omega$)

Electrolyte NH_4Cl 2.67M $ZnCl_2$ 0.72M (pH = 5.2)

Electrode à disque tournant (2000 tr/mn - Surface 0.28 cm^2).

Concentration d'acétate de plomb : 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-5} M$ (courbe 2), $10^{-4} M$ (courbe 3) et $3 \cdot 10^{-4} M$ (courbe 4).

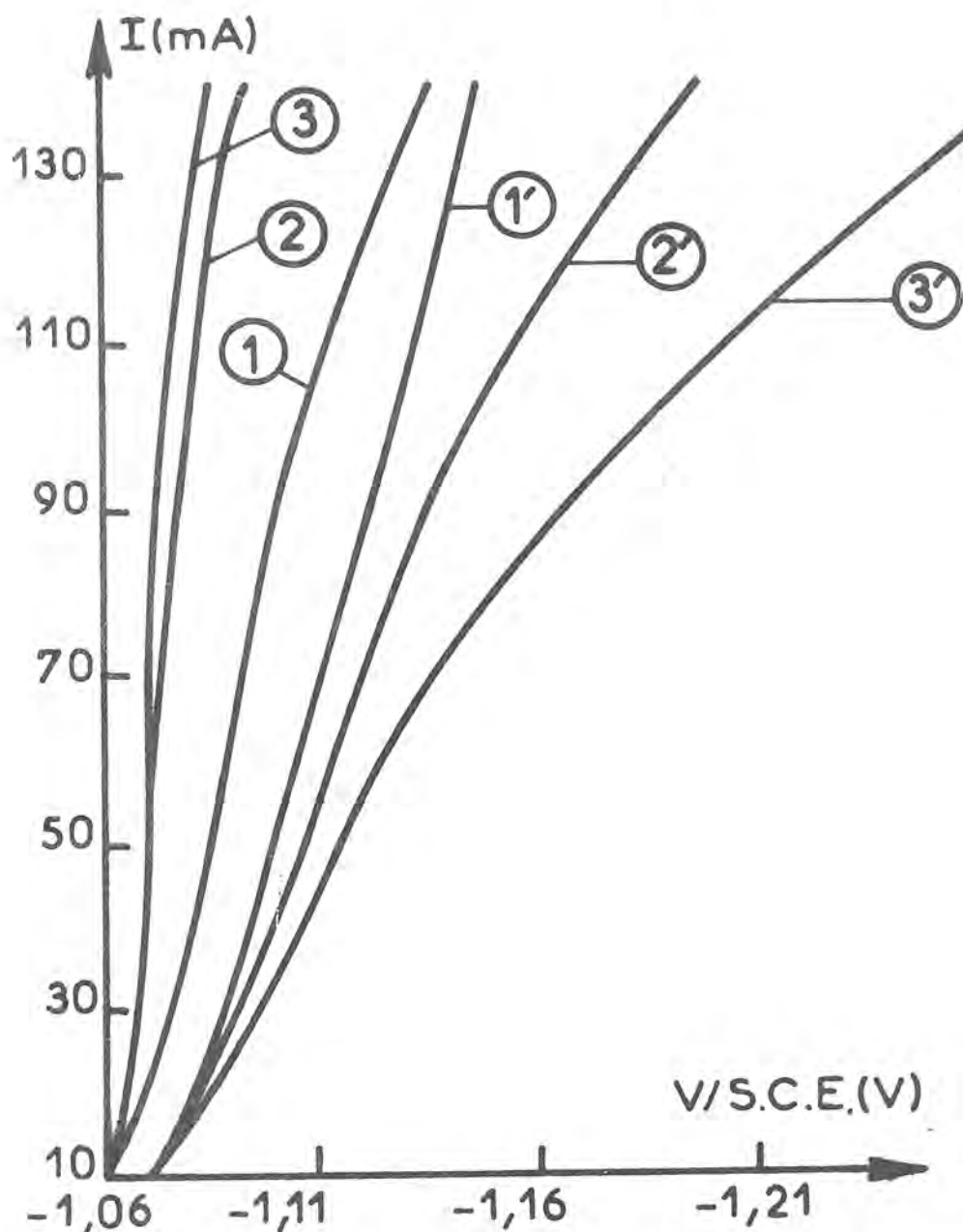


FIGURE III-7

Influence de la vitesse de rotation en absence et en présence d'adjuvant

Courbes courant-tension $I(V)$ non stationnaires enregistrées, corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 2,8 \Omega \pm 0,1 \Omega$).

Vitesse de balayage 13 m A sec^{-1}

Electrode à disque tournant surface $0,28 \text{ cm}^2$

Vitesse de rotation de l'électrode

en absence d'acétate de plomb: 500 tr/mn (courbe 1), 1000 tr/mn (courbe 2), 2000 tr/mn (courbe 3).

en présence d'acétate de plomb 10^{-4} M : 500 tr/mn (courbe 1'), 1000 tr/mn (courbe 2'), 2000 tr/mn (courbe 3').

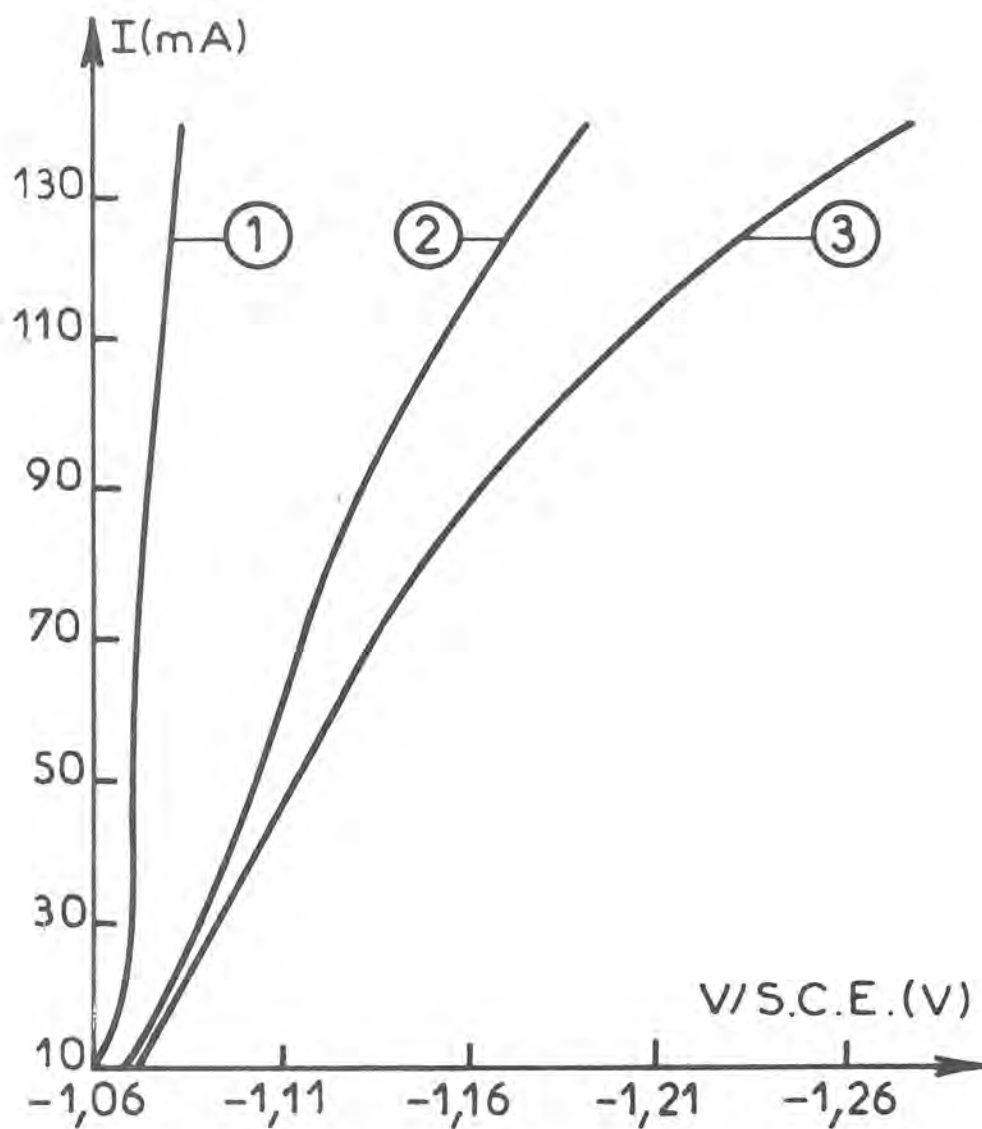


FIGURE III-8

Influence de l'acétate de plomb

Courbes courant-tension non stationnaires $I(V)$ enregistrées, corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 2.8 \Omega \pm 0,1 \Omega$)

Electrolyte NH_4Cl 2,67M $Zn Cl_2$ 0,72M (pH = 5,2)

Electrode à disque tournant (2000 tr/mn, surface $0,28 \text{ cm}^2$)

Vitesse de balayage 13 mA sec^{-1} .

Concentration d'acétate de plomb : 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (courbe 2), 10^{-4} M (courbe 3).

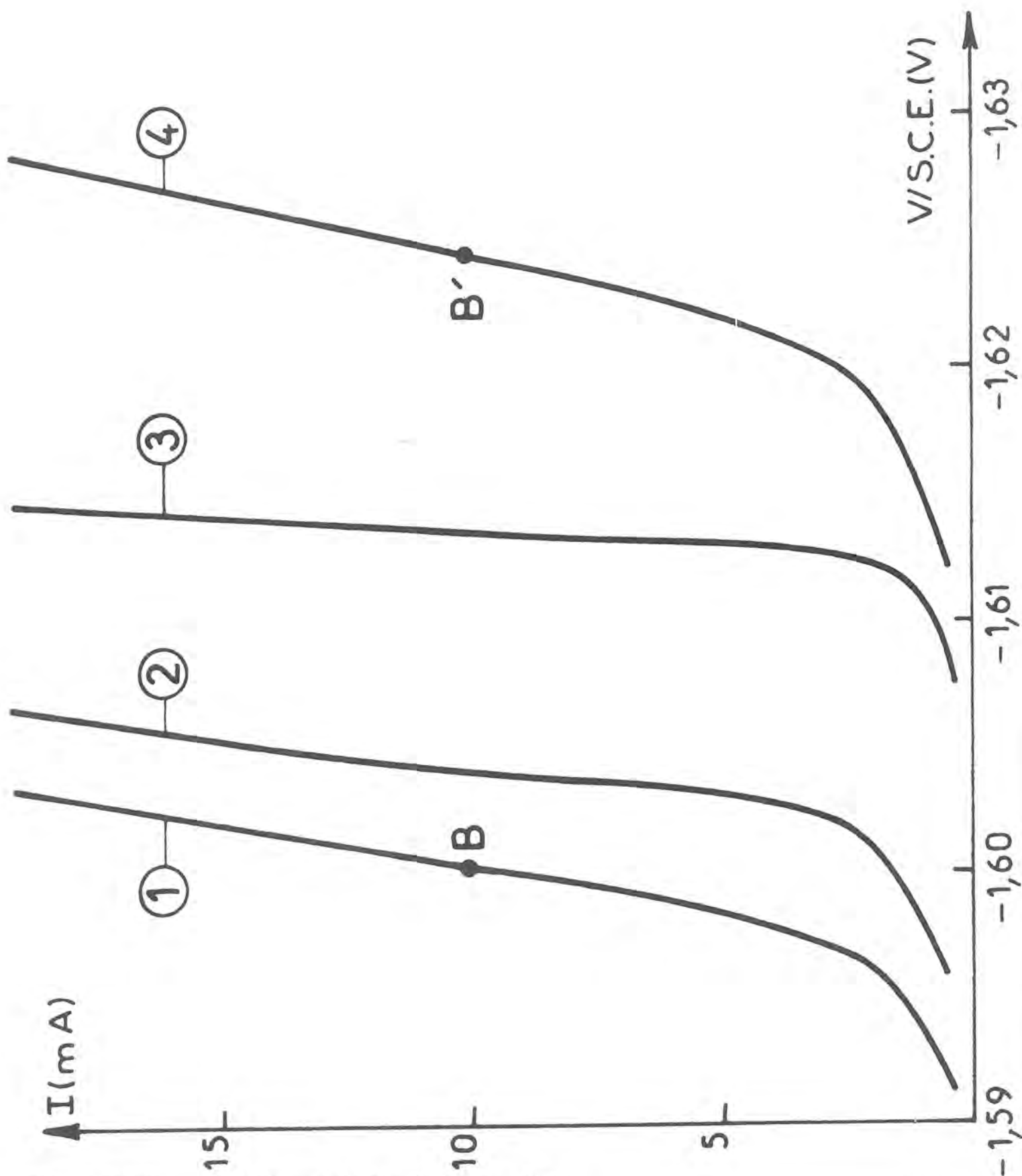


FIGURE III-9 Influence de l'acétate de plomb

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 1,60 \pm 0,05 \Omega$)
 Electrolyte KOH 7M ZnO 0,5M
 Electrode à disque tournant (1500tr/mn, surface $0,28 \text{ cm}^2$)
 Concentration d'acétate de plomb : 0 (courbe 1), 10^{-5} M (courbe 2), $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (courbe 3), 10^{-4} M (courbe 4)

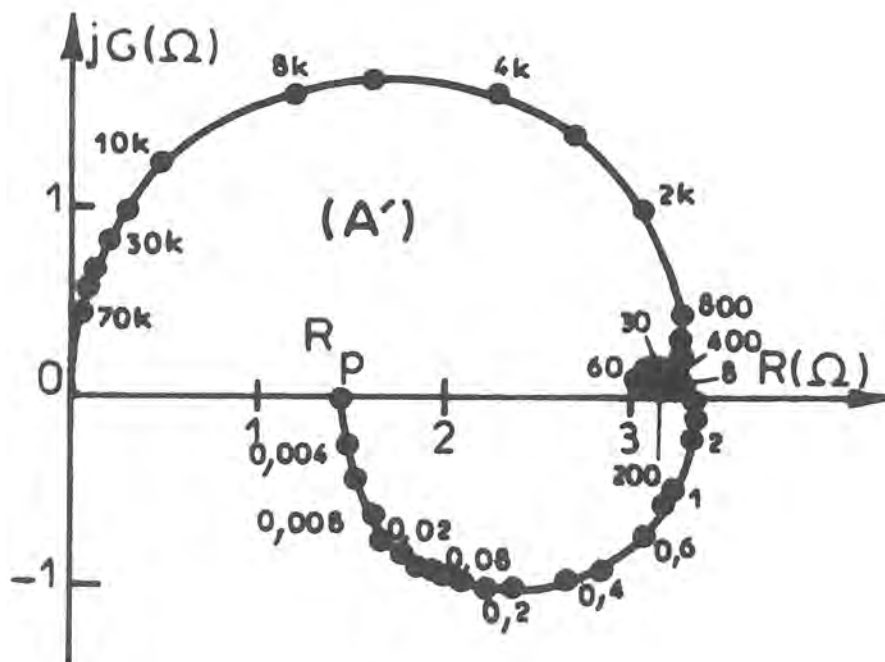
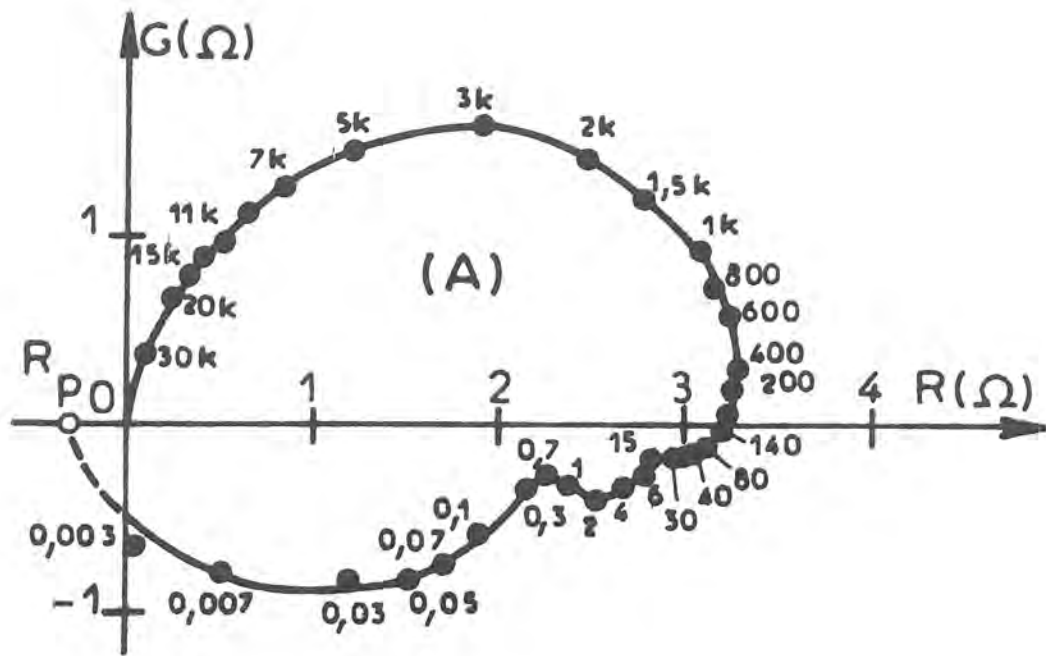


FIGURE III-10

Diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ (A) et (A') obtenus dans les conditions des points A (courbe 1) et A' (courbe 4) de la figure III-6, paramétrés en Hz.

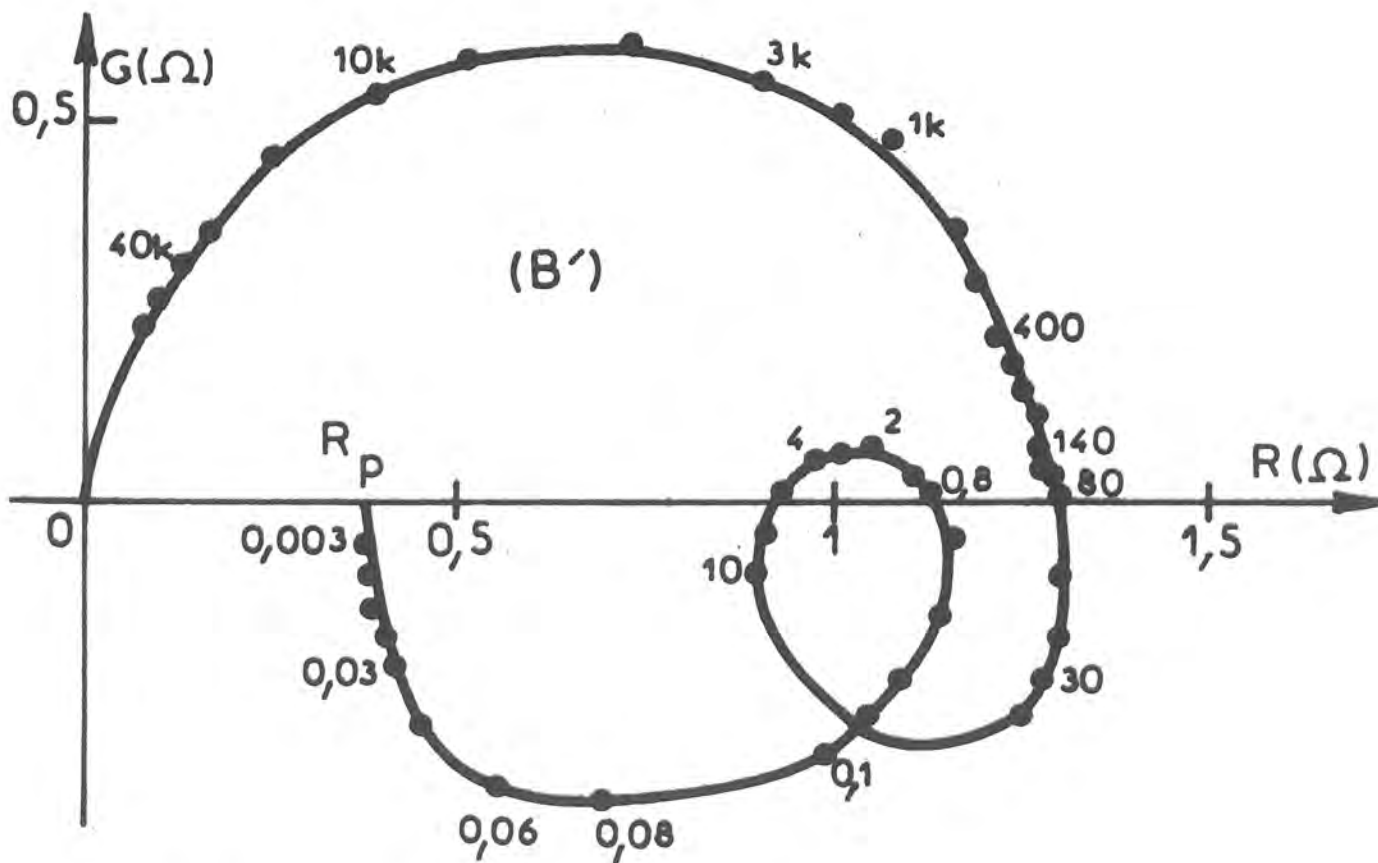
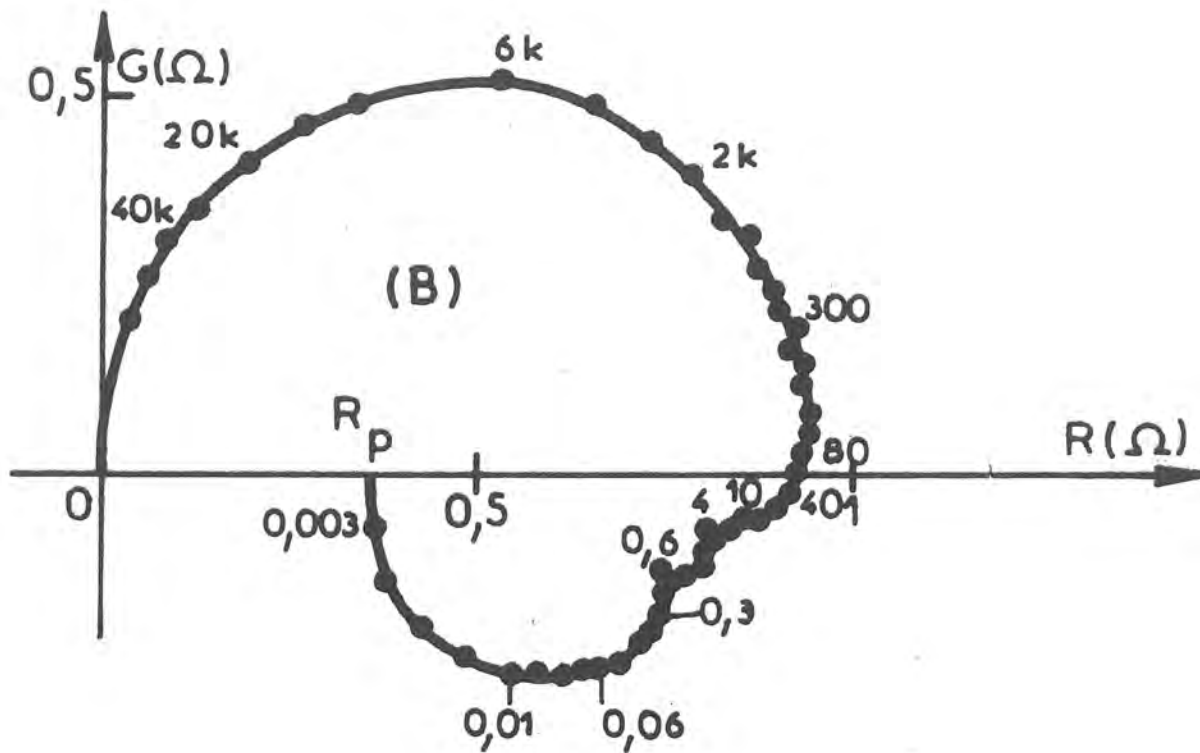


FIGURE III-11

Diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ (B) et (B') dans les conditions de points B (courbe 1) et B' (courbe 4) de la figure III-9 paramétrés en Hz.

III-3-2 *Influence du bromure de tetrabutylammonium*

Dans l'électrolyte de la pile Leclanché, comme dans le cas de Pb Ac_2 on constate en présence de $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ la disparition de ces états stationnaires multiples : la courbe courant-tension devient en effet univoque et se trouve déplacée vers des polarisations plus cathodiques par addition croissante d'adjuvant (figure III.12.). Mais à concentration égale, le $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ déplace la courbe courant-tension vers des potentiels plus négatifs que le Pb Ac_2 donc ralentit plus la vitesse globale et plus précisément l'étape autocatalytique (figure III.13.).

En milieu alcalin, on observe un déplacement analogue de la courbe courant-tension vers des polarisations plus cathodiques lorsque la concentration d'additif croît (figure III.14.). Ce déplacement est toutefois plus important en milieu alcalin. En effet, pour une concentration de $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et pour un courant égal à 10 mA, on remarque une augmentation de la polarisation cathodique égale à 70 mV, tandis qu'en milieu acide, celle-ci vaut seulement 45 mV.

L'impédance est aussi considérablement modifiée par la présence de $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ dans l'électrolyte et l'effet de cet inhibiteur est analogue à celui de Pb Ac_2 . En milieu Leclanché, on remarque par exemple sur le diagramme C relevé au point C (figure III.12.) une boucle inductive, une boucle capacitive et une boucle inductive respectivement entre $4 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ et 30 Hz, 30 Hz et 80 Hz, 80 Hz et 200 Hz, au lieu de l'impédance inductive caractérisée par trois constantes de temps que l'on observe en absence d'inhibiteur [figure III.10(A)].

En milieu alcalin, l'impédance est modifiée de la même façon qu'en milieu acide par l'addition de $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$. Comme le montre la figure III.14. (diagramme D) on retrouve en basse fréquence une boucle selfique, une boucle capacitive et une boucle inductive respectivement entre 0,063 Hz - 1,6 Hz, 1,6 Hz - 16 Hz, 16 Hz - 100 Hz. De tels diagrammes d'impédance ont été observés pour des concentrations de $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ variant de $5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et des courants de 5 à 15 mA aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin.

Bien que le $\text{N Bu}_4 \text{ Br}$ et le Pb Ac_2 modifient

.../...

les diagrammes d'impédance de façon analogue en basse fréquence, on notera qu'en présence de $N Bu_4 Br$, la fréquence caractéristique (0.6 Hz) de la boucle inductive obtenue aux plus basses fréquences est systématiquement plus élevée en présence de $N Bu_4 Br$ qu'en présence de $Pb Ac_2$ où elle valait 0,1 Hz, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin [J.BRESSAN, M.KSOURI et R.WIART, Druzhba 1977].

Aux fréquences supérieures à 200 Hz environ, les diagrammes d'impédance C et D par exemple, sont proches d'un demi-cercle, correspondant à la capacité de double C_d en parallèle sur la résistance de transfert R_t . On constate en particulier que la capacité est divisée par un facteur 4 ou 5 par la présence de $N Bu_4 Br$ dans l'électrolyte, d'une manière analogue à la réduction observée avec le $Pb Ac_2$ [J.BRESSAN et R.WIART 1977].

III-3-3 Influence de la benzalacétone

Les modifications de la courbe courant-tension et de l'impédance observées en milieu acide et en présence de la solution de benzalacétone montrent que cet additif modifie la cinétique réactionnelle de la même façon que le $N Bu_4 Br$. On retrouve un déplacement analogue de la courbe de polarisation vers des potentiels plus négatifs (figure III.15.) et une modification analogue du diagramme d'impédance en très basses fréquences dans un domaine de courant variant entre 5 et 15 mA. (diagramme E figure III.15.). On retrouve successivement une boucle inductive, une boucle capacitive et une boucle inductive respectivement entre 0,004 Hz et 30 Hz, 30 Hz et 80 Hz, 80 Hz et 200 Hz. La fréquence de la boucle inductive obtenue aux fréquences les plus basses est la même qu'en présence de $N Bu_4 Br$, c'est-à-dire 0.6 Hz.

.../...

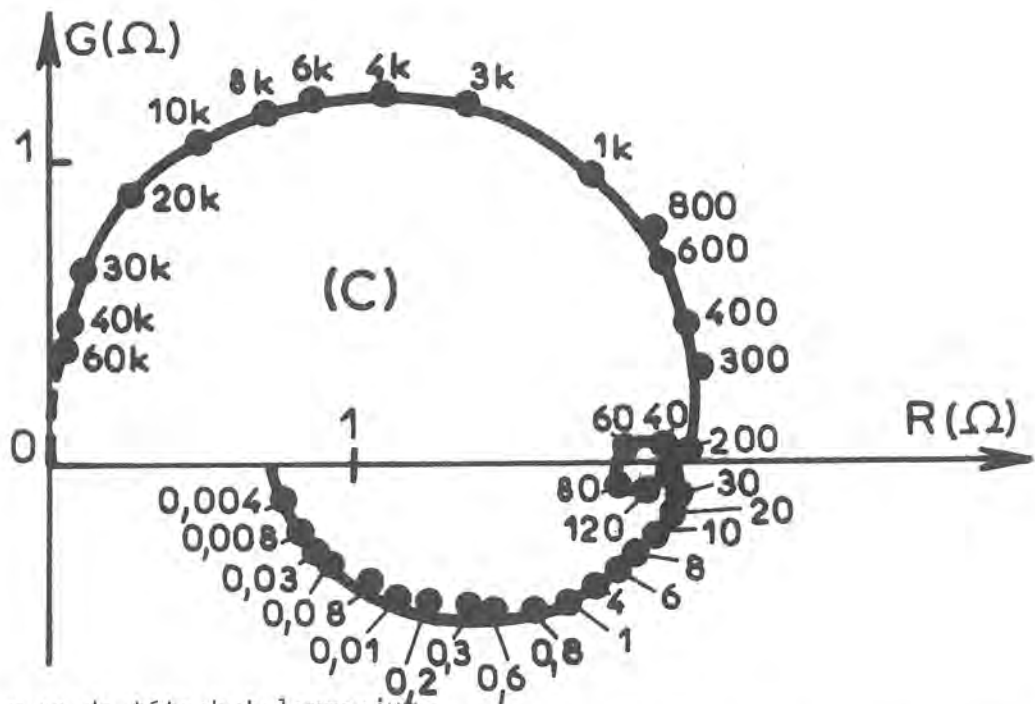
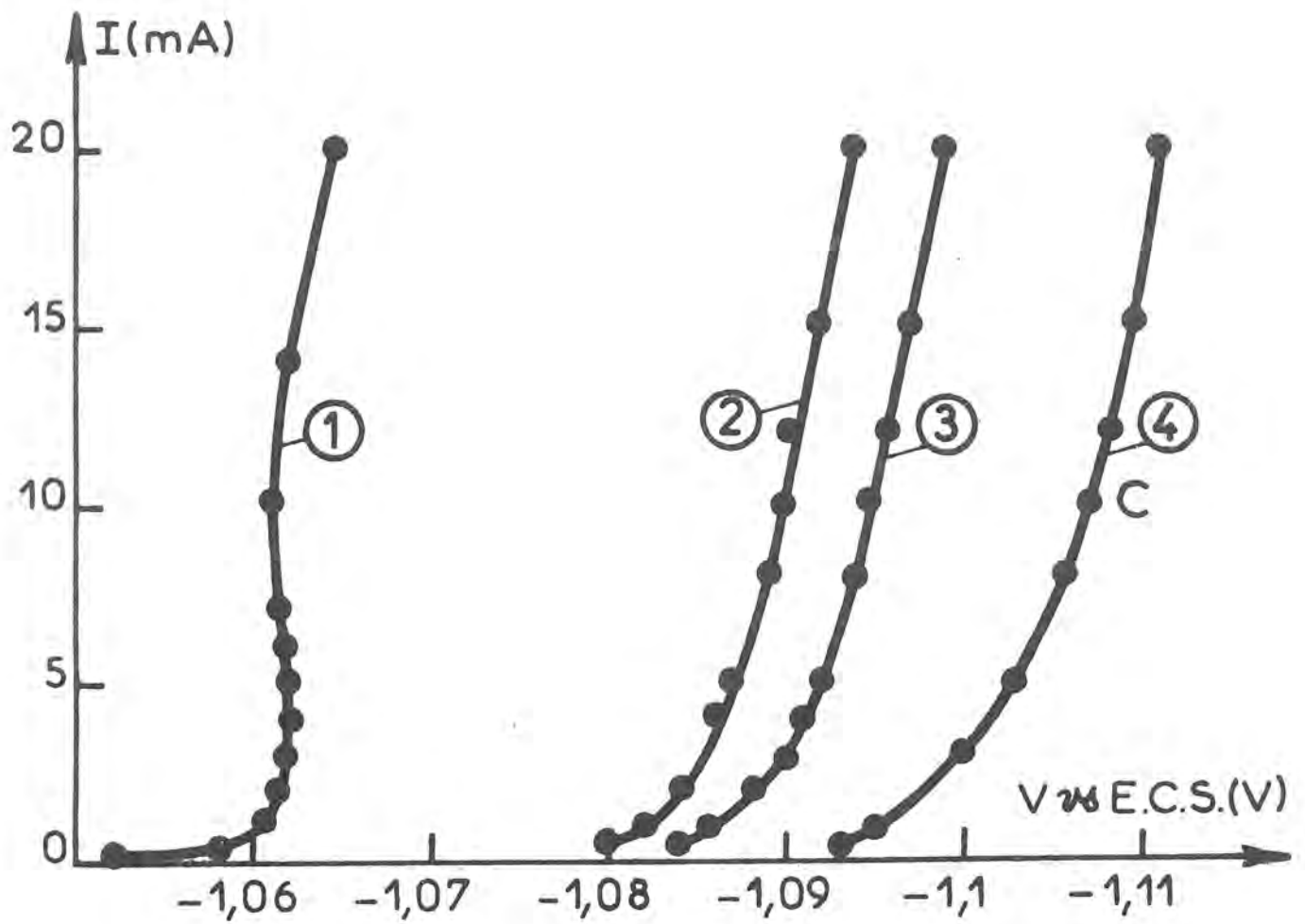


FIGURE III-12

Influence du bromure de tétrabutylammonium

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 3,0 \pm 0,1 \Omega$)

Electrolyte : NH_4 2,67M Zn Cl_2 0,72 M (pH = 5,2).

Electrode à disque tournant (1000 tr.mn⁻¹, surface 0,2 cm²)

Concentration de $\text{N Bu}_4\text{Br}$: 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (courbe 2), 10^{-4}M (courbe 3), $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (courbe 4).

Diagramme d'impédance $Z = R - jG$ (C) obtenu dans les conditions du point C (courbe 4) paramétré en Hz.

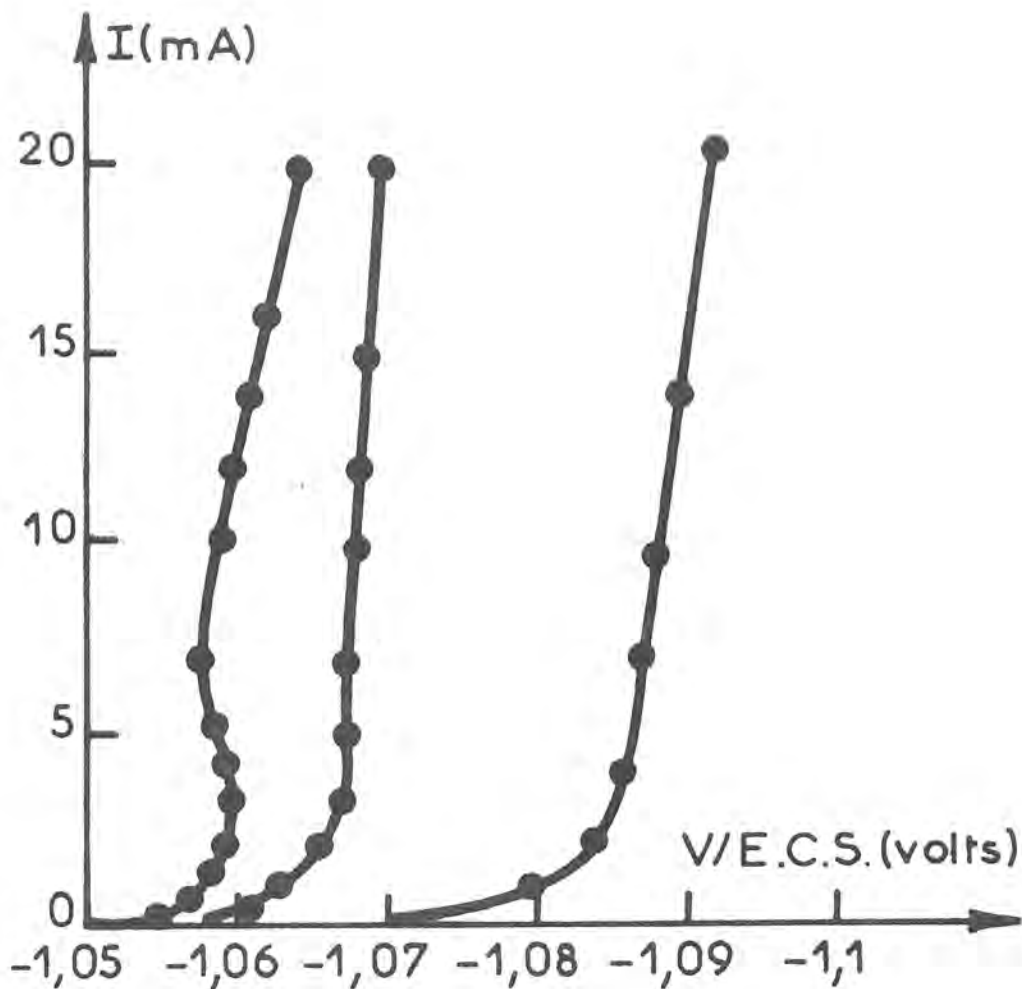


FIGURE III-13

Comparaison de l'influence de deux additifs

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 2,8 \Omega \pm 0,1 \Omega$)

Electrolyte : NH_4Cl 2,67M ZnCl_2 0,72M (pH = 5,2)

Electrode à disque tournant (2000 tr/mn, surface $0,28 \text{ cm}^2$)

Courbe 1 sans adjuvant

Courbe 2 avec acétate de plomb $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Courbe 3 avec bromure de tétrabutylammonium $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

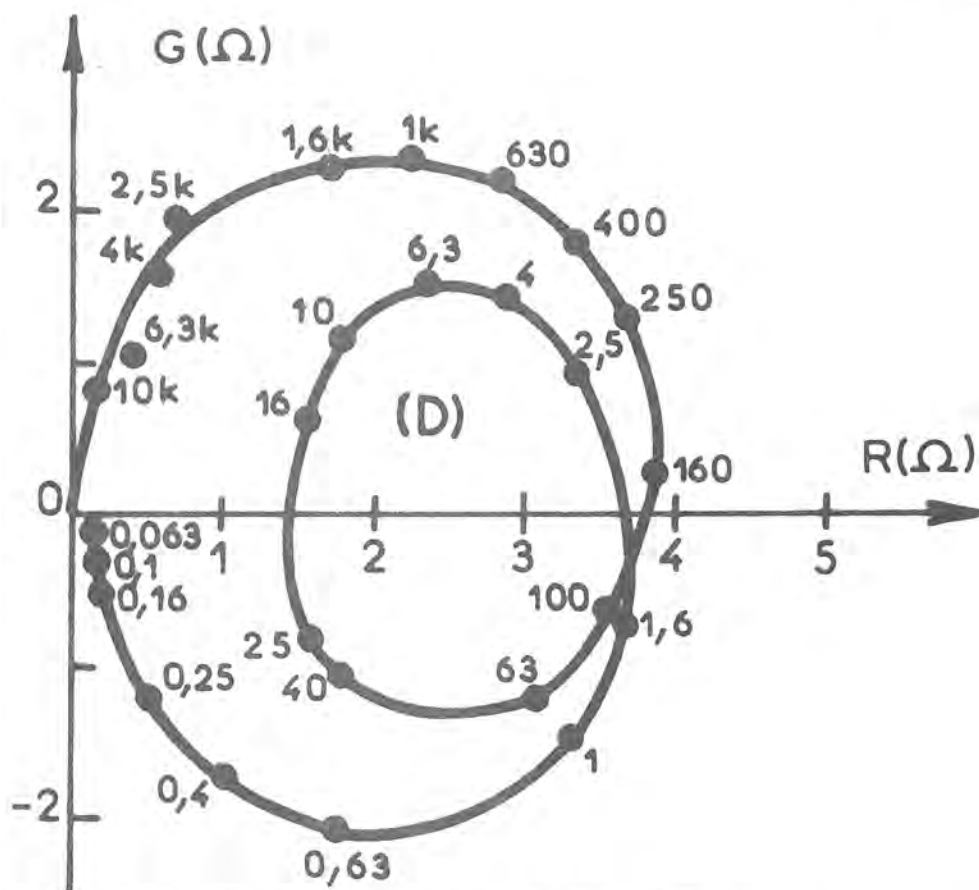
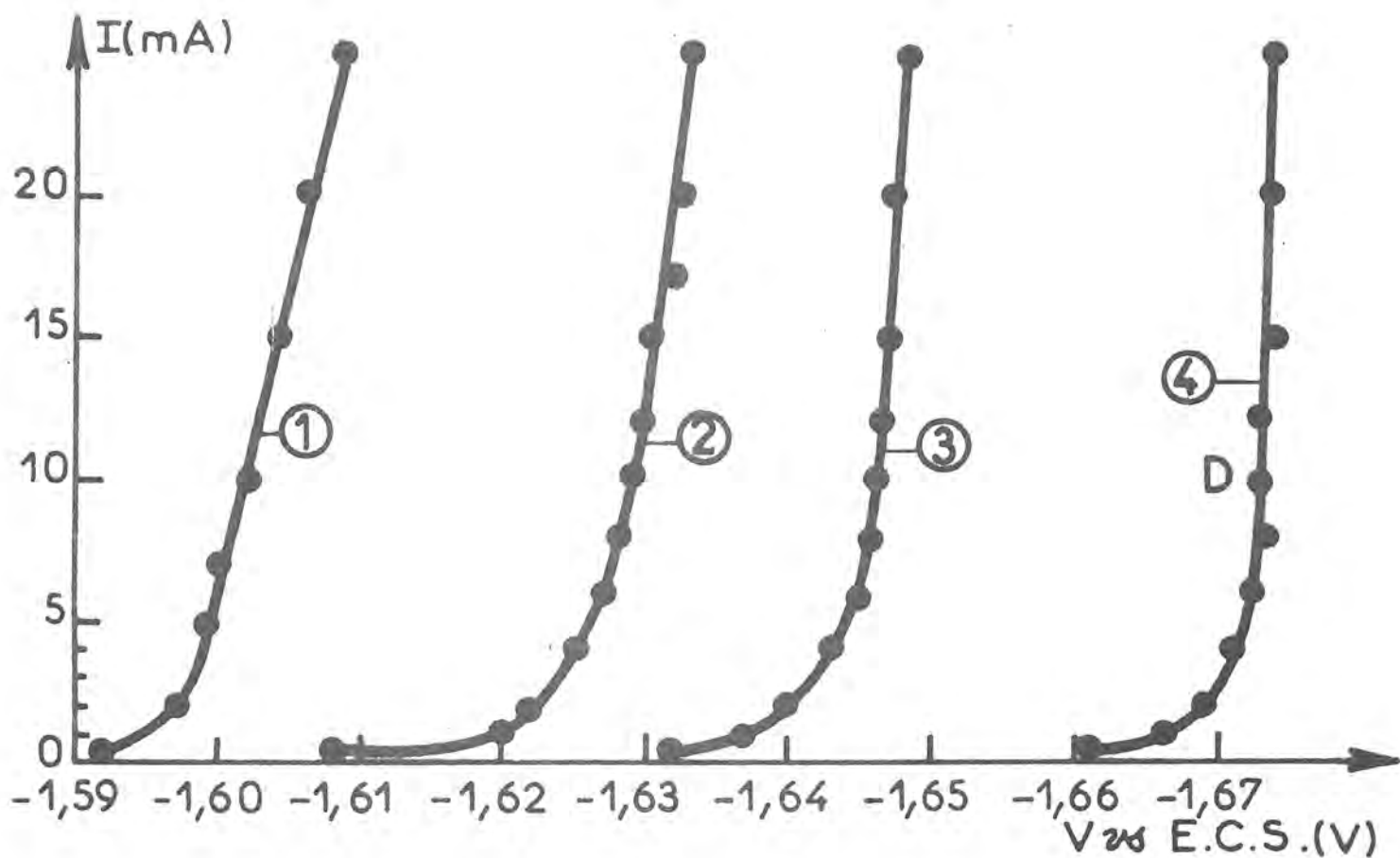


FIGURE III-14

Influence du bromure de tétrabutylammonium

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 1,90 \pm 0,05 \Omega$)
 Electrolyte KOH 7M ZnO 0.5M
 Electrode à disque tournant (1500 tr. mn^{-1} , surface $0,2 \text{ cm}^2$)
 Concentration de NBu_4Br : 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (courbe 2), 10^{-4} M (courbe 3), $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (courbe 4)
 Diagramme d'impédance $Z = R - jG$ (D) obtenu dans les conditions du point D (courbe 4) paramétré en Hz.

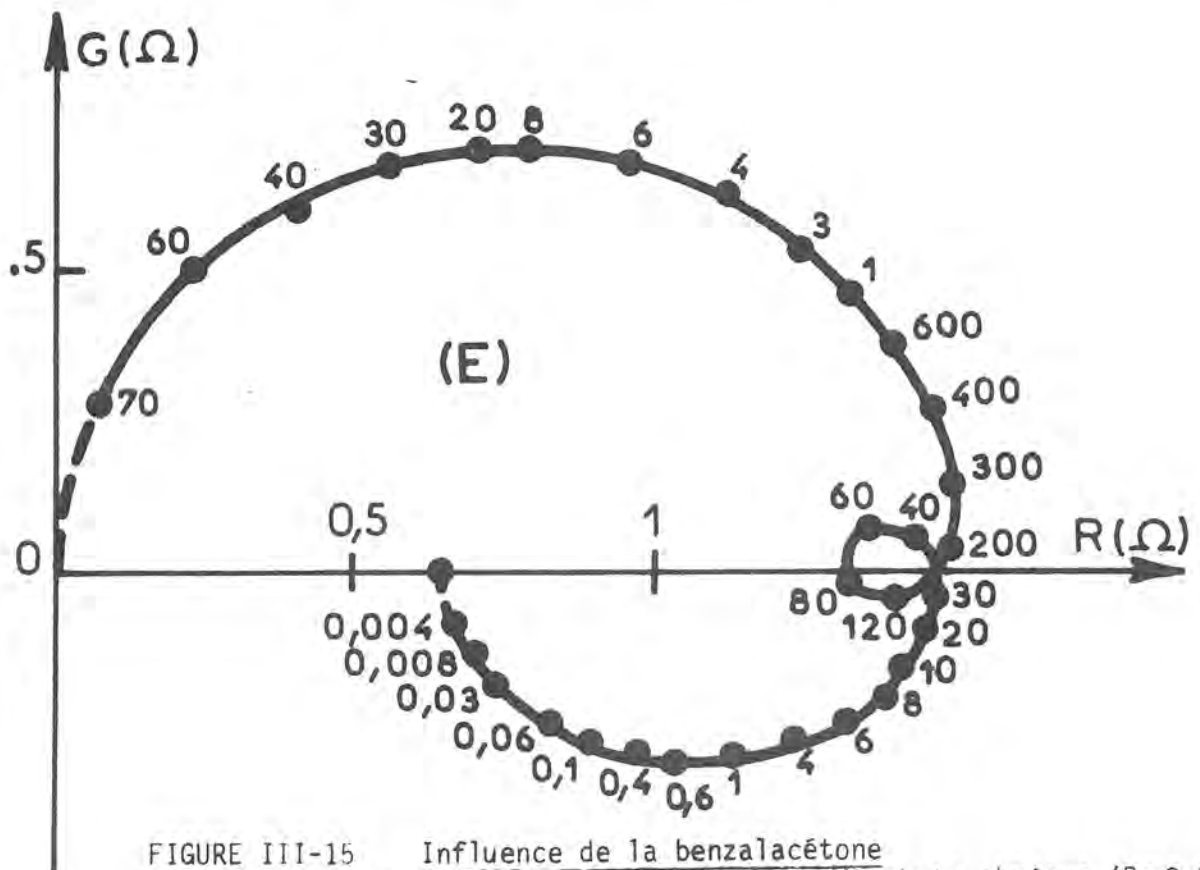
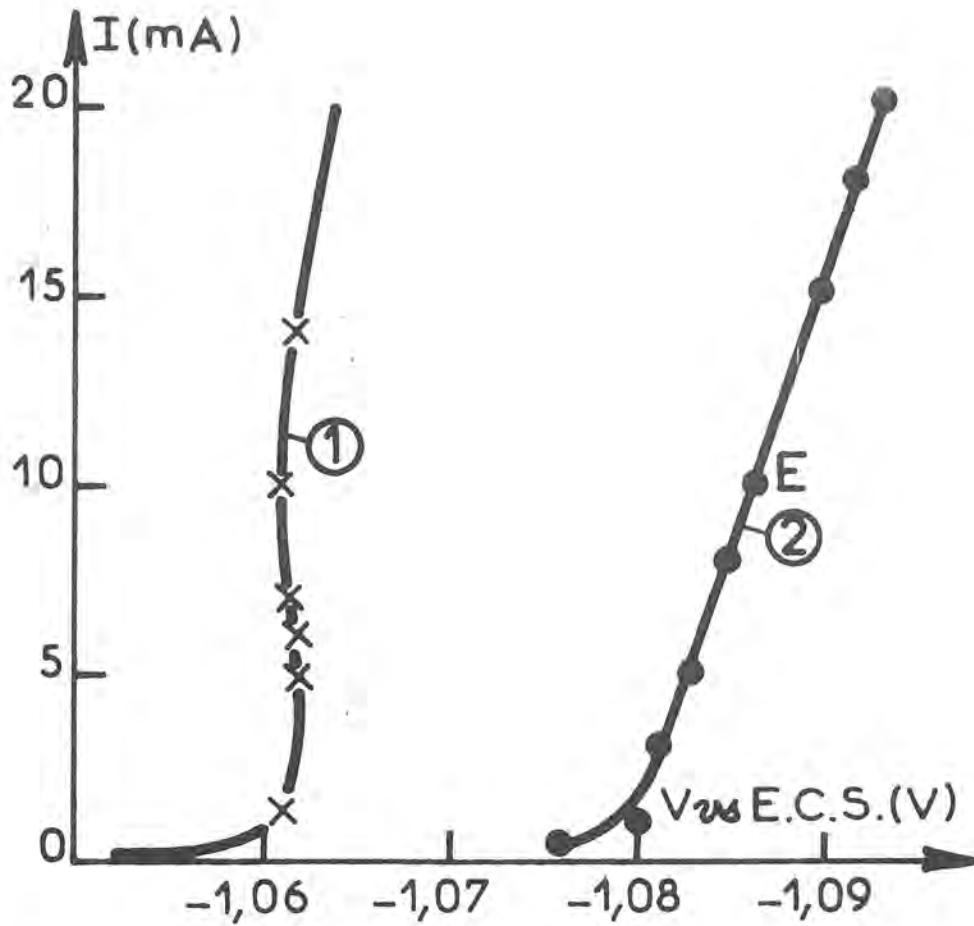


FIGURE III-15 Influence de la benzalacétone

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 3,0 \Omega \pm 0,1 \Omega$)
 Electrolyte NH_4Cl 2,67M ZnCl_2 0,72M (pH = 5,2)
 Electrode à disque tournant ($1000 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$, surface $0,2 \text{ cm}^2$)
 Addition de $\psi - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$: 0 (courbe 1), 8 cc/l (courbe 2)
 Diagramme d'impédance $Z = R - jG$ (E) obtenu dans les conditions du point E (courbe 2)
 paramètre en Hz.

III-3-4 Influence des ions H^+

Il a déjà été montré au laboratoire [I.EPELBOIN et coll. 1975] que le rendement de l'électrocristallisation est diminué par acidification de l'électrolyte, comme par addition d'adjuvant dans l'électrolyte.

Cette action inhibitrice de l'hydrogène se manifeste également sur la courbe courant-tension et les diagrammes d'impédance, d'une manière particulièrement nette en milieu sulfate. En effet on constate qu'une acidification de la solution rend la courbe courant-tension univoque et la déplace vers des polarisations plus cathodiques (figure III.16.).

En outre, l'acidification modifie sensiblement l'impédance faradique. La comparaison des diagrammes F et G de la figure III.16. montre qu'en acidifiant l'électrolyte, on n'observe plus que deux boucles inductives couvrant respectivement les bandes 0 - 0,1 Hz et 0,1 Hz - 40 Hz. La capacité de double couche voisine de 40 F/cm² n'est pas sensiblement modifiée.

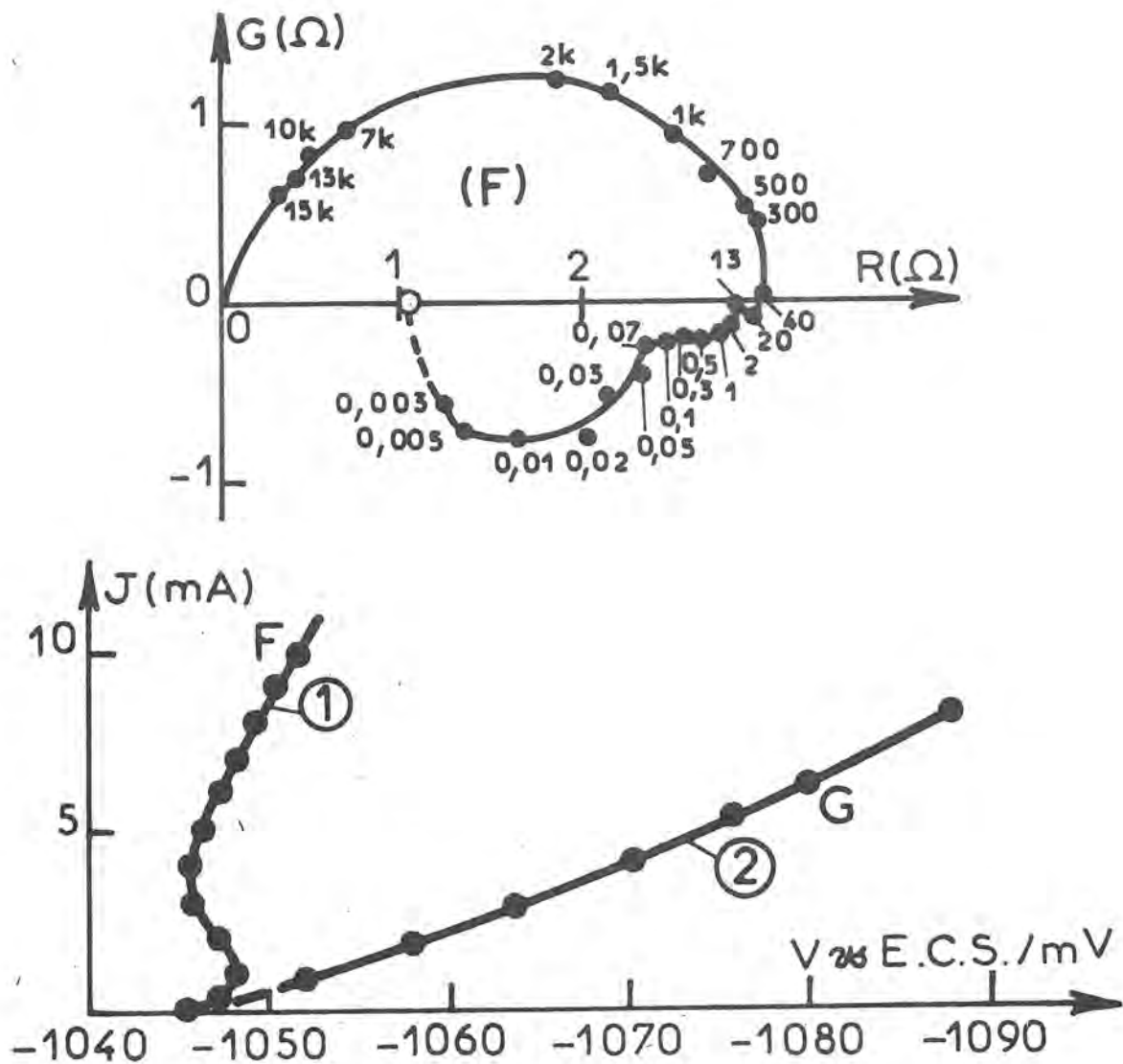


FIGURE III-16

Influence du pH de l'électrolyte

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 9,0 \pm 0,1 \Omega$)
 Electrolyte Na_2SO_4 1M + ZnSO_4 1,5M
 Electrode à disque tournant ($2500 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$, surface $0,28 \text{ cm}^2$)
 pH : 4,3 (courbe 1), 2 (Courbe 2)
 Diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ (F) et (G) obtenus dans les conditions des points F (courbe 1) et G (courbe 2) paramétrés en Hz.

CHAPITRE IV

MECANISME DE L'INHIBITION DE
L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

IV.1. ETUDE DU MODELE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

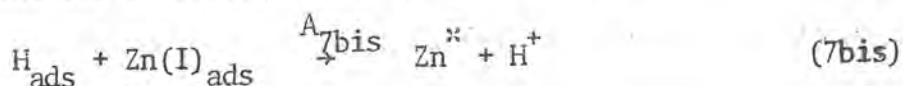
Selon une méthode classique, les bilans de matière et d'électrons permettent avec des hypothèses simples (adsorption de Langmuir, activation de chaque réaction électrochimique suivant la loi de Tafel) de simuler les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance [EPELBOIN et coll. 1977]. Les calculs des expressions du courant et de l'impédance sont exposés dans l'annexe. Chaque réaction i ($i = 1, \dots, 9$) est caractérisée par une constante de vitesse normalisée A_i , proportionnelle à sa constante de vitesse, à la concentration volumique des cations qui s'adsorbent et à la concentration superficielle maximale β_1, β_2 ou β_3 des espèces intermédiaires $H_{ads}, Zn(I)_{ads}$ ou Zn^{**} qui réagissent dans cette réaction. L'expression des constantes normalisées A_i est donnée pour chaque réaction dans l'annexe. Chaque étape électrochimique est également définie par un coefficient de transfert α_i c'est-à-dire par un coefficient $b_i = \alpha_i n_i F / RT$.

Avec certaines valeurs des constantes normalisées A_i et des coefficients b_i , on simule une courbe courant-tension en forme de S (fig. IV-1 courbe 1), et des diagrammes d'impédance où apparaissent en basse fréquence trois boucles inductives. Par exemple, on obtient la courbe 1 de la fig. IV-1, le diagramme A, simulé au point A de la courbe 1. La boucle inductive obtenue aux fréquences les plus basses correspond à la relaxation lente de θ_3 proportionnel à la concentration des sites actifs de croissance Zn^{**} .

.../...

Avant de voir quelle peut être l'influence d'un inhibiteur sur ce mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation du zinc, examinons de plus près la forme des diagrammes d'impédance que l'on simule à partir de ce mécanisme.

Aux faibles densités de courant, comme le montre le diagramme A de la fig. IV-1, on remarque que le diagramme d'impédance simulé est systématiquement déformé par rapport aux diagrammes relevés expérimentalement [figure 10 chapitre III]. En effet, on voit figure IV-1, que la boucle obtenue aux fréquences inférieures à 0,1 Hz est plus petite que celle qui apparaît entre 0,1 Hz et 10 Hz, alors qu'expérimentalement, on observe le contraire. On peut remédier à cette insuffisance du modèle si on considère que la formation des sites actifs ne se fait pas uniquement par la réaction électrochimique (7) mais que l'hydrogène adsorbé H_{ads} contribue à la nucléation. En considérant que les sites actifs Zn^{**} se forment également par la réaction chimique suivante :



on obtient encore une courbe courant-tension en forme de S (courbe 2 fig. IV-1) et on élargit vers les faibles valeurs la zone des densités de courant où la forme des diagrammes d'impédance simulés correspond à celle observée expérimentalement comme le montre le diagramme B correspondant au point B de la courbe 2 figure IV-1. Il est probable que la nucléation ne se fait pas uniquement par décharge électrochimique des adions mais aussi par leur réduction chimique, les deux constantes de vitesse normalisées A_7 et A_{7bis} étant très voisines.

.../...

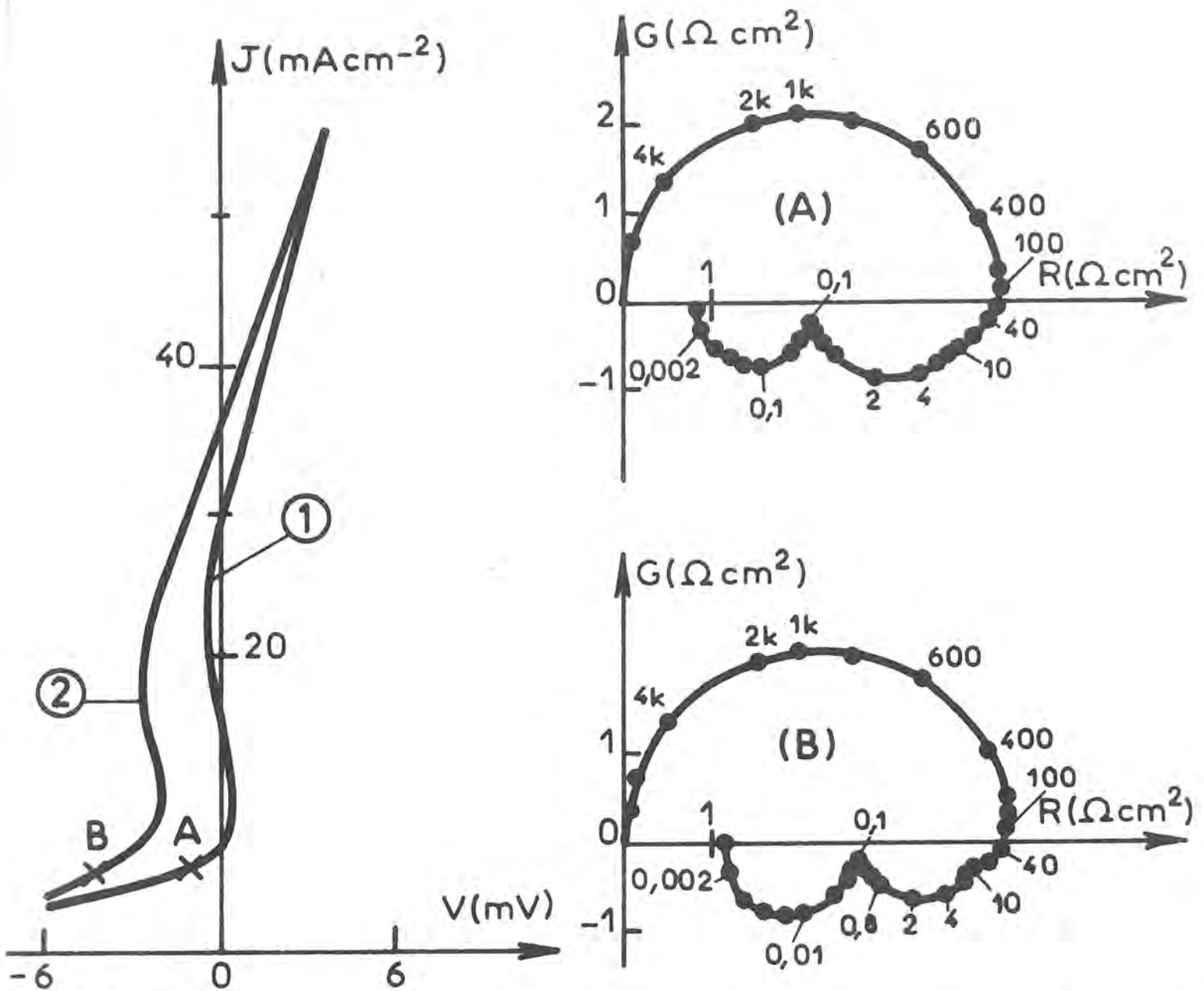


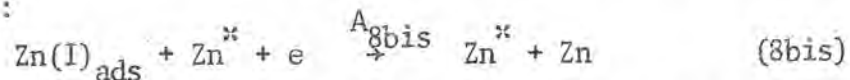
Figure IV-1

Courbe 1 Caractéristique $J_S(V)$ calculée avec les coefficients b_i (en V^{-1}): $b_1=5$; $b_2=35$; $b_3=33,8$; $b'_3=4,8$; $b_5=38,6$; $b_6=19,3$; $b_7=29,3$; $b_8=64$; et avec pour $V=0$ les paramètres A_i ($10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$):
 $A_1=2,3686$; $A_2=0,7723$; $A_3=11,86$; $A'_3=4,4785$; $A_4=8,25$; $A_5=7,9448$; $A_6=0,9992$; $A_7=0,91754 \cdot 10^{22}$; $A_8=16,298$; $A_9=0,01$.

Courbe 2 Caractéristique $J_S(V)$ calculée avec le même jeu de paramètres que la courbe 1 avec $A_{7\text{bis}} = A_7$.

Diagrammes d'impédance (A) et (B) calculés dans les conditions des points A de la courbe 1 et B de la courbe 2, avec $\beta_1 = 2,710^{-9} \text{ at.g.cm}^{-2}$; $\beta_2 = 2,710^{-10} \text{ at.g.cm}^{-2}$; $\beta_3 = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ at.g.cm}^{-2}$ et $C_d = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$.
 Les fréquences sont indiquées en Hz.

Etudions maintenant, les diagrammes d'impédance obtenus lorsque l'on simule une diminution de la concentration des ions Zn(II) dans l'électrolyte. L'influence d'une telle diminution entraîne nécessairement une diminution des constantes de vitesse normalisées des réactions (3), (6) et (8). Une telle simulation élimine les états stationnaires multiples et déplace la courbe courant-tension vers des potentiels plus cathodiques (courbe 2 figure IV-2) en accord avec les résultats expérimentaux. Cette simulation fait également apparaître sur le diagramme d'impédance une boucle capacitive entre 100 Hz et 20 Hz (fig. IV-3 diagramme C simulé au point C de la courbe 2 fig. IV-2). Une telle déformation du diagramme d'impédance a été observée expérimentalement en milieu sulfurique [I.EPELBOIN et coll. 1977, Thèse M.KSOURI 1977], bien que la boucle capacitive mesurée soit beaucoup plus forte que celle qui apparaît sur le diagramme C. Il est possible de simuler une boucle capacitive plus importante en considérant que sur les kinks, il se produirait une réaction du type :



correspondant à la décharge et à l'incorporation des adions $\text{Zn(I)}_{\text{ads}}$. Si on remplace la réaction (8) par cette réaction (8bis) on simule par exemple la courbe 3 (fig. IV-2) et des diagrammes d'impédance ayant la forme du diagramme D fig. IV-3 simulé au point D de la courbe 3 fig. IV-2. On constate que la boucle capacitive a une taille beaucoup plus grande que sur le diagramme C, mais par contre l'amplitude de la boucle inductive observée en-dessous de 0,1 Hz est devenue trop petite et ne correspond plus à l'expérience.

En considérant que les deux réactions (8) et (8bis) prennent part simultanément au mécanisme réactionnel, on simule cette fois des diagrammes d'impédance plus proches de la réalité, tel que le diagramme E fig. IV-3 simulé au point E de la courbe 4 fig. IV-2 où la valeur de la résistance de transfert également est proche de celle observée expérimentalement. Il semble par conséquent vraisemblable que sur les kinks se déchargent directement des cations (réaction 8) et aussi des adions (réaction 8bis).

.../...

Cependant nous allons voir que l'on peut rendre compte de l'influence d'un inhibiteur sur la cinétique des processus intervenant à l'électrode en ne tenant compte que du déroulement des réactions (1) à (9), qui suffisent pour prévoir les modifications qu'apporte un inhibiteur sur les diagrammes d'impédance.

IV.2. INFLUENCE DES ADJUVANTS

Nous avons constaté expérimentalement qu'un adjuvant ajouté à un électrolyte augmente la surtension cathodique, provoque la disparition des états stationnaires multiples en milieu acide, diminue le rendement de l'électrocristallisation et modifie nettement les diagrammes d'impédance.

Pour rendre compte de la forme univoque de la courbe courant-tension obtenue en présence d'un adjuvant, il faut admettre que la réaction autocatalytique a été ralentie. De même pour rendre compte de la forme de l'impédance faradique, on doit considérer que la réaction d'adsorption d'hydrogène est stimulée par la présence de l'inhibiteur. Le ralentissement de l'étape autocatalytique (3) et l'exaltation de la réaction d'adsorption d'hydrogène (1) se traduisent par une diminution de la constante A_3 et du coefficient b_3 de la réaction (3) et une augmentation du coefficient b_1 de la réaction (1). La courbe 2 et le diagramme d'impédance représentés fig. IV-4 ont été simulés de cette manière. En outre, on retrouve sur ce diagramme, les fréquences de relaxation observées expérimentalement avec l'acétate de plomb en tenant compte de la diminution de la capacité de double couche observée expérimentalement et en considérant que les constantes A_7 et A_9 des réactions (7) et (9) ont été augmentées par la présence de l'inhibiteur. C'est en effet ces constantes de vitesse qui règlent la plus basse des fréquences de relaxation. On observe expérimentalement que cette fréquence est différente selon le type d'additif étudié ce qui signifie que les constantes de vitesses des réactions (7) et (9) correspondant à la formation et à la disparition des sites actifs Zn^{2+} , sont plus ou moins augmentées selon le type d'additif. Les résultats indiquent que la

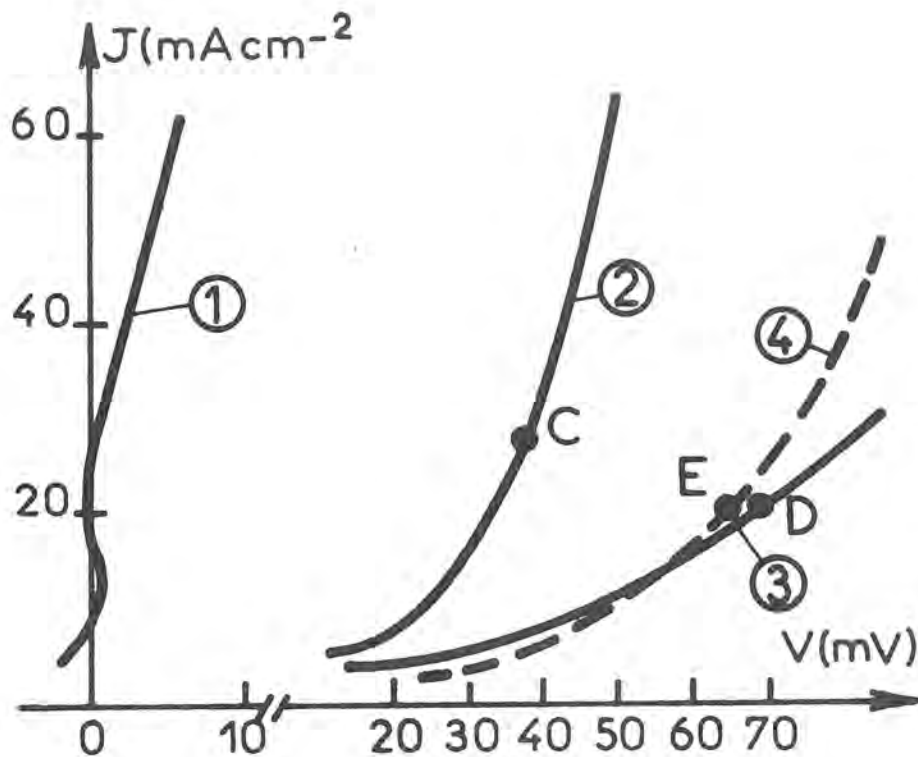


FIGURE IV-2 Simulation de l'influence de la concentration de Zn(II)

- Courbe 1 même courbe que la courbe 1 figure IV-1
- Courbe 2 obtenue à partir de la courbe 1 en multipliant A_3 , A_6 et A_8 par 0,8 et A_7 par 0,2.
- Courbe 3 obtenue à partir de la courbe 1 en multipliant A_3 , A_6 par 0,8 et en remplaçant la réaction (8) par la réaction (8bis) avec $A_{8bis} = .16298 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ au potentiel $V=0$ et $b_{8bis} = 19.3 \text{ V}^{-1}$.
- Courbe 4 obtenue à partir de la courbe 1 en multipliant A_3 , A_6 , A_8 par 0,8 avec $A_8 = .8149 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ et $A_{8bis} = .16298 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ au potentiel $V = 0$, $b_8 = 64 \text{ V}^{-1}$, $b_{8bis} = 19.3 \text{ V}^{-1}$.

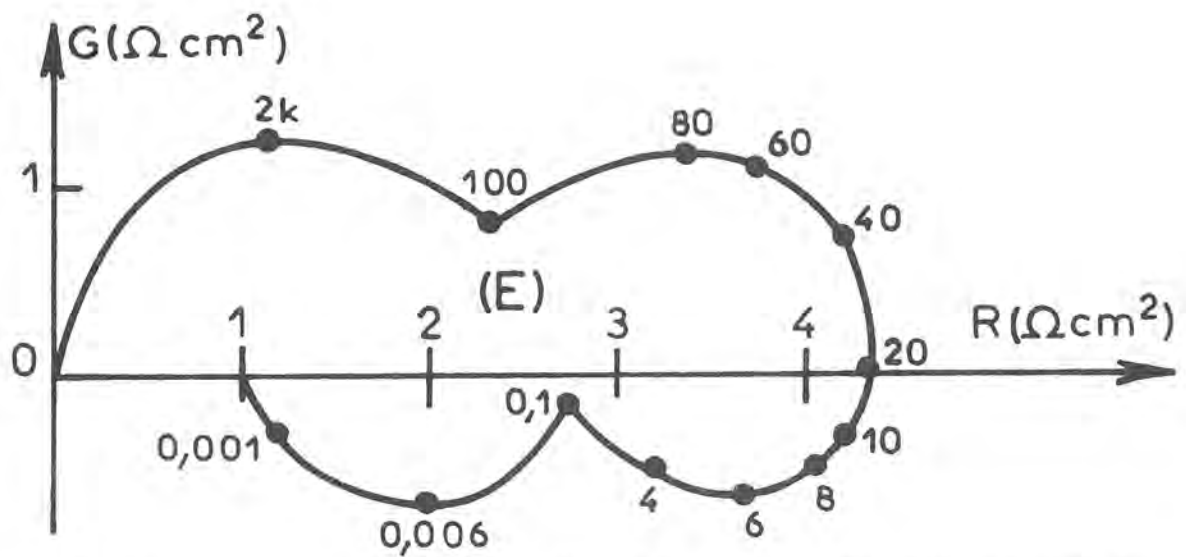
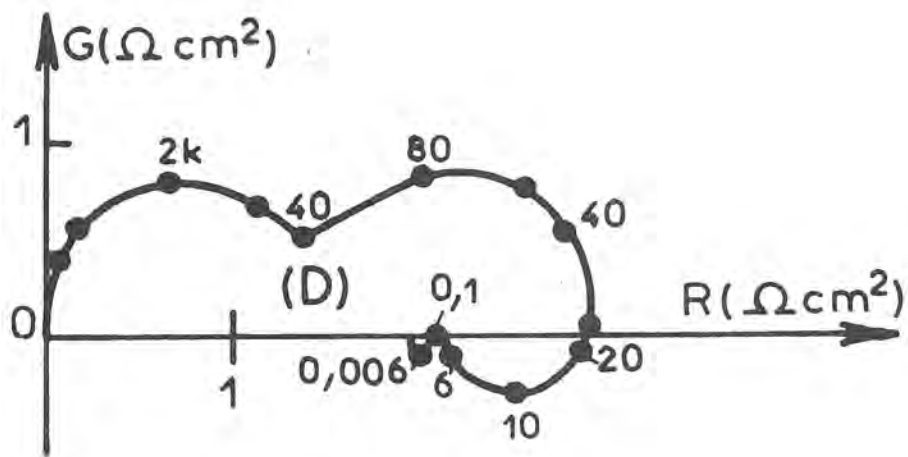
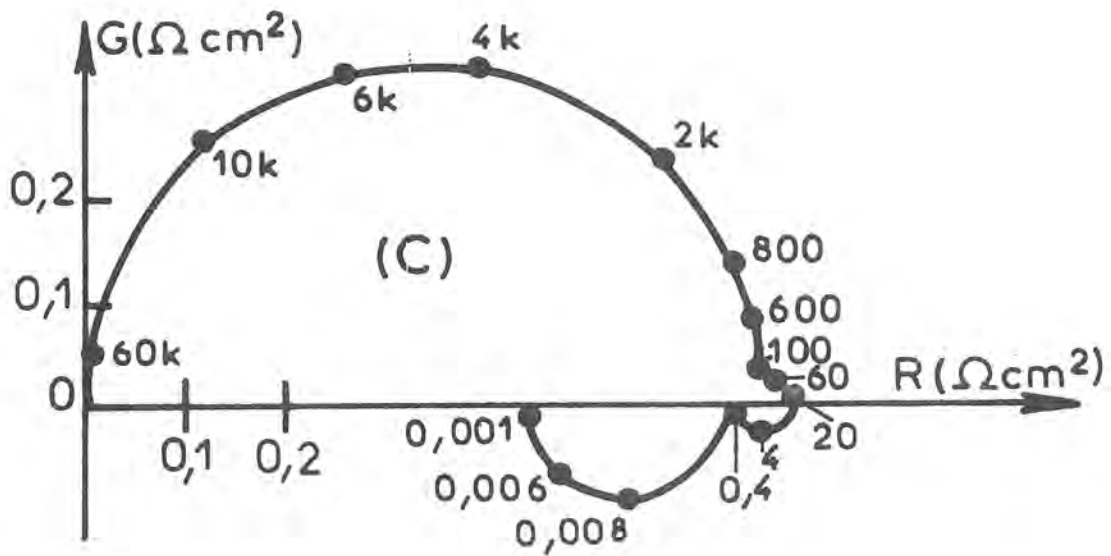


FIGURE IV-3

Diagrammes d'impédance (C), (D), (E) calculés dans les conditions du point C (courbe 2 fig. IV-2), du point D (courbe 3 fig. IV-2) et du point E (courbe 4 fig. IV-2) et avec les valeurs de β_1 , β_2 , β_3 et C_d indiquées dans la légende de la figure IV-1. Les fréquences sont indiquées en Hz.

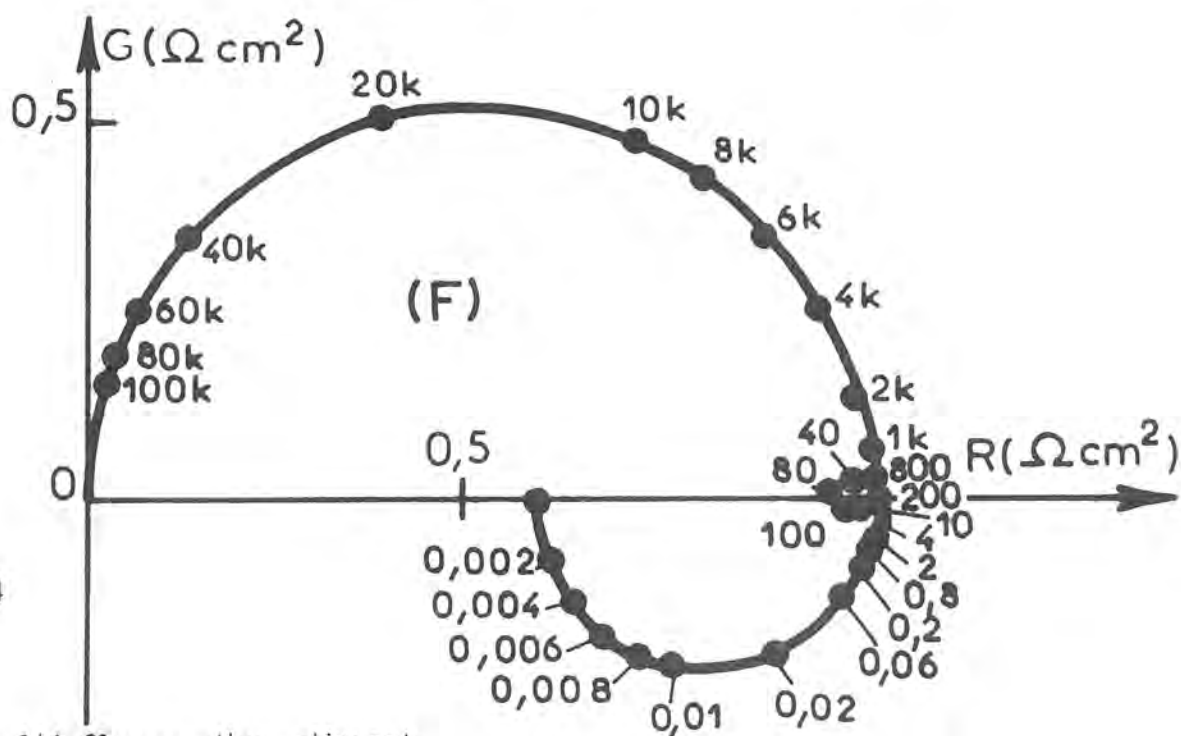
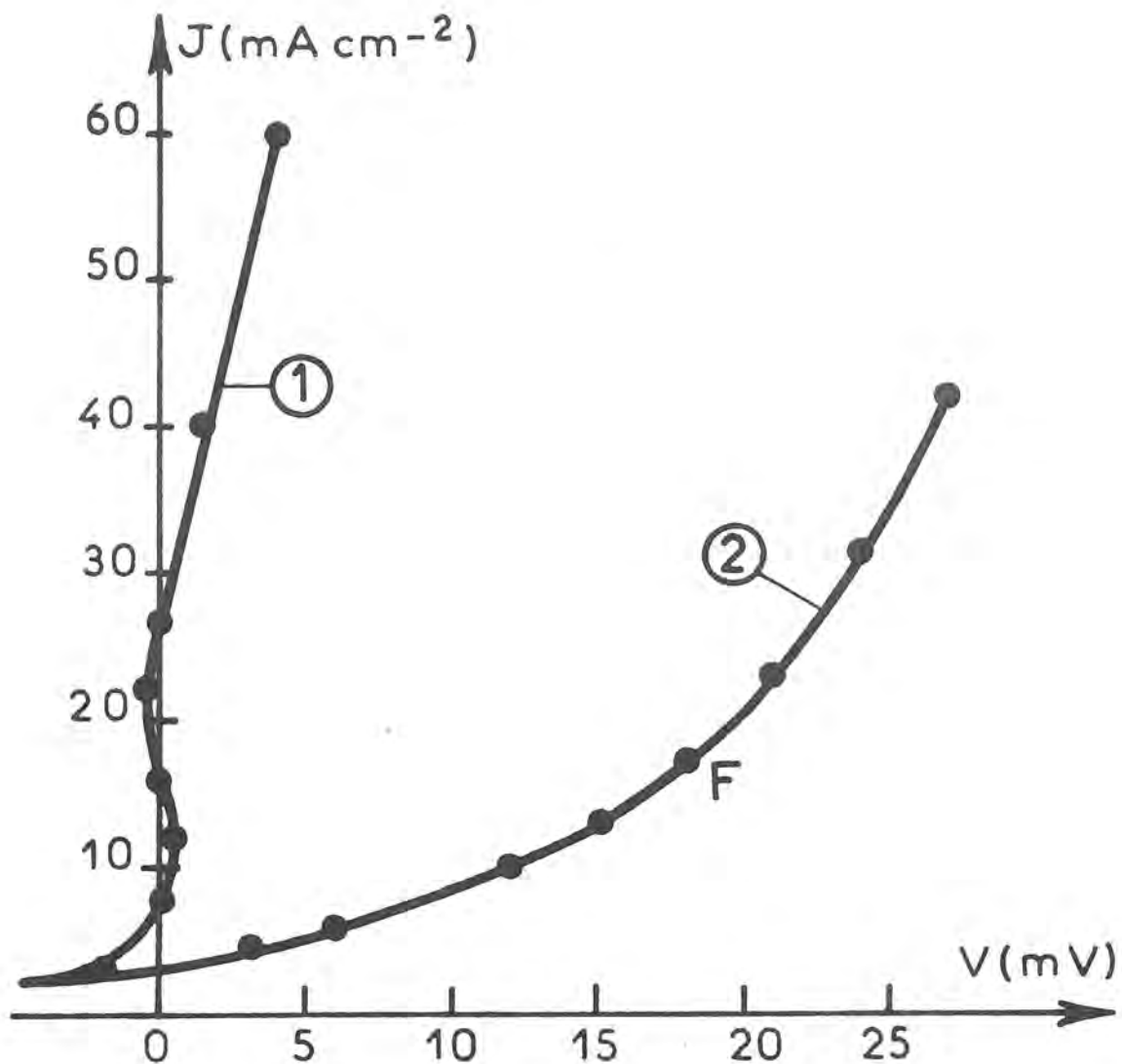


FIGURE IV-4

Simulation de l'influence d'un adjuvant

(Courbe 1 : même courbe que la courbe 1 fig. IV-1

Courbe 2 : obtenue avec le même jeu de paramètres que la courbe 1 en multipliant A_3 par 0,9, A_1 et A_2 par 2 et b_1 passant de 5 à 38,6 V⁻¹, b_3 de 33,8 à 32 V⁻¹ et b_3' de 4,8 à 6,6 V⁻¹.

Diagramme d'impédance (F) calculé dans les conditions du point F (courbe 2), avec les valeurs de R_1, R_2, R_3 indiqués dans la légende de la figure IV-1 et $C_D = 10 \mu\text{F cm}^{-2}$. Les fréquences sont indiquées en Hz.

vitesse de nucléation est multipliée par un facteur 10 en présence de bromure de tétrabutylammonium ou de benzalacétone tandis qu'elle n'est multipliée que par un facteur 2 dans le cas de l'acétate de plomb.

Les modifications des paramètres cinétiques des réactions (1) et (3) permettent de simuler des variations du produit $R_t I$ observées à partir des diagrammes d'impédance expérimentaux. La figure IV-5 montre en effet que le produit $R_t I$, qui diminue en fonction du courant I , est augmenté par la présence d'un adjuvant dans l'électrolyte.

Ces mêmes modifications des paramètres cinétiques permettent de simuler (fig. IV-6(a)) pour différentes densités de courant, une diminution du rendement de l'électrocristallisation du zinc voisine de celle observée expérimentalement en présence d'adjuvant (fig. III-5).

Sur les diagrammes d'impédance obtenus en présence d'adjuvant l'apparition de la boucle capacitive (entre 80 et 20 Hz sur le diagramme simulé fig. IV-4) est étroitement liée à une modification de l'évolution avec la densité de courant, des taux de recouvrement de l'électrode $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ respectivement par H_{ads} , $Zn(I)_{ads}$ et Zn^{2+} . Les figures IV-6(b) et (c) montrent à titre d'exemple les courbes $J(\theta_1)$ et $J(\theta_2)$ simulées en modifiant les paramètres cinétiques des réactions (1) et (3). On constate (courbes 2) qu'en présence d'un additif, la surface de l'électrode reste très encombrée par H_{ads} lorsque le courant augmente et par conséquent celle-ci se recouvre plus difficilement par $Zn(I)_{ads}$. La présence de l'adjuvant dans l'électrolyte favorise ainsi l'occupation de l'électrode.

On remarquera qu'en supposant que les réactions (8) et (8bis) se déroulent simultanément sur l'électrode, les diagrammes d'impédance simulés en présence d'inhibiteur tel celui de la figure IV-7, révèlent encore plus nettement la boucle capacitive qui résulte de l'addition de l'inhibiteur. Bien que ceci n'apporte aucune information supplémentaire sur le mode d'action de l'inhibiteur, ce résultat semble confirmer que la réaction (8bis) se déroule en même temps que la réaction (8) sur les kinks.

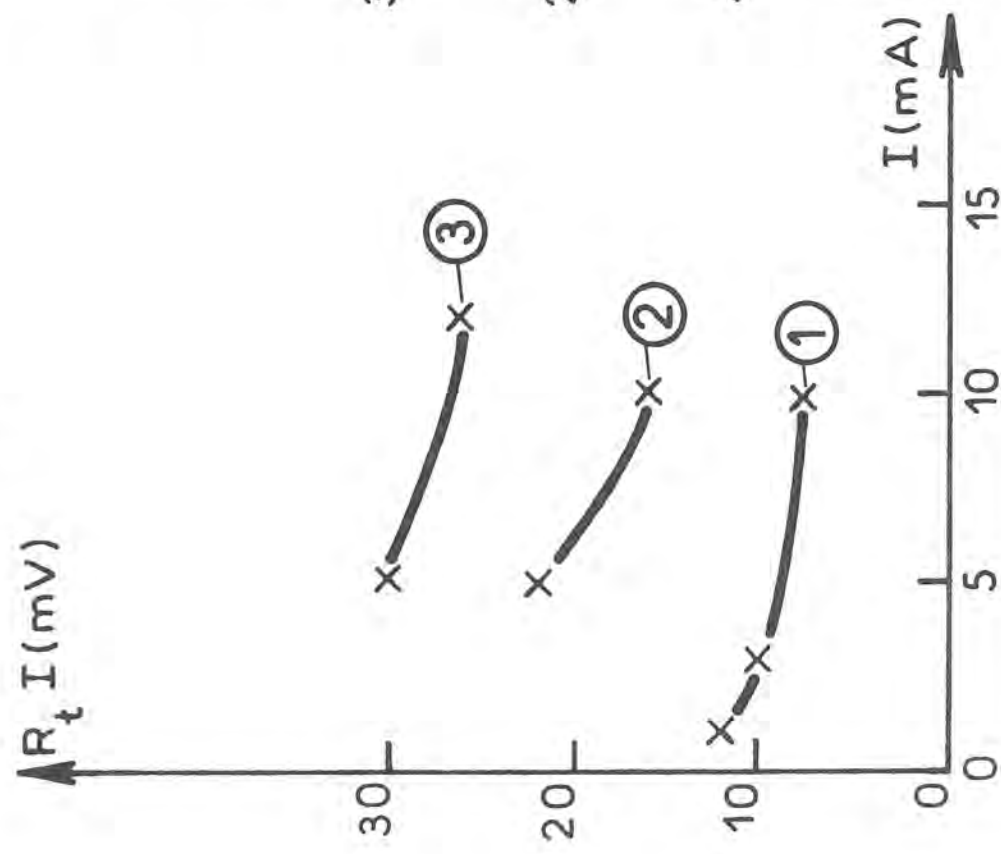
IV.3. INFLUENCE DES IONS H^+

Expérimentalement, nous avons vu au chapitre précédent qu'en milieu sulfate une acidification de l'électrolyte déplace la courbe courant-tension vers des polarisations plus cathodiques, provoque la disparition des états stationnaires multiples, diminue le rendement de l'électro-cristallisation et modifie l'impédance inductive. Une telle acidification agit donc dans le même sens qu'un inhibiteur.

Pour rendre compte de la forme univoque de la courbe courant-tension obtenue en solution acidifiée, une augmentation des constantes de vitesses normalisées des réactions (1) et (2), proportionnelles à la concentration des ions H^+ , ne suffit pas et il faut admettre que la réaction autocatalytique (3) a été ralentie par l'acidification. On simule convenablement la forme de la courbe courant-tension ainsi que celle du diagramme d'impédance en combinant le ralentissement de la réaction (3) à une exaltation de la réaction d'adsorption d'hydrogène (1) et de la réaction de dégagement d'hydrogène (2). La courbe 2 et le diagramme d'impédance G de la fig. IV-8 ont été ainsi simulés en diminuant b_3 et en augmentant la constante A_1 et le coefficient b_1 de la réaction (1) ainsi qu'en augmentant légèrement la constante A_2 de la réaction (2). On est donc conduit à l'idée que l'addition d'ions H^+ stimule beaucoup plus la vitesse de la réaction (1) d'adsorption d'hydrogène que celle de la réaction (2) correspondant au dégagement d'hydrogène. Ceci signifie que le dégagement d'hydrogène ne se fait probablement pas uniquement par une réaction du type (2) qui devrait être activée de la même manière que la réaction (1), mais aussi par une réaction du type recombinaison chimique dont la vitesse n'est pas directement proportionnelle à la concentration des ions H^+ dans l'électrolyte.

A l'encontre d'un inhibiteur, l'augmentation légère de la vitesse de la réaction (7) de nucléation qui résulte du déplacement de la courbe courant-tension vers les potentiels cathodiques, suffit pour rendre compte de la plus basse des fréquences de relaxation qui reste voisine de 0,006Hz. Ceci implique que la constante de vitesse de la réaction (7) n'est probablement pas modifiée par l'addition des ions H^+ .

(a)



(b)

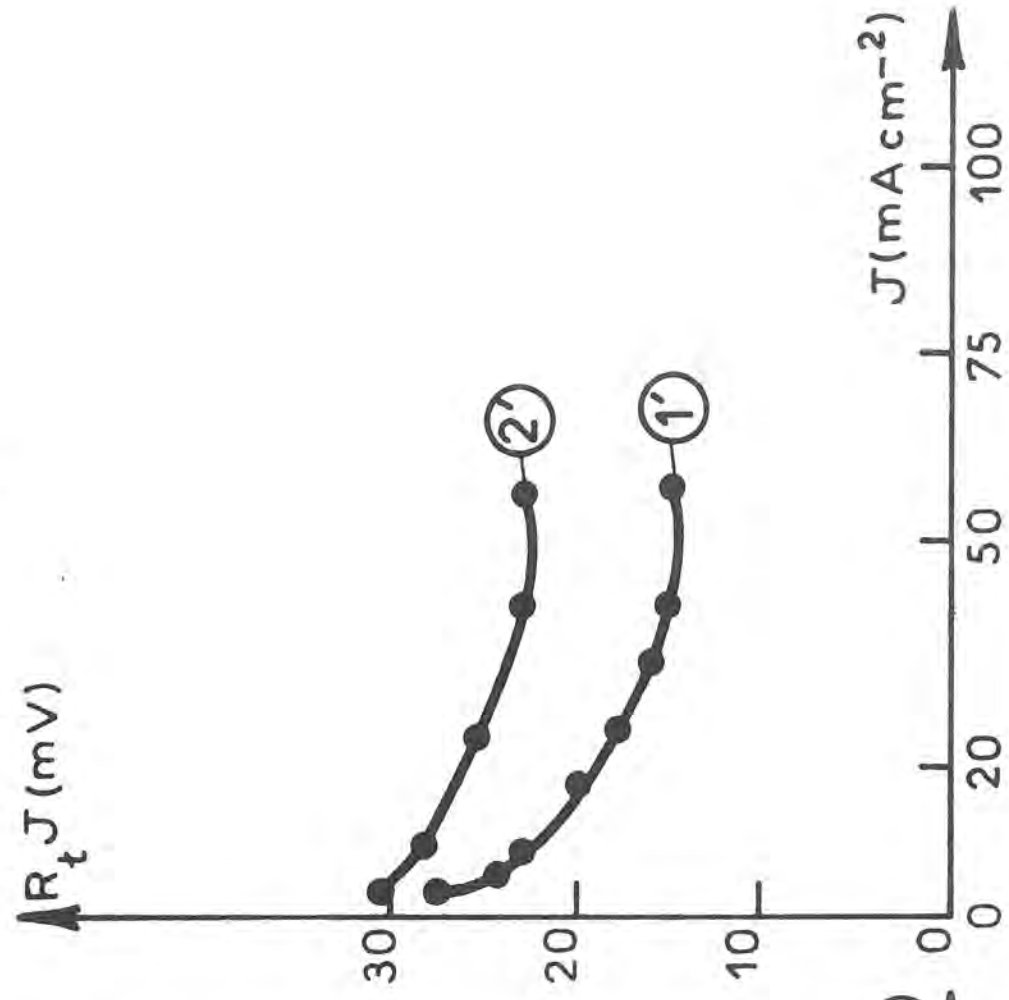


FIGURE IV-5

Variation du produit $R_t I$ en fonction du courant I

(a) Résultats expérimentaux : Concentration de $\text{N Bu}_4\text{Br}$: 0 (courbe 1), $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ (courbe 2), $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (courbe 3).
(b) Simulation : Les courbes 1' et 2' sont obtenues avec le même jeu de paramètres que les courbes 1 et 2 de la figure IV-4.

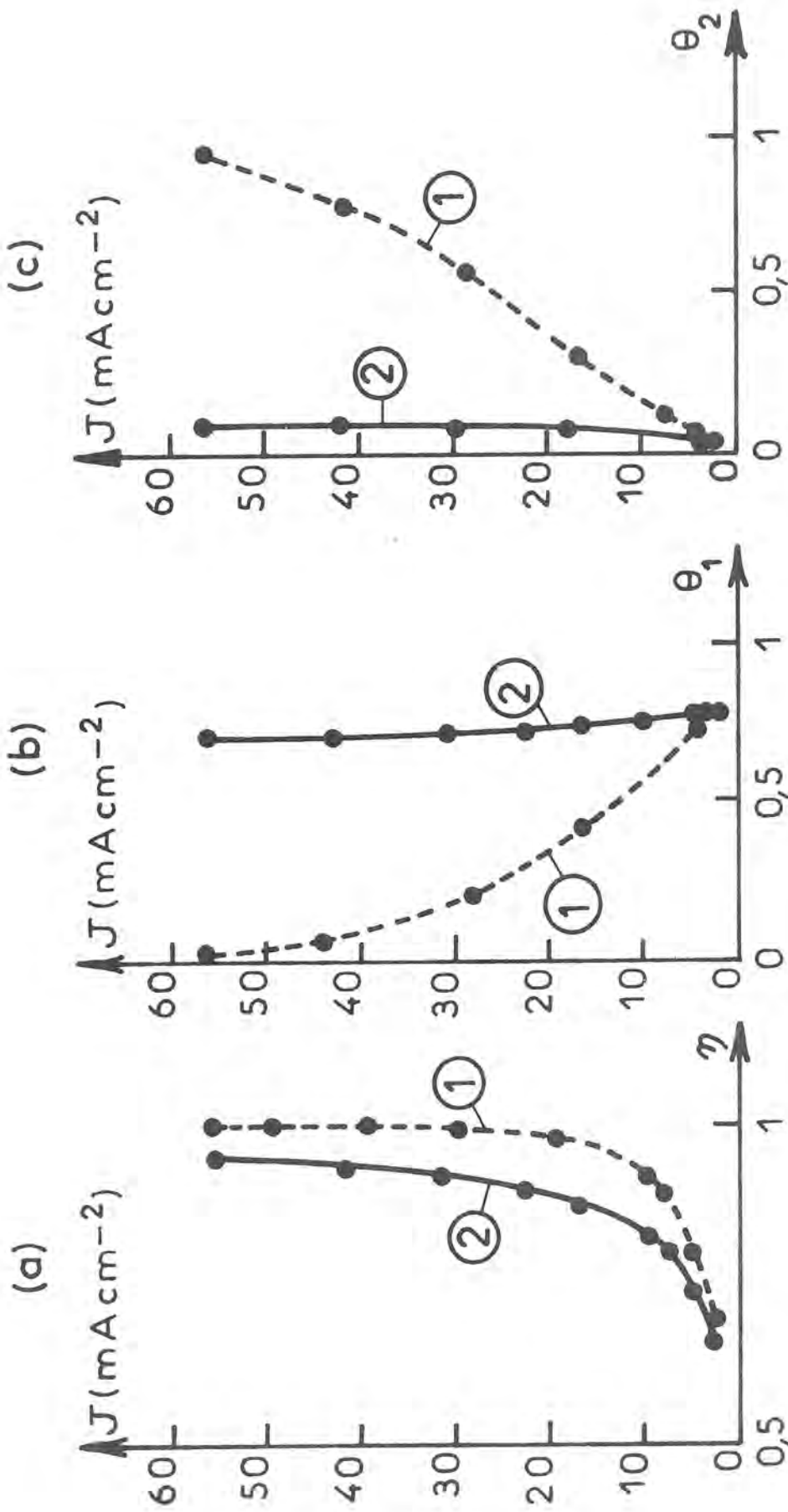


FIGURE IV-6 Simulation des relations

- (a) J_s - Rendement
- (b) J_s - θ_1
- (c) J_s - θ_2

Les courbes (1) et les courbes (2) sont obtenues respectivement avec le même jeu de paramètres que les courbes 1 et 2 de la figure IV-4.

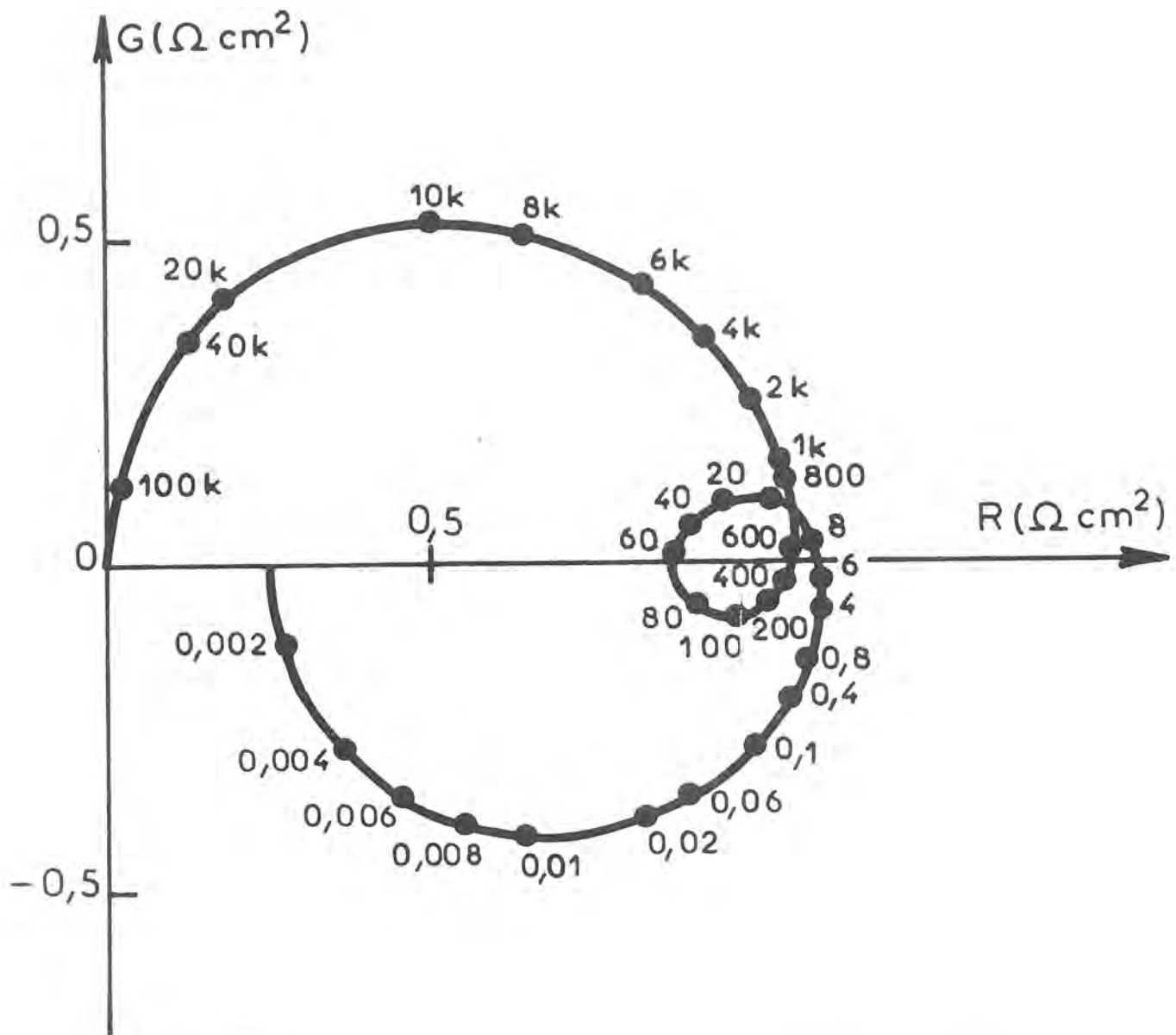


FIGURE IV-7

Diagramme d'impédance calculé au potentiel $V = 21 \text{ mV}$ ($J_s = 13 \text{ mAcm}^{-2}$) avec le même jeu de paramètres que la courbe 2 figure IV-4, dans le cas où les réactions (8) et (8bis) se déroulent simultanément ($A_8 = .8149 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ et $A_{8\text{bis}} = .16298 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ au potentiel $V=0$, avec $b_8 = 64 \text{ V}^{-1}$, $b_{8\text{bis}} = 19.3 \text{ V}^{-1}$), avec des valeurs de $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ indiquées dans la légende de la figure IV-1 et $C_{dl} = 10 \mu\text{Fcm}^{-2}$. Les fréquences sont indiquées en Hz.

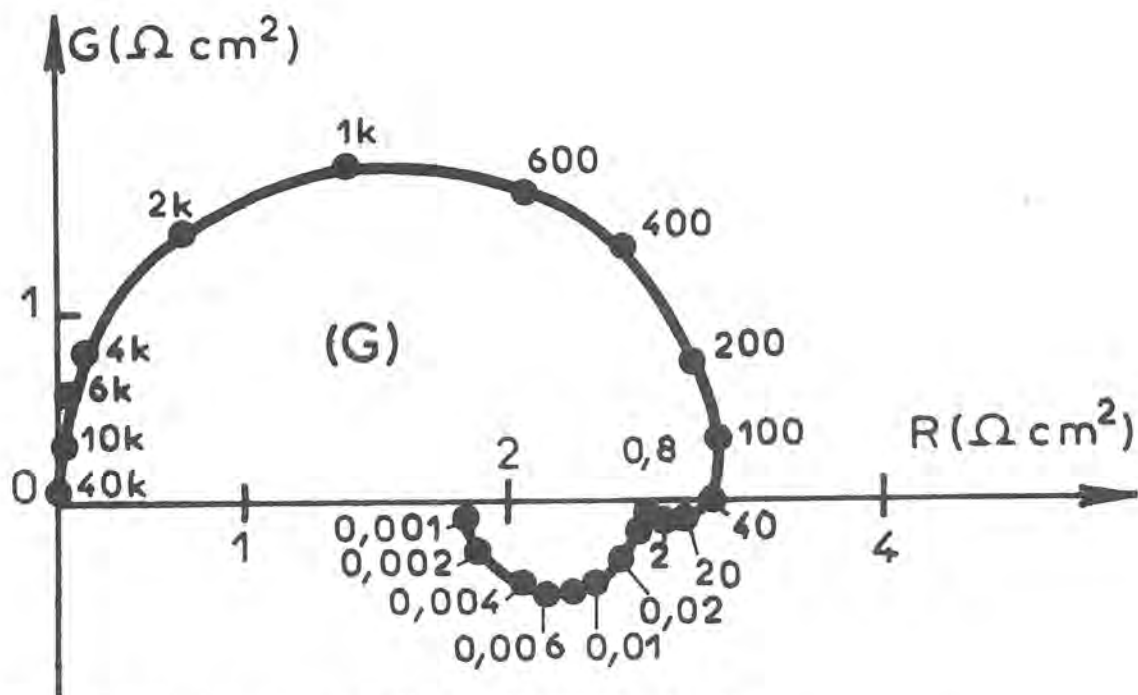
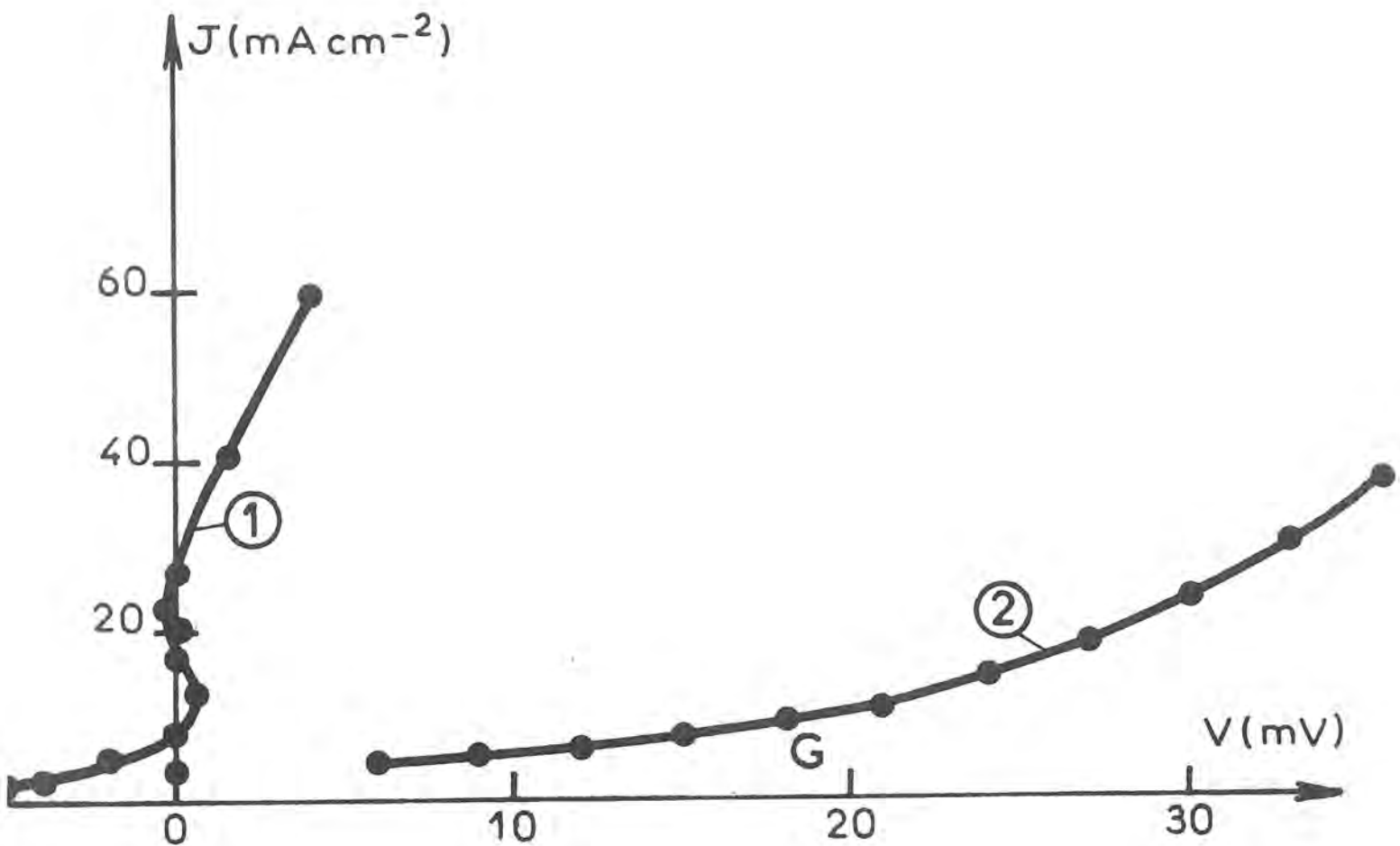


FIGURE IV-8

Simulation de l'influence d'une diminution de pH

Courbe 1 : obtenue avec le même jeu de paramètres que la courbe 1 figure IV-1
 Courbe 2 : obtenue avec le même jeu de paramètres que la courbe 1 en multipliant A_1 par 10, b_1 par 5, A_2 par 2 et b_3 passant de 33.8 à 30 V^{-1} et b'_3 de 4.8 à 8.6 V^{-1} .
 Diagramme d'impédance G calculé dans les conditions du point G (courbe 2) et avec les valeurs de B_1, B_2, B_3 et C_d indiquées dans la légende de la figure IV-1. Les fréquences sont indiquées en Hz.

Les modifications des constantes cinétiques des réactions (1), (2) et (3) permettent de prévoir à densité de courant donnée, une augmentation de la résistance de transfert d'environ 10%, voisine de l'augmentation observée expérimentalement lors de l'acidification de l'électrolyte.

Comme le montre la fig. IV-9(a), ces modifications des paramètres cinétiques rendent également compte de la diminution du rendement de l'électrocristallisation observée expérimentalement [I.EPELBOIN et coll. 1975].

L'exaltation relativement forte de l'adsorption d'hydrogène s'oppose à la diminution du taux de recouvrement θ_1 par H_{ads} avec la densité de courant, comme le montre la fig. IV-9(b). Corrélativement la fig. IV-9(c) montre que θ_2 (et par suite θ_3) varie relativement peu avec la densité de courant. Ces changements dans les variations des taux de recouvrement θ_1 et θ_2 de l'électrode en fonction de la densité de courant sont étroitement liés à la modification de la forme des diagrammes d'impédance observée (chapître III) lors de l'acidification de l'électrolyte.

IV.4. CONCLUSION

L'inhibition de la croissance irrégulière des dépôts de zinc observée en présence des trois adjuvants s'accompagne de nettes modifications de la cinétique réactionnelle de l'électrocristallisation du zinc qui se manifestent expérimentalement par une diminution du rendement de l'électrocristallisation, un déplacement des courbes courant-tension vers des polarisations plus cathodiques et l'apparition d'une boucle capacitive entre deux boucles inductives en basse fréquence sur le diagramme d'impédance. Ces modifications cinétiques ont pu être interprétées par un ralentissement de l'étape autocatalytique d'adsorption des cations et une exaltation de la réaction d'adsorption d'hydrogène. On montre également qu'une acidification de l'électrolyte agit de façon analogue sur les vitesses de ces réactions.

Cependant, les mesures d'impédance en très basse fréquence révèlent une nette différence d'action entre les ions H^+ et les molécules d'adjuvant : en présence d'un adjuvant, on constate en effet une accélération de la vitesse de renouvellement des sites actifs de croissance par nucléation, qui ne se manifeste pratiquement pas lors d'une acidification de l'électrolyte. Cette influence spécifique des adjuvants sur le renouvellement des sites de croissance est étroitement liée aux modifications apportées par ces adjuvants dans le mode de croissance des dépôts.

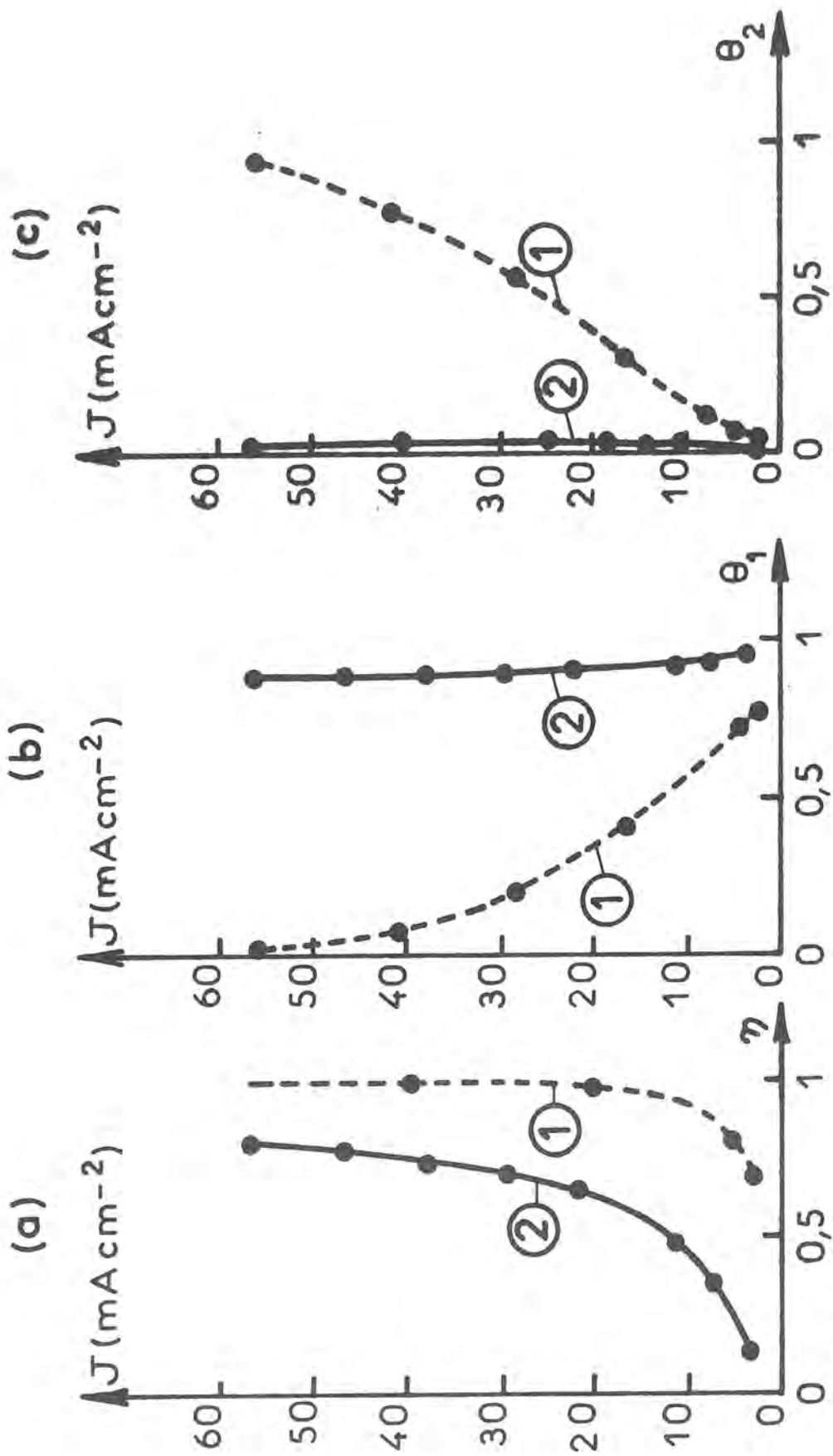


FIGURE IV-9 Simulation des relations

(a) J_s - Rendement

(b) J_s - ϵ_1

(c) J_s - θ_2

Les courbes (1) et les courbes (2) sont obtenues respectivement avec le même jeu de paramètres des courbes 1 et 2 de la figure IV-8.

CHAPITRE V

UTILISATION DES MESURES D'IMPEDANCE

A L'ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

V.1. INFLUENCE DES IONS H⁺

Jusqu'à présent les mesures d'impédance effectuées au cours l'électrocrystallisation du nickel n'ont révélé, outre la capacité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert, qu'un seul processus de relaxation en basse fréquence qui s'interprète par l'existence d'un intermédiaire d'adsorption du type (NiOH)_{ads} [I.EPELBOIN et R.WIART 1971] formé lors de l'étape d'adsorption :



et consommé lors de la réaction qui aboutit au dépôt. Or, à faibles densités de courant, l'électrocrystallisation du nickel a lieu simultanément avec le dégagement d'hydrogène, ce qui se traduit par une diminution du rendement faradique de l'électrocrystallisation [E.RAUB et K.MULLER 1964 - R.K.DORSCH 1969]. Dans de telles conditions, où l'hydrogène adsorbé H_{ads} jouerait le rôle d'intermédiaire capable de réduire chimiquement les cations métalliques adsorbés [J.MATULIS et R.SLIZYS 1964 -- B.LE GORREC et J.GUITTON 1971], l'impédance devrait révéler la présence de H_{ads} à l'interface métal-électrolyte.

Sur la figure V.1, sont représentées les courbes courant-tension (IV) stationnaires obtenues dans des conditions galvanostatiques, pour deux valeurs du pH de l'électrolyte de WATTS : 4,5 (courbe 1) et 0,5 (courbe 2). La tension V est corrigée du terme de chute ohmique R_eI, la résistance d'électrolyte R_e, qui est indépendante du pH et du courant, vaut 9,5Ω±0,5Ω. On constate qu'une acidification suffisamment forte provoque un déplacement de la courbe courant-tension vers des polarisations moins négatives, ce que n'avait pas révélé une étude antérieure [I.EPELBOIN et R.WIART 1971] limitée à des pH compris entre 3 et 5,5.

Des mesures d'impédance effectuées jusqu'à 10⁻³ Hz nous ont permis de mettre en évidence, en plus du processus de relaxation qui traduit la présence de (NiOH)_{ads}, d'autres processus de relaxation qui se manifestent à des valeurs du pH suffisamment faibles. Sur la figure V.1, nous avons

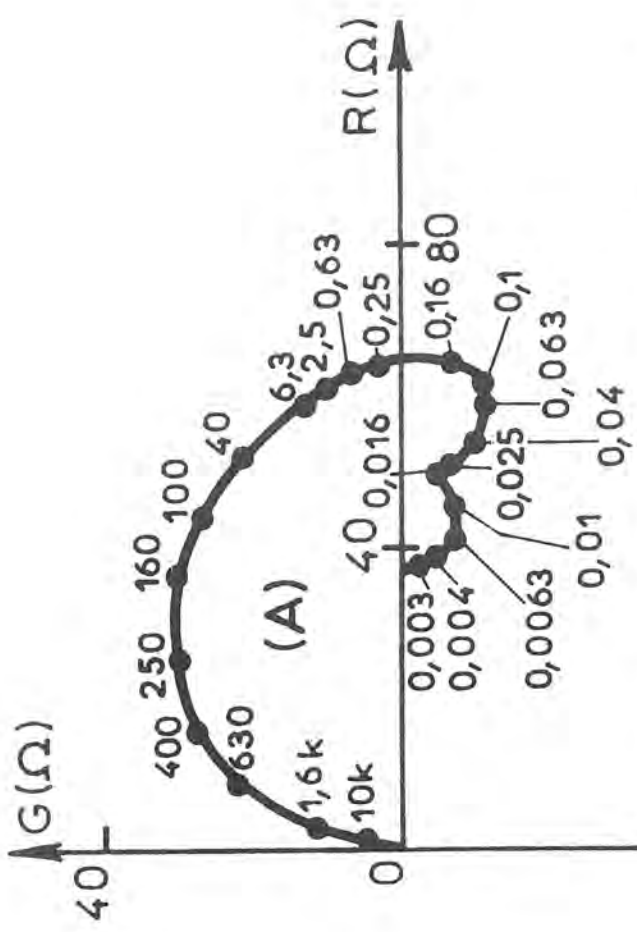
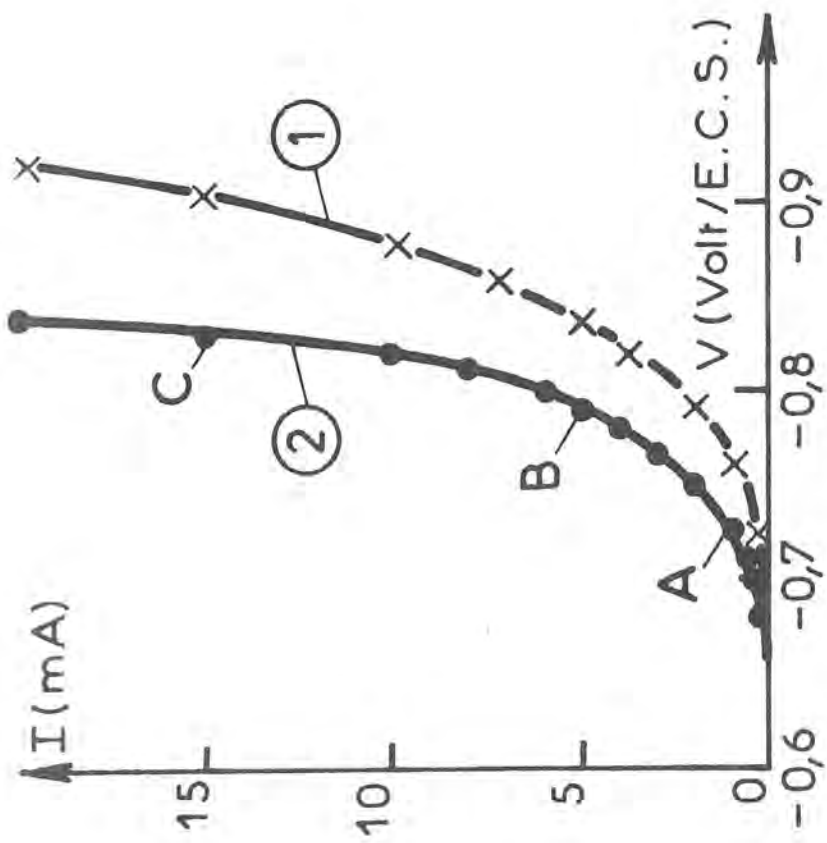
représenté à titre d'exemple les diagrammes d'impédance obtenus à $\text{pH} = 0,5$ aux trois points A, B, C de la courbe courant-tension 2. C'est seulement dans un étroit domaine de courant (entre 4 et 7 mA) que les diagrammes d'impédance ont la forme du diagramme (B) sur lequel on discerne seulement entre 0,4 et 20 Hz la boucle inductive que l'on a trouvée [R.WIART 1968] à $\text{pH} = 4,5$ dans une gamme de densité de courant beaucoup plus étendue.

Aux courants inférieurs à 3 mA, et d'autant plus nettement que le courant diminue, une seconde boucle inductive apparaît en très basse fréquence. Sur le diagramme (A), cette boucle se situe entre 0,001 et 0,016 Hz.

Aux courants supérieurs à 7 mA et d'autant plus nettement que le courant croît, la boucle capacitive obtenue en haute fréquence se dédouble et il apparaît une deuxième constante de temps indiquant l'existence d'un processus de relaxation. Par exemple, on voit nettement cette boucle capacitive entre 600 et 120 Hz sur le diagramme (C) [J.BRESSAN, I.EPELBOIN et R.WIART 1978].

Les deux processus de relaxation supplémentaires qui apparaissent sur les diagrammes (A) et (C) sont liés à l'adsorption d'hydrogène. En effet, avec l'électrolyte de WATTS de $\text{pH} = 4,5$, les mesures d'impédance effectuées entre 0,1 et 20 mA n'ont jamais révélé une boucle capacitive analogue à celle du diagramme (C) et c'est seulement aux très faibles courants (inférieurs à 0,4 mA) où le rendement faradique diminue que l'on parvient à retrouver deux boucles inductives en très basse fréquence [J.BRESSAN, M.KSOURI et R.WIART 1977]. De plus, étant donné que les deux processus de relaxation qui correspondent à l'adsorption d'hydrogène se manifestent dans des domaines de fréquences très différents, ils pourraient traduire l'existence à l'interface de deux adsorbats hydrogénés différents, analogues à ceux qui interviennent dans le mécanisme de la réduction d'hydrogène en milieu acide sur certains métaux tels que le fer [A.CAPRANI et Ph.MOREL 1977] et le nickel [A.CAPRANI et Ph.MOREL 1977].

.../...



Diagrammes d'impédance $Z = R - jG$, (A), (B) et (C) obtenus dans les conditions des points A, B et C de la courbe 2 paramétrés en Hz.

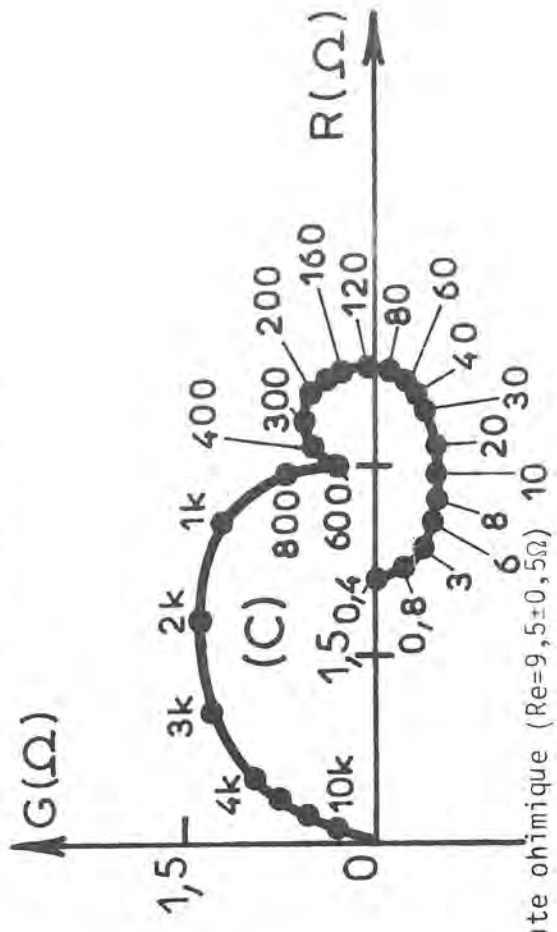
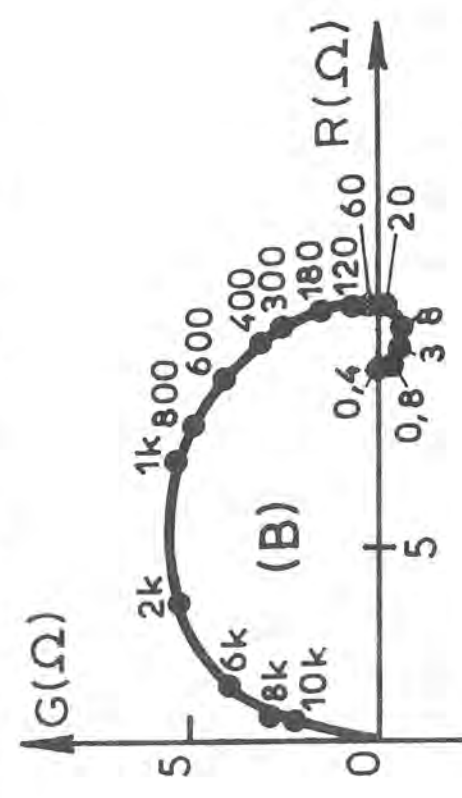


Figure V-1 Influence du pH

Courbes courant-tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($Re=9,5 \pm 0,5 \Omega$)
 Electrolyte de Watts : $300g/l NiSO_4 \cdot 7H_2O - 35g/l NiCl_2 \cdot 6H_2O - 40g/l H_3BO_3$
 Electrode à disque tournant ($2000tr/min$, surface $0,26cm^2$)
 pH : 4,5 (courbe 1) ; 0,5 (courbe 2).

Calculons la capacité C_d de double couche en parallèle sur l'impédance faradique par la relation :

$$R_t C_d \omega = \operatorname{tg} \phi$$

où R_t représente la résistance de transfert, $\omega = 2\pi f$ où f représente la fréquence considérée et ϕ l'argument de l'impédance Z à la fréquence f . Les calculs sont effectués en considérant uniquement la partie haute fréquence du diagramme d'impédance, c'est-à-dire le premier quart de cercle de celui-ci.

En solution de WATTS de pH = 4,5, la capacité de double couche est indépendante de la fréquence pour des courants supérieurs à 2 mA : pour I égal à 5 mA, la capacité vaut $70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ entre 600 Hz et 10 kHz. Aux courants inférieurs à 2 mA, la capacité diminue lorsque la fréquence croît : par exemple, pour un courant égal à 0,1 mA, elle vaut $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 16 Hz et $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 100 Hz.

En solution acidifiée (pH=0,5), on observe une dispersion de la capacité relativement moins importante : pour un courant égal à 0,1 mA, C_d vaut $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 40 Hz et $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 600 Hz. Mais la dispersion de la capacité de double couche avec la fréquence subsiste pour un courant égal à 7 mA.

Dans une hypothèse simple où les cations Ni^{2+} et H^+ s'adsorbent simultanément et se partagent la surface métallique sans interagir, la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses pourrait traduire, lorsque le courant augmente, une lente libération de la surface occupée par l'espèce hydrogénée adsorbée c'est-à-dire une lente augmentation de la surface où peut se dérouler l'électrocristallisation du métal.

V.2. INFLUENCE DU BUTYNE-2-DIOL 1,4

a) Solution de WATTS pH = 4,5

Nous avons étudié l'influence inhibitrice des molécules de butyne-2-diol 1,4 sur la réaction de décharge des ions métalliques en présence d'un transport suffisamment rapide pour ne plus contrôler l'action inhibitrice. Nous avons choisi une concentration d'inhibiteur

($8 \cdot 10^{-3} \text{M}$) égale à celle qui a été déjà utilisée antérieurement [I.EPELBOIN et R.WIART 1971]. La figure V2 montre l'influence de l'addition de $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de butyne-2-diol 1,4 sur la courbe courant-tension tracée avec l'électrode à disque tournant à 2000 tr/mn : la courbe 1 est relative à la solution de WATTS et la courbe 2 est obtenue en présence de l'inhibiteur.

Nous vérifions que l'adsorption des molécules organiques provoque une diminution de la capacité de double couche qui vaut environ $45 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ dans tout le domaine de courant étudié et qui reste pratiquement indépendante de la fréquence à un courant donné.

La résistance de transfert augmente par addition de butyne-2-diol 1,4 ce qui confirme une modification des vitesses des réactions électrochimiques aboutissant au dépôt de nickel.

Aux courants inférieurs à 2 mA, l'impédance faradique révèle deux boucles inductives : sur la figure V.2, pour $I = 0,4 \text{ mA}$ par exemple, on observe ces deux boucles inductives dans les domaines de fréquence $0,8 \text{ Hz} - 0,025 \text{ Hz}$ et $0,025 \text{ Hz} - 0,001 \text{ Hz}$. Il est à noter qu'au même courant, mais en présence de $16 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de butyne-2-diol 1,4, le diagramme d'impédance est inchangé ; on constate donc une sorte de saturation de l'effet inhibiteur, également observable sur la courbe courant-tension qui n'est déplacée que d'environ 2 mV lorsque la concentration de butyne-2-diol 1,4 passe de $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à $16 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Aux courants compris entre 2 mA et 20 mA, le diagramme d'impédance est modifié. L'impédance faradique présente, outre la boucle inductive déjà connue [I.EPELBOIN et R.WIART 1971], une boucle capacitive que l'on observe en très basses fréquences. En effet cette boucle capacitive se situe entre 0,4 Hz et 0,001 Hz, quel que soit le courant, comme le montrent les diagrammes relevés à 5 mA, 10 mA et 20 mA de la figure V.2.

Si la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses traduit une lente libération de la surface occupée par l'hydrogène adsorbé, le fait que cette boucle inductive devienne capacitive aux courants supérieurs à 2mA signifierait qu'à ces valeurs du courant, le recouvrement de l'électrode par l'espèce hydrogénée inhibitrice se met à augmenter avec le courant. Ceci correspondrait ainsi à un blocage de l'électrode qui augmenterait avec le courant.

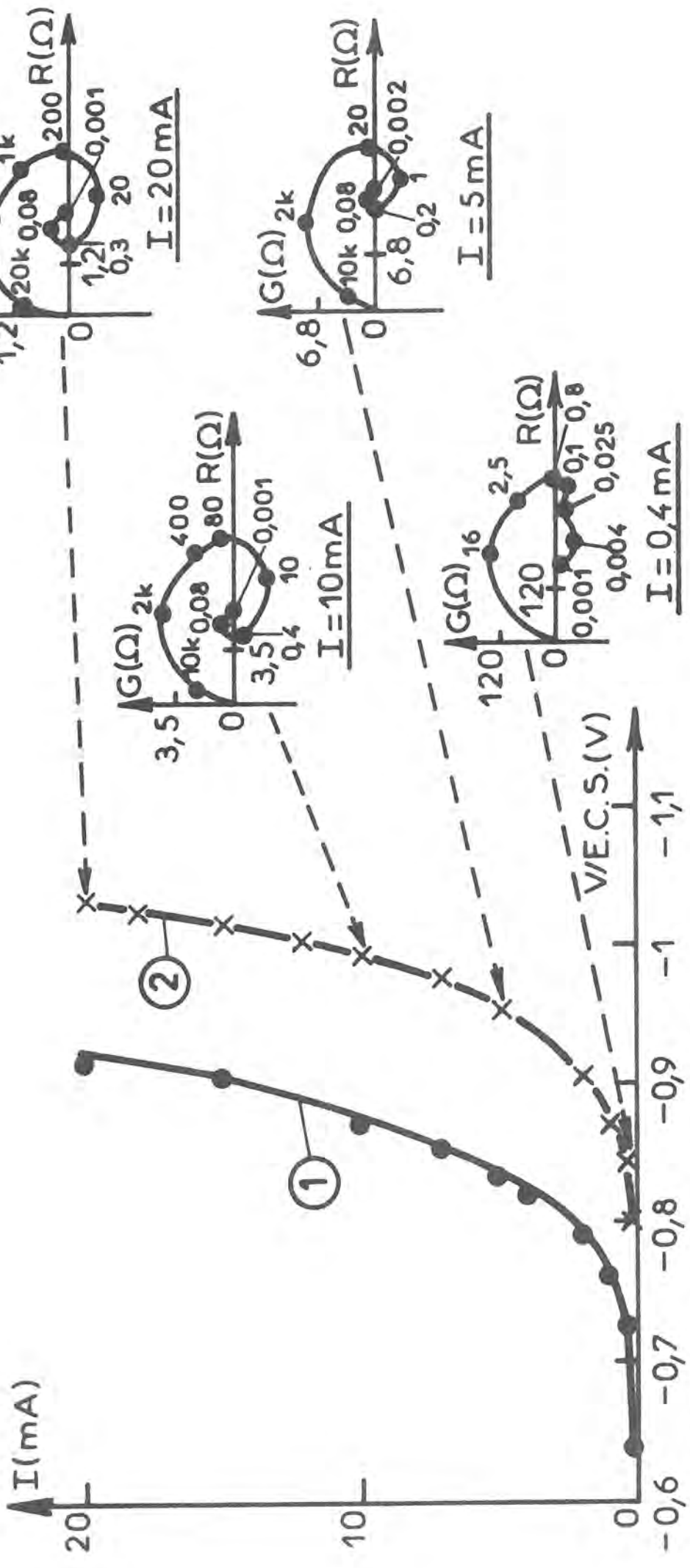


Figure V-2 Influence du butyne-2-diol 1,4

Courbes courant tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($R_e=9,5 \pm 0,5 \Omega$).
 Electrolyte de Watts : 300 g/l $NiSO_4$, 7H₂O - 35g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 40 g/l H_3BO_3 pH = 4,5
 Electrode à disque tournant (2000tr/mm, surface 0,2cm²).
 Concentration de butyne-2-diol 1,4 : 0 (courbe 1), $8 \cdot 10^{-3}M$ (courbe 2).
 Les diagrammes d'impédances $Z = R - jG$ sont obtenus dans les conditions de la courbe 2 et paramétrés en Hz.

b) Solution de WATTS pH = 0,5

Sur la figure V.3 sont représentées les courbes courant-tension relevées dans l'électrolyte de WATTS à pH = 0,5 (courbe 1) et en présence de $8 \cdot 10^{-3}$ M de butyne-2-diol 1,4 (courbe 2). L'inhibiteur provoque un déplacement de la courbe courant-tension vers des polarisations plus cathodiques identique à celui observé à pH = 4,5, et qui vaut environ 120 mV à 10 mA.

Dans un domaine de courant compris entre 0,4 mA et 5 mA, l'impédance faradique révèle deux boucles inductives. Un exemple de diagramme relevé dans ce domaine est représenté sur la figure V.3, à 1 mA ces deux boucles se situent dans le domaine de fréquence : 10 Hz - 0,05 Hz et 0,06 Hz - 0,001 Hz. Dans ce domaine de courant, la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses prend de l'ampleur lorsque le courant croît alors qu'en absence d'inhibiteur on observe le contraire.

Aux courants supérieurs à 5 mA et d'autant plus nettement que le courant augmente, le diagramme d'impédance présente la forme du diagramme relevé à 10 mA et représenté sur la figure V.3 : en plus des deux boucles inductives apparaissant dans les domaines de fréquence : 0,001 Hz - 0,3 Hz et 0,3 Hz - 20 Hz, on retrouve une boucle capacitive (entre 20 Hz et 140 Hz) analogue à celle qui apparaît en absence d'inhibiteur et qui ne semble donc pas modifiée par la présence de celui-ci dans l'électrolyte.

Le domaine d'existence de la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses est élargi par l'acidification de l'électrolyte : en effet celui-ci apparaît jusqu'à 10 mA environ à pH = 0,5 et seulement jusqu'à 2 mA à pH = 4,5.

C'est seulement vers 15 mA qu'en très basses fréquences on retrouve la boucle capacitive observée à pH = 4,5 et aux courants supérieurs à 5 mA (voir figure V.2). Cette boucle capacitive s'observe dans le même domaine de fréquence que le pH soit égal à 4,5 ou 0,5.

.../...

Il semble donc qu'en solution de WATTS acidifiée, la libération lente de la surface occupée par l'espèce hydrogénée est, en présence de butyne-2-diol 1,4, plus difficile puisqu'aux fréquences les plus basses, la boucle inductive persiste jusqu'à 5 mA. L'acidification de l'électrolyte retarde donc la réapparition du blocage de la surface qui ne s'effectuerait qu'à des courants supérieurs à 15 mA, où l'impédance devient capacitive en très basses fréquences.

V.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Pour interpréter les résultats de cette étude il apparaît dès maintenant indispensable de réviser le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel qui doit faire intervenir au moins trois intermédiaires de réaction. Afin de pouvoir élaborer un modèle capable de rendre compte des effets observés, il paraît nécessaire d'étudier l'impédance de l'électrode dans un espace de paramètres plus large, par exemple en modifiant la composition de l'électrolyte (concentration des ions nickel, nature de l'anion ...). De plus, une connaissance approfondie du mécanisme réactionnel devrait permettre de préciser le rôle des inhibiteurs sur la cinétique de l'électrocristallisation du nickel.

Par ailleurs, on notera que certaines corrélations, bien que non systématiques, semblent apparaître entre l'impédance et la texture des dépôts de nickel : une modification de texture s'accompagnant dans certains cas d'une modification du diagramme d'impédance. On observe ainsi, à pH = 4,5 que le passage, pour une densité de courant de $0,3 \text{ A/dm}^2$ [J.AMBLARD et coll. 1977], de la texture [110] à la texture [211], s'accompagne de la disparition de la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses. De même en présence de $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de butyne-2-diol 1,4, le passage, pour $0,3 \text{ A/dm}^2$ environ [J.AMBLARD et coll. 1977] de la texture [211] à la texture [211 + 111] correspond à la transformation de la boucle inductive en boucle capacitive que l'on observe aux fréquences les plus basses. Sans butyne-2-diol 1,4 à pH = 0,5, on observe également que le passage de la texture [110] à la texture [100] [J.AMBLARD 1977] correspond à l'apparition d'une boucle capacitive à 1 A/dm^2 . Par contre, à $0,4 \text{ A/dm}^2$ la disparition de

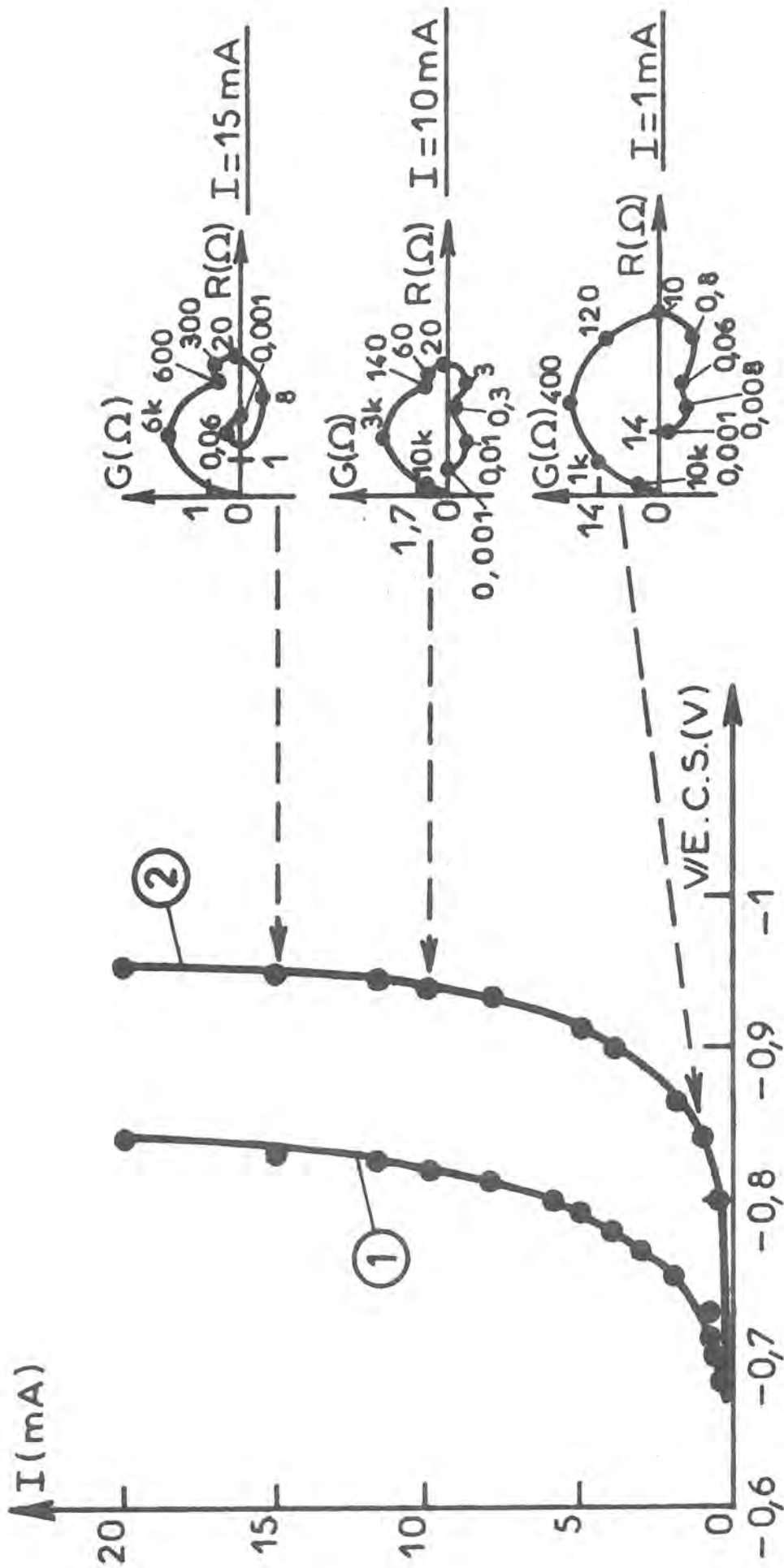


Figure V-3 Influence du butyne-2-diol 1,4

Courbes courant tension $I(V)$ stationnaires corrigées du terme de chute ohmique ($Re=9,5 \pm 0,5 \Omega$).
 Electrolyte de Watts : $300 \text{ g/l NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 35 \text{ g/l NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 40 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ pH = 0,5.
 Electrode à disque tournant (2000 tr/mn, surface $0,2 \text{ cm}^2$)
 Concentration de butyne-2-diol 1,4 : 0 (courbe 1), $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (courbe 2)
 Les diagrammes d'impédances $Z = R - jG$ sont obtenus dans les conditions de la courbe 2 et paramétrés en Hz.

la boucle inductive observée en très basses fréquences ne s'accompagne pas d'un changement de texture. On peut donc espérer que la richesse des renseignements tirés des mesures d'impédance et de l'étude de la texture des dépôts donnera des indications quant aux conséquences d'une modification spécifique de la vitesse de certaines réactions interfaciales sur l'apparition de certaines orientations préférentielles.

CHAPITRE VI

COUPLAGE ENTRE LE TRANSPORT PAR DIFFUSION ET L'ADSORPTION

DE QUELQUES INHIBITEURS DE L'ELECTROCRISTALLISATION

ETUDE DU COUPLAGE DIFFUSION - ADSORPTION D'UN INHIBITEUR

Les adjuvants parviennent au voisinage de la cathode par diffusion convective. Etant donné que la concentration c d'un adjuvant est très faible (10^{+4} à 10^{+5} fois) devant celle des cations qui se déchargent, le flux des molécules d'adjuvant est beaucoup plus faible que celui des cations. Aussi, aux concentrations utilisées dans la pratique, le transport de l'adjuvant limite-t-il très souvent les modifications qu'il apporte au déroulement de l'électrocrystallisation, ainsi que sa propre évolution ultérieure (consommation à la cathode, inclusion dans le dépôt).

Lorsque la vitesse de diffusion des adjuvants limite leur vitesse d'adsorption à la cathode, elle limite également leur action inhibitrice. Aussi nous sommes nous proposés d'étudier par des méthodes cinétiques (relevé des courbes de polarisation stationnaires ; tracé des diagrammes d'impédance) l'influence de la diffusion de deux inhibiteurs : l'acétate de plomb et le bromure de tétrabutylammonium sur l'électrocrystallisation du zinc en milieu acide et basique, ainsi que celle du butyne - 2 - diol 1.4 sur l'électrocrystallisation du nickel en solution de WATTS.

VI.1. INHIBITION DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

VI.1.1. Résultats expérimentaux

a) Influence de l'acétate de plomb

Dans l'électrolyte de la pile Leclanché (NH_4Cl 2,67 M, ZnCl_2 0,48 M $\text{pH} = 5,2$), la courbe courant-tension corrigée du terme de chute ohmique ($R_e = 2,9 \Omega \pm 0,1\Omega$) et relevée pour des vitesses de rotation de l'électrode supérieures à 1000 tr/mm est rappelée sur la figure VI.1 (courbe 1). En présence de 10^{-4} M d'acétate de plomb dans les mêmes conditions d'électrolyse, la courbe est déplacée vers des polarisations plus cathodiques (courbe 5 figure VI.1). Sur la figure VI.1 sont également représentées les courbes relevées pour des vitesses de rotation de l'électrode inférieures à 1000 tr/mm soit : 200 tr/mm (courbe 2), 400 tr/mm (courbe 3), 600 tr/mm (courbe 4). Pour des valeurs du courant inférieures à 3 mA le

.../...

déplacement de ces courbes vers des polarisations plus négatives diminue lorsque la vitesse de rotation de l'électrode diminue. En outre lorsque le courant augmente, l'apport des molécules inhibitrices par diffusion n'est plus suffisant et l'effet inhibiteur tend à disparaître d'autant plus facilement que la vitesse de rotation de l'électrode est plus faible. Par conséquent, l'apport des molécules inhibitrices par diffusion met en évidence la présence d'états stationnaires multiples, puisque l'on observe des courbes en forme de S.

En exemple de diagramme d'impédance relevé le long de la courbe 1 est représenté sur la figure VI.1 (diagramme A) : l'impédance faradique révèle trois boucles inductives. En présence de 10^{-4} M d'acétate de plomb, l'impédance faradique est modifiée : elle présente une boucle capacitive entre deux boucles inductives aux fréquences inférieures à 200 Hz (diagramme C obtenu dans les conditions du point C de la courbe 5). Sous l'influence de la diffusion, l'impédance faradique se modifie : celle-ci révèle une boucle inductive supplémentaire comme le montre le diagramme B obtenu dans les conditions du point B de la courbe 2, où cette boucle inductive se situe entre 0,02 Hz et 0,003 Hz. On remarque que la résistance de polarisation est négative et correspond à la pente négative de la courbe 2 au point B.

La courbe courant-tension relevée en milieu Leclanché (NH_4Cl 2,67 M, ZnCl_2 0,72 M pH = 5,2) est en forme de S et révèle l'existence d'états stationnaires multiples (courbe 1, figure VI.2). A l'abri de l'influence du transport de matière, l'addition de $5 \cdot 10^{-5}$ M d'acétate de plomb à l'électrolyte provoque la disparition des états stationnaires multiples et déplace la courbe vers des polarisations plus cathodiques (courbe 5). Sous l'influence du transport de matière c'est à dire pour des vitesses de rotation de l'électrode inférieures à 1000 tr/mn, aux courants inférieurs à 3 mA environ, on observe un déplacement des courbes d'autant plus faible que la vitesse de rotation est plus faible. Pour des courants supérieurs à 3 mA, l'effet inhibiteur régresse d'autant plus rapidement que la vitesse de rotation de l'électrode est plus faible. Le passage de la courbe 1 à la courbe 5 se fait par une succession de courbes intermédiaires mettant en relief des états stationnaires multiples analogues à ceux observés dans le milieu précédent.

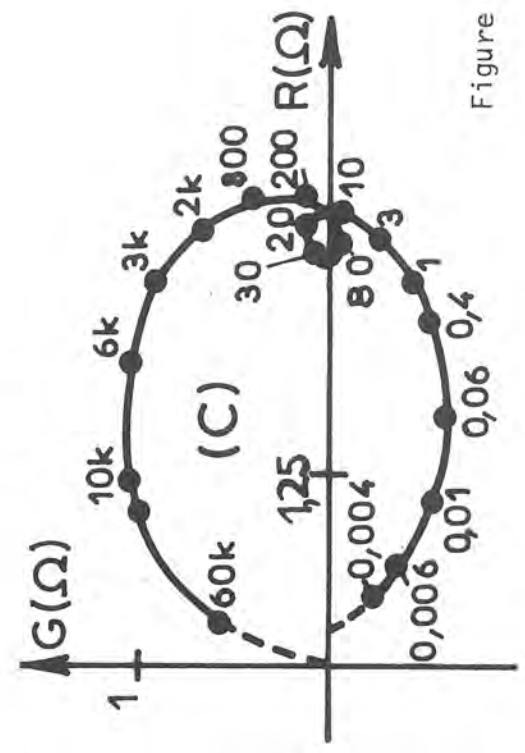
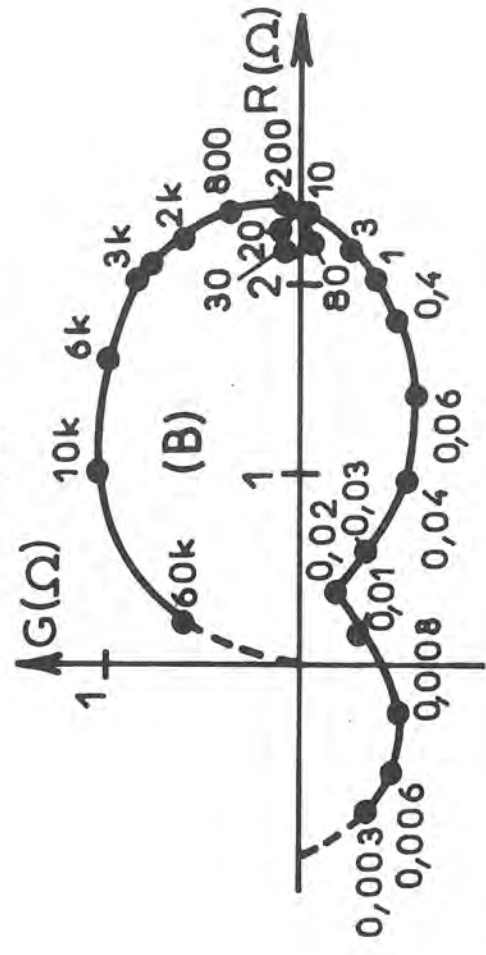
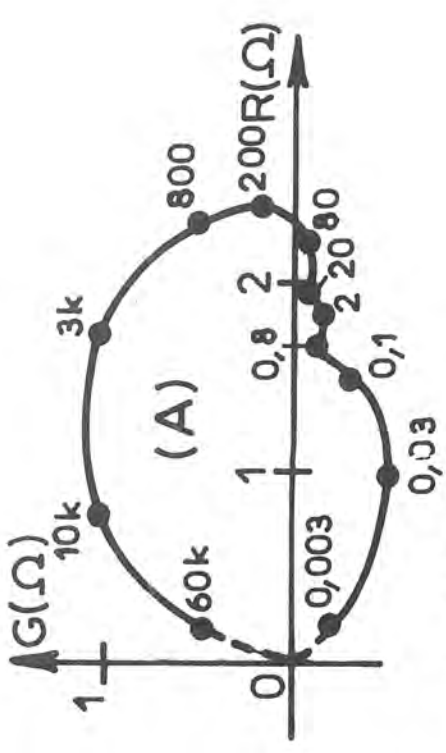
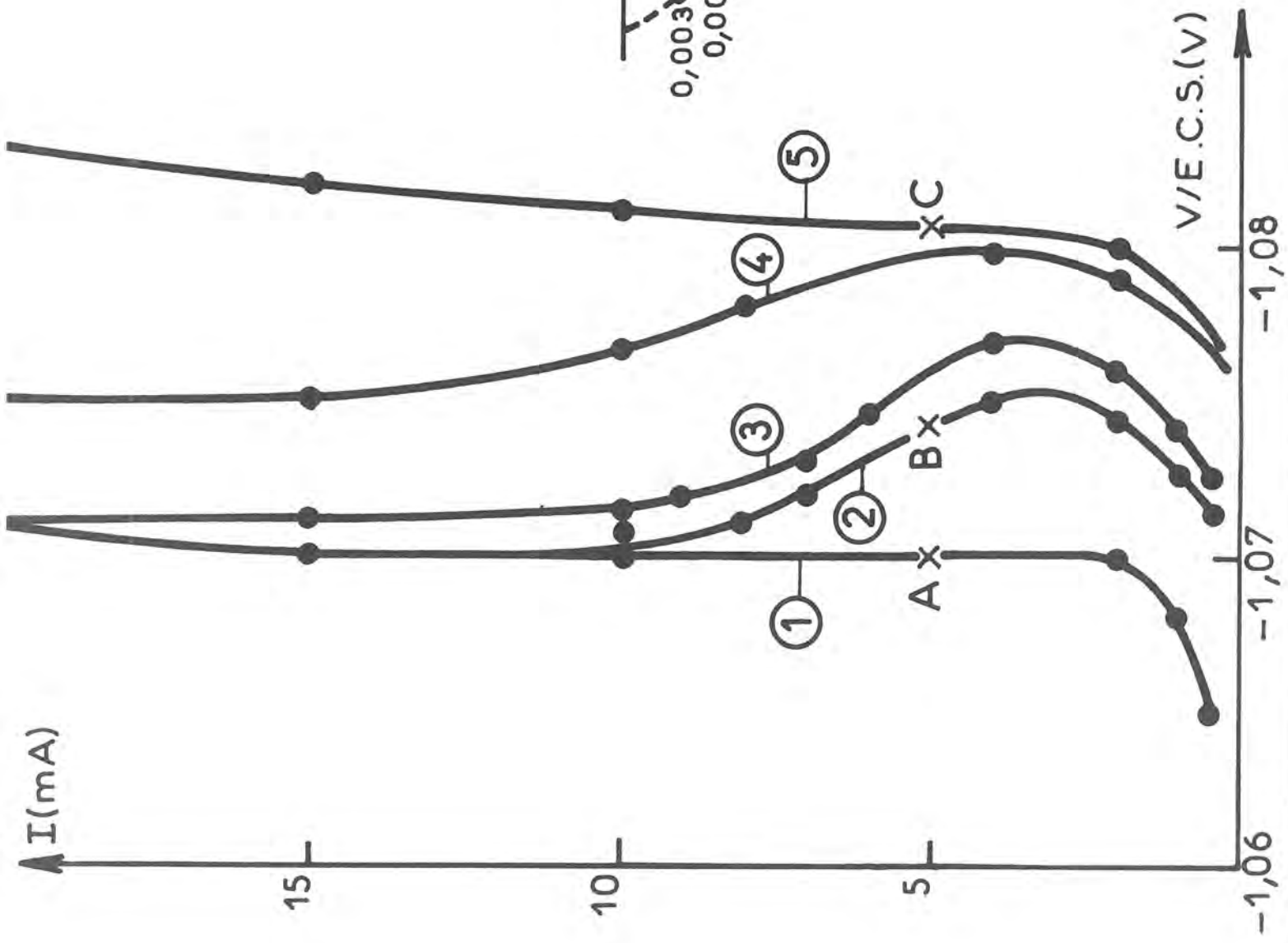


Figure VI-1

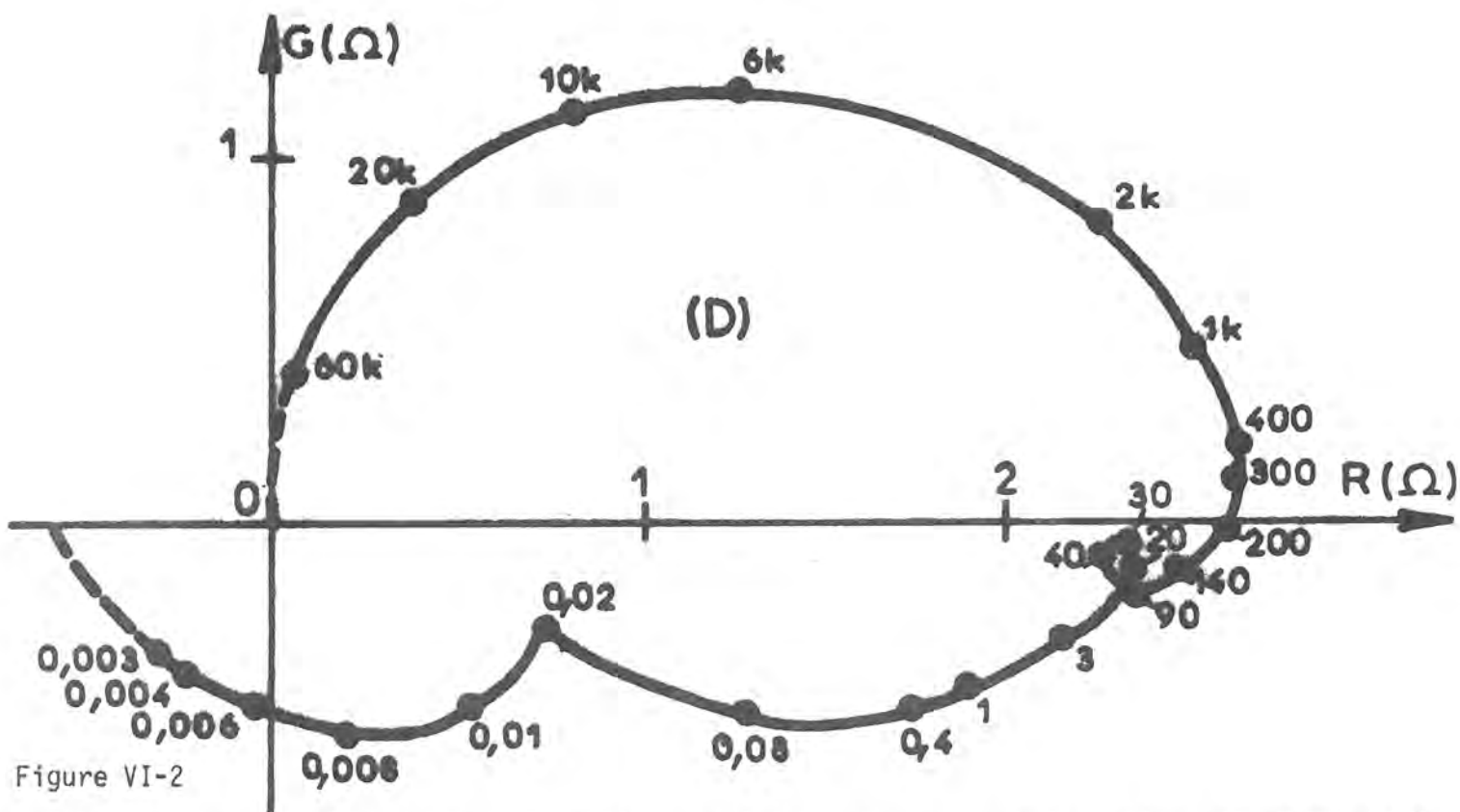
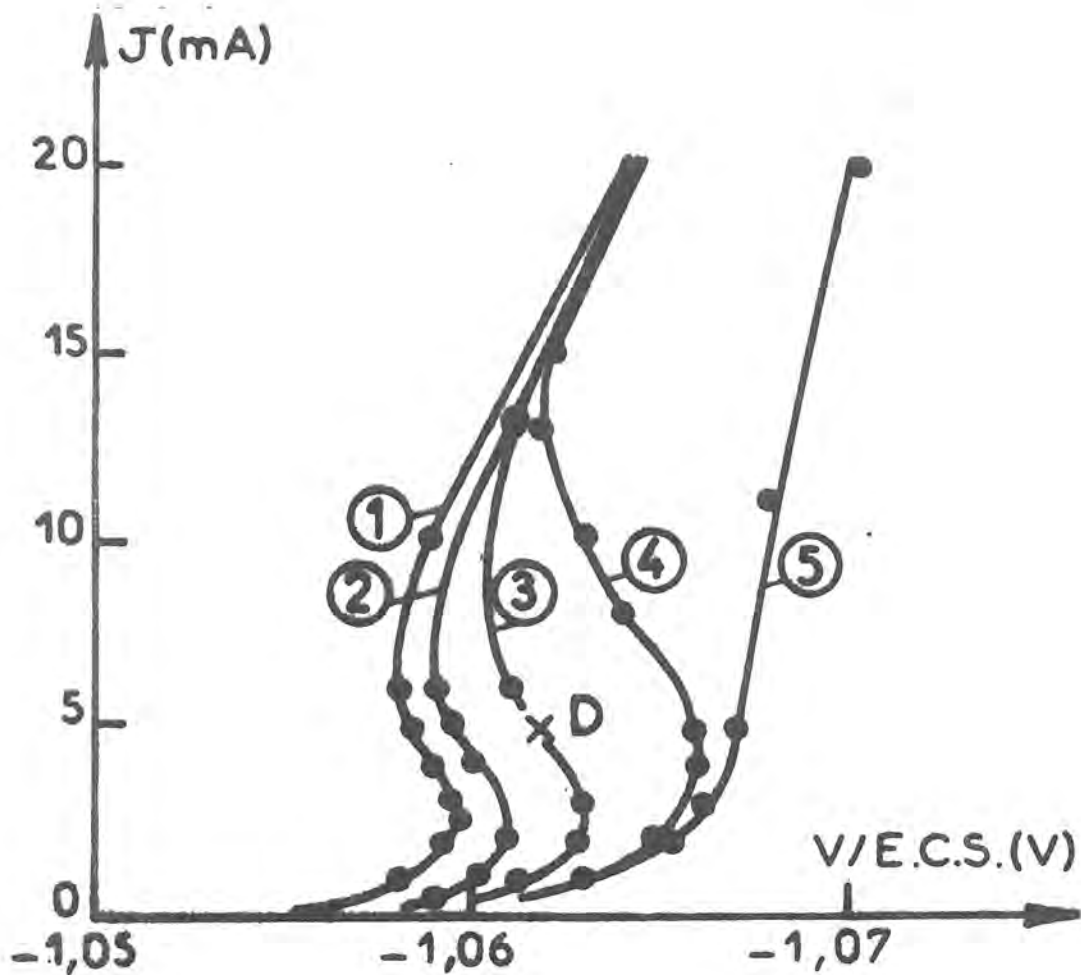


Figure VI-2

Courbes courant-tension stationnaires $I(V)$ corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 2,8\Omega \pm 0,1\Omega$)
 Electrolyte : $ZnCl_2$ 0,72M NH_4Cl 2,67M pH=5,2 - Electrode à disque tournant: (surface $0,28cm^2$)
 Courbe 1 sans adjuvant vitesse de rotation de l'électrode 1000 tr/mn.
 En présence de $5 \cdot 10^{-5}M$ d'acétate de plomb :
 Vitesse de rotation de l'électrode: 200tr/mn (courbe 2), 300 tr/mn (courbe 3), 600 tr/mn (courbe 4), 1000tr/mn (courbe 5).
 Diagramme d'impédance $Z = R - jG$, D obtenu dans les conditions du point D de la courbe 3, paramétré en Hz.

Le diagramme d'impédance est modifié de la même façon que précédemment sous l'influence de la diffusion, une boucle inductive supplémentaire apparaît entre 0,02 Hz et 0,003 Hz comme on peut le voir sur le diagramme D obtenu dans les conditions du point D de la courbe 3 de la figure VI.2.

En milieu alcalin (KOH 7 M, ZnO 0,5 M), la courbe de polarisation est de forme univoque pour une vitesse de rotation de l'électrode égale à 1500 tr/mn (courbe 1 figure VI.3). En présence de 10^{-5} M d'acétate de plomb, aux vitesses de rotation inférieures à 1500 tr/mn, on observe une déformation des courbes courant-tension analogue à celle observée en milieu acide, toutefois dans cet électrolyte l'effet inhibiteur ne régresse qu'à partir de 10 mA environ (courbes 2 et 3 figure VI.3).

L'influence de la diffusion se révèle encore par l'apparition d'une boucle inductive supplémentaire entre 0,02 Hz et 0,001 Hz (diagramme E relevé dans les conditions du point E de la courbe 2 figure VI.3).

On remarquera que les concentrations d'adjuvant diffèrent selon le type d'électrolyte étudié, car nous avons choisi les concentrations optimales pour observer nettement des états stationnaires multiples dus à l'influence du transport de matière. En effet, pour des concentrations d'adjuvant supérieures, on n'observe plus d'états stationnaires multiples dans le domaine des courants inférieurs à 20 mA, on constate seulement que le déplacement des courbes vers les polarisations plus cathodiques diminue, quand on réduit la vitesse de rotation de l'électrode.

Quel que soit le milieu étudié, on remarquera également que l'influence de la diffusion de l'inhibiteur se traduit sur l'impédance par l'apparition d'une boucle inductive supplémentaire dans le domaine de fréquences (0,02 Hz à 0,003 Hz) sans modification de la forme du diagramme d'impédance observée en présence de l'inhibiteur et à l'abri de l'influence du transport de matière.

.../...

b) Influence du bromure de tétrabutylammonium

En milieu Leclanché (NH_4Cl 2,67 M, ZnCl_2 0,72 M pH = 5,2) et en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M de NBu_4Br , on observe une influence de la diffusion de l'inhibiteur analogue à celle de PbAc_2 .

L'influence de la vitesse de rotation de l'électrode met en évidence des états stationnaires multiples plus marqués comme on peut le voir sur la figure VI.4. Alors qu'en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M de NBu_4Br l'effet inhibiteur ne régresse qu'au-dessus de 8 mA environ, en présence de PbAc_2 à la même concentration, celui-ci régressait au-dessus de 3 mA. Ceci peut venir du fait qu'à l'abri de l'influence du transport de matière, le déplacement de la courbe de polarisation est plus important avec NBu_4Br qu'avec PbAc_2 (voir figure III.13 du chapitre III, J. BRESSAN, M. KSOURI et R. WIART 1977, J. BRESSAN, I. EPELBOIN et R. WIART 1978).

On voit apparaître sur le diagramme d'impédance (diagramme F relevé dans les conditions du point F de la courbe 2 figure VI.4) comme dans le cas de PbAc_2 une boucle inductive supplémentaire. Toutefois la fréquence au sommet de cette boucle inductive, égale à 0,06 Hz, est supérieure à celle observée dans le cas de l'acétate de plomb où elle valait 0,008 Hz.

En milieu alcalin (KOH 7 M, ZnO 0,5 M) et en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ M de NBu_4Br , on constate un effet de la vitesse de rotation de l'électrode sur les courbes de polarisation analogue à celui observé en milieu acide. Celles-ci prennent une forme de S : l'influence de la diffusion de l'inhibiteur révèle l'existence d'états stationnaires multiples (figure VI.5).

L'impédance est modifiée de la même façon qu'en milieu acide (diagramme G relevé dans les conditions du point G de la courbe 2 figure VI.5).

c) Comparaison de l'influence des deux inhibiteurs sur les diagrammes d'impédance

La boucle inductive supplémentaire observée sous l'influence de la diffusion de l'inhibiteur est-elle une boucle de diffusion pure ? .

.../...

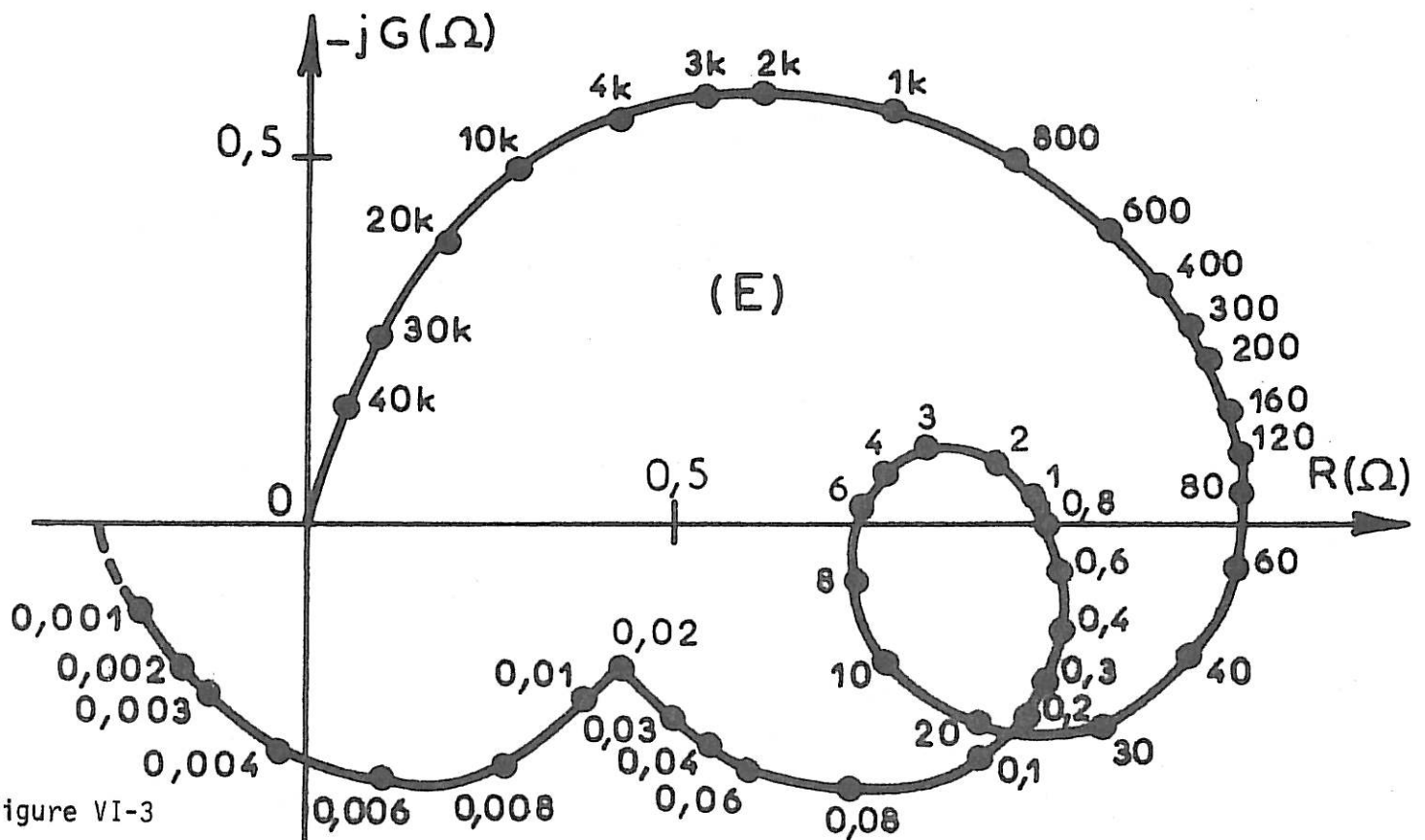
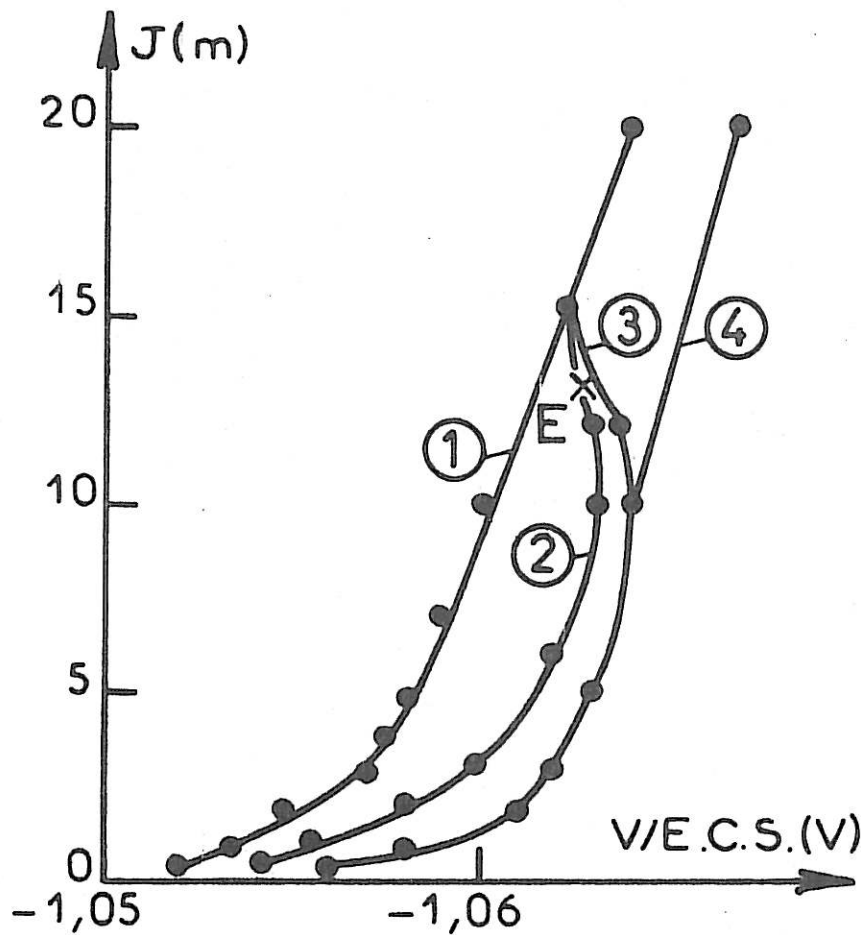


Figure VI-3

Courbes courant-tension stationnaires $I(V)$ corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 1,60 \Omega \pm 0,05 \Omega$)

Electrolyte : KOH 7M ZnO 0,5 M - Electrode à disque tournant : surface $0,28 \text{ cm}^2$

Courbe 1 sans adjuvant vitesse de rotation de l'électrode 1500 tr/mn

En présence de 10^{-3} M d'acétate de plomb.

Vitesse de rotation de l'électrode : 200 tr/mn (courbe 2), 600 tr/mn (courbe 3), 1500 tr/mn (courbe 4).

Diagramme d'impédance $Z = R - jG$, E obtenu dans les conditions du point E de la courbe 2, paramétré en Hz

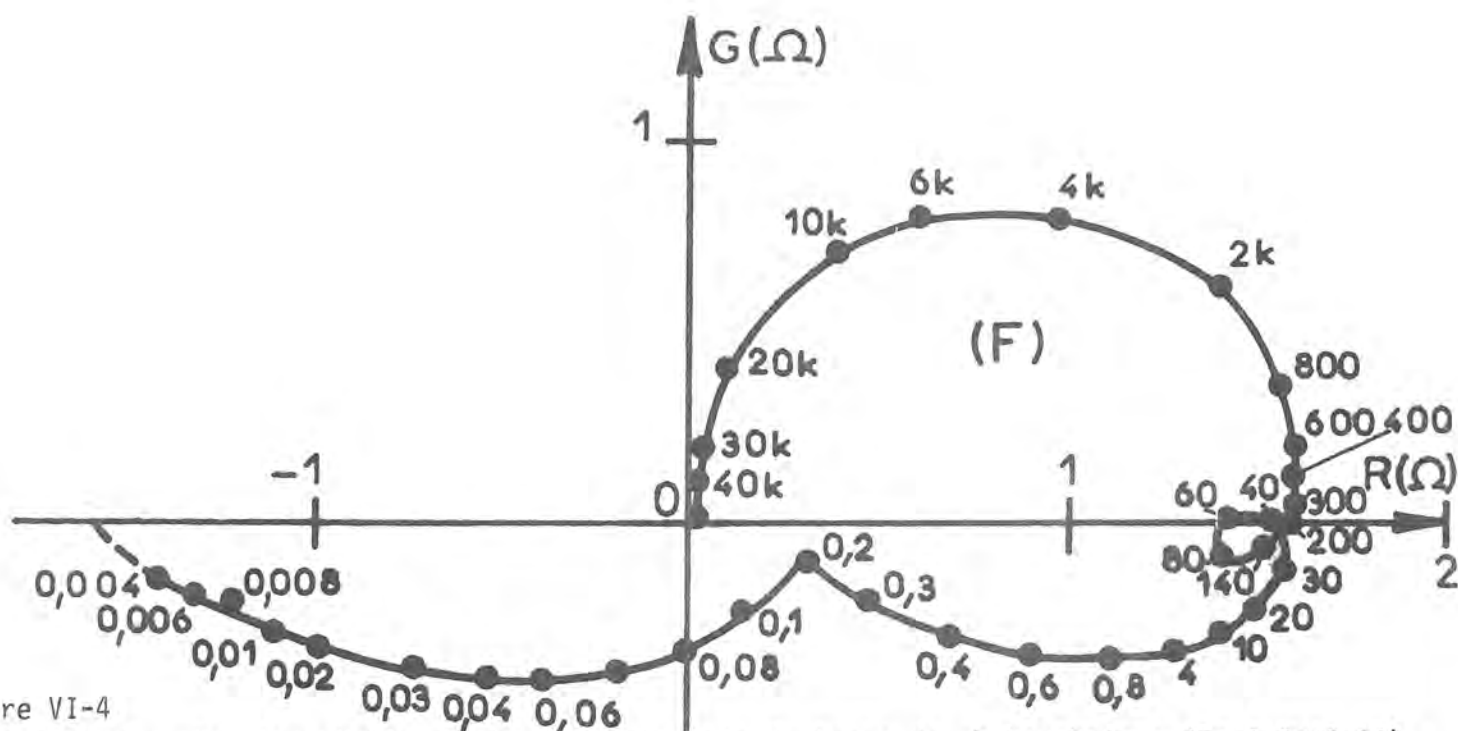
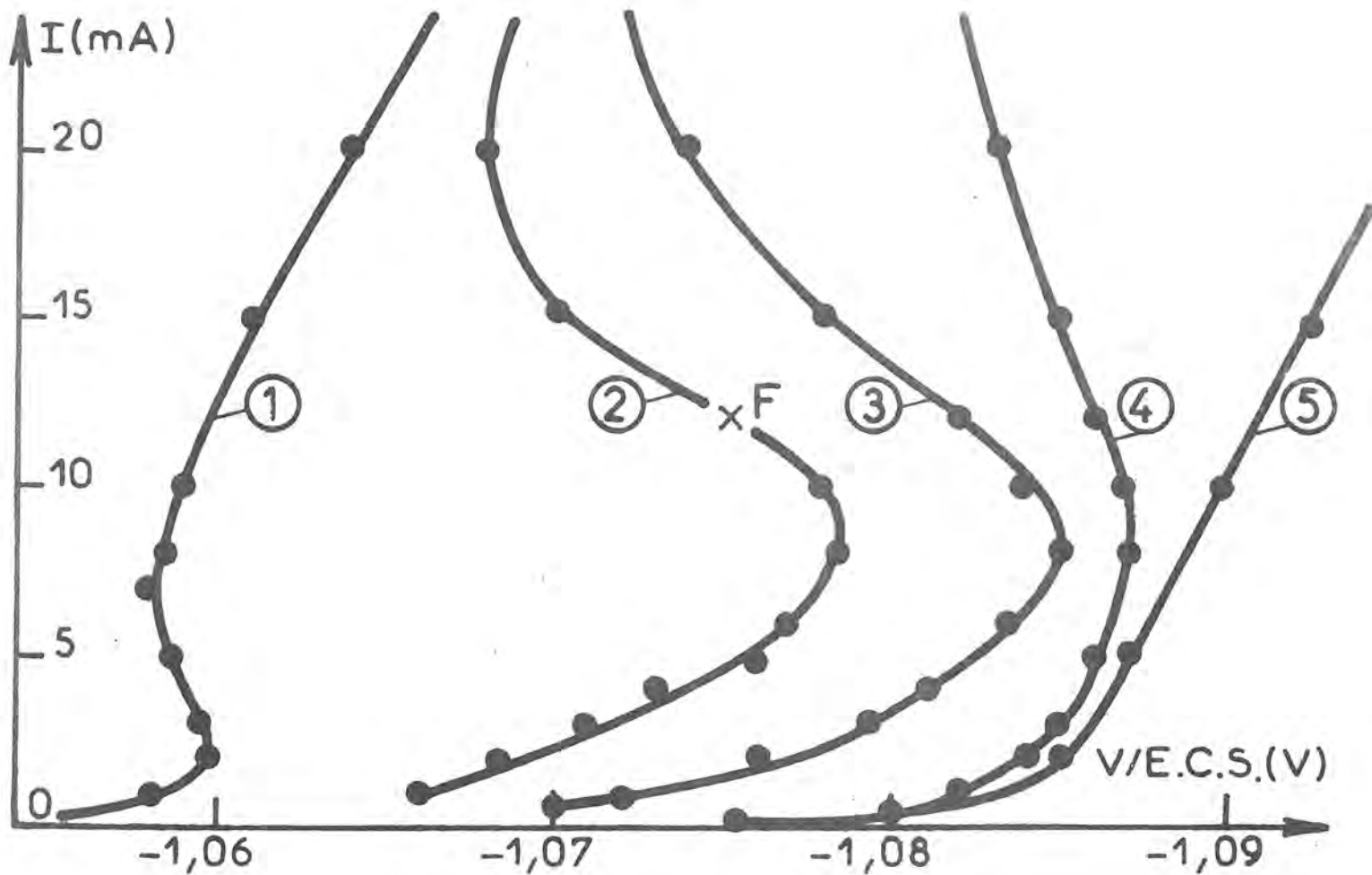


Figure VI-4
 Courbes courant-tension stationnaires $I(V)$ corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 3,0 \Omega \pm 0,1 \Omega$)
 Électrolyte : $ZnCl_2$ 0,72M NH_4Cl 2,67M pH = 5,2 - Electrode à disque tournant : surface $0,2 \text{ cm}^2$
 Courbe 1 sans adjuvant vitesse de rotation 1000 tr/mn . En présence de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de bromure de tétrabutylammonium - Vitesse de rotation de l'électrode : 100 tr/mn (courbe 2), 200 tr/mn (courbe 3), 500 tr/mn (courbe 4), 1000 tr/mn (courbe 5).
 Diagramme d'impédance $Z = R - jG$ (F) obtenu dans les conditions du point F de la courbe 2 paramétré en Hz.

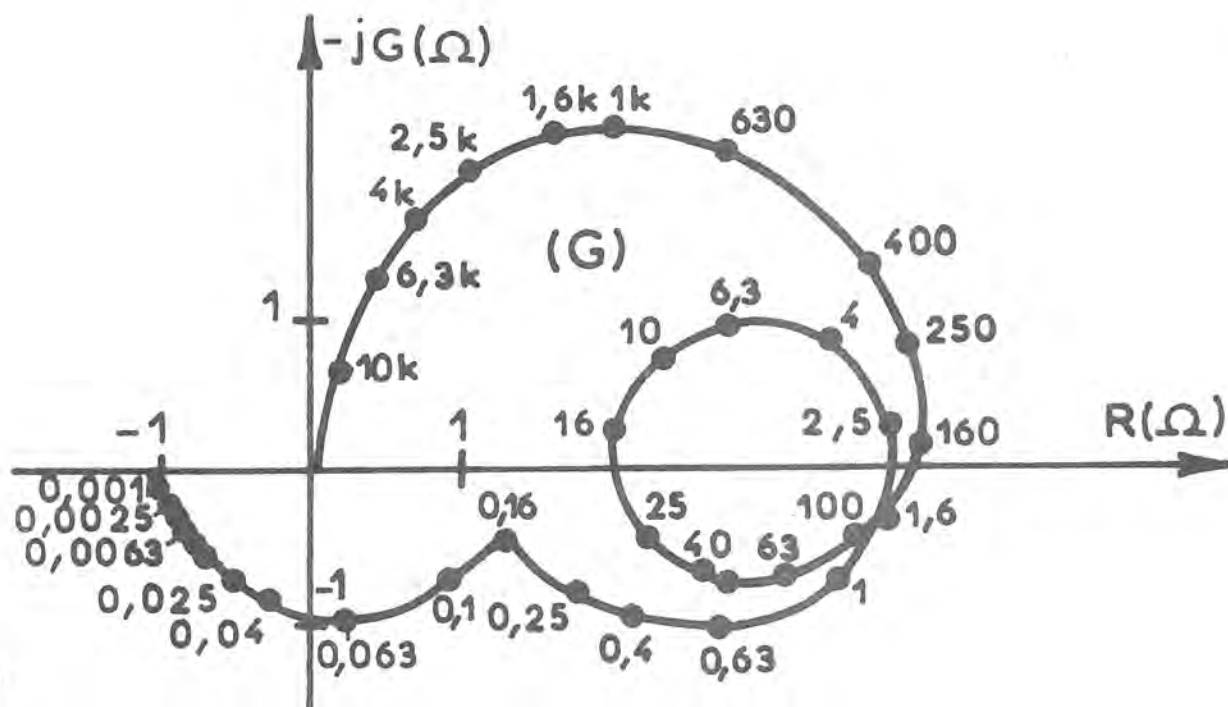
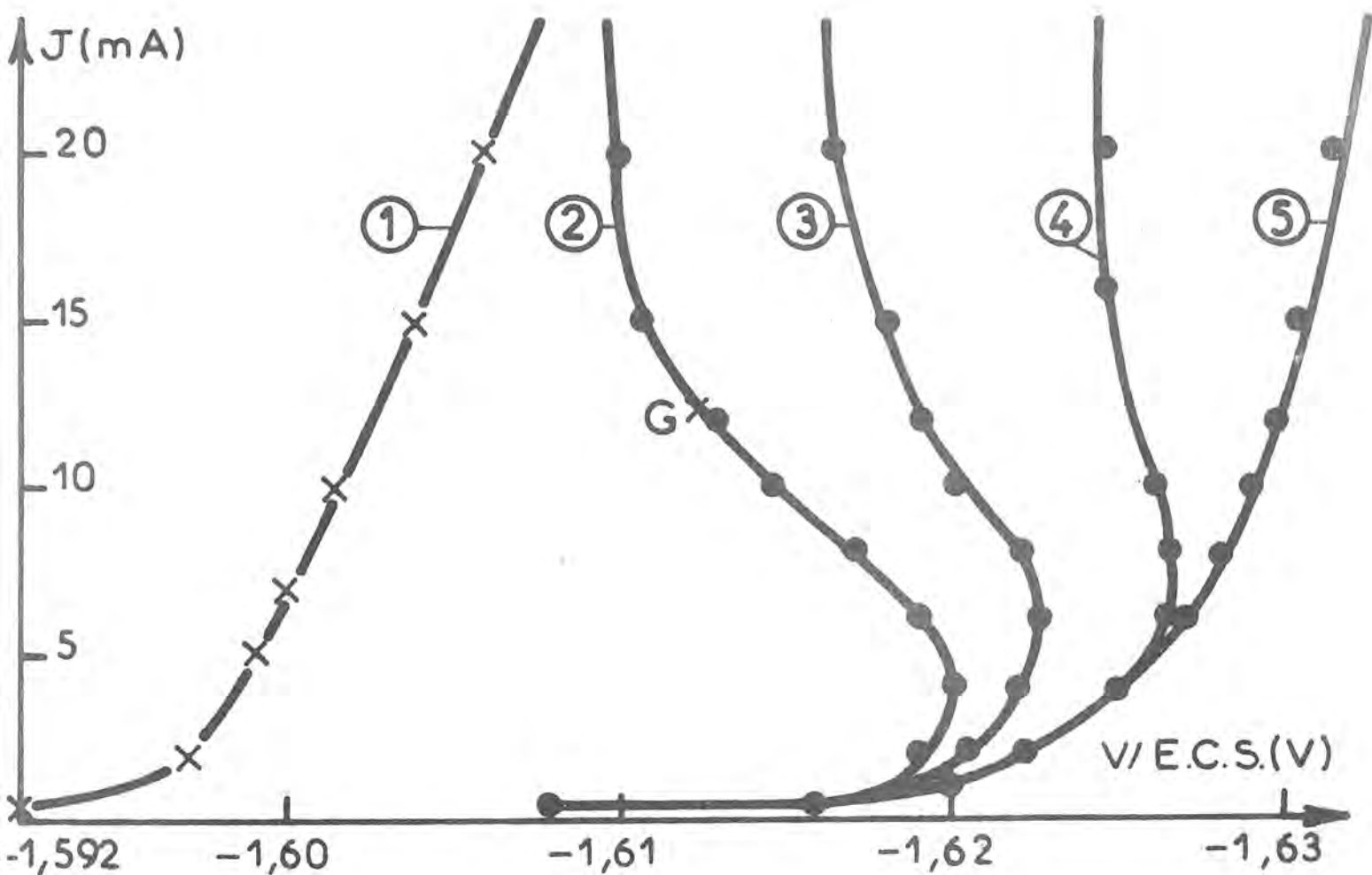


Figure VI-5

Courbes courant-tension stationnaires $I(V)$ corrigées du terme de chute ohmique ($R_e=1,90\Omega\pm 0,05\Omega$)
 Electrolyte : KOH 7M ZnO 0,5M - Electrode à disque tournant : surface $0,2\text{ cm}^2$
 Courbe 1 sans adjuvant vitesse de rotation 1500 tr/mn - En présence de $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ de bromure de tétrabutylammonium . Vitesse de rotation de l'électrode : 100 tr/mn (courbe 2), 200 tr/mn (courbe 3), 500 tr/mn (courbe 4), 1500 tr/mn (courbe 5).
 Diagramme d'impédance $Z = R - jG$ (G) obtenu dans les conditions du point G de la courbe 2, paramétré en Hz.

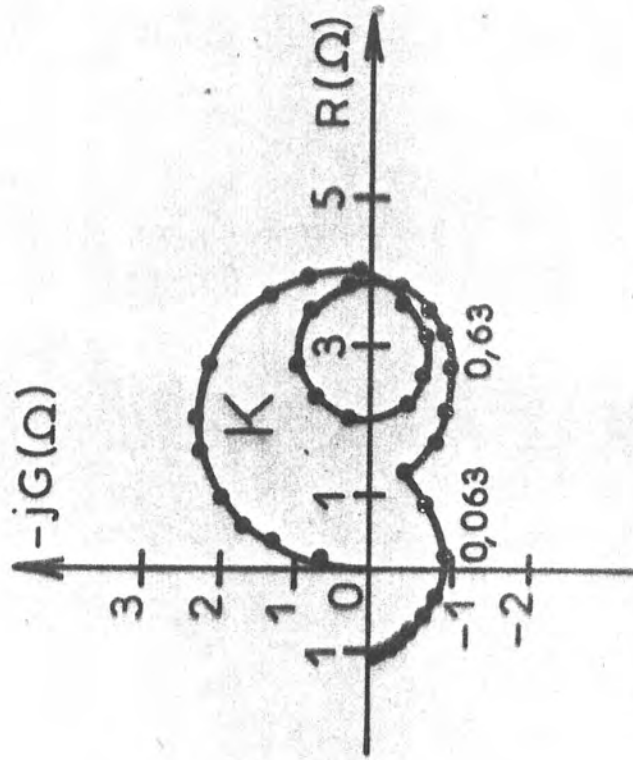
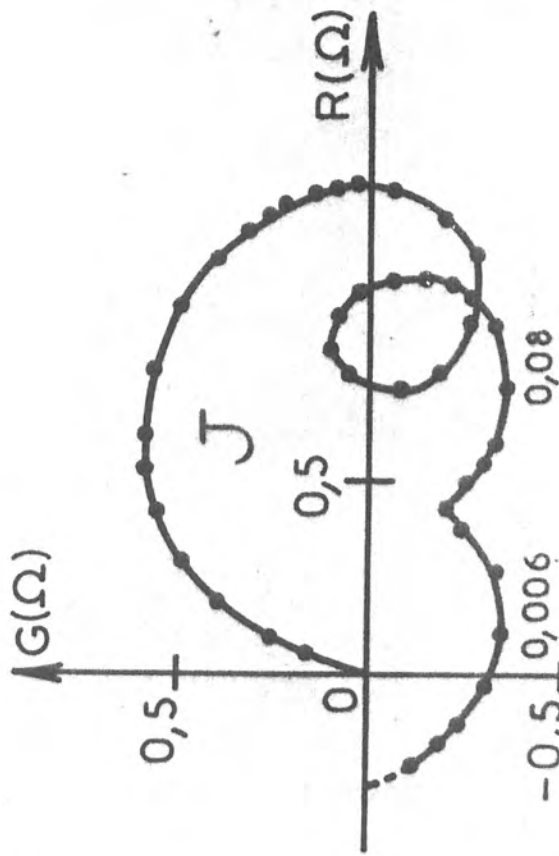
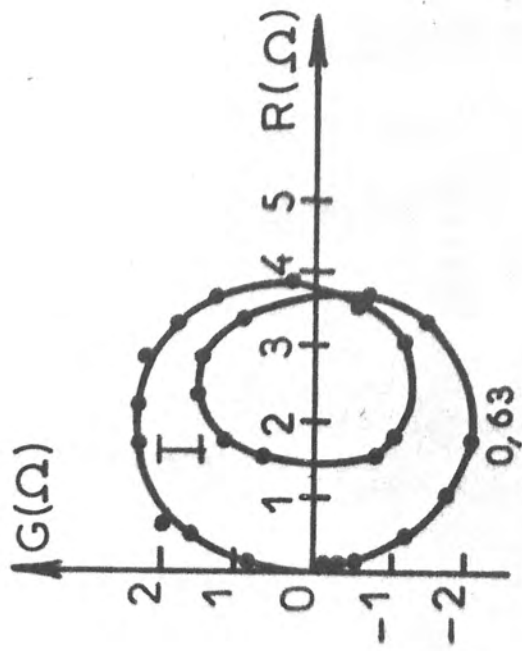
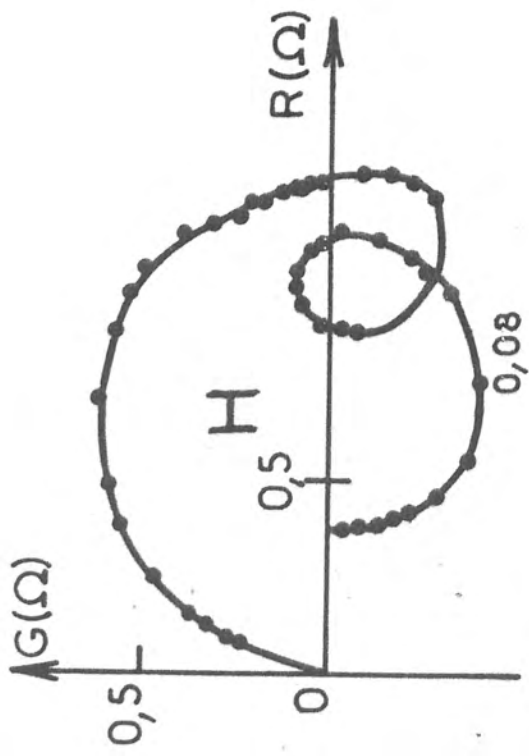


Figure VI-6

- Electrolyte KOH 7M ZnO 0,5M
- Diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ paramétrés en Hz
- En présence d'acétate de plomb : H (1500 tr/min), J (200 tr/min)
- En présence de bromure de tétrabutylammonium : I (1500 tr/min), K (100 tr/min).

Il est connu que l'impédance de diffusion peut se mettre sous la forme $Z_d = R_d \frac{\text{th } \sqrt{j\omega} \delta}{\sqrt{j\omega} \delta}$ avec $u = \omega \frac{\delta^2}{D}$ [C. DESLOUIS et coll. 1977] où $\omega = 2 \pi f$, f étant la fréquence, δ l'épaisseur de la couche de diffusion et D le coefficient de diffusion de l'espèce transportée. On sait qu'au maximum de la boucle $u_{\text{max}} = \omega_{\text{max}} \frac{\delta^2}{D} = 2,53$. De plus sachant que $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$ où ν représente la viscosité cinématique et Ω la vitesse de rotation de l'électrode, on peut calculer D à partir de u_{max} .

Dans le cas de l'acétate de plomb avec $f_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$, $\nu = 10^{-2} \text{ St}$, $\Omega = 300 \text{ tr/mm}$, on trouve $D = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Dans le cas du bromure de tétrabutylammonium avec $f_{\text{max}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$, $\nu = 10^{-2} \text{ St}$ et $\Omega = 100 \text{ tr/mm}$, on trouve $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Ces coefficients de diffusion calculés ne sont pas les coefficients de diffusion des molécules inhibitrices. Par conséquent cette boucle inductive n'est pas une simple boucle de diffusion mais elle traduit un autre phénomène, c'est à dire un couplage entre la diffusion et un autre processus beaucoup plus lent que la diffusion elle-même.

Sur la figure VI.6 sont rappelés les diagrammes d'impédance obtenus en milieu alcalin additionné d'acétate de plomb (diagrammes H et J) ou de bromure de tétrabutylammonium (diagrammes I et K). A l'abri de l'influence du transport de matière (i.e. vitesse de rotation de l'électrode égale à 1500 tr/mm), la fréquence au sommet de la boucle inductive observée aux fréquences les plus basses est plus faible dans le cas de PbAc_2 (0,08 Hz) que dans le cas de NBu_4Br (0,63 Hz) comme nous l'avons déjà constaté [Chapitre III]. L'influence de la diffusion se traduit par l'apparition d'une boucle inductive supplémentaire aux fréquences les plus basses sans modification de la forme du diagramme d'impédance et de ses fréquences caractéristiques. La fréquence au sommet de cette boucle inductive est environ 10 fois plus faible dans le cas de PbAc_2 (0,006 Hz) que dans le cas de NBu_4Br (0,063 Hz).

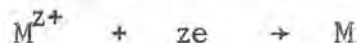
Par conséquent bien que l'apparition de cette boucle inductive due à la diffusion de l'inhibiteur ne perturbe pas le reste du diagramme d'impédance, la fréquence au sommet de cette boucle suit celle de la boucle inductive qui la précède et qui traduit la relaxation du nombre de sites actifs à la surface de l'électrode.

VI.1.2. Interprétation

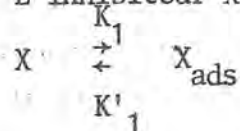
Il est connu que l'impédance due à la diffusion d'espèces ioniques et celle due à des réactions chimiques en volume où ces espèces se transforment sont couplées et interagissent l'une sur l'autre [R. DE LEVIE et coll. 1969, M. MOREIRA et R. DE LEVIE 1970, R.D. ARMSTRONG et coll. 1973, D. LELIEVRE et V. PLICHON 1977, D. LELIEVRE 1978].

Ici nous allons montrer que l'impédance de diffusion d'un inhibiteur de réaction dépend de la cinétique d'adsorption-désorption de cet inhibiteur.

Considérons que le dépôt du métal M se déroule selon :



L'inhibiteur X s'adsorbe et se désorbe suivant la réaction

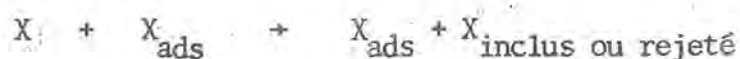


Ces molécules tendent à bloquer les sites de croissance et d'incorporation (marches, coins, émergences de dislocation-vis, etc ...). Lorsqu'une marche en cours de progression rencontre des molécules fortement adsorbées, elle doit se déformer ou augmenter de hauteur pour déborder l'obstacle [J.O'M. BOCKRIS et G.A. RAZUMNEY 1967]. Ce blocage des sites s'accompagne de fréquentes inclusions dans les dépôts. Dans certains cas de forte inhibition, l'inclusion s'effectue de manière périodique au cours de la croissance et confère de ce fait une structure lamellaire au revêtement [H. FISCHER 1972, H. BROWN 1972].

J. EDWARDS (1962, 1964) considère que la quantité d'inhibiteur adsorbé ne dépend pas de la vitesse d'inclusion. Le recouvrement est ainsi régi par la cinétique d'adsorption-désorption mais pas par la cinétique de consommation.

Nous allons adopter cette hypothèse pour simplifier le problème.

Cela équivaut à imaginer qu'il peut se produire une réaction du type suivant :



.../...

Une molécule d'adjuvant s'adsorbe, la croissance se poursuit, cette molécule s'inclut au cours de la croissance et simultanément une autre s'est adsorbée. La consommation n'appauvrit pas l'interface. Selon ces hypothèses le bilan de matière s'écrit :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 C_0 (1-\theta) - K'_1 \beta \theta$$

où K_1 représente la vitesse d'adsorption de l'inhibiteur X, K'_1 sa vitesse de désorption, θ le taux de recouvrement de X_{ads} et β sa concentration superficielle maximale.

On choisit l'expression du courant suivante :

$$J = J_0 \frac{V - V_0 \alpha \theta}{V_0 (1 + \alpha \theta) - V}$$

où J_0 , V_0 et α sont des constantes.

Cette expression arbitraire, qui ne traduit évidemment pas les différents processus de l'électrocristallisation du zinc, a l'avantage de permettre de simuler d'une manière simple des courbes $I(V)$ analogues aux courbes expérimentales de la figure VI.1. .

On adopte une expression du flux de consommation de la forme $\gamma J \theta$ proche de celle utilisée par EDWARDS (1964). EDWARDS exprime le flux de consommation $\Phi_{cons} = \gamma J C_0$ et il considère que le taux de recouvrement θ de X_{ads} est petit et proportionnel à C_0 .

La loi de FICK : $\frac{\partial C^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2}$ a pour conditions aux limites

pour $x = 0$, $\gamma J \theta = \left(\frac{\partial C^*}{\partial x}\right)_{x=0}$ qui indique que le flux de consommation est égal au flux de diffusion.

pour $x = \delta$, $C^* = C$.

La résolution de ce système d'équations dans les conditions stationnaires, nous conduit à une équation du 3e degré en J de la forme :

$$\lambda_3 J^3 + \lambda_2 J^2 + \lambda_1 J + \lambda_0 = 0$$

Les différents coefficients λ_i ($i = 0, \dots, 3$) ainsi que tous les détails des calculs aboutissant à cette expression sont donnés dans l'annexe 2.

En absence d'inhibiteur ($\theta = 0$), avec le jeu de paramètres donné dans la légende de la figure VI.7, on simule une courbe de polarisation telle que la courbe 1 (figure VI.7 (a)), l'expression du courant étant dans ce cas :

$$J = J_0 \frac{V}{V_0 - V} \text{ valable pour } 0 < V < V_0$$

En présence d'inhibiteur et à l'abri de l'influence du transport de matière, avec les mêmes valeurs des paramètres que précédemment mais avec $C \neq 0$ et $\delta = 0$, on simule la courbe 5 figure VI.7(a) dont l'équation est :

$$J = J_0 \frac{V - V_1}{V_0 + V_1 - V} \text{ avec } V_1 = \frac{V_0 \alpha \gamma' C}{1 + \gamma C} \text{ où } \gamma' = \frac{K_1}{K_1' \beta}$$

Cette courbe admet pour asymptote $V = V_0 + V_1$. Dans ce cas $\theta = \frac{\gamma' C}{1 + \gamma' C}$ et reste constant le long de la courbe (courbe 1 figure VI.7 (c)).

Pour $V_0 < V < V_0 + V_1$ l'équation du 3e degré en J admet 3 racines réelles :

$V_0 < V < V_1$: 1 racine > 0 , 2 racines < 0

$V_0 = V_1$: 1 racine > 0 , 1 racine = 0, 1 racine < 0

$V_1 < V < V_0 + V_1$: 2 racines > 0 , 1 racine < 0

Pour $V_0 < V < V_0 + V_1$, on simule les courbes 2,3,4 de la figure VI.7(a) avec le même jeu de paramètres que précédemment mais $\delta \neq 0$. Plus la vitesse de rotation diminue plus les courbes se rapprochent de la courbe 1. Lorsque la densité de courant augmente, pour une vitesse de rotation donnée, l'effet inhibiteur régresse. On peut remarquer l'évolution de θ dans de telles conditions, celui-ci tend vers 0 lorsque la densité de courant augmente (courbe 2 figure VI.7 (c)).

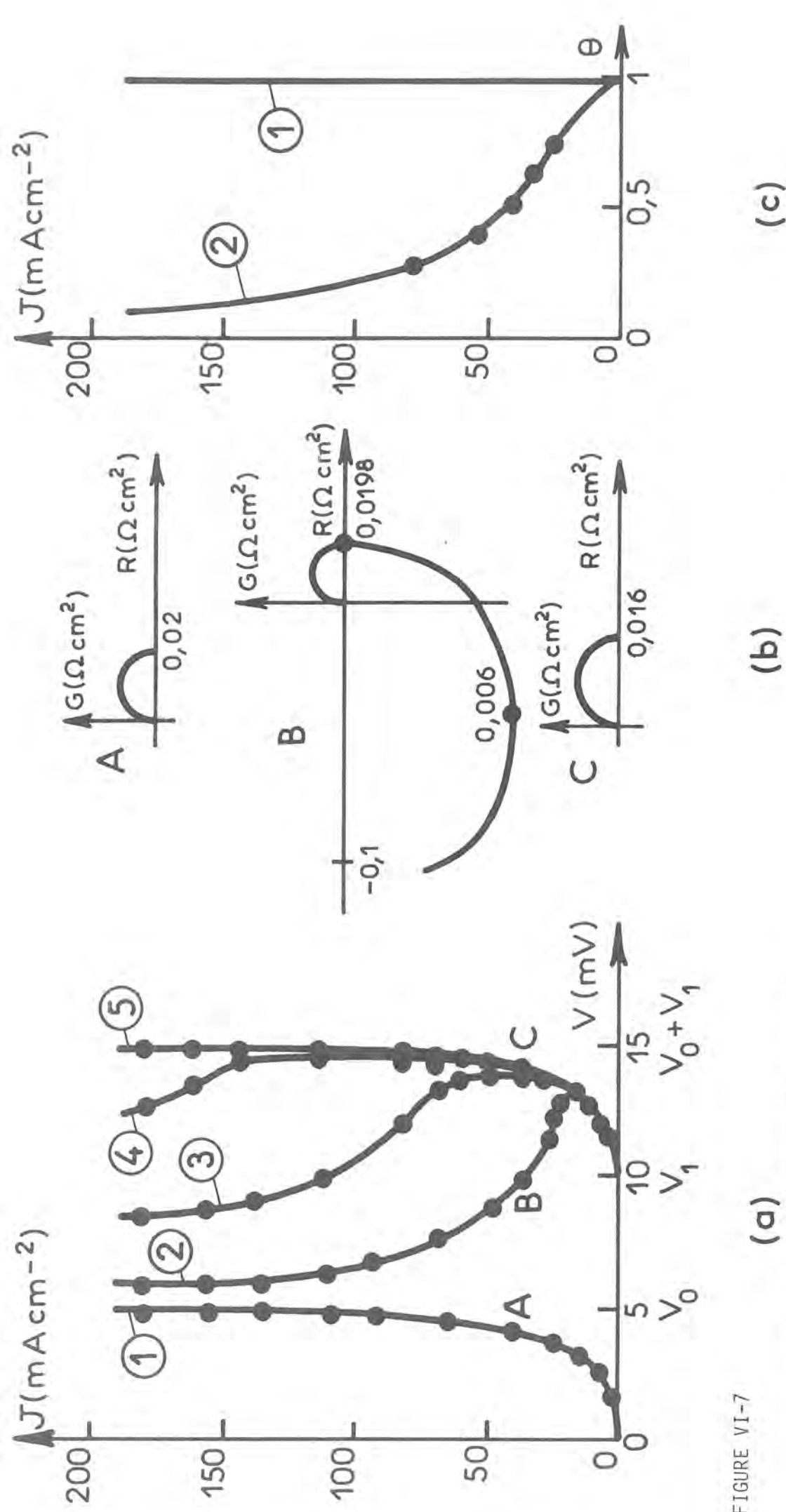


FIGURE VI-7

Le calcul de l'impédance faradique Z_F , détaillé dans l'annexe 2, nous conduit à :

$$Z_F = R_t - V_0 \frac{\gamma \gamma' \delta}{D} \alpha \theta (1-\theta) \frac{\text{th } \sqrt{j\omega\tau_D} / \sqrt{j\omega\tau_D}}{(1+\gamma' C_O)(1+j\omega\tau) + \frac{\gamma \gamma' \delta}{D} (1-\theta) J \frac{\text{th } \sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}}}$$

$$\text{avec } \tau_D = \frac{\delta^2}{D} \cdot \tau = \frac{1}{K'_1 (1+\gamma' C_O)} \quad \text{et} \quad R_t = \frac{(V_0 (1+\alpha\theta) - V)^2}{J_0 V_0}$$

En absence d'inhibiteur, $C = 0$ d'où $\theta = 0$ par conséquent $Z_F = R_t$. On simule avec le jeu de paramètres donné dans la légende, des diagrammes d'impédance tels, que le diagramme A (b) simulé au point A de la courbe 1 figure VI.7. (a) , (b).

Dans les conditions de forte rotation l'épaisseur de la couche de diffusion $\delta = 0$ et l'impédance faradique Z_F se réduit au terme R_t et on simule le diagramme C figure VI.7. (b).

En présence d'inhibiteur sous l'influence du transport de matière on simule le diagramme B figure VI.7. (b) (dans les conditions du point B de la courbe 2 (a)). On observe une boucle inductive entre 10 Hz et 0 Hz, la fréquence au sommet de cette boucle égale à 0,006 Hz est réglée par les valeurs de τ et τ_D . On remarque que la résistance de polarisation est négative et correspond à la pente négative de la courbe 2 au point B.

.../...

Si l'on fait varier la valeur de K'_1 et par suite celle de K_1 en gardant γ' constant, on modifie τ et on observe une déformation de la boucle inductive et une variation de la fréquence au sommet de cette boucle. Si K'_1 diminue cette fréquence baisse (diagramme D figure VI.8.). Si au contraire on augmente K'_1 , la fréquence augmente et la forme de la boucle inductive se rapproche de celle d'une boucle de diffusion pure (diagramme E figure VI.8.).

L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux obtenus par exemple dans le cas de l'acétate de plomb, en ce qui concerne au moins la fréquence au sommet de la boucle inductive, est réalisé avec les paramètres $K_1 = 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ et $K'_1 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Avec ces paramètres, et pour une densité de courant de 40 mA/cm^2 correspondant au point B de la courbe 2 figure VI.7., et pour laquelle $\theta = 0,5$, on a les flux de diffusion (ϕ_{diff}), de consommation (ϕ_{cons}), de désorption (ϕ_{des}), d'adsorption (ϕ_{ads}) suivants

$$\phi_{\text{diff}} = \phi_{\text{cons}} = \gamma J \theta = 10^{-7} 4 \cdot 10^{-2} 0,5 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$$

$$\phi_{\text{ads}} = \phi_{\text{des}} = K'_1 \beta \theta = 10^{-5} 2,7 \cdot 10^{-9} 0,5 = 1,35 \cdot 10^{-14} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

bromure de
Dans le cas du tétrabutylammonium $K_1 = 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ et $K'_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$\phi_{\text{diff}} = \phi_{\text{cons}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\phi_{\text{ads}} = \phi_{\text{des}} = 10^{-3} 2,7 \cdot 10^{-9} 0,5 = 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Dans l'optique où ce modèle s'applique avec un tel jeu de paramètres, une immense majorité des molécules seraient consommées sans modifier le taux de recouvrement.

Si l'on considère que toute molécule consommée est incluse, le taux d'inclusion " r_i " se déduit de ϕ_{cons} et du flux de dépôt $\phi = \frac{J}{zF}$ comme il suit $r_i = zF \frac{\gamma J \theta}{J} = 2 F \gamma \theta$.

Par exemple, pour $J = 40 \text{ mA/cm}^2$: $r_i = 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5 = 10^{-2}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du taux d'inclusion de plomb trouvé expérimentalement par T. YAMASHITA (1975). En outre θ diminuant avec la densité de courant, il doit en être de même pour le taux d'inclusion et ceci est également vérifié expérimentalement par T. YAMASHITA (1975).

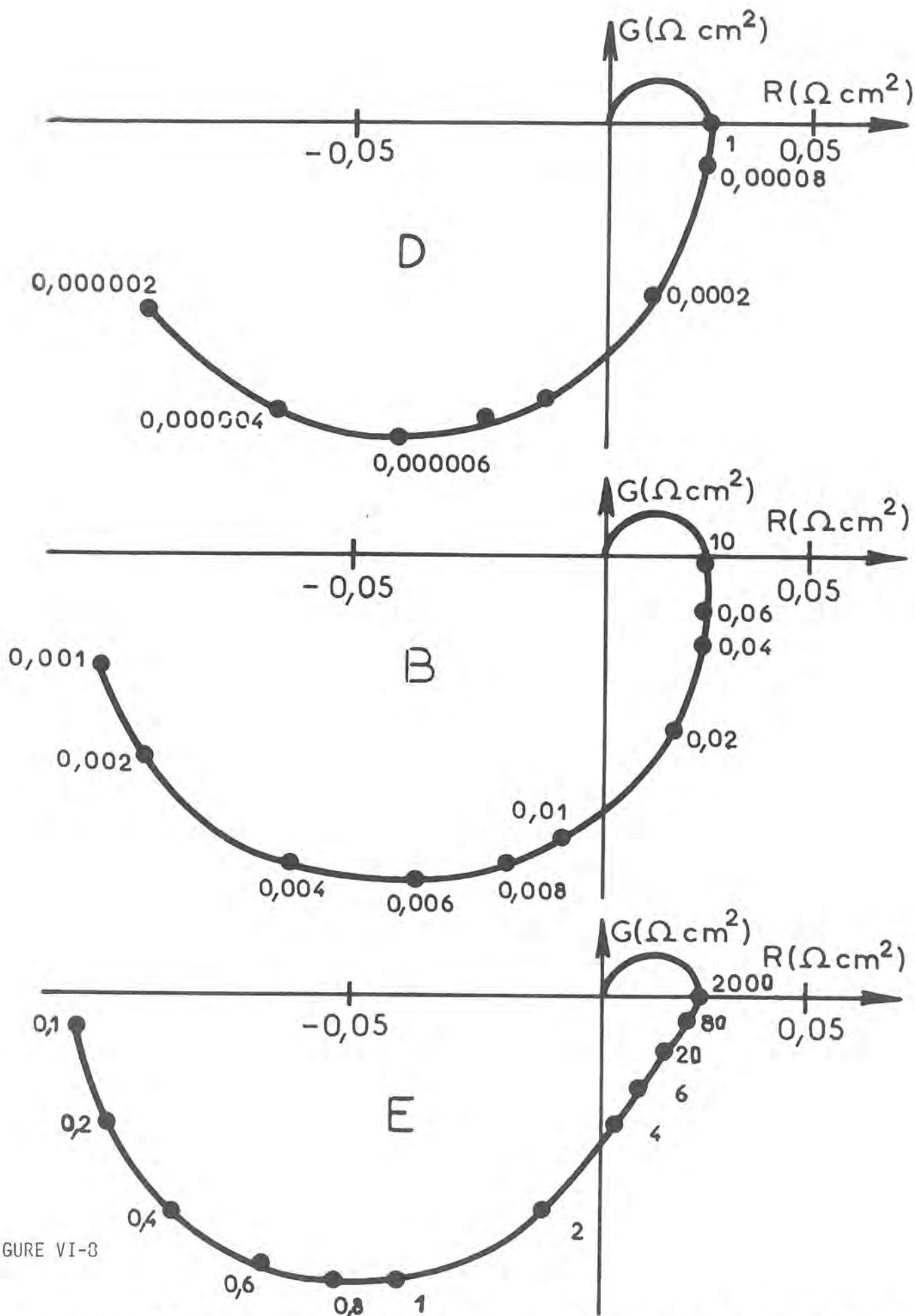


FIGURE VI-3

Diagrammes d'impédance simulés avec le même jeu de paramètres que la courbe 2 de la figure VI.7 pour $J=40 \text{ mA/cm}^2$

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| (D) $K = 10^{-7}$ | $K' = 10^{-8}$ |
| (B) $K = 10^{-4}$ | $K' = 10^{-5}$ |
| (E) $K = 10^{-2}$ à 10^6 | $K' = 10^{-3}$ à 10^5 |

REMARQUES

Si nous n'effectuons aucune approximation pour écrire le bilan de matière, on obtient :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1 C_0 (1 - \theta) - K'_1 \beta \theta - \gamma J \theta$$

et nous sommes conduits à une équation du 6e degré en J.

Si on suppose que l'adsorption est lente devant la désorption (i.e. $K_1 C_0 \ll K'_1 \beta$) et qu'il en est de même pour la consommation (i.e. $\gamma J \ll K'_1 \beta$), dans les conditions stationnaires, on a :

$$\theta = \frac{K_1 C_0}{K'_1 \beta} = \gamma' C_0 ; \theta \text{ est très petit quel que soit la densité de}$$

courant comme dans le cas d'EDWARDS (1964), et l'influence de la diffusion de l'inhibiteur ne s'observe que pour des densités de courant énormes, de l'ordre de 10 A/cm^2 .

Si on suppose maintenant que l'adsorption est lente devant la désorption et la consommation (c'est-à-dire $K_1 C_0 \ll K'_1 \beta + \gamma J$), dans les conditions stationnaires

$$\theta = \frac{K_1 C_0}{K'_1 \beta + \gamma J}$$

θ devient nul même pour des faibles densités de courant. De plus, pour des vitesses de rotation de l'électrode vraisemblables comprises entre 100 tr/mn et 25000 tr/mn, on simule toujours la même courbe en forme de S.

VI.2. INHIBITION DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

VI.2.1. Résultats expérimentaux

Influence du butyne-2-diol 1,4

Nous avons étudié l'influence de la diffusion de l'inhibiteur sur la cinétique de l'électrocrystallisation du nickel. Nous avons effectué une étude analogue à celle menée dans le cas de l'électrocrystallisation du zinc.

La courbe de polarisation relevée dans l'électrolyte de WATTS est rappelée sur la figure VI.9. (courbe 1), par addition de $8 \cdot 10^{-3}$ M de butyne - 2 - diol 1,4, on obtient la courbe 7 figure VI.9. .

Sous l'influence de la diffusion de l'inhibiteur, on constate que le déplacement provoqué par l'adjuvant diminue lorsque la vitesse de rotation de l'électrode diminue (courbes 2,3,4,5,6, figure VI.9.). Les courbes de polarisation se redressent de plus en plus lorsque la vitesse de rotation de l'électrode diminue, celles-ci tendent à rejoindre progressivement la courbe 1. A vitesse de rotation donnée on constate que l'effet inhibiteur régresse lorsque le courant augmente. On observe le même effet de l'influence de la diffusion de l'inhibiteur qu'au cours de l'électrocristallisation du zinc, mais il est moins spectaculaire puisque l'influence de la diffusion du butyne - 2 - diol 1,4 ne provoque pas l'apparition d'états stationnaires multiples.

Un exemple de diagramme d'impédance relevé dans l'électrolyte de WATTS pour des courants supérieurs à 2 mA, est représenté sur la figure VI.10. (diagramme A relevé dans les conditions du point A de la courbe 1 figure VI.9.). En présence de $8 \cdot 10^{-3}$ M de butyne - 2 - diol 1,4, au même courant, et à l'abri de l'influence du transport de matière, on obtient le diagramme C, représenté sur la figure VI.10. correspondant au point C de la courbe 7 figure VI.9. . La diffusion de l'inhibiteur provoque, comme dans le cas du zinc, l'apparition d'une boucle inductive supplémentaire sans modification du reste du diagramme comme on peut le voir sur le diagramme B figure VI.10. (relevé dans les conditions du point B de la courbe 2 figure VI.9.). Cette boucle inductive se situe entre 0,04 Hz et 0,001 Hz.

Le calcul du coefficient de diffusion dans ce cas conduit à $D = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, qui n'est pas celui de l'inhibiteur. Par conséquent, on peut penser comme dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, que cette boucle inductive traduit le couplage diffusion-adsorption de l'inhibiteur.

.../...

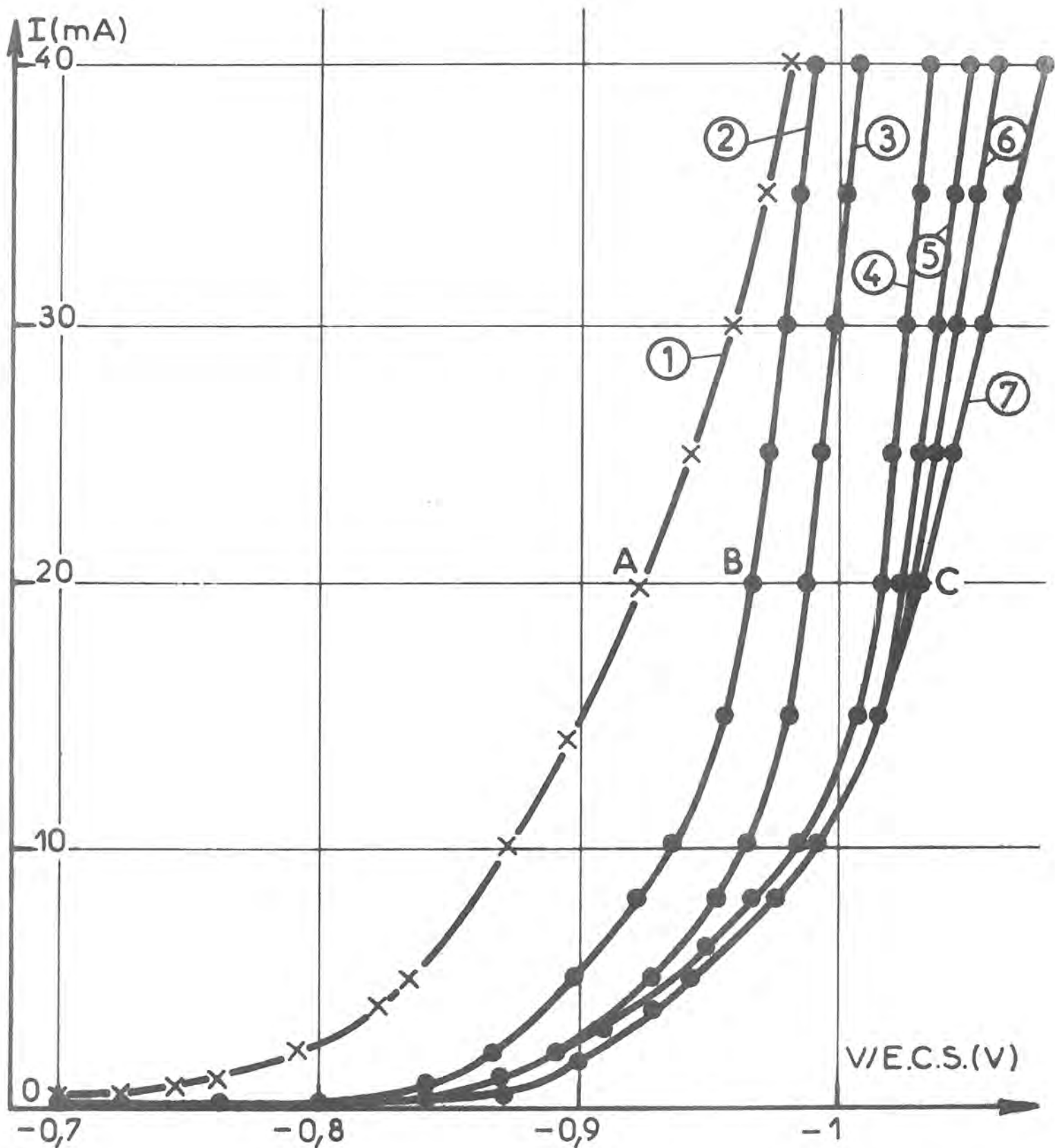


Figure VI-9

Courbes courant-tension stationnaires $I(V)$ corrigées du terme de chute ohmique ($R_e = 9,5 \pm 0,5 \Omega$).
 Electrolyte de Watts: $300 \text{ g/l NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - $35 \text{ g/l NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ - $40 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ pH = 4,5 50°C
 Electrode à disque tournant (surface $0,2 \text{ cm}^2$)
 - Courbes 1 sans adjuvant 2000 tr/mn.
 - En présence de $8 \cdot 10^{-3}$ de butyne 2 diol 1,4.
 Vitesse de rotation de l'électrode : 100 tr/mn (courbe 2), 200 tr/mn (courbe 3), 400 tr/mn (courbe 4), 600 tr/mn (courbe 5) 800 tr/mn (courbe 6), 2000 tr/mn (courbe 7).

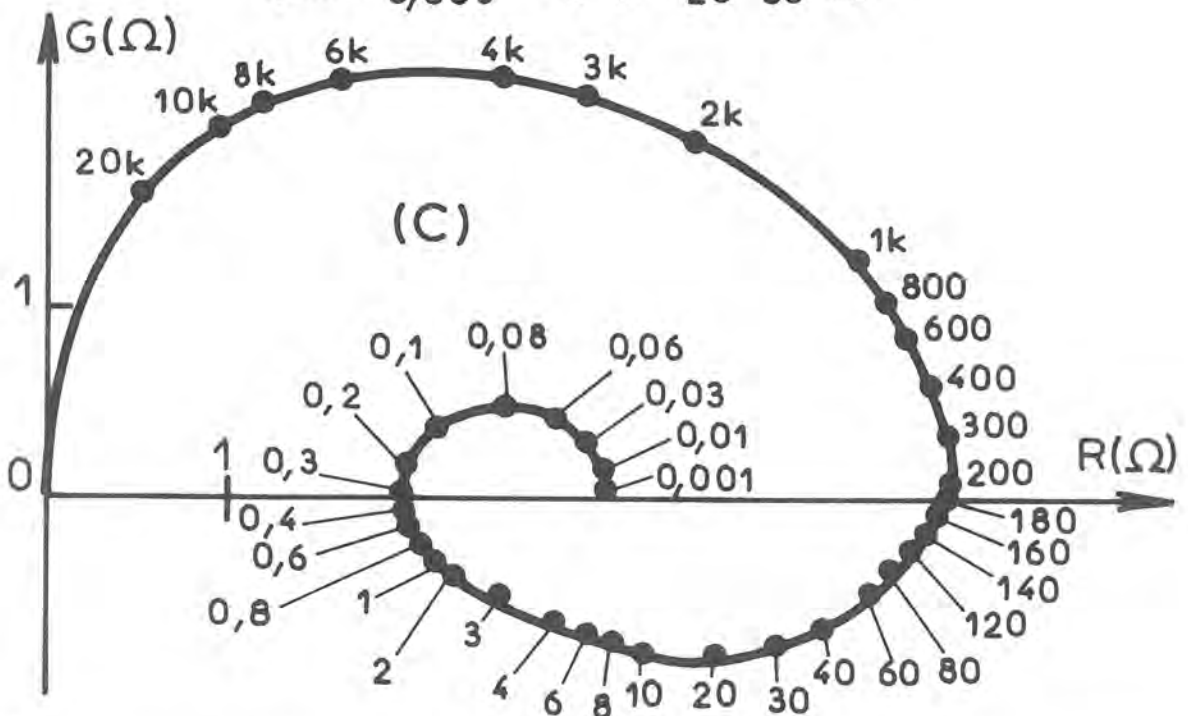
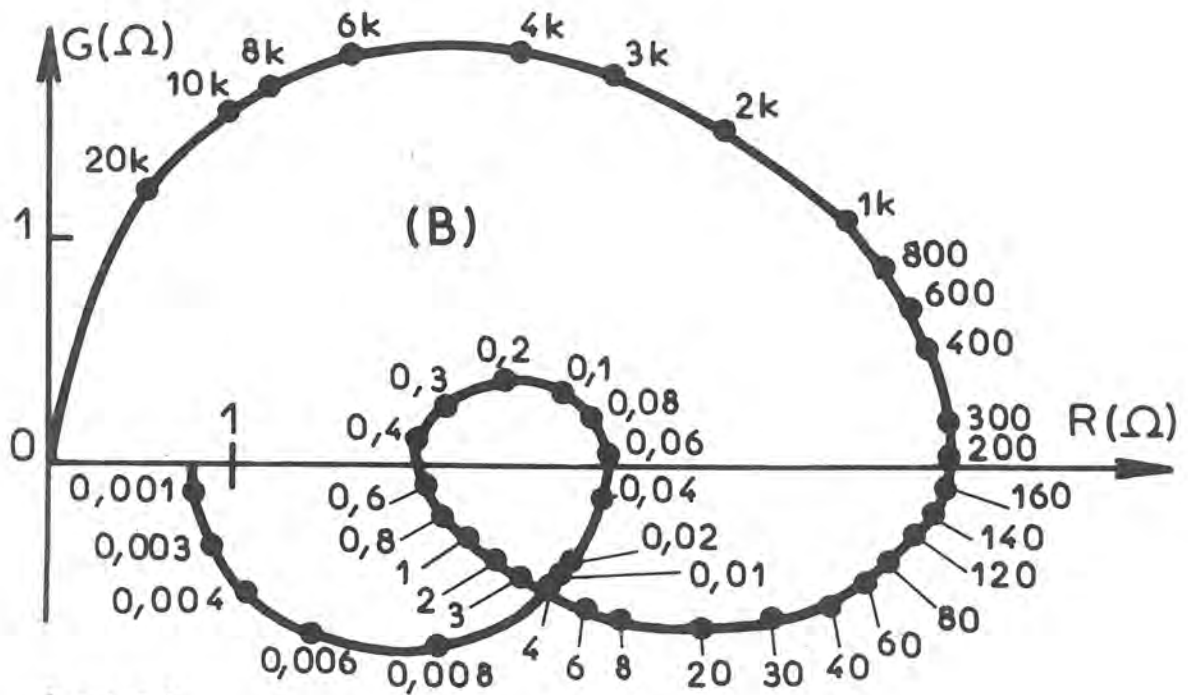
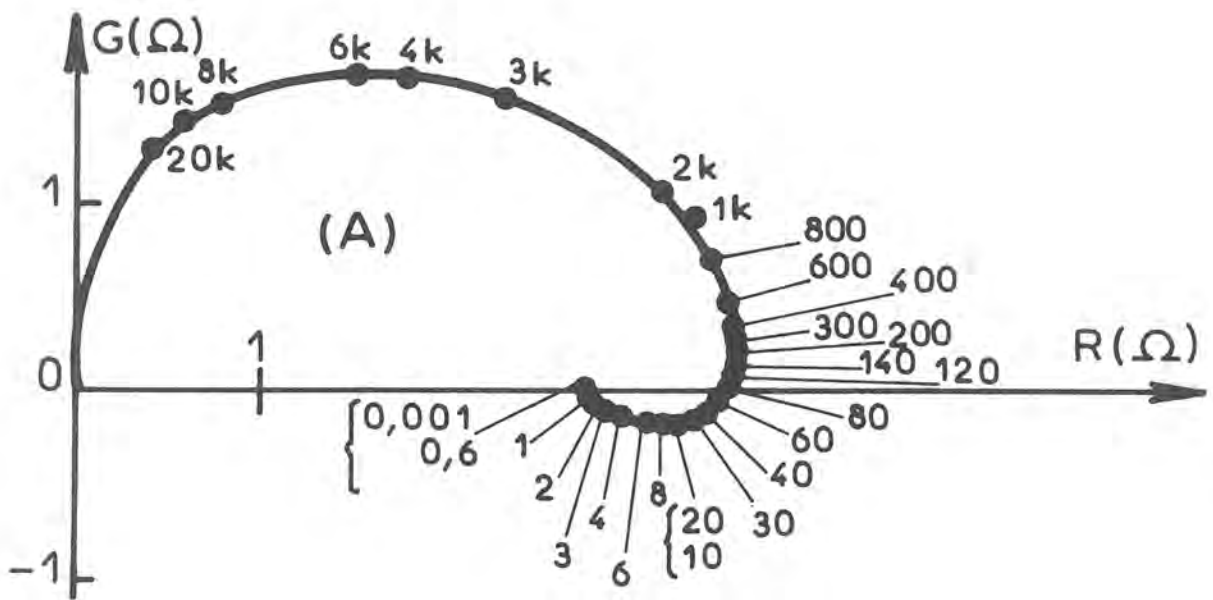


Figure VI-10

Diagrammes d'impédance $R-jG$ relevés dans les conditions des points A,B,C des courbes 1, 2 et 7 de la figure VI.9, paramétrés en Hz.

VI.2.2. Interprétation

Nous gardons les mêmes hypothèses quant à la cinétique d'adsorption - désorption, de consommation et de la diffusion de l'inhibiteur que dans le cas de l'électrocristallisation du zinc. Par contre nous utilisons une autre loi plus simple qui régit le courant. Négligeant les étapes intermédiaires de l'électrocristallisation du nickel, on peut rendre compte de l'allure générale des courbes de polarisation expérimentales (1) et (7) de la figure VI.9., en prenant l'expression :

$$J = J_0 (1 - \theta)$$

avec $J_0 = z F K_0 C_M \exp(b V)$ où z représente la valence de l'ion métallique, F la constante de Faraday, K_0 la constante de vitesse de la réaction aboutissant au métal, C_M la concentration de l'ion métallique, et $b = \frac{\alpha_t z F}{RT}$ où α_t représente le coefficient de transfert, R la constante des gaz parfaits et T la température en degré Kelvin.

La résolution du système est donnée dans l'annexe 3 et se conduit de la même façon que dans le cas du zinc. Cette résolution nous conduit à l'équation du 3e degré en J suivante :

$$a J^3 + J_0 a J^2 + J_0 (1 + \gamma' C) J - J_0^2 = 0$$

$$\text{où } \gamma' = \frac{K_1}{K'_1 \beta} \quad \text{et } a = \frac{\delta \gamma \gamma'}{D}$$

Dans le cas où il n'y a pas d'inhibiteur : $C = 0$ et $a = 0$, le courant $J = J_0$. On simule ainsi, avec le jeu de paramètres donné dans la légende de la figure VI.11, la courbe 1.

Pour une très forte inhibition aux vitesses de rotation de l'électrode infiniment grandes, $a = 0$ car l'épaisseur de la couche de diffusion δ tend vers 0. D'où $J = J_0 / (1 + \gamma' C)$, on simule avec le même jeu de paramètres ($C \neq 0$) la courbe 5 figure VI.11.

.../...

En présence d'inhibiteur pour différentes vitesses de rotation, on simule des courbes telles que les courbes 2,3,4 de la figure VI.11 dont la forme est proche de celle observée expérimentalement (figure VI.9.).

L'impédance faradique dont le calcul est exposé dans l'annexe 3 s'écrit :

$$Z_F = R_t \left[1 - J_0 \frac{\delta \gamma \gamma'}{D} \theta (1-\theta) \frac{\text{th } \sqrt{j\omega\tau_D} / \sqrt{j\omega\tau_D}}{(1+\gamma'C_0)(1+j\omega\tau) + \frac{\delta \gamma \gamma'}{D} (1-\theta) J \frac{\text{th } \sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}}} \right]$$

avec $R_t = 1 / b J$; $\tau_D = \frac{\delta^2}{D}$ et $\tau = \frac{1}{K_1(1+\gamma'C_0)}$

En absence d'inhibiteur $Z_F = R_t$, le diagramme d'impédance est une boucle capacitive comme dans le cas du zinc.

En présence d'inhibiteur aux fortes vitesses de rotation $a = 0$ et l'impédance $Z_F = R_t$, on observe la même forme de diagramme que dans le cas précédent mais R_t sera plus grande à potentiel constant.

Sous l'influence de la diffusion, le diagramme présente une boucle capacitive et une boucle inductive comme on peut le voir sur la figure VI.11. La fréquence au sommet de cette boucle inductive dépend des valeurs de τ et de τ_D .

Quel que soit le mécanisme de l'électrocristallisation du métal considéré, les deux exemples du nickel et du zinc, montrent que l'influence de la diffusion de l'inhibiteur sur l'impédance se traduit par l'apparition d'une boucle inductive supplémentaire en très basses fréquences. De plus, aussi bien dans le cas de l'électrocristallisation du zinc que dans le cas de l'électrocristallisation du nickel, la fréquence au sommet de la boucle inductive, renseigne sur la cinétique d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur.

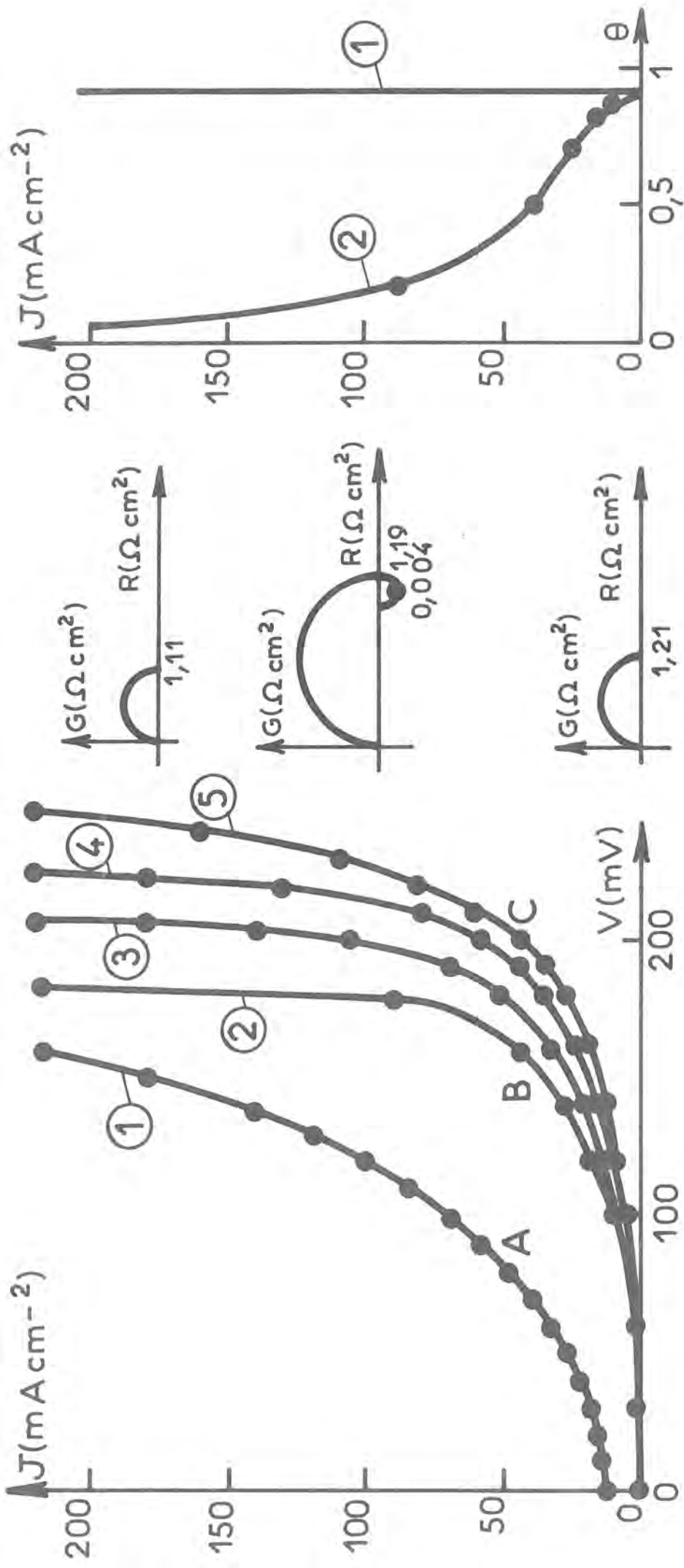


FIGURE VI-11

(a)

Caractéristiques $J(V)$ simulées

Courbe 1 : $K_1 = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ at.g.s}^{-1}$, $\beta = 10^{-6}$, $\gamma = 10^{-6}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 10^{-2} \text{ St}$,
 $J_0 = 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, $b = 19,3 \text{ V}^{-1}$, $C = 0$.

Courbes 2,3,4 : Même jeu de paramètres que la courbe 1 avec $C = 10^{-6} \text{ mole cm}^{-3}$
 courbe 2 (100 tr/mn), courbe 3 (900 tr/mn), courbe 4 (4900 tr/mn)

Courbe 5 : Même jeu de paramètres que la courbe 2 avec $\Omega = 25 \text{ 000 tr/mn}$ ($\delta \approx 0$)

(b)

Diagrammes d'impédance (A), (B), (C) calculés dans les conditions des points A de la courbe 1 (46 mA cm⁻²), B de la courbe 2 (43,4 mA/cm²), et C de la courbe 5 (42,7 mA cm⁻²) avec $C_d = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$, paramétrés en Hz.

(c)

$J(\theta)$ (1) → courbe 5, (2) → courbe 2

CONCLUSION

L'électrocrystallisation de certains métaux comme le zinc présente une tendance naturelle à donner des dépôts de type spongieux aux faibles densités de courant ou des dépôts de type dendritique aux fortes densités de courant. Certains additifs tels que : l'acétate de plomb (PbAc_2), le bromure de tétrabutylammonium (NBu_4Br) ; la benzalacétone ($\phi\text{-CH=CH-CO-CH}_3$), ont la propriété d'inhiber cette croissance irrégulière, et la présente étude de l'influence de ces inhibiteurs sur la cinétique réactionnelle confirme qu'il existe un lien étroit entre l'organisation structurale des dépôts et le mécanisme des réactions interfaciales. En effet, nous avons montré que l'inhibition de la croissance irrégulière des dépôts de zinc observée en présence de ces trois adjuvants s'accompagne de nettes modifications de la cinétique réactionnelle de l'électrocrystallisation du zinc. Ces modifications se manifestent expérimentalement par une diminution du rendement de l'électrocrystallisation, un déplacement des courbes courant-tension vers des polarisations plus cathodiques et l'apparition d'une boucle capacitive entre deux boucles inductives en basse fréquence sur les diagrammes d'impédance. Ces modifications cinétiques ont pu être interprétées par un ralentissement de l'étape autocatalytique d'adsorption des cations et une exaltation de la réaction d'adsorption d'hydrogène.

Nous avons montré également qu'une acidification de l'électrolyte agit de façon analogue sur les vitesses de ces réactions.

Cependant, les mesures d'impédance en très basse fréquence révèlent une nette différence d'action entre les ions H^+ et les molécules d'adjuvant : en présence d'un adjuvant, on constate en effet une accélération de la vitesse de renouvellement des sites actifs de croissance par nucléation, qui ne se manifeste pratiquement pas lors d'une acidification de l'électrolyte. Cette influence spécifique des adjuvants sur le renouvellement des sites de croissance est étroitement liée aux modifications apportées par ces adjuvants dans le mode de croissance des dépôts.

.../...

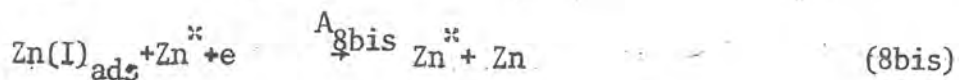
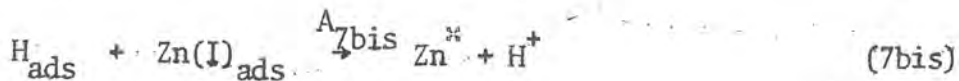
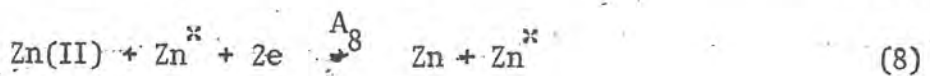
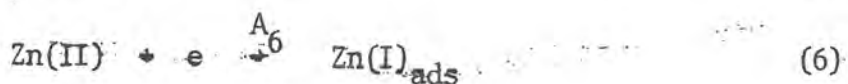
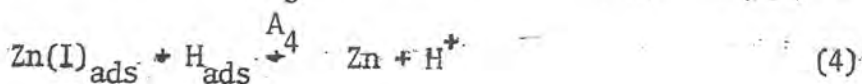
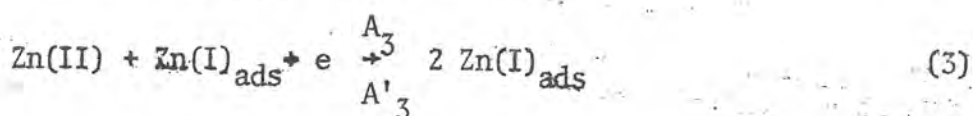
Dans le cas de l'électrocristallisation du nickel en solution de WATTS, l'étude de l'impédance effectuée en ayant élargi l'espace des paramètres étudiés jusqu'à maintenant vers les faibles densités de courant et les faibles pH, met en évidence, outre le processus de relaxation lié à la formation d'un intermédiaire $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ deux autres processus de relaxation d'origine faradique qui semblent tous les deux liés à la présence d'hydrogène adsorbé. Les diagrammes d'impédance révèlent également que le déroulement des processus interfaciaux est perturbé par la présence de butyne-2-diol 1,4 dans l'électrolyte. Nous avons remarqué que certaines modifications des diagrammes d'impédance semblent correspondre à des changements dans la texture des dépôts compacts de nickel.

L'étude du couplage entre le transport par diffusion et l'adsorption de quelques inhibiteurs de l'électrocristallisation du zinc et du nickel, montre que l'impédance renseigne non seulement sur la diffusion mais sur la cinétique d'adsorption de l'inhibiteur. En outre, dans le cas du zinc, la cinétique d'adsorption d'un inhibiteur est liée à la vitesse de renouvellement des sites actifs de croissance.

ANNEXE 1

ANNEXE

Considérons que les réactions suivantes se déroulent à l'interface



.../...

1. EQUATIONS DU SYSTEME

Soit θ_1 la fraction de la surface occupée par H_{ads} , θ_2 la fraction des sites II occupée par Zn^{**} . La fraction de surface libre des sites I est alors $(1 - \theta_1 - \theta_2)$, celle des sites II est $(1 - \theta_1 - \theta_3)$.

Si β_1 , β_2 et β_3 désignent les concentrations superficielles maximales par unité de surface respectivement de H_{ads} , $Zn(I)_{ads}$ et Zn^{**} , les bilans de matière s'écrivent :

$$\beta_i \frac{d i}{dt} = v_{fi} - v_{di} \quad i = 1 \text{ à } 3$$

où v_{fi} et v_{di} représentent respectivement les vitesses de formation et de disparition de l'intermédiaire i . En supposant que chaque adsorption, ainsi que la formation des sites actifs suivent l'isotherme de Langmuir ou aboutit aux expressions :

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) - A_2\theta_1 - (A_4 + A_{7bis})\theta_1\theta_2 + A_1(1-\theta_1-\theta_3) \quad [1]$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_6(1-\theta_1-\theta_2) + (A_3 - A_5 - A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 - (A_4 + A_{7bis})\theta_1\theta_2 - A_{8bis}\theta_3\theta_2 \quad [2]$$

$$\beta_3 \frac{d\theta_3}{dt} = A_7\theta_3 - A_9\theta_3 + A_{7bis}\theta_1\theta_2 \quad [3]$$

On écrit de façon analogue, le bilan d'électrons à l'interface qui conduit à l'expression de la densité de courant J :

$$\frac{J}{F} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) + A_1(1-\theta_1-\theta_3) + A_2\theta_1 + (A_3 + A_5 + A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 + A_6(1-\theta_1-\theta_2) + 2A_8\theta_3 + A_{8bis}\theta_3\theta_2 \quad [4]$$

où les paramètres réduits A_i sont définis par :

$$\begin{aligned} A_1 &= K_1[H^+], \quad A_2 = K_2[H^+]\beta_1, \quad A_3 = K_3[Zn(II)]\beta_2 \\ A'_3 &= K'_3\beta_2^2, \quad A_4 = K_4\beta_1\beta_2, \quad A_5 = K_5\beta_2, \quad A_6 = K_6[Zn(II)] \\ A_7 &= K_7\beta_2, \quad A_8 = K_8[Zn(II)]\beta_3, \quad A_9 = K_9\beta_3 \\ A_{7bis} &= K_{7bis}\beta_1\beta_2, \quad A_{8bis} = K_{8bis}\beta_2\beta_3 \end{aligned} \quad [5]$$

On considère que la vitesse d'adsorption et de dégagement d'hydrogène est la même sur les 2 types de sites : $A_1 = A_1^{**}$ et $A_2 = A_2^{**}$.

2. COURBES DENSITE DE COURANT-TENSION STATIONNAIRES

Dans les conditions stationnaires :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{d\theta_3}{dt} = 0$$

L'élimination de θ_1 et θ_3 des équations 1, 2 et 3 conduit à une équation du 3ème degré en θ_2 :

$$\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0 \quad [6]$$

où les coefficients B, C et D sont donnés par :

$$B = \frac{(2A_1 + A_2)(A'_3 + \alpha A_{8bis}) + \gamma A_{8bis} 2A_1 + (A_6 - A_3 + A_5 + A_7)(A_4 + A_{7bis} + A_1 \gamma) - (A_4 + A_{7bis})A_1(1 + \alpha)}{\gamma A_{8bis} A_1(1 + \alpha) + (A'_3 + \alpha A_{8bis})(A_4 + A_{7bis} + A_1 \gamma)} \quad [7]$$

$$C = \frac{2A_1(A_4 + A_{7bis}) - (2A_1 + A_2)(A_3 - A_5 - A_7 - A_6) - A_6[A_1(1 + \alpha + \gamma) + A_4 + A_{7bis}]}{\gamma A_{8bis} A_1(1 + \alpha) + (A'_3 + \alpha A_{8bis})(A_4 + A_{7bis} + A_1 \gamma)} \quad [8]$$

$$D = - \frac{A_6 A_2}{\gamma A_{8bis} A_1(1 + \alpha) + (A'_3 + \alpha A_{8bis})(A_4 + A_{7bis} + A_1 \gamma)} \quad [9]$$

$$\text{En ayant posé } \alpha = \frac{A_7}{A_9} \text{ et } \gamma = \frac{A_{7bis}}{A_9} \quad [10]$$

A partir de θ_2 , on calcule θ_1 et θ_3 par

$$\theta_3 = (\alpha + \gamma \theta_1) \theta_2 \quad [11]$$

$$\text{et } \theta_1 = \frac{A_1(1 - \theta_2) + A_1(1 - \alpha \theta_2)}{2A_1 + A_2 + (A_4 + A_{7bis} + A_1 \gamma) \theta_2} \quad [12]$$

.../...

Dans ces conditions, la densité de courant stationnaire J_S est donnée par

$$J_S = 2 F [A_2 \theta_1 + (A_4 + A_{7\text{bis}}) \theta_1 \theta_2 + (A_5 + A_7) \theta_2 + A_8 \theta_3] \quad [13]$$

et le rendement de l'électrocrystallisation η par

$$\eta = \quad [14]$$

Dans toute la suite des calculs, nous allons supposer que les constantes de vitesse des réactions électrochimiques s'activent exponentiellement selon la loi de Tafel

$$K_i = k_i e^{b_i V} \quad \text{pour les réactions directes}$$

$$\text{et } K'_3 = k'_3 e^{-b'_3 V} \quad \text{pour la réaction inverse}$$

Pour des valeurs adéquates des paramètres A_i et b_i , il est possible de trouver une plage de potentiel V dans laquelle l'équation [6] admet trois racines réelles comprises entre 0 et 1. A ces 3 valeurs de θ_2 correspondent d'après [11] et [12], 3 valeurs de θ_1 et θ_3 également comprises entre 0 et 1, et d'après [13], 3 valeurs de J_S . On obtient ainsi une courbe densité de courant-tension en forme de S.

3. CALCUL DE L'IMPEDANCE

L'impédance faradique Z_F est définie par

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{dJ}{dV} \quad [19]$$

Comme d'après [4], $J = J(V, \theta_i)$, [19] devient :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_i} + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \right)_{V, \theta_{j \neq i}} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \quad [20]$$

.../...

Le terme $(\frac{\partial J}{\partial V})_{\theta_i}$ qui correspond à l'inverse de la résistance de transfert

et les termes $(\frac{\partial J}{\partial \theta_i})_{V, \theta_j \neq i}$ sont donnés respectivement par :

$$\begin{aligned} (\frac{\partial J}{\partial V})_{\theta_i} = & F[A_1 b_1 (1-\theta_1-\theta_2) + A_2 b_2 \theta_1 + A_1 b_1 (1-\theta_1-\theta_3) + A_6 b_6 (1-\theta_1-\theta_2) \\ & + (A_3 b_3 + A_5 b_5 + A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2 + 2A_8 b_8 \theta_3 + A_{8bis} b_{8bis} \theta_3 \theta_2] \end{aligned} \quad [21]$$

$$(\frac{\partial J}{\partial \theta_1})_{\theta_2, \theta_3, V} = F [- 2A_1 + A_2 - A_6] \quad [22]$$

$$(\frac{\partial J}{\partial \theta_2})_{\theta_1, \theta_3, V} = F [- A_1 + A_3 + A_5 - 2A'_3 \theta_2 - A_6 + A_7 + A_{8bis} \theta_3] \quad [23]$$

$$(\frac{\partial J}{\partial \theta_3})_{\theta_1, \theta_2, V} = F [- A_1 + 2A_8 + A_{8bis} \theta_2] \quad [24]$$

Le calcul de $\frac{\Delta \theta_i}{\Delta V}$ est effectué à partir des équations 1, 2 et 3 par linéarisation autour du point de fonctionnement considéré. On suppose une variation $\Delta V = |\Delta V| \exp(j\omega t)$ de la polarisation à laquelle correspond une réponse $\Delta \theta_i = |\Delta \theta_i| \exp[j(\omega t + \phi)]$ du type oscillation forcée. Dans ces conditions

$$\frac{d\Delta \theta_i}{dt} = j\omega \Delta \theta_i$$

et le système d'équations 1, 2 et 3 devient

$$\begin{aligned} (j\omega \beta_1 + 2A_1 + A_2 + A_4 \theta_2 + A_7 b_{bis} \theta_2) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (A_1 + A_4 \theta_1 + A_7 b_{bis} \theta_1) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} + A_1 \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = \\ A_1 b_1 (1-\theta_1-\theta_2) + A_1 b_1 (1-\theta_1-\theta_3) - A_2 b_2 \theta_1 \end{aligned} \quad [25]$$

$$\begin{aligned} (A_6 + A_4 \theta_2 + A_7 b_{bis} \theta_2) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (j\omega \beta_2 + A_6 - A_3 + A_7 + A_5 + 2A'_3 \theta_2 + A_4 \theta_1 + A_{8bis} \theta_3 + A_7 b_{bis} \theta_1) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} \\ + A_{8bis} \theta_2 \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = A_6 b_6 (1-\theta_1-\theta_2) + (A_3 b_3 - A_5 b_5 - A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2 - A_{8bis} b_{8bis} \theta_3 \theta_2 \end{aligned} \quad [26]$$

.../...

$$A_{7\text{bis}} \frac{d\theta}{dV}^1 - (A_7 + A_{7\text{bis}} \theta_1) \frac{\Delta\theta}{\Delta V}^2 + (j\omega\beta_3 + A_9) \frac{\Delta\theta}{\Delta V}^3 = A_7 b_7 \theta_2 \quad [27]$$

La résolution par la méthode de Cramer du système d'équations linéaires formées par les équations 25, 26 et 27 donne des valeurs des $\Delta\theta_i/\Delta V$. En tenant compte de la capacité de double couche C_d considérée en parallèle sur Z_F , on obtient finalement l'impédance de l'interface Z

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + j C_d \omega \quad [28]$$

CAS PARTICULIERS

Si seules sont considérées les réactions (1) - (9), on aura les simplifications : $A_{8\text{bis}} = 0$, $A_{7\text{bis}} = 0$ et par suite $\gamma = 0$.

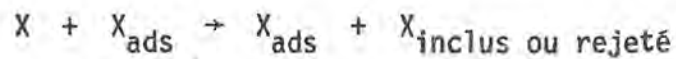
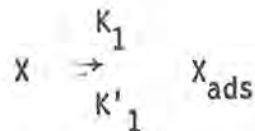
Si on ne tient pas compte de la réaction 7_{bis}, $A_{7\text{bis}} = 0$ et $\gamma = 0$ dans toutes les équations.

De même si on ne tient pas compte de la réaction 8_{bis}, $A_{8\text{bis}} = 0$ dans toutes les équations.

ANNEXE 2

INHIBITION DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

ETUDE DU COUPLAGE DIFFUSION - ADSORPTION D'INHIBITEUR



La consommation n'appauvrit pas l'interface en inhibiteur adsorbé.

θ représente le taux de recouvrement de X_{ads} , β sa concentration superficielle maximale.

k_1 représente la constante de vitesse d'adsorption, k'_1 celle de désorption, celles-ci sont indépendantes du potentiel.

EQUATIONS DU SYSTEME

Bilan de matière

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 C_0 (1-\theta) - k'_1 \beta \theta \quad [1]$$

Equation du courant

$$J = J_0 \frac{V - V_0 \alpha \theta}{V_0 (1+\alpha\theta) - V} \quad [2]$$

où J_0 , V_0 et α sont des constantes arbitrairement choisies.

.../...

On utilise cette forme de l'équation de la densité de courant de façon à rendre compte de la forme des courbes de polarisation observée expérimentalement.

La loi de FICK $\frac{\partial C^x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^x}{\partial x^2}$ admet pour conditions aux limites :

$$x = 0 \quad \gamma J \theta = D \left(\frac{\partial C^x}{\partial x} \right) \quad [3]$$

$$x = \delta \quad C^x = C$$

CONDITIONS STATIONNAIRES

a) $\beta \frac{d\theta}{dt} = 0$ donne $\theta = \frac{\gamma' C_0}{1 + \gamma' C_0}$ avec $\gamma' = \frac{K_1}{K_1' \beta}$

ceci conduit à

$$J = J_0 \frac{V - V_0 \alpha \frac{\gamma' C_0}{1 + \gamma' C_0}}{V_0 \left[1 + \frac{\alpha \gamma' C_0}{1 + \gamma' C_0} \right] - V} \quad [4]$$

b) Or le flux de consommation est égal au flux de diffusion d'après [3]

Le flux de consommation = $\gamma J \theta = \gamma J \frac{\gamma' C_0}{1 + \gamma' C_0}$

Le flux de diffusion = $D \frac{(C - C_0)}{\delta}$

avec D = coefficient de diffusion et δ = épaisseur de la couche de diffusion
(Nernst) = $1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$

$$\gamma J \theta = D \frac{(C - C_0)}{\delta}$$

.../...

D'où l'on aboutit à une équation du 2e degré en C_0 de la forme :

$$\gamma' C_0^2 + C_0 (aJ + 1 - \gamma'C) - C = 0 \quad \text{avec} \quad a = \frac{\delta\gamma\gamma'}{D}$$

on admet comme solution la racine positive de cette équation qui s'exprime :

$$C_0 = \frac{\gamma'C - 1 - aJ + \sqrt{(aJ + 1 - \gamma'C)^2 + 4\gamma'C}}{2\gamma'} \quad [5]$$

Si on injecte [5] dans [4] on aboutit à une équation du 3e degré en J de la forme :

$$\lambda_3 J^3 + \lambda_2 J^2 + \lambda_1 J + \lambda_0 = 0 \quad [6]$$

avec

$$\lambda_3 = 2 H^2 a (1 - \gamma'C) + 2a^2 H E - 2 A B$$

$$\lambda_2 = E^2 a^2 + H^2 (1 + \gamma'C)^2 + 4 H E a (1 - \gamma'C) - B^2 - 2 A Q$$

$$\lambda_1 = 2 a E^2 (1 - \gamma'C) + 2 H E (1 + \gamma'C)^2 - 2 B Q$$

$$\lambda_0 = E^2 (1 + \gamma'C)^2 - Q^2$$

où

$$A = a [V_0(1+\alpha) - V]$$

$$B = (V_0 - V)(1 + \gamma'C) + V_0\alpha(\gamma'C - 1) - a J_0 (V_0\alpha - V)$$

$$Q = J_0 [V (1 + \gamma'C) - V_0\alpha (\gamma'C - 1)]$$

$$H = V_0 (1 + \alpha) - V$$

$$E = J_0 (V_0\alpha - V)$$

CAS PARTICULIERS

En absence d'adjuvant : $C = 0$, $\theta = 0$, $a = 0$.

L'équation [6] se réduit à l'équation suivante :

$$(V_0 - V) J^2 + J_0 (V_0 - 2V) J - J_0^2 V = 0$$

.../...

on ne retient que la racine positive de cette équation qui seule a sens physique et qui est :

$$J = J_0 \frac{V}{V_0 - V} \quad \text{valable pour } 0 < V < V_0$$

Pour une vitesse de rotation de l'électrode infinie $\delta = 0$
d'où $a = 0$.

L'équation [6] se réduit à l'équation suivante :

$$(V_0 - V + V_1) J^2 + J_0(V_0 + 2V_1 - 2V) J + J_0^2 (V_1 - V) = 0$$

$$\text{avec } V_1 = \frac{V_0 \alpha \gamma' C}{1 + \gamma' C}$$

on ne retient que la racine positive de cette équation qui seule a un sens physique et qui est :

$$J = J_0 \frac{(V - V_1)}{(V_0 - V + V_1)} \quad \text{valable pour } V_1 < V < V_0 + V_1$$

IMPEDANCE

$$\Delta J = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_\theta \Delta V + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V \Delta \theta$$

$$1 = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_\theta \frac{\Delta V}{\Delta J} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V \frac{\Delta \theta}{\Delta J}$$

$$1 = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_\theta Z_F + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V \frac{\Delta \theta}{\Delta J} \quad [7]$$

Le terme $\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_\theta$ qui correspond à l'inverse de la résistance de transfert R_t s'écrit :

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_\theta = J_0 \frac{V_0}{[V_0(1+\alpha\theta) - V]^2} = \frac{1}{R_t}$$

Le terme $\left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V$ s'obtient en dérivant [7] par rapport à θ

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V = - J_0 \frac{V_0^2 \alpha}{[V_0(1+\alpha\theta) - V]^2}$$

.../...

Nous devons maintenant calculer ΔJ et $\Delta \theta$:

$\Delta \theta$ s'obtient en différenciant [1] et en supposant une variation

$\Delta V = |\Delta V| e^{j\omega t}$ de la polarisation à laquelle correspond une réponse
 $\Delta \theta = |\Delta \theta| e^{j(\omega t + \phi)}$ du type oscillation forcée d'où

$$\frac{d \Delta \theta}{dt} = j \omega \Delta \theta$$

soit

$$\Delta \theta = \frac{(1-\theta)\gamma' \Delta C_0}{(1+\gamma' C_0)(1+j\omega\tau)} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{1}{K'_1(1+\gamma' C_0)}$$

en différenciant [3] on obtient :

$$D \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial x} \right)_0 = \gamma J \Delta \theta + \gamma \theta \Delta J \quad [3\text{bis}]$$

La loi de Fick

$$\left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 \Delta C^*}{\partial x^2} \right) \text{ admet pour solution [M. KEDDAM 1968]}$$

$$\Delta C^* = \Delta C^*(x,t) = 2|\Delta C| \exp(j\omega t) \operatorname{sh} \left[(x-\delta) \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]$$

$$\Delta C_0 = -2|\Delta C| \exp(j\omega t) \operatorname{sh} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \quad [8]$$

$$D \text{ o\`u } D \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial x} \right)_0 = D 2 |\Delta C| \exp(j\omega t) \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \operatorname{ch} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right)$$

$\Delta \theta$ devient en remplaçant ΔC_0 par l'expression [8]

$$\Delta \theta = - \frac{\gamma'(1-\theta)}{(1+\gamma' C_0)(1+j\omega\tau)} 2 |\Delta C| \exp(j\omega t) \operatorname{sh} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right)$$

De l'expression [3bis]

$$\Delta J = \frac{1}{\gamma \theta} \left[D \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial x} \right)_0 - \gamma J \Delta \theta \right], \text{ on d\`eduit}$$

$$\Delta J = \frac{1}{\gamma \theta} 2|\Delta C| \exp(j\omega t) \left[D \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \operatorname{ch} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) + \frac{\gamma \gamma' J (1-\theta)}{(1+\gamma' C_0)(1+j\omega\tau)} \operatorname{sh} \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \right]$$

.../...

Connaissant maintenant tous les termes de l'expression [7], on est conduit à l'expression de Z_F suivante :

$$Z_F = \frac{[V_0(1+\alpha\theta)-V]^2}{j_0 V_0} - \frac{\delta\gamma\gamma'}{D} V_0 \alpha\theta(1-\theta) \frac{\text{th} \sqrt{j\omega\tau_D} / \sqrt{j\omega\tau_D}}{(1+\gamma'C_0)(1+j\omega\tau) + \frac{\delta\gamma\gamma'}{D} (1-\theta)j \frac{\text{th} \sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}}}$$

$$\text{avec } \tau_D = \frac{\delta^2}{D} \quad \tau = \frac{1}{K' \frac{1}{1+\gamma'C_0}}$$

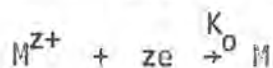
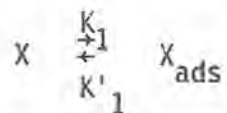
L'impédance complète s'écrit en tenant compte de la capacité de double couche C_d considérée en parallèle sur l'impédance faradique Z_F :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_d}$$

ANNEXE 3

INHIBITION DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

Nous considérons que les réactions suivantes se déroulent :



Calcul de la courbe de polarisation

Les mêmes hypothèses sont utilisées, le calcul de la courbe courant-tension est le même que celui de l'annexe 2, seule est modifiée l'expression de la densité de courant $J = J_0 (1 - \theta)$, ce qui conduit à une équation du 3e degré en J de la forme :

$$aJ^3 - a J_0 J^2 + J_0(1 + \gamma'C) J - J_0^2 = 0$$

avec $a = \frac{\delta\gamma\gamma'}{D}$ et $\gamma' = \frac{k_1}{k'_1\beta}$ ces paramètres ont la même signification que dans l'annexe 2, à l'encontre de J_0 .

Cas particuliers

En absence d'inhibiteur $J = J_0$ car $C = 0$

Aux fortes vitesses de rotation de l'électrode, en présence d'inhibiteur

$$J = \frac{J_0}{1 + \gamma'C}$$

CALCUL DE L'IMPEDANCE

$$1 = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\theta} Z_F + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V \frac{\Delta \theta}{\Delta J}$$

Le calcul de l'impédance faradique Z_F est identique à celui de l'annexe 2

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta}\right)_V = -J_0$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\theta} = bJ = \frac{1}{R_t}$$

Les ΔJ et $\Delta \theta$ ont la même expression que dans l'annexe 2 .
Ceci nous conduit à une expression de l'impédance faradique Z_F de la forme

$$Z_F = \frac{1}{bJ} \left[1 - J_0 \frac{\delta \gamma \gamma'}{D} \theta(1-\theta) \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \tau_D} / \sqrt{j\omega \tau_D}}{(1+\gamma' C_0)(1+j\omega \tau) + \frac{\delta \gamma \gamma'}{D} J(1-\theta) \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \tau_D}}{\sqrt{j\omega \tau_D}}} \right]$$

L'impédance complète s'écrit en tenant compte de la capacité de double couche C_d considérée en parallèle sur Z_F :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j \omega C_d}$$

REMARQUE

L'équation du 3e degré en J s'écrit :

$$a J^3 - a J_0 J^2 + J_0 (1 + \gamma' C) J - J_0^2 = 0$$

ou encore

$$J^3 - J_0 J^2 + \frac{J_0}{a} (1 + \gamma' C) - \frac{J_0^2}{a} = 0$$

.../...

Si on effectue le changement de variable $J = zz + \frac{J_0}{3}$, cette équation devient $zz^2 - pzz - q = 0$ avec

$$p = J_0 \left(\frac{J_0}{3} - \frac{(1+\gamma'C)}{a} \right) \quad \text{et} \quad q = \frac{J_0^2}{3} \left[\frac{2 - \gamma'C}{a} + \frac{2 J_0}{9} \right]$$

Si $p < 0$ c'est à dire a $J_0 < 3(1 + \gamma'C)$, l'équation admet une seule racine positive.

Si $p \geq 0$ c'est à dire a $J_0 > 3(1 + \gamma'C)$ et si le signe de $\left(\frac{p}{3}\right)^3 - \left(\frac{q}{2}\right)^2$ est positif, c'est à dire

$$\left(\frac{p}{3}\right)^3 - \left(\frac{q}{2}\right)^2 = \frac{J_0}{27a} \left[-J_0^2 + J_0 \left[(1+\gamma'C)^2 - \frac{3}{4} (\gamma'C-2)^2 \right] - \frac{(1+\gamma'C)^3}{a^2} \right] > 0$$

L'équation admet 3 racines réelles.

Avec le jeu de paramètres donné dans la légende de la figure A, ces deux conditions peuvent être satisfaites, et on simule pour des vitesses de rotation inférieures à 900 tr/mn, une courbe en forme de S telle que la courbe 2 ($\Omega = 200$ tr/mn). Dès que la vitesse de rotation augmente, la courbe devient univoque (courbe 3). Par conséquent ce modèle est capable de simuler des courbes en S dont la forme dépend de la vitesse de rotation de l'électrode. Ceci ne saurait expliquer les courbes en S dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, qui sont obtenues après avoir éliminé l'influence du transport de matière.

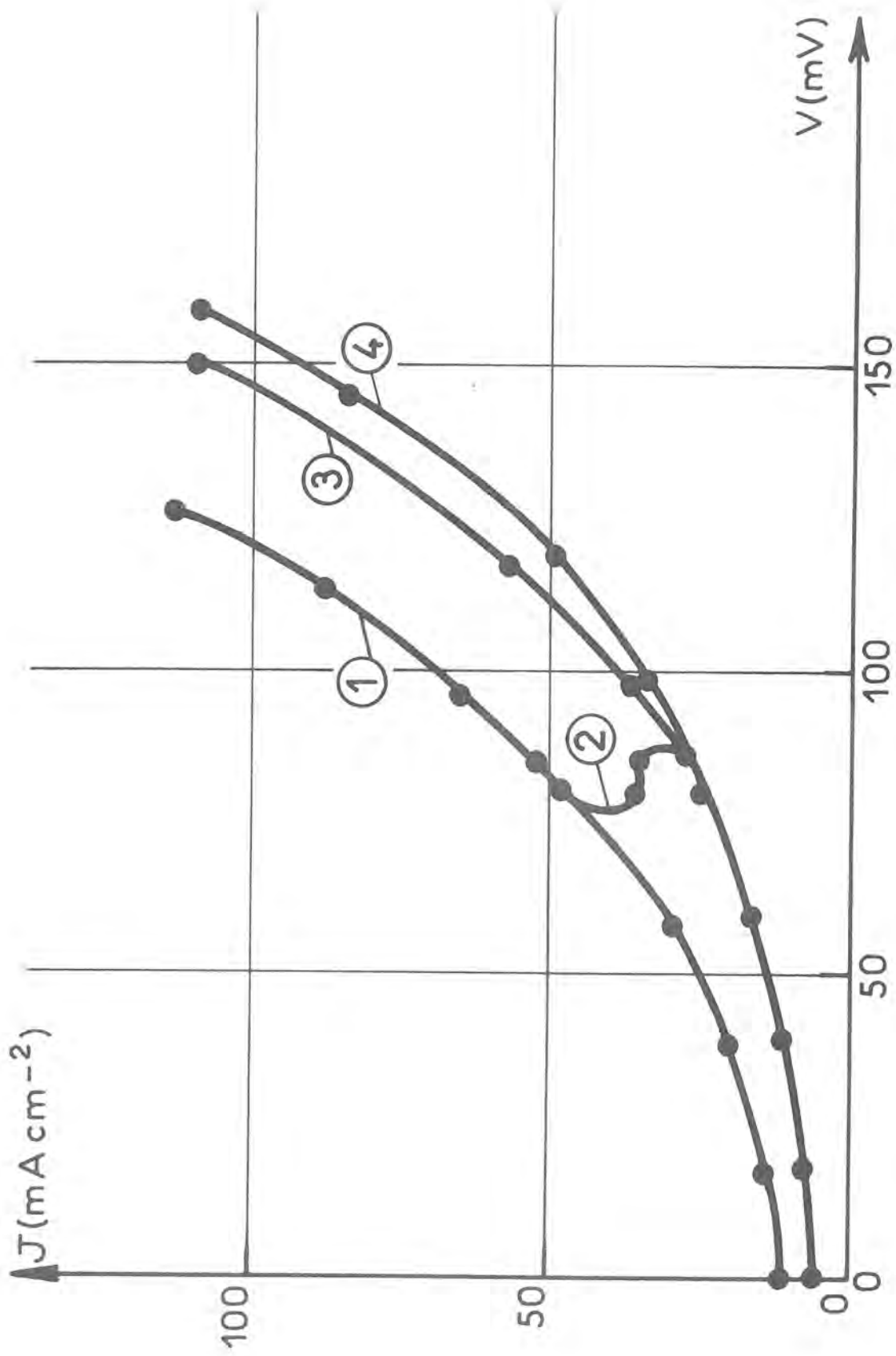


FIGURE A

Courbe 1

Caractéristique $J(V)$ calculée avec $J_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$, $b = 19,3 \text{ V}^{-1}$, $\gamma' = 10^{-6}$, $\gamma = 1,25 \cdot 10^{-7}$
 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 10^{-2} \text{ St}$, $C = 0$

Courbe 2

Caractéristique $J(V)$ calculée avec le même jeu de paramètres que la courbe 1 avec $C = 10^{-6} \text{ mole cm}^{-3}$
 et $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$

Courbe 3

Caractéristique $J(V)$ calculée avec le même jeu de paramètres que la courbe 2 avec $\Omega = 900 \text{ tr/mn}$

Courbe 4

Caractéristique $J(V)$ calculée avec le même jeu de paramètres que la courbe 2 avec $\Omega = 25000 \text{ tr/mn}$
 (ie $\delta \approx 0$).

BIBLIOGRAPHIE

B.N. AFANAS'ER et G.I. AIRLOVA
Electrokhimya, 10 (1974) p 174.

M.F. AHMED, B.S. SHESHADRI et F. PUSHPANADEN
Electrodeposition and Surface Treatment, 3 (1975) p 65.

W. ALLGAIER et K.E. HEUSLER
Z. Phys. Chem. Neue Folge, 98 (1975) p 161.

J. AMBLARD, G. MAURIN et R. WIART
"Aspects fondamentaux de l'électrocristallisation",
Techniques de l'Ingénieur, Vol. Electricité (1978) D 906.

J. AMBLARD
Thèse d'Etat, Paris (1976), n° CNRS AO 12387.

J. AMBLARD et M. FROMENT
Faraday Symp. Chem. Soc. (1977) n° 12, Southampton, article n° 12,
sous presse.

J. AMBLARD, M. FROMENT et N. SPYRELLIS
Surface Technol., 5 (1977) p 205.

J. AMBLARD, Th. COSTAVARAS, A. HUGOT-LE GOFF et N. SPYRELLIS
Interfinish 76, Amsterdam,
Oberfläche-Surface, 18 (1977) p 1.

R.D. ARMSTRONG, M.F. BELL et R.E. FIRMAN
Electroanal. Chem., 48 (1973) p 150.

Ph. AUBRUN, F. WENGER et R. WIART
J. Appl. Electrochem., 7 (1977) p 225.

T. BEREZKY, E. GRUENWALD et I. CRISAN
British Patent n° 1228478 (1971).

R.W. BOBKER
"Zinc in alkali batteries", Society for Electrochemistry, University of
Southampton (1973) p 41.

J.O'M. BOCKRIS, Z. NAGY et D. DRAZIC
J. Electrochem. Soc., 120 (1973) p 30.

J.O'M. BOCKRIS et R. RAZUMNEY
"Fundamental Aspects of Electrocrystallization"
Plenum Press, New-York (1967).

K. BOTO
Electrodeposition and Surface Treatment, 3 (1975) p 77.

J. BRESSAN, Ph. CAILLOCHET et R. WIART
27th Meeting of ISE, Zürich, sept. 1976, Ext. Abstr. N° 75.

J. BRESSAN et R. WIART
J. Appl. Electrochem., 7 (1977) p 505.

J. BRESSAN, M. KSOURI et R. WIART
28th Meeting of ISE, Druzhba, sept. 1977, Ext. Abstr. Vol. Electrocrystallization, p 341.

J. BRESSAN, M. KSOURI et R. WIART
Note aux Comptes Rendus Académie des Sciences, Paris, 285, Série C
(28 nov. 1977) p 467.

J. BRESSAN et R. WIART
J. Appl. Electrochem., sous presse.

J. BRESSAN, I. EPELEBOIN et R. WIART
N° spécial consacré au 70e anniversaire du Prof. Kaischew, Communication
of the Department Chemistry, Académie des Sciences Bulgares sous presse.

H. BROWN
Interfinish, Bâle (1972).

A. CAPRANI et Ph. MOREL
J. Appl. Electrochem., 7 (1977) p 65.

A. CAPRANI et Ph. MOREL
2e Congrès International sur l'Hydrogène dans les Métaux, Paris 1977,
Communication N° 5A10.

R. DE LEVIE et L. POSISIL
J. Electroanal. Chem., 22 (1969) p 277.

C. DESLOUIS, I. EPELEBOIN, M. KEDDAM et J.C. LESTRADE
J. Electroanal. Chem., 28 (1970) p 57.

A.R. DESPIC et M.H. PURENOVIC
J. Electrochem. Soc., 121 (1974) p 38.

J.W. DIGGLE et A. DAMJANOVIC
J. Electrochem. Soc., 119 (1972) p 1649.

R.K. DORSCH
J. Electroanal. Chem., 21 (1969) p 495.

J. EDWARDS
Trans. Inst. Metal Finishing (GB), 39 (1962) p 33, p 45, p 52 ;
41 (1964) p 140.

I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART
Faraday Symp. Chem. Soc. (1977) n° 10, Southampton, article n° 10,
sous presse.

I. EPELBOIN et M. KEDDAM
J. Electrochem. Soc., 117 (1970) p 1052.

I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J.C. LESTRADE
Faraday Discussions of the Chemical Society (1973).

I. EPELBOIN et R. WIART
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) p 1577.

I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART
J. Less Common Metals, 43 (1975) p 235.

I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART
J. Electroanal. Chem., 65 (1975) p 373.

I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART
J. Electrochem. Soc., 122 (1975) p 1206.

H. FISCHER
Interfinish, Bâle (1972).

M. FROMENT et G. MAURIN
Electrodeposition and Surface Treatment, 3 (1975) p 245.

M. FROMENT
J. Microscopie, 3 (1964) p 61.

M. FROMENT et A. OSTROWIECKI
Métaux Corrosion Industrie, 487 (1966) p 83.

A.N. FRUMKIN, V.V. BATRAKOV et A.I. SIDNIN
J. Electroanal. Chem., 39 (1972) p 225.

C. GABRIELLI et M. KEDDAM
Electrochim. Acta, 19 (1974) p 355.

C. GABRIELLI, M. KSOURI et R. WIART
Electrochim. Acta, 22 (1977) p 255.

G. GIORDA
Proceedings Interfinish 76, Amsterdam (1976).

H. COCKEL
U.S. Patent n° 1903860 (1933).

K.M. GORBUNOVA et A.A. SUTIAGINA
Electrochim. Acta, 10 (1965) p 367.

S. HIGUCHI, S. TAKAHASHI et Y. MIYAKE
Denki Kagaku (Electrochemistry Japan), 36 (1971) p 522.

S. HIGUCHI et Y. MIYAKE
Denki Kagaku (Electrochemistry Japan), 39 (1971) p 896.

S. HIGUCHI et Y. MIYAKE
Denki Kagaku (Electrochemistry Japan), 41 (1973) p 138.

A. HUGOT-LE GOFF
Thèse Docteur Ingénieur, Paris (1966).

I.N. JUSTINIJANOVIC et A.R. DESPIC
Electrochim. Acta, 18 (1973) p 709.

I.N. JUSTINIJANOVIC, J.N. JOVICEVIC et A.R. DESPIC
J. Appl. Electrochem., 3 (1973) p 193.

O. KARDOS
Plating, 61 (1974), p 129, p 229, p 316.

O. KARDOS
Galvanotechnik und Oberflächenschutz, 8 (1967) p 161 et p 185.

M. KEDDAM
Thèse d'Etat, Paris (1968).

V. KLAPKA
Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 34 (1969) p 1491.

M. KSOURI
Thèse d'Etat, Paris (1977).

B. LE GORREC et J. GUITTON

Note aux Comptes Rendus Académie des Sciences, Paris, 272, Série C (1971)
p 2031.

D. LELIEVRE et V. PLICHON

Electrochim. Acta, sous presse.

D. LELIEVRE

Thèse d'Etat, Paris (1978).

F. LENOIR et R. WIART

Métaux Corrosion Industrie, 557 (1972) p 1.

V.G. LEVICH

"Physicochemical Hydrodynamics"
Prentice Hall, New-York (1962).

M.A. LOSHKAREV, L.M. BOICHENKO et A.F. NESTIRENKO

Khim. Tekhnol., 18 (1971) p 33.

F. MANSFELD et S. GILMAN

J. Electrochem. Soc., 117 (1970) p 588, p 1154, p 1521.

J. MATULIS et R. SLIZYS

Electrochim. Acta, 9 (1964) p 1177.

G. MAURIN

Thèse d'Etat, Paris (1970).

G. MAURIN et D. MERCIER

Note aux Comptes Rendus Académie des Science,, Paris, 282, Série B, (1976)
p 99.

H. MOREIRA et R. DE LEVIE

J. Electroanal. Chem., 29 (1971) p 353.

Ph. MOREL

Traitements de Surface, 89 (1969) p 9, et 91 (1970) p 37.

R.D. NAYBOURG

Electrochim. Acta, 13 (1968) p 763.

J. NEWMAN

J. Electrochem. Soc., 113 (1966) n° 12, p 501.

F. OGBURN, C. BECHTOLDT, J.B. MORRIS et A. DE KORANYI

J. Electrochem. Soc., 112 (1975) n° 6, p 574.

Yu. POLUKAROV et V.V. GRININA
Electrokhimya, 9 (1973) p 690.

E. RAUB et K. MULLER
Metalloberfläche, 18 (1964) p 161.

E. RAUB, N. BABA, A. KNODLER et M. STABYER
6th Intern. Metal Finishing Conference, Londres (1964) p 96.

V.V. ROMANOV
Soviet Electrochem., 7 (1971) p 1400.

M. SALOMA et H.J. HOLTAN
Acta Chem. Scand., 28 (1974) p 86, p 93.

H. SATO
J. Int. Metals, 41 (1928) p 571.

J. THEVENIN
Thèse d'Etat, Paris (1974).

H.G. TODT et G. VOSS
U.S. Patent n° 3594291 (1971).

H.H. TOMBRINK
Proc. Congr. Int. Union Electrodeposition Surface Finish 8th (1972) p 122.

O. VENNESLAND, H.J. HOLTAN et S. SOLHJELL
Acta Chem. Scand., 27 (1973) p 846.

A.T. VAGRAMYAN et V.N. TITOVA
Elektrokhimya, 4 (1968) p 918.

T. VITANOV, A. POPOV et B. BUDEVSKI
J. Electrochem. Soc., 56 (1973) p 264.

R. WIART
Thèse d'Etat, Paris (1968).

S.S. YAKOBSON, K. JUODKAZIS et J. MATULIS
Liet. TRR Mokshu Akad. Darb. Ser. B, 4 (1971) p 37.

T. YAMASHITA
Bull. Chem. Soc. (Japan), 12 (1975) p 2080.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

Introduction	1
--------------	---

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales	13
II.1 Cellule d'électrolyse - Electrodes - Electrolytes	14
II.2 Préparation et observation des dépôts	16
II.3 Détermination du rendement de la réaction du dépôt	17
II.4 Tracé des courbes courant-tension	18
II.5 Mesure de l'impédance de l'interface	20

CHAPITRE III

Utilisation des mesures d'impédance à l'étude de la croissance irrégulière des dépôts électrolytiques de zinc	23
III.1 Morphologie des dépôts	24
III.2 Influence sur le rendement	25
III.3 Influence sur la courbe courant-tension et l'impédance de l'électrode	25
III.3.1. Influence de l'acétate de plomb	25
III.3.2. Influence du bromure de tétrabutyl- ammonium	28
III.3.3. Influence de la benzalacétone	29
III.3.4. Influence des ions H^+	30

CHAPITRE IV

Mécanisme de l'inhibition de l'électrocrystallisation du zinc	31
IV. Etude du modèle de l'électrocrystallisation du zinc	32
IV.2 Influence des adjuvants	35
IV.3 Influence des ions H^+	37
IV.4 Conclusion	38

CHAPITRE V

Utilisation des mesures d'impédance à l'étude de l'électrocrystallisation du nickel	41
V. Influence des ions H^+	42
V.2 Influence du butyne-2-diol 1,4	44
a Solution de Watts pH = 4,5	44
b Solution de Watts pH = 0,5	46
V.3 Conclusion et perspective	47

CHAPITRE VI

Couplage entre le transport par diffusion et l'adsorption de quelques inhibiteurs de l'électrocrystallisation	49
VI.1 Inhibition de l'électrocrystallisation du zinc	50
VI.I.1. Résultats expérimentaux	50
a Influence de l'acétate de plomb	50
b Influence du bromure de tétrabutylammonium	53
c Comparaison de l'influence des deux inhibiteurs sur les diagrammes d'impédance	53
VI.I.2. Interprétation	55
VI.2 Inhibition de l'électrocrystallisation du nickel	60
VI.2.1. Résultats expérimentaux	60
Influence du butyne-2-diol 1,4	60
VI.2.2. Interprétation	62

CONCLUSION	65
ANNEXE 1	A1
ANNEXE 2	A8
ANNEXE 3	A16
BIBLIOGRAPHIE	B1 B7