



HAL
open science

Application des mesures d'impédance à l'étude du rôle des anions et de l'influence des inhibiteurs organiques sur le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel

Martine Joussellin

► **To cite this version:**

Martine Joussellin. Application des mesures d'impédance à l'étude du rôle des anions et de l'influence des inhibiteurs organiques sur le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1981. Français. NNT: . tel-04738119

HAL Id: tel-04738119

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04738119v1>

Submitted on 15 Oct 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 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

spécialité : Sciences physiques

mention : Electrochimie

par Martine JOUSSELLIN.....

Sujet de la thèse :

Application des mesures d'impédance à l'étude du rôle
des anions et de l'influence des inhibiteurs organiques
sur le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel.

soutenue le 22/06/1981..... devant la Commission composée de :

M M. CHEMLA	Président
M B. TREMILLON	examinateur
M P. BLANQUET	«
M M. FROMENT	«
M R. WIART	«

A mes parents

A Charles, Stéphanie et Sandra

Lorsque d'un morceau de cire
on laisse tomber odeurs, toucher, aspects
pour n'en garder qu'une formule mathématique
quelle hiérarchie installe-t'on ?
qu'est-ce que cette qualité première quantifiable ?

Ce sans quoi il n'y aurait de qualité sensible, seconde ;
ce qui en resta lorsque Descartes fit fondre le morceau de cire .

Le Discours de la Guerre
Europe 2004

André GLUCKSMANN
(Grasset)

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) au sein duquel Monsieur I. Epelboin, fondateur du groupe, a bien voulu m'accueillir.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur M. Chemla, Professeur à l'Université P. et M. Curie, qui m'a acceptée parmi ses étudiants du 3e cycle électrochimie et me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur M. Froment, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du groupe, reçoive ici l'expression de ma sincère et respectueuse gratitude pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse après la disparition brutale de Monsieur I. Epelboin.

Monsieur R. Wiart, Maître de Recherche au C.N.R.S., m'a dirigée avec attention tout au long de ce travail. En me faisant ainsi profiter de son expérience, je lui dois beaucoup ; qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Madame C. Cachet, Ingénieur au C.N.R.S., pour l'aide qu'elle m'a apportée et le climat d'amitié qu'elle a su créer.

Je tiens enfin à remercier tous mes collègues du laboratoire dont la cordiale sympathie a contribué à faciliter mon travail. Je suis particulièrement reconnaissante à Mademoiselle F. Haubert pour son précieux concours lors du traitement informatique. Je ne saurais oublier Mademoiselle J. Thomas et Monsieur S. Mauro que je remercie vivement pour leur collaboration dans la réalisation pratique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>		1
<u>CHAPITRE I :</u>	RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	4
<u>CHAPITRE II :</u>	CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES	14
II.1. Conditions expérimentales		15
1. Electrolytes		15
2. Cellule		17
3. Electrodes		17
II.2. Méthodes expérimentales		20
1. Courbes de polarisation		20
2. Détermination du rendement		21
3. Tracé des diagrammes d'impédance		22
<u>CHAPITRE III :</u>	ETUDE PRELIMINAIRE : INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION	28
III.1. Electrolyte de Watts		29
III.2. Influence des ions sulfate		31
III.3. Influence des ions chlorure		35
III.4. Conclusion		36
<u>CHAPITRE IV :</u>	ETUDE CINETIQUE EN MILIEU SULFATE	38
IV.1. Résultats expérimentaux		39
1. Résistance d'électrolyte		39

2. Rendements faradiques	40
3. Influence de la concentration des ions sulfate	40
4. Etude de la codécharge des ions nickel et hydrogène en solution sulfate	42
5. Remarque concernant les électrolytes dilués	49
6. Résistance de transfert	53
7. Dégagement d'hydrogène	55
IV.2. Interprétation : mécanisme de l'électrocristallisation du nickel en milieu sulfate	56
1. Couplage des réactions interfaciales	57
2. Equations du système	58
3. Etat stationnaire et impédance	60
4. Exemples de simulations	63
IV.3. Conclusion	71
<u>CHAPITRE V</u> :	
ETUDE CINETIQUE EN MILIEU CHLORURE	72
V.1. Etude systématique en milieu chlorhydrique	73
1. Résistance d'électrolyte R_e	73
2. Rendements faradiques	74
3. Etude stationnaire et dynamique des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance en milieu chlorure	76
4. Résistance de transfert	81
5. Capacité de double couche	81
6. Dégagement d'hydrogène	83
V.2. Interprétation : mécanisme de l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure	85
1. Description des processus interfaciaux	86
2. Equations du système	87
3. Etat stationnaire et impédances	88
4. Exemples de simulations en milieu chlorure	91
5. Comparaison des simulations du milieu chlorure et du milieu sulfate	98
V.3. Etude de l'électrolyte industriel MINEMET	104
V.4. Conclusion	111
<u>CHAPITRE VI</u> :	
INFLUENCE DE QUELQUES INHIBITEURS ORGANIQUES SUR L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL	113
VI.1. Influence sur les résultats expérimentaux	116
1. Action en milieu sulfate	116

a) influence du butyne-2 diol 1,4	116
b) influence de l'alcool propargylique	123
c) influence du cis butène-2 diol 1,4	123
2. Inhibition en milieu chlorure	127
VI.2. Interprétation : action des inhibiteurs sur le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel	130
1. en milieu chlorure	131
2. en milieu sulfate	134
VI.3. Synthèse : influence du butyne-2 diol 1,4 en milieu chlorure et en milieu sulfate	141
<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u>	143
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	149

I N T R O D U C T I O N

La facilité avec laquelle le nickelage des métaux a pu, depuis près d'un siècle, être effectué, et la multiplicité des résultats empiriques obtenus, ont suffi pendant longtemps à résoudre la plupart des problèmes pratiques qui pouvaient se poser. De nombreuses solutions électrolytiques ont ainsi été expérimentées dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des dépôts. Il s'est alors imposé que la composition de l'électrolyte influençait profondément les qualités du dépôt électrolytique. En particulier, l'adhérence de celui-ci sur le substrat a pu être améliorée en excluant du sein de l'électrolyte les anions chlorure et les impuretés, susceptibles d'augmenter les tensions internes des dépôts. Un examen morphologique des surfaces a permis de montrer que les différences observées n'étaient en fait que le reflet des variations structurales du métal déposé, elles-mêmes induites par un changement des conditions de l'électrolyse. Ces propriétés physico-chimiques telles que l'état de surface, la texture, la taille des grains et par voie de conséquence les qualités mécaniques, dépendent bien évidemment des réactions électrochimiques conduisant au dépôt.

L'étude cinétique de l'interface $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}$ devrait nous permettre d'accéder au mécanisme de l'électrocristallisation du nickel et de déterminer ses fluctuations en fonction des paramètres de l'électrolyse. C'est pourquoi nous nous proposons de rechercher l'influence de certains anions (chlorure et sulfate) sur la cinétique de l'électrocristallisation du nickel en étudiant de manière systématique le comportement de l'électrode dans des électrolytes simples.

L'examen de la littérature, auquel est consacré le premier chapitre de ce travail, met en évidence la complexité des résultats obtenus tant lors d'études structurales que cinétiques. Le rôle joué par les anions dans l'élaboration d'un dépôt de nickel est loin d'être éclairci, et l'on ignore encore actuellement si l'anion agit directement au niveau de l'interface ou seulement sur la stabilité de certains équilibres, en particulier ceux déterminant la formation de composés basiques susceptibles d'inhiber le dépôt.

La méthode des impédances électrochimiques permet d'accéder aux intermédiaires réactionnels adsorbés à la cathode. C'est pourquoi l'analyse conjuguée des courbes de polarisation, des mesures de rendement et des diagrammes d'impédance nous paraît particulièrement bien adaptée pour statuer de l'influence de l'anion. Ces méthodes expérimentales, mises au point au laboratoire et décrites dans le deuxième chapitre de ce mémoire, ont déjà permis d'obtenir des renseignements sur les mécanismes réactionnels correspondant à l'électrocristallisation de certains métaux tels que le zinc, l'argent ou le nickel.

Les études concernant l'électrocristallisation du nickel ont le plus souvent été réalisées dans un électrolyte de Watts au sein duquel les espèces ioniques sont nombreuses et l'ion nickel peut, en particulier, se trouver sous la forme de divers complexes avec les ions sulfate et chlorure. En se basant sur des études réalisées au laboratoire dans ces conditions, nous montrerons dans le troisième chapitre que des électrolytes simples ne contenant simultanément qu'une seule espèce anionique conduisent à des résultats expérimentaux différents selon la nature de l'anion.

Pour déterminer la manière dont l'anion influence l'électrocristallisation, il nous paraît indispensable d'identifier les processus interfaciaux impliqués dans l'élaboration des dépôts à partir de solutions de sulfate d'une part, chlorure d'autre part. A cette fin, deux études systématiques parallèles

de la cinétique de l'électrode en milieu sulfurique et chlorhydrique sont respectivement présentées dans les quatrième et cinquième chapitres de ce travail. A la suite de ces études nous proposerons un mécanisme réactionnel permettant de rendre compte des principaux effets expérimentalement observés dans chacun des deux milieux.

Les diols insaturés, introduits en très faible quantité au sein de l'électrolyte modifient les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des dépôts de nickel. Ils sont donc capables d'intervenir sur la cinétique des processus réactionnels. Le chapitre VI est consacré à l'étude de l'influence de quelques inhibiteurs organiques sur la décharge des ions métalliques dans les électrolytes simples de sulfate et de chlorure de nickel. Nous y tenterons de déterminer à quel stade le processus d'électrocristallisation du nickel va être modifié par ces molécules et nous montrerons que ces modifications dépendent du milieu électrolytique considéré.

CHAPITRE I

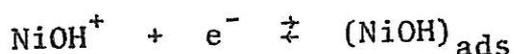
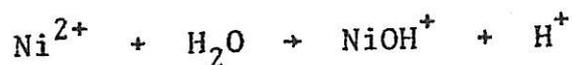
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Dès la première moitié du 19^e siècle, on a tenté de réaliser des couches de nickel ; mais les sels alors employés étaient trop impurs et les dépôts si cassants qu'ils se détachaient du support. Ce n'est qu'en 1843 que Böttger [1] réussit à déposer, à partir de solutions de sulfate de nickel ammoniacal, des revêtements de nickel utilisables. Désormais, le nickelage trouvait partout un grand intérêt et cela aboutit à différents brevets d'invention. Vers la fin du siècle, Springer [2] constata l'importance de la teneur en chlore pour les bains de nickel ; les ions Cl^- étant en effet réputés favoriser la dissolution des anodes de nickel, facilement passivables, et diminuer la polarisation cathodique. En 1916, O.P. Watts [3] décrit un électrolyte dont la composition $\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l ; $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/l ; H_3BO_3 20 g/l sert encore de base pour la plupart des électrolytes modernes de nickelage. La présence de sulfate permet d'obtenir des dépôts peu fragiles et dont les tensions internes sont, en règle générale, relativement faibles. Il fournit des électrolytes très conducteurs au sein desquels l'ion nickel est essentiellement sous la forme d'un complexe hydraté [4]. L'acide borique joue le rôle de tampon et, limitant l'appauvrissement en H^+ de l'électrolyte, prévient la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dont la formation fragilise les dépôts. Quant au chlorure, sa présence permet non seulement de prévenir la passivation de l'anode, mais aussi d'accroître le rendement cathodique de l'électrolyse.

Dans l'état actuel des connaissances, les diverses étapes de l'électrocristallisation du nickel sont encore discutées. Il est cependant admis qu'un ion hydraté doit être transporté jusqu'à la limite externe de la double couche avant de subir une succession d'étapes élémentaires pour parvenir au stade d'atome métallique [5-7]. Au cours de ces différentes étapes, le cation sera progressivement déshydraté ; mais c'est

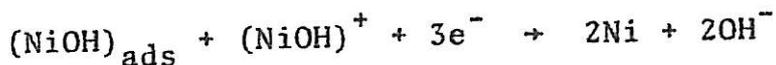
encore partiellement hydraté qu'il s'adsorbe à la surface de l'électrode. Il devient alors adion. Cet adion va éventuellement migrer vers un point énergétiquement favorable, le site de croissance (kink) où il se décharge, se déshydrate complètement et s'incorpore dans le réseau métallique.

Beaucoup d'auteurs [8-12] s'accordent pour admettre la présence de l'intermédiaire NiOH adsorbé à la cathode au cours de l'électrocristallisation, ainsi que les deux réactions de formation de cet intermédiaire :



qui, lui-même, se réduira pour former du Ni métal [11].

Pour interpréter l'effet inductif observé lors de mesures d'impédance électrochimique effectuées dans l'électrolyte de Watts à des pH compris entre 3 et 5,5, R. Wiart [12] a proposé la réaction de dépôt suivante :



Il s'agit encore d'une réaction globale (triélectro-nique) qui, pour le moment, n'a pu être détaillée, et qui englobe les étapes de diffusion superficielle et d'incorporation de l'adion au réseau métallique. Dans cette réaction $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ ne joue pas de rôle catalytique mais intervient comme intermédiaire dans le transfert d'électrons. Un tel mécanisme ne tient cependant pas compte de la nature de l'anion. Dans le bain de Watts, où sont présents chlorure et sulfate, on a pu relever une grande influence des conditions expérimentales sur l'élaboration du dépôt métallique.

Les dépôts électrolytiques sont effectués sur un support métallique. Dans ces conditions, l'influence du support

peut être très forte et imposer l'orientation des germes [13-15]. Au bout d'un certain temps, le dépôt acquiert une texture de fibre indépendante du substrat et assujettie aux seules conditions expérimentales.

Le dépôt de nickel est compact dans une large plage de densité de courant et présente plusieurs types de textures selon la valeur de la densité de courant, du pH et de la composition de l'électrolyte. Par exemple, d'après [16], pour une solution du type Watts ajustée à pH 3, on observe successivement, lorsque la densité de courant augmente, les textures [110], [211], [100] et [210]. Ces auteurs associent l'apparition de la texture [110] à une inhibition des autres modes de croissance par H_{ads} et observent que la texture [211] est due à une inhibition spécifique de la croissance des autres modes par la présence massive de $Ni(OH)_2$. Ils établissent en outre une corrélation étroite entre la présence d'hydrogène gazeux à la cathode et la stabilité de l'orientation [210]. Quant à la texture [100], son apparition nécessite que l'interface soit libre vis-à-vis des espèces H_2 , $Ni(OH)_2$ et H_{ads} . Elle correspond donc au mode de croissance "libre" du nickel électrolytique.

L'étude de la texture des dépôts de nickel s'est révélée être une étape intéressante vers l'élaboration d'un mécanisme si l'on considère les effets d'une variation de la composition de l'électrolyte sur les propriétés macroscopiques des dépôts obtenus. Ainsi, J. Amblard [17] associe la texture [211] aux propriétés mécaniques médiocres des dépôts préparés dans une solution riche en chlorure, dans lequel l'hydroxyde précipite facilement à la cathode, et la texture [100] aux dépôts de meilleure qualité obtenus dans une solution de sulfate. Dans une étude antérieure, Yeager [18] avait constaté que le type d'anion agissait non seulement sur la texture du dépôt mais aussi sur la taille des grains qui le composaient. L'étude réalisée à différents pH montre que les grains de nickel sont gros lorsqu'ils sont obtenus à partir de bain de chlorure, et plus petits si l'électrolyse est réalisée en milieu sulfate, et d'autant plus que le courant augmente [19].

Le dépôt de nickel s'accompagne généralement d'un dégagement plus ou moins important d'hydrogène, provenant de la réduction des ions H^+ présents dans les électrolytes acides.

Dès 1931, Mac Naughtan [20] étudie l'influence de l'acidité sur la dureté et la structure des dépôts électrolytiques de nickel et met en évidence une augmentation locale du pH dans le catholyte, due à la présence de substances basiques pouvant intervenir différemment selon la nature de l'anion [21]. En outre, la surtension du nickel dépend du pH de la solution [22] : la tension de décharge de Ni^{2+} croît d'abord rapidement avec le pH, décroît ensuite brusquement pour les pH compris entre 3,5 et 4,5, puis réaugmente lentement [8]. Cette différence de potentiel est, d'après les auteurs, due à des différences d'acidité de la solution dans la région voisine de la cathode, l'accroissement du pH pouvant atteindre 7 à 8 unités quelques minutes après immersion de l'électrode. Cette augmentation, d'autant plus marquée que la densité de courant imposée est élevée [23], est interprétée par [24] :

$H_3O^+ + e^- + Ni \rightleftharpoons NiH_{ads} + H_2O$. En outre, l'augmentation du pH favorise la formation d'un composé basique de l'ion Ni^{2+} : $Ni^{2+} + OH^- \rightleftharpoons NiOH^+$ qui se réduit électrochimiquement pour donner un espèce $NiOH_{ads}$: $NiOH^+ + e^- \rightleftharpoons NiOH_{ads}$, capable de déplacer l'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode : $NiOH_{ads} + NiH_{ads} \rightarrow 2Ni + H_2O$.

D'après [25], l'alcalinisation du catholyte peut être empêchée si les ions hydroxyle réagissent pour former $NiOH^+$ ou des molécules d'eau. De même, la formation d'un complexe métal-anion semble jouer un rôle : si A^- est un anion capable de former avec Ni^{2+} un intermédiaire stable NiA^+ , celui-ci peut se combiner avec OH^- pour former un complexe soluble qui migrera vers une région de plus bas pH où le complexe relâchera OH^- . Ainsi, la nature même de l'anion A^- doit influencer le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel.

Le codégagement de l'hydrogène a une grande impor-

tance dans la technologie et peut avoir un effet inhibant du fait de l'accroissement du pH du film cathodique. La concentration des protons peut suffisamment diminuer pour qu'un hydroxyde soit formé par hydrolyse. Il est alors adsorbé à la cathode et incorporé au dépôt métallique [26] affectant la cinétique et les propriétés du dépôt.

En étudiant le dégagement d'hydrogène dans les milieux acides, H. Gerischer et W. Mehl [27] décomposent la réaction globale $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ en une succession d'étapes élémentaires :

- . le transport des ions H^+ dans la double couche cathodique,
- . la décharge de H^+ sur le métal avec acceptation d'un électron -d'où transition d'un état solvaté à un état adsorbé [28] $H_{solv}^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$,
- . formation d'hydrogène moléculaire H_2 à la surface du métal,
- . désorption de H_{2ads} puis sa transition vers la solution.

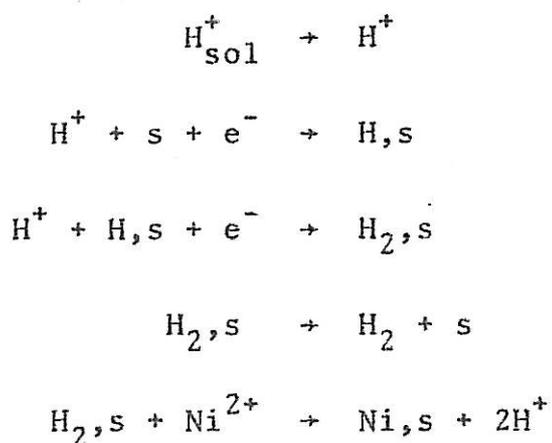
La formation d'atomes d'hydrogène à la cathode a pour conséquence une pénétration de l'hydrogène dans le métal [29], d'autant plus grande que les défauts de surface sont nombreux [30]. L'hydrogène, piégé dans le substrat grâce à la présence d'impuretés de grande surtension [31], précipite dans des bulles dont la croissance est gouvernée par la diffusion de l'hydrogène [32]. Par suite de l'adhésion des bulles sur la cathode pendant une certaine durée de la croissance du métal [4], il se forme dans le dépôt des piqûres, d'autant plus nombreuses que l'épaisseur de la couche de métal déposé augmente, et plus particulièrement encore dans les électrolytes à fort rendement. En outre, la surtension de l'hydrogène sur le nickel dépend de la composition de l'électrolyte [32] et plus cette surtension sur le métal est grande, moins l'hydrogène s'y adsorbera [33].

La manière difficilement prévisible dont varient les propriétés des dépôts de nickel en fonction des paramètres de

l'électrolyse reflète la complexité des phénomènes gouvernant l'électrocristallisation et on ne peut actuellement dire si les mécanismes de réduction des ions H^+ et Ni^{2+} ont des étapes cinétiques communes ou indépendantes.

En comparant les rendements faradiques du nickel lors de la décharge simultanée du nickel et de l'hydrogène dans des solutions de chlorure et de sulfate, Yeager et coll [18] ont montré que ces dépôts se produisaient sans interdépendance appréciable dans tout un domaine de pH compris entre 1,49 et 2,43, de température (25 à 45°C), de concentration (0,12 à 0,50 M) et de densité de courant (1 à 100 mA/cm²).

D'autres auteurs stipulent que l'hydrogène adsorbé jouerait le rôle d'intermédiaire capable de réduire soit les adions [8], soit directement les cations métalliques [34]. Ces derniers auteurs considèrent alors que les sites réactionnels sont des entités chimiques et interviennent dans l'écriture cinétique [35]. Leur modèle indique que l'électrocristallisation du nickel dépend de la réduction de l'ion H^+ puisqu'il fait intervenir une espèce (H,s) susceptible de s'adsorber aux sites libres (s) de l'électrode. Le mécanisme serait alors décomposé en différentes étapes réactionnelles :



Ce modèle n'a été testé qu'à un seul pH (2), ce qui est insuffisant pour affirmer sa validité.

Compte tenu des différentes interprétations, les modèles d'électrocristallisation qu'on trouve dans la littérature sont donc contradictoires ; en particulier, le problème du dégagement d'hydrogène dans l'électrocristallisation du nickel n'est pas résolu.

Au terme d'une étude au cours de laquelle la plupart des paramètres de l'électrolyse ont été analysés, il ressort [36] que le facteur déterminant en premier lieu les propriétés physiques et chimiques des dépôts reste la composition de l'électrolyte. Nous venons de voir que le pH pouvait influencer profondément le comportement de l'électrode, mais le rôle joué par les anions sur l'électrocristallisation du nickel reste peu précis. Ils agissent assurément sur le mécanisme lui-même, ne serait-ce qu'à travers l'hydroxyde de nickel dont la formation et la coprécipitation sont facilitées en présence de Cl^- .

Par ailleurs, la comparaison des rendements faradiques du nickel déposé à partir des solutions de chlorure et de sulfate montre une appréciable différence au détriment de ce dernier. Cette baisse de rendement est attribuée à la faible activité de l'ion nickel dans les solutions sulfuriques [18]. En outre, la polarisation est moins cathodique en milieu chlorure que dans les bains de sulfate [37]. Pour expliquer ces différences, les tentatives sont nombreuses et les résultats sont souvent contradictoires. En effet, toutes les espèces agissantes doivent être prises en compte si bien que l'espèce électroactive peut aussi bien être, comme nous l'avons vu précédemment, un complexe du type NiOH^+ qu'un complexe tel que $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^-$ [38] ou $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ qui pourrait alors expliquer la présence de chlore dans les dépôts [39, 40].

Ainsi, l'influence de l'anion sur le mécanisme même de l'électrocristallisation du nickel reste très discutée et il ne nous est pas possible, après examen de la littérature, de déterminer à quel stade le processus d'électrocristallisation va être modifié par une variation de la composi-

tion de l'électrolyte. Il nous paraît en outre indispensable de tenir compte de l'adsorption et de la décharge de l'hydrogène qui se manifestent par un ensemble de conséquences non négligeables sur la cinétique de l'électrode, et provoquent en particulier l'alcalinisation du catholyte. Pour tenter de comprendre ce phénomène et comment il est influencé par la nature de l'anion composant la solution électrolytique, nous analyserons à différents pH le comportement de l'électrode dans des solutions simples de chlorure et de sulfate de nickel.

L'introduction au sein d'un électrolyte de quelques millimoles de certains composés organiques modifie les propriétés physiques, chimiques et mécaniques d'un dépôt de nickel [5, 41-43]. Ils sont en particulier capables de conduire à des dépôts dont la brillance, le mode de cristallisation et le nivellement sont différents ; ils ont par conséquent un effet cinétique : les molécules organiques inhibent en général la réaction cathodique de décharge des ions métalliques, mais on ignore encore actuellement à quel stade du mécanisme d'électro-cristallisation ces molécules interviennent. Il existe en effet plusieurs explications concernant le processus de production d'un revêtement de nickel brillant.

La base de toutes ces interprétations est toutefois le fait que les additifs sont adsorbés à la cathode pour être incorporés dans le dépôt [44] ou rejetés. On considère fréquemment que ce ne sont pas seulement les additifs eux-mêmes qui sont adsorbés mais aussi leurs produits de décomposition formés par réduction, hydrogénation ou hydrolyse.

L'action inhibitrice d'une substance organique est caractérisée par une augmentation de la polarisation [45]. Cette augmentation est fonction du degré de recouvrement par les molécules d'inhibiteurs [46] de la surface active de l'électrode, qui est souvent lui-même limité par leur transport par diffusion [12, 47].

L'inhibition de l'électrocristallisation des métaux a pu être définie et classifiée selon qu'elle influence le mécanisme électrochimique de la réaction à l'électrode (inhibition électrochimique) ou la morphologie du dépôt électrolytique (inhibition morphologique) [41]. Ces deux types d'inhibition sont assurément interdépendants puisque le même auteur montre que pour de faibles concentrations d'adjuvant, celui-ci bloquera préférentiellement les sites actifs de l'interface ; pour de plus fortes concentrations, l'inhibition est telle que des zones de l'électrode sont bloquées et il ne s'y fait aucun dépôt. Une trop forte concentration du composé organique conduira à un dépôt inutilisable parce que craquelé, pelant facilement et n'adhérant pas à la cathode. On peut ainsi définir, par une méthode purement expérimentale, les limites inférieure et supérieure de la concentration d'inhibiteur permettant d'obtenir des dépôts convenables [48].

L'adjuvant provoque, outre le décalage vers des potentiels plus cathodiques de la courbe de polarisation, une diminution du rendement de l'électrocristallisation du nickel, tandis qu'il augmente celui du dégagement d'hydrogène [49]. L'adsorption des molécules organiques induit par ailleurs une diminution de la capacité de double couche [50] et modifie de manière sélective les paramètres cinétiques des différentes réactions électrochimiques [12].

Le butyne 2 diol 1,4, brillantur très utilisé et que nous avons choisi dans notre étude, ainsi que le cis butène 2 diol 1,4 et l'alcool propargylique, se sont révélés augmenter le degré d'hydrogénation des dépôts en favorisant la décharge des ions H^+ et la formation de composés basiques dans la couche cathodique [51]. Or il semblerait, d'après une étude récente [52], que la principale source d'inhibition soit due à la formation abondante de $Ni(OH)_2$ près de la cathode, et non pas seulement à l'adjuvant introduit dans l'électrolyte. Nous avons vu précédemment que la stabilité de cet hydroxyde dépendait profondément de la composition de l'électrolyte, et en

particulier de la nature de l'anion. Ainsi, si comme on peut le supposer, le mécanisme de l'électrocrystallisation du nickel en milieu chlorure diffère de celui intervenant en milieu sulfate, l'influence de l'inhibiteur doit être différente, et en particulier les molécules organiques adsorbées doivent perturber ces mécanismes à des stades spécifiques à chacun des milieux considérés.

Visant à mieux décrire le mécanisme de l'inhibition de l'électrocrystallisation du nickel, il nous a paru intéressant d'examiner dans quelle mesure l'influence de l'additif sur la cinétique des processus interfaciaux dépend de la nature de l'anion dans l'électrolyte.

CHAPITRE II

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1. Electrolytes

En se basant sur les études déjà réalisées au laboratoire dans l'électrolyte de Watts, nous considérerons plusieurs solutions électrolytiques exemptes d'acide borique et contenant diverses quantités d'anions. Leur composition est indiquée, en mole/litre, sur le tableau de la page suivante.

Tous ces électrolytes sont préparés à partir de produits Prolabo Normapur de pureté pour analyse, et d'eau Aquadem bipermutée sur résines, passée sur charbon actif puis sur un filtre 25 microns et ensuite bidistillée dans un appareil en quartz. Les pH sont ajustés par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique pour les électrolytes au sulfate, et d'acide chlorhydrique pour les solutions de chlorure.

Notre étude concerne également une solution électrolytique de type industriel d'origine Pilote, fournie par la Société Minemet et dont la composition est :

Ni^{2+} : 108 g/l soit 1,84 M

Na^{+} : 28 g/l soit 1,22 M

Cl^{-} : 162 g/l soit 4,28 M

$\text{SO}_4^{=}$: 23 g/l soit 0,24 M

Cet électrolyte est, par nos soins, ajusté à pH 3 avec quelques gouttes de NaOH. Notons que la composition de cette solution est semblable à celle de l'un des électrolytes "mixtes" (0,24 M NiSO_4 + 1,60 M NiCl_2 + 1,22 M NaCl) puisqu'elle n'en diffère que de 0,14 M Cl^{-} par défaut.

	NiSO ₄	Na ₂ SO ₄	NiCl ₂	NaCl	Inhibiteurs	pH étudiés
	2,44					3
Electrolytes	1,22	1,98				3
sulfate	1,22					3 ; 1,5
	0,61	0,61				3 ; 1,5
	0,315	0,915				3 ; 1,5
		1,22				1,5
			2,44			3
Electrolytes			1,22	1,98		3
chlorure			1,22			3 ; 1,5
			0,61	1,22		3 ; 1,5
				1,22		1,5
Electrolytes	1,145		0,075			3
mixtes	1,07		0,15			3
	0,24		1,60	1,22		3
Electrolytes	1,22				alcool propargylique 3,33 10 ⁻⁴	3
avec	1,22				cis butène 2 diol 1,4 10 ⁻²	3
inhibiteurs	1,22				butyne 2 diol 1,4 1,25 10 ⁻³	3 ; 1,5
			1,22		butyne 2 diol 1,4 1,25 10 ⁻³	3 ; 1,5

2. Cellule

La cellule d'électrolyse (représentée Fig.II.1) est un cylindre de verre formé de deux parois entre lesquelles circule de l'eau thermostatée maintenant la température de la solution à étudier à $50 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Un couvercle de verre réduit l'évaporation de l'électrolyte, tandis qu'un barbotage d'azote ou d'argon rend inerte l'atmosphère de la cellule.

Au cours de l'électrolyse de solutions à pH 3 contenant du chlorure en grande proportion, nous avons noté, et d'autant plus nettement que le courant est élevé, une évolution du pH vers des grandeurs plus basiques. Par exemple, à 3 mA on observe une augmentation d'environ 0,3 unité pH par heure. Pour pallier à cette variation, nous avons été amenés à réaliser un système permettant de réguler le pH, c'est-à-dire permettant d'introduire une goutte d'acide lorsque cela s'avère nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé un grand volume d'électrolyte réparti dans deux récipients -la cellule et un réservoir, représentés Fig. II.1- entre lesquels une pompe et un "retour" assurent une circulation d'électrolyte, ce qui permet de réaliser l'électrolyse à 0,05 unité pH près. Tous les autres électrolytes ne nécessitent pas une telle régulation du pH, la plus grande variation observée alors étant de 0,07 unité pH par heure.

3. Electrodes

Nous utilisons un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

. L'électrode de travail sur laquelle est effectué le dépôt est la section droite d'un cylindre de laiton. La surface latérale de ce cylindre est isolée de la solution électrolytique par un enrobage de résine type "Spécifix".

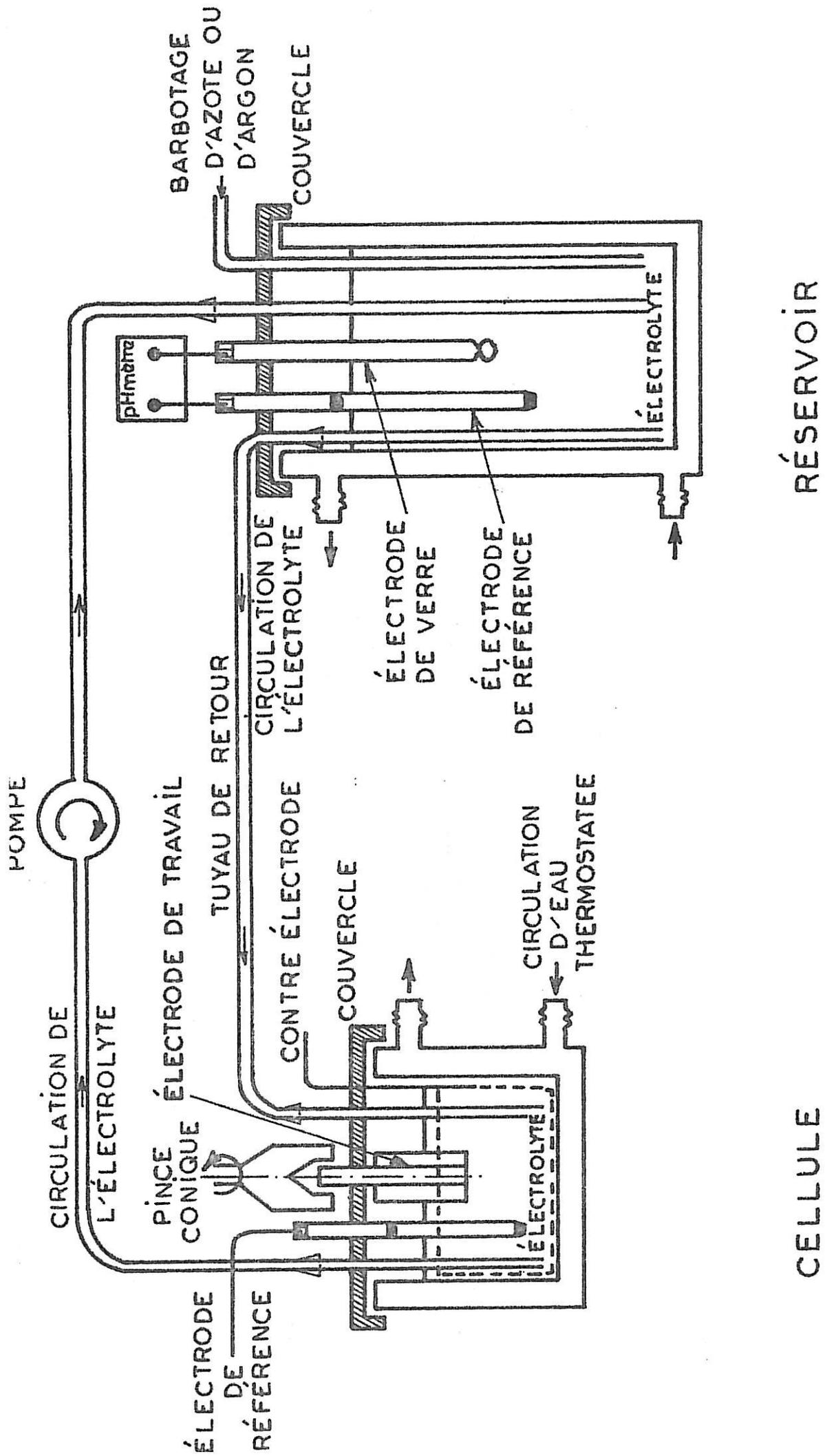


Figure II.1 : Circuit d'électrolyse avec régulation du pH.

Cette électrode est entraînée dans un mouvement de rotation uniforme autour de son axe vertical et constitue ainsi un disque tournant de surface $0,2 \text{ cm}^2$, dont la vitesse de rotation Ω peut varier de 0 à 5.000 tours/mn. Ω sera dans tous les cas suffisamment élevée (2.600 tours/mn) pour que la courbe courant-tension en soit indépendante, c'est-à-dire indépendante du transport par diffusion convective des espèces vers la cathode.

Certaines expériences ont été réalisées avec une électrode en nickel : c'est le cas en particulier de l'étude effectuée en présence d'inhibiteurs. Cette précaution associée à l'emploi des adjuvants organiques a été imposée du fait que la cathode, après l'électrolyse, présentait des zones noires correspondant à une corrosion de l'électrode. Ainsi, de manière à éviter le passage en solution de zinc ou d'impuretés présents dans le laiton, nous avons utilisé un barreau de nickel de provenance "Johnson-Matthey" enrobé de Spécifix.

Le contact électrique avec le circuit de mesure est réalisé par un contacteur au mercure.

Afin d'obtenir des tracés reproductibles, l'électrode est, avant chaque électrolyse, polie mécaniquement sous circulation d'eau sur papier émeri (grade 600)

. La contre-électrode est, sauf précision contraire, constituée d'une plaque de nickel "Johnson-Matthey" contenant moins de 30 ppm d'impuretés et dont la surface est grande devant celle de l'électrode de travail.

. L'électrode de référence est pour les électrolytes à forte teneur en chlorure, une électrode au calomel en solution saturée de KCl (E.C.S.). Le potentiel E de l'électrode de travail (reliée à la masse) est repéré, pour les électrolytes au sulfate, par rapport à une électrode au sulfate mercurieux

en solution saturée de K_2SO_4 (E.S.S.). Aux potentiels où se décharge le nickel, la correspondance entre ces deux électrodes peut se faire par la relation :

$$E/E.C.S. = E/E.S.S. + 410 \text{ mV}$$

II.2. METHODES EXPERIMENTALES

1. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes courant-tension stationnaires est d'autant plus intéressant que la vitesse de la formation du dépôt est proportionnelle à la densité de courant. Ces courbes permettent donc de relier directement la vitesse de la réaction au potentiel d'électrode.

Nous utilisons une méthode galvanostatique, c'est-à-dire que pour une intensité I du courant donnée, on observe la réponse du potentiel U de l'électrode, mesuré par rapport à une électrode de référence. Cette méthode n'est cependant applicable que lorsque la relation entre le courant et la tension n'est pas biunivoque. A une valeur du courant, il ne doit correspondre qu'une valeur de la tension. Lorsque la courbe courant-potential s'active lentement, c'est-à-dire lorsque pour une petite variation du courant on observe une différence de potentiel importante, il est préférable d'utiliser une méthode potentiostatique. Un potentiostat permet alors de réguler la tension de l'électrode et on observe la réponse en courant de l'électrode.

Cependant, le potentiel d'électrode U contient, outre la tension E existant entre l'électrode de travail et l'interface électrode - électrolyte, un terme dû à la chute de tension provoquée par la résistance de l'électrolyte

compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce terme $R_e I$ de chute ohmique est mesuré par une méthode de coupure dont la précision avec un oscilloscope Tektronix type 535A est d'environ 4 % [53]. La tension cathodique s'écrit donc :

$$E = U - R_e I$$

2. Détermination du rendement

Les mesures de rendement effectuées dans ce travail ont toutes été réalisées en utilisant une régulation galvanostatique.

Si A et Z représentent respectivement la masse atomique (58,71 g) et la valence ($Z = 2$) du métal déposé, et F (96 500 C) le Faraday, la masse de nickel théoriquement déposée pour une intensité I du courant traversant la cellule d'électrolyse pendant le temps t est, d'après la loi de Faraday :

$$m_T = \frac{A}{ZF} \cdot It = 0,304 \cdot 10^{-3} I \cdot t$$

L'électrode de travail est, avant et après chaque électrolyse, lavée à l'alcool éthylique, séchée sous vide puis pesée sur une microbalance électronique "Sartorius". On obtient ainsi la valeur de la masse réelle m_R de métal déposé à la cathode. Le rendement se calcule alors selon l'expression :

$$\eta = \frac{m_R}{m_T}$$

La précision sur η , limitée par celle des pesées, du temps et de l'intensité du courant, est voisine de 2 %.

3. Tracé des diagrammes d'impédance

La méthode [54] utilisée pour mesurer l'impédance de l'interface métal - électrolyte repose sur l'analyse de la réponse de cet interface à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude superposée au courant continu I (régulation galvanostatique). Un analyseur de fonction de transfert à deux voies traite la réponse prélevée sur l'électrode de référence et fournit directement $R_e(Z)$ et $I_m(Z)$. En décrivant une gamme de fréquences variant de 10 kHz à 10^{-3} Hz, nous obtenons la totalité du diagramme d'impédance.

En très haute fréquence, l'impédance Z est court-circuitée par la capacité de double couche. Alors $Z(\infty) = 0$ et on mesure $Z(\infty) = R_e + Z(\infty) = R_e$. Cependant, R_e est parfois élevé devant Z ; c'est le cas, par exemple, des électrolytes faiblement conducteurs ou de mesures faites à fortes densités de courant. Pour améliorer la précision des mesures, nous avons utilisé une méthode, mise au point au laboratoire [55, 56], permettant la compensation partielle, totale, et même la surcompensation de la résistance d'électrolyte. Un tel montage est représenté Fig.II.2.

A la tension pilote E_p , convertie en courant $I = \frac{E_p}{R_3}$ par le galvanostat (R_3 étant une résistance interne au galvanostat), est superposé un signal sinusoïdal ΔE_p d'amplitude assez faible pour rester dans le domaine de linéarité du système. L'amplificateur D_1 permet de décaler la composante continue correspondant au potentiel de polarisation et d'amplifier la réponse en potentiel de l'interface métal / électrolyte. La compensation de la résistance d'électrolyte consiste à faire la différence entre deux signaux prélevés séparément : d'une part, la tension $U = E + R_e I$ mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et d'autre part une grandeur proportionnelle au courant électrique traversant l'interface. A l'aide d'un pont diviseur, la tension

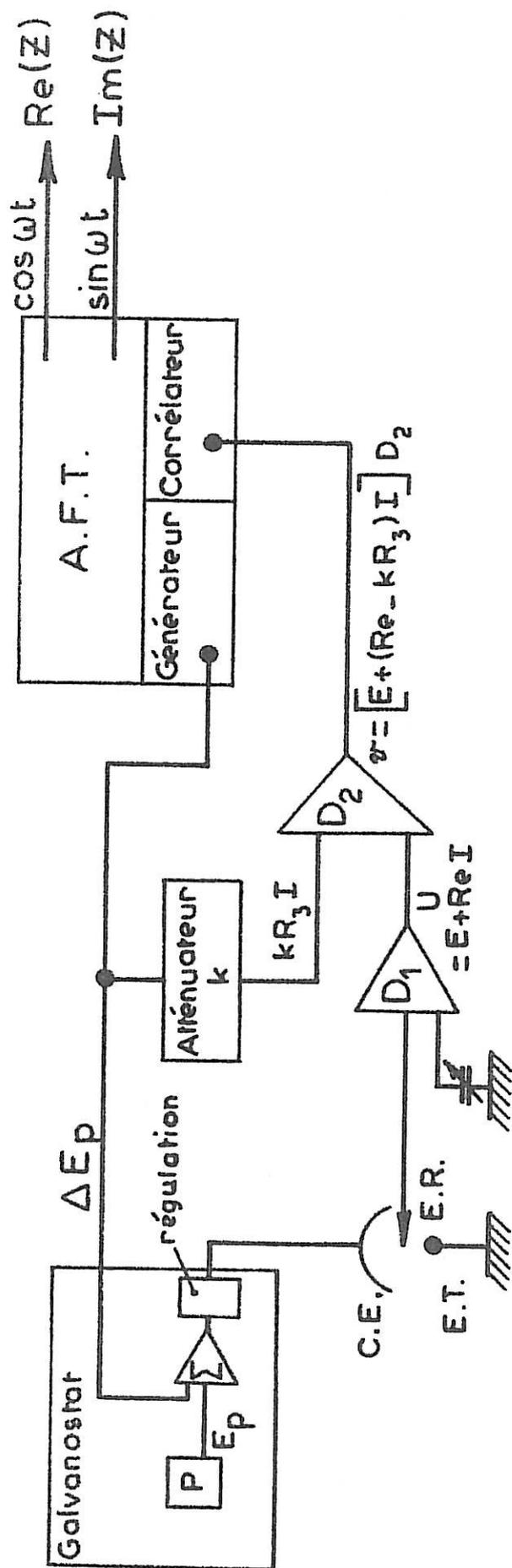


Figure II.2 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance de l'interface avec compensation de la résistance d'électrolyte.

de commande est atténuée d'un facteur k . L'amplificateur D_2 effectue la compensation analogique et donne $v = [E + (R_e - kR_3I)]D_2$. Ainsi, selon la valeur de k , il est possible d'effectuer une compensation partielle, totale ou même la surcompensation de la résistance d'électrolyte, le taux de compensation k étant choisi de telle sorte qu'il n'introduise pas de déphasage dans la chaîne de mesure. L'analyseur de fonction de transfert (Solartron JM 1600 A + extension JX 1639) traite la sortie $v(t)$ sur deux voies différentes: sur la première voie, le signal $v(t)$ est corrélé à $\cos \omega t$, en phase avec l'excitation i , ce qui permet d'atteindre la partie réelle $Re(Z)$ de l'impédance. La partie imaginaire $Im(Z)$ est obtenue en corrélant le signal à $\sin \omega t$, en quadrature avancée sur l'excitation i .

Les progrès récents [57] réalisés au laboratoire en ce qui concerne l'automatisation de la méthode nous ont permis de travailler avec un analyseur de fonction de transfert programmable (Solartron 1170). Le montage expérimental alors utilisé est représenté Fig.II.3. Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔE_p est superposée à la tension pilote E_p , transformées en courant par le galvanostat. Les amplificateurs opérationnels D_I et D_E permettent de décaler les composantes continues du courant et du potentiel, et d'amplifier respectivement la perturbation ΔI imposée et la réponse ΔE de l'interface. Le corrélateur calcule les composantes réelles et imaginaires de chacune des voies X et Y et obtient les signaux résultant :

$$X(\omega) = D_I |\Delta I| \cdot R_{ST} \exp(j\phi_1)$$

$$Y(\omega) = D_E |\Delta E| \cdot \exp(j\phi_2)$$

où R_{ST} représente la résistance standard sélectionnée dans le galvanostat, ϕ_1 et ϕ_2 les déphasages entre les signaux reçus respectivement sur les voies X et Y du corrélateur et la perturbation imposée par le générateur. L'analyseur de fonction

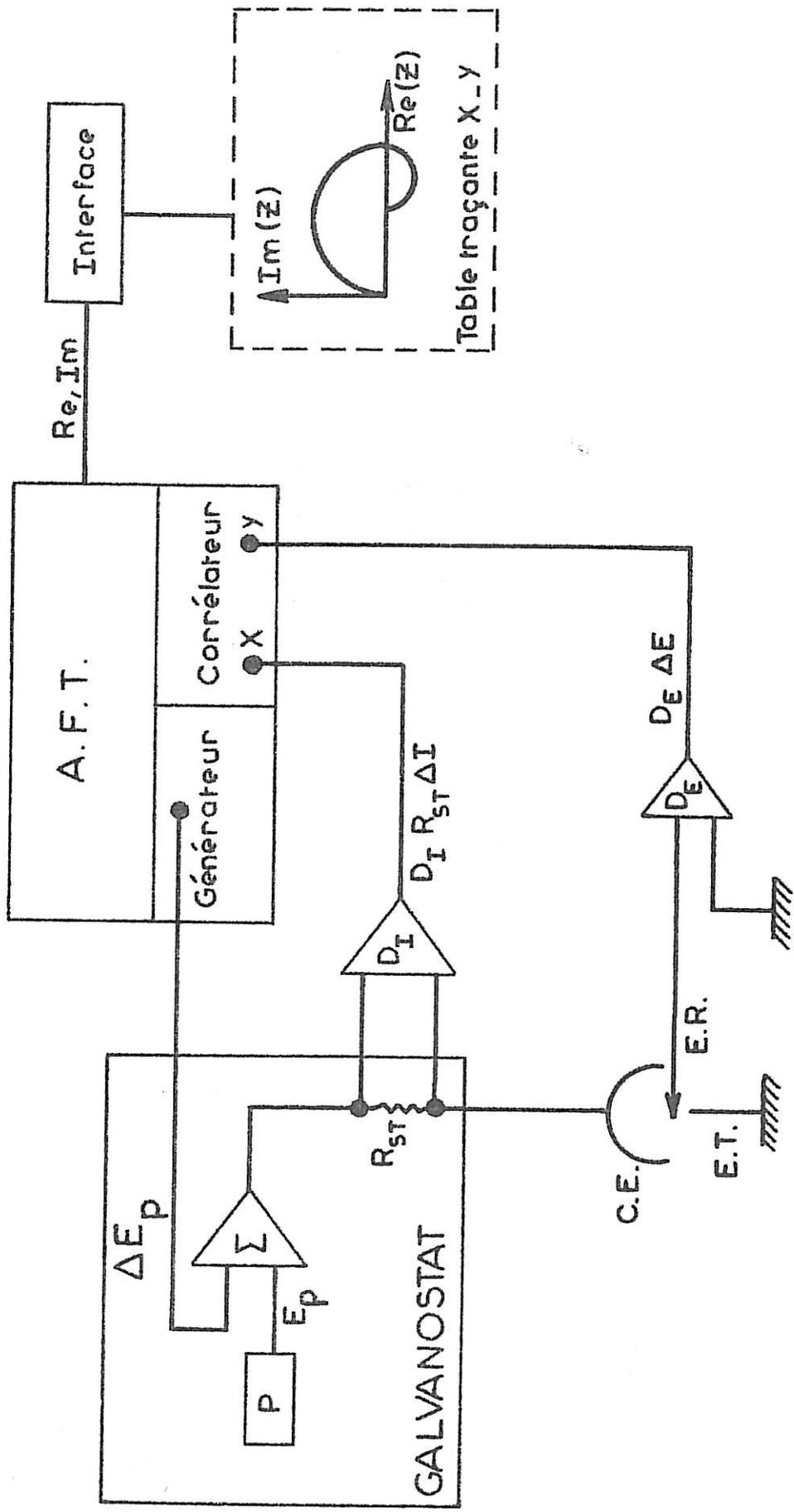


Figure II.3 : Dispositif expérimental pour le tracé automatique de l'impédance de l'interface.

de transfert calcule alors le rapport :

$$\frac{Y(\omega)}{X(\omega)} = \frac{D_E}{D_I} \cdot \frac{1}{R_{ST}} \cdot Z(\omega)$$

En prenant $D_E = D_I$ on accède directement à la valeur de l'impédance. En outre, la programmation du balayage en fréquences permet d'obtenir, par l'intermédiaire d'un interface Solartron 1180, le tracé automatique du diagramme d'impédance.

Outre la capacité de la double couche électrochimique et la résistance de transfert R_t traduisant le transfert de charge, on peut ainsi observer les composantes d'une impédance faradique Z_f capable de révéler des processus interfaciaux autres que le simple transfert des électrons. Pour obtenir ces informations, il est nécessaire de mesurer l'impédance de l'électrode jusqu'à 10^{-3} Hz environ. C'est en effet aux basses fréquences qu'apparaissent les phénomènes de relaxations dues aux espèces intermédiaires adsorbées sur l'électrode. La limite basse fréquence de l'impédance, c'est-à-dire la résistance de polarisation R_p , est égale à la pente de la courbe de polarisation réalisée dans les conditions stationnaires.

En admettant le concept du taux de recouvrement instantané θ_i de la surface de l'électrode par des ions adsorbés et celui de la concentration instantanée c_i des espèces réagissantes, le courant I donnant la vitesse instantanée de la réaction déterminante est :

$$I = f(E, \theta_i, c_i)$$

Ainsi, si l'on superpose un faible signal alternatif au courant continu I , on détermine une impédance faradique dont les variations en fonction de la fréquence F se rattachent à l'équation :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{c_i, \theta_i} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial I}{\partial c_i}\right)_{\theta_i, E} \frac{dc_i}{dE} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i}\right)_{c_i, E} \frac{d\theta_i}{dE} \right]$$

où $(\frac{\partial I}{\partial E})_{c_i, \theta_i}$ représente $\frac{1}{R_t}$.

Lorsque la vitesse de rotation Ω de l'électrode est suffisamment élevée pour que les réactions à l'interface ne soient plus limitées par le transport de matière, les concentrations c_i peuvent être considérées comme constantes. L'expression de l'impédance faradique devient alors :

$$\frac{1}{Z_F} = (\frac{\partial I}{\partial E})_{\theta_i} + \sum_i (\frac{\partial I}{\partial \theta_i})_E \frac{d\theta_i}{dE}$$

CHAPITRE III

ETUDE PRELIMINAIRE :

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION

III.1. ELECTROLYTE DE WATTS

Les mesures d'impédance effectuées au cours de l'électrocristallisation du nickel dans l'électrolyte de Watts ont permis à R. Wiart [12] de mettre en évidence un phénomène inductif basse fréquence interprété par l'existence d'un intermédiaire d'adsorption $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ formé lors de l'étape $\text{NiOH}^+ + e^- \rightarrow \text{NiOH}_{\text{ads}}$ et consommé lors de la réaction qui aboutit au dépôt : $(\text{NiOH})_{\text{ads}} + (\text{NiOH})^+ + 3e^- \rightarrow 2\text{Ni} + 2\text{OH}^-$.

En reprenant cette étude jusqu'à de plus basses fréquences, J. Bressan [58] a pu montrer qu'un deuxième processus de relaxation se manifestait aux faibles densités de courant, et d'autant plus nettement que le pH était acide. Ce phénomène inductif, n'apparaissant que dans un domaine restreint du potentiel et du pH, semblait traduire l'existence à l'interface d'un adsorbat hydrogéné [59]. L'existence de processus de relaxation supplémentaires que l'on détecte également dans des électrolytes simples ne contenant qu'une seule espèce anionique ne peut être expliquée par les réactions précitées.

Les électrolytes expérimentés dans le cadre du présent travail sont tous exempts d'acide borique dont l'action semble se limiter à un effet tampon [61] amortissant l'augmentation locale du pH dans le catholyte. Par exemple, dans une solution dont le pH en volume est 2,7, le pH au voisinage de l'électrode est diminué de 9,4 à 7,2 par la présence de H_3BO_3 .

Dans le cas particulier de l'électrolyte de Watts, une variation du pH dans une gamme comprise entre 3,0 et 5,6 n'entraîne pas de variation notable du courant, à potentiel constant [12]. Par conséquent, nous pouvons comparer les

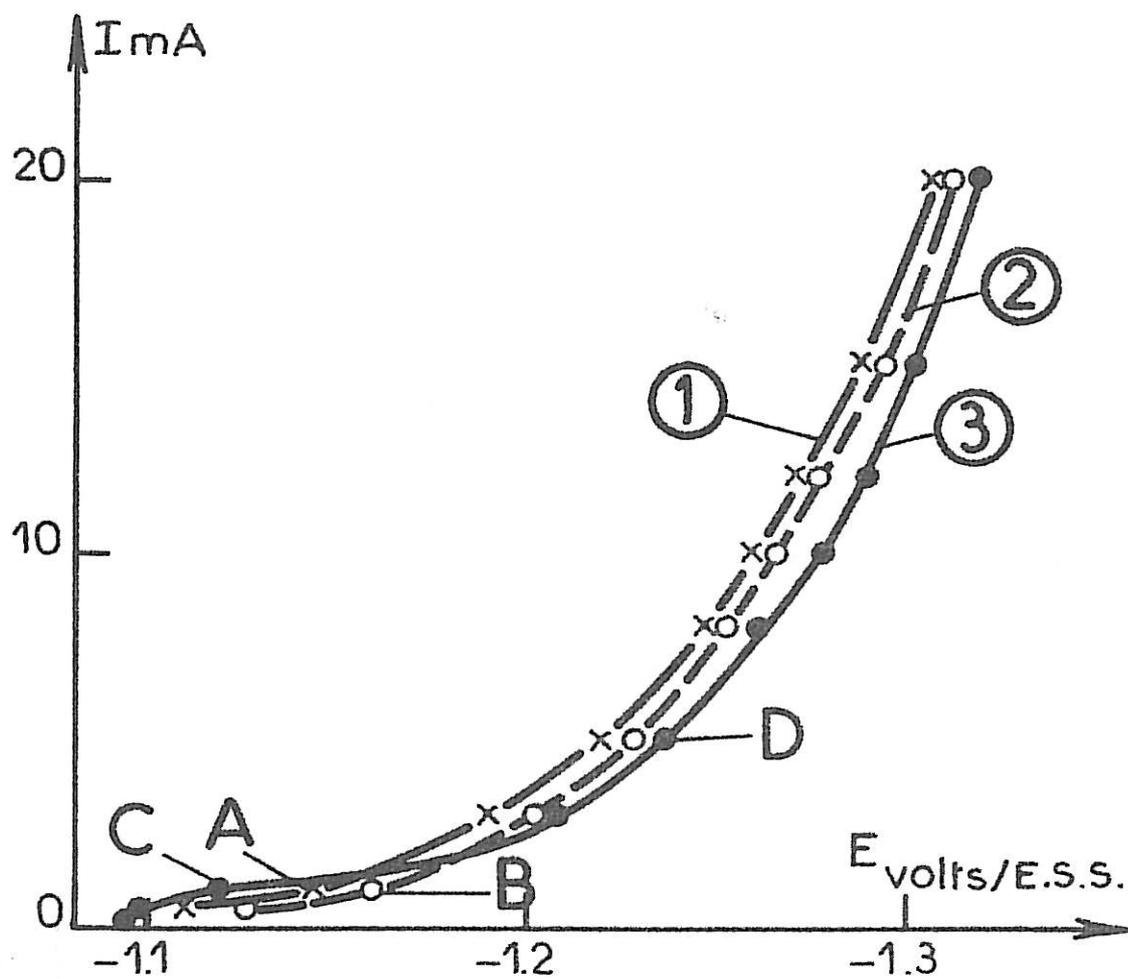


Figure III.1 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique, réalisées pour différents électrolytes à pH 3 :

- | | |
|---|---------------------|
| (1) NiSO_4 1,07 M + NiCl_2 0,15 M | $R_e = 10,4 \Omega$ |
| (2) NiSO_4 1,045 M + NiCl_2 0,075 M | $R_e = 10,7 \Omega$ |
| (3) NiSO_4 1,22 M | $R_e = 11,8 \Omega$ |

résultats obtenus dans la solution de Watts à pH 4,5 [63] avec notre électrolyte de même composition (NiSO_4 1,07 M + NiCl_2 0,15 M), mais ne contenant pas d'acide borique et ajusté à pH 3. Nous devrions ainsi pouvoir déterminer si l'acide borique joue un rôle sur la cinétique de l'électrode : cette comparaison nous permet de noter qu'il n'existe pas de différence appréciable entre les deux courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance enregistrés pour ces deux électrolytes. Il semblerait donc que l'acide borique ne joue aucun rôle dans le mécanisme même de l'électrocristallisation du nickel.

III.2. INFLUENCE DES IONS SULFATE

Lorsqu'on remplace progressivement les ions chlorure présents dans l'électrolyte de Watts par des ions $\text{SO}_4^{=}$ pour aboutir à une solution ne contenant que du sulfate, on observe un léger glissement de la courbe courant-tension $I(E)$ stationnaire, corrigée de la chute ohmique, vers des potentiels plus cathodiques.

Comme le montre la figure III.1, on peut différencier deux zones : au-dessus de 2,5 mA, le glissement de la courbe de polarisation se fait de manière continue au fur et à mesure que les anions $\text{SO}_4^{=}$ sont plus nombreux en solution, l'activité des ions nickel diminuant lorsqu'on remplace le chlorure par le sulfate [18]. En dessous de 2,5 mA, on observe tant que l'électrolyte contient un peu de chlore, un tel déplacement. Par contre, lorsque la solution est exempte de Cl^- , la polarisation devient moins cathodique. La différence des coefficients d'activité ne peut plus expliquer un tel effet qui ne peut être relié qu'à un phénomène intervenant à la surface même de l'électrode. Si la surtension plus faible correspond à un déblocage plus précoce de l'électrode, l'existence

d'un point d'inflexion autour de 1,5 mA laisse supposer un recouvrement de l'électrode par une espèce inhibitrice qui augmente le potentiel.

Le déplacement de la courbe de polarisation n'est pas la seule influence des ions sulfate : la déformation des diagrammes d'impédance (Fig.III2) révèle un effet cinétique, c'est-à-dire une modification relative de la vitesse des processus réactionnels mis en jeu.

Outre la capacité de double couche et la boucle inductive précédemment observée dans l'électrolyte de Watts, il apparaît dans les électrolytes à forte teneur en sulfate une capacité en très basse fréquence [62]. Cet effet capacitif, d'autant plus marqué que l'on se rapproche de l'électrolyte ne contenant que du sulfate, traduit une inhibition de l'électrocristallisation, c'est-à-dire une diminution de la surface active sur laquelle le dépôt peut se faire, par une espèce qui s'adsorberait lentement et cathodiquement. Cette adsorption, favorisée par la présence d'une grande quantité de sulfate, se saturerait avec la polarisation cathodique : ainsi on peut observer, lorsque le courant augmente, la diminution de la taille de cette boucle, et enfin sa disparition.

Pour élucider le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel dans un électrolyte ne contenant que des anions SO_4^- , il nous paraît indispensable d'analyser systématiquement le comportement de l'électrode, en tenant compte de toutes les espèces réagissantes (Ni^{2+} , H^+ , SO_4^-). En comparant des diagrammes d'impédance réalisés dans des électrolytes contenant ces ions dans différentes proportions, nous essaierons de déterminer l'évolution des vitesses relatives des réactions et d'identifier les différents processus se déroulant à l'interface.

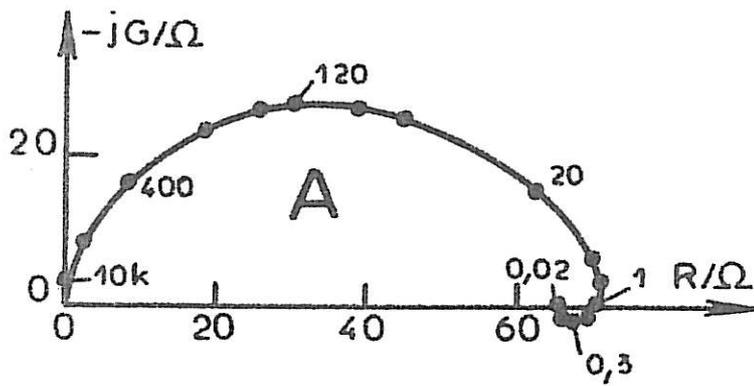


Diagramme A :

NiSO_4 1,07 M + NiCl_2 0,15 M pH 3,0
 $I = 1 \text{ mA}$; $E = -1145 \text{ mV/E.S.S.}$

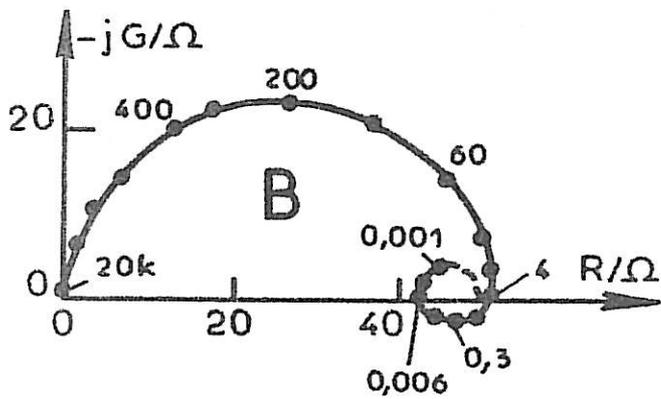
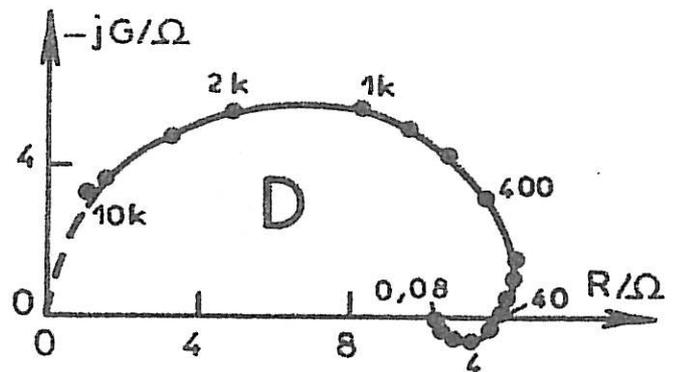
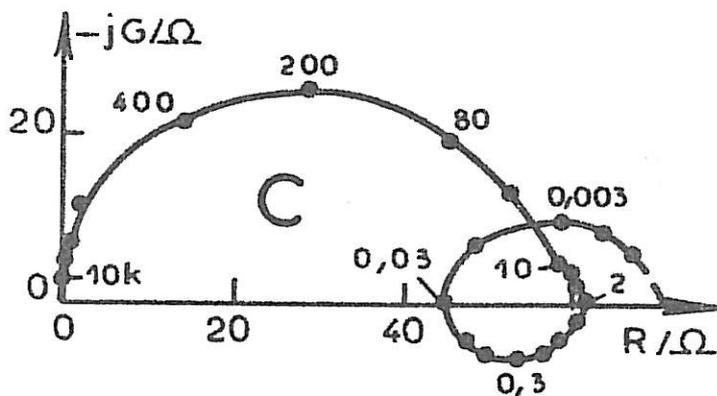


Diagramme B :

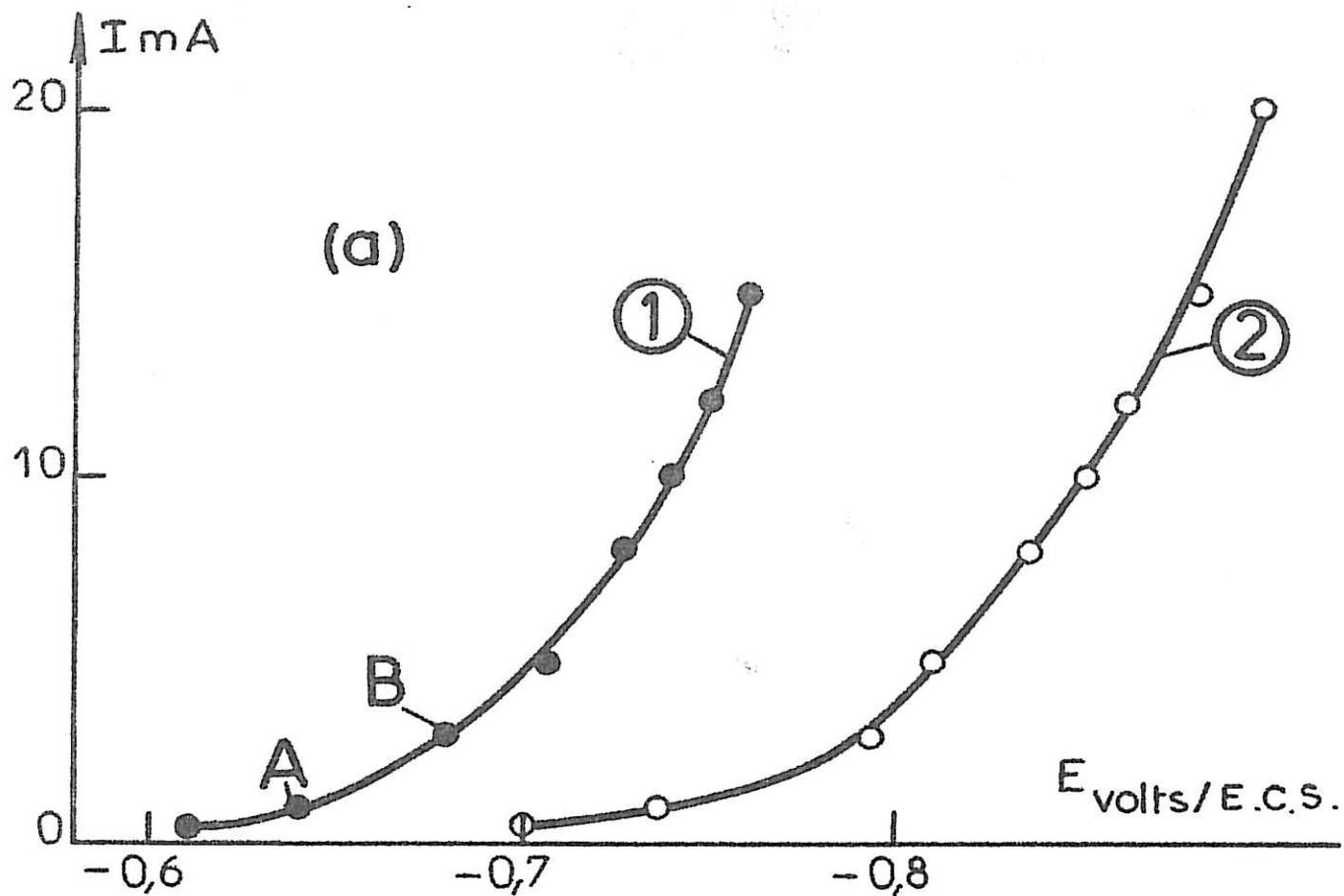
NiSO_4 1,145 M + NiCl_2 0,075 M pH 3,0
 $I = 1 \text{ mA}$; $E = -1164 \text{ mV/E.S.S.}$



NiSO_4 1,22 M pH 3

Diagramme C : $I = 1 \text{ mA}$; $E = -1120 \text{ mV/E.S.S.}$ Diagramme D : $I = 5 \text{ mA}$; $E = -1237 \text{ mV/E.S.S.}$

Figure III.2 : Déformation des diagrammes d'impédance observée lorsqu'on remplace progressivement Cl^- par SO_4^{2-} .



(a) Courbes de polarisation $I(E)$ stationnaires corrigées de la chute ohmique.

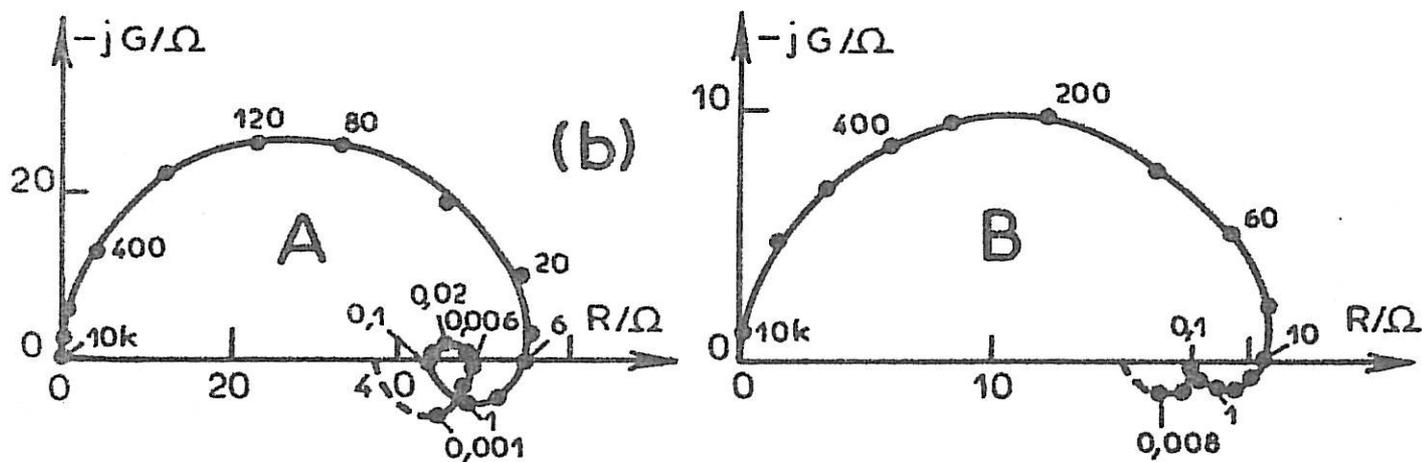
$pH = 3,0$.

(1) $NiCl_2$ 1,22 M

$R_e = 4,4 \Omega$

(2) $NiSO_4$ 1,07 M + $NiCl_2$ 0,15 M

$R_e = 10,4 \Omega$



(b) Diagrammes d'impédance obtenus dans les conditions des points

A ($I = 1 \text{ mA}$; $E = -640 \text{ mV}$) ; B ($I = 3 \text{ mV}$; $E = -680 \text{ mV}$), paramétrés en Hertz.

Figure III.3 : Influence des ions chlorure.

III.3. INFLUENCE DES IONS Cl^-

L'addition d'ions chlorure dans un électrolyte provoque, contrairement aux ions sulfate, un déplacement de la courbe de polarisation vers des potentiels moins cathodiques (Fig.III.3a), en accord avec la variation des coefficients d'activité [18].

L'étude systématique de l'évolution des diagrammes d'impédance avec l'intensité du courant révèle, et d'autant plus que le courant est faible, le rôle très complexe des ions chlorure.

Aux courants élevés, supérieurs à 8 mA, on n'observe qu'une seule boucle inductive. Le diagramme a alors une forme similaire à celui obtenu dans l'électrolyte de Watts, mais les fréquences sont légèrement plus faibles.

Aux courants inférieurs on retrouve entre 0,1 et 10^{-3} Hz une deuxième boucle inductive (Fig.III.3b) qui a déjà été observée dans la solution de Watts, mais à des courants plus faibles [59]. En effet, cette boucle ne persistait alors que jusqu'à 3 mA dans le bain de Watts acidifié à pH 0,5, et n'atteignait pas 2 mA à pH 4,5. Il semblerait que cet effet inductif ne traduise pas simplement la présence d'hydrogène adsorbé, mais plutôt celle d'une espèce dont la stabilité serait augmentée par la présence excessive d' H^+ et de Cl^- . Sa disparition progressive indique que lorsque la densité de courant croît, la surface de l'électrode se libère lentement, permettant au dépôt de se généraliser. L'espèce adsorbée serait alors vraisemblablement un anion complexe dont la formation serait favorisée à bas pH et dans les milieux à forte teneur en chlore, et qui se désorberait quand la polarisation augmente. L'acidification de l'électrolyte de Watts, entraînant une diminution du potentiel cathodique, permettrait donc à cet anion de s'adsorber à l'électrode et d'inhiber l'électrocristallisation du nickel.

En outre, il apparaît, aux faibles courants, une capacité entre les deux boucles inductives (Fig.III.3b, diagramme A) traduisant l'existence d'un troisième processus d'adsorption. Cette boucle capacitive, se manifestant entre 0,1 et 0,01 Hz, a peut-être la même origine que celle déjà observée en milieu sulfate. L'inhibition correspondante serait cependant beaucoup moins prononcée dans le milieu chlorhydrique puisque la boucle reste très petite, même aux plus faibles pH, et disparaît dès que le courant atteint 3 mA.

III.4. CONCLUSION

La comparaison des diagrammes d'impédance réalisés dans des électrolytes ne contenant simultanément que du sulfate ou du chlorure met en évidence l'importance de l'environnement cathodique sur la cinétique d'électrode.

Pour élucider le mécanisme conduisant au dépôt de nickel il nous paraît donc indispensable d'effectuer des mesures corrigées du rendement afin de déterminer l'ordre des réactions vis-à-vis des différentes espèces réagissantes, et de connaître le rôle joué par H^+ qui semble lui aussi dépendre de la nature de l'anion. En effet, de cette étude préliminaire il apparaît d'ores et déjà que l'effet inhibiteur dû à une espèce hydrogénée recouvrant l'électrode est beaucoup plus marqué en présence de sulfate que dans les milieux chlorhydriques. Des mesures d'impédance réalisées systématiquement dans des solutions contenant différentes quantités d'ions ($SO_4^{=}$, Ni^{2+} , H^+) d'une part, (Cl^- , Ni^{2+} et H^+) d'autre part, devraient nous permettre d'accéder à une connaissance des étapes réactionnelles intervenant au cours de l'électrocrystallisation du nickel à partir d'électrolytes simples. De plus, l'électrolyte de Watts nous apparaît avoir des propriétés résultant de la superposition des effets observés dans les

milieux chlorhydrique et sulfurique séparément : les phénomènes observés en basses fréquences, capacitif en présence de sulfate, inductif en chlorure, se manifestent dans le même domaine fréquentiel. Ils s'annulent l'un l'autre en présence des deux anions.

En conclusion, l'étude de l'impédance de l'électrode montre que le recouvrement de la cathode par une espèce $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ ne suffit pas pour expliquer les résultats expérimentaux. Pour interpréter les phénomènes lents se manifestant donc en basses fréquences, il apparaît nécessaire de considérer les recouvrements de l'électrode par d'autres adsorbats (hydrogène, anions, ...) provoquant une diminution de la surface active sur laquelle le dépôt peut s'effectuer.

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE EN MILIEU SULFATE

L'analyse du comportement stationnaire et transitoire de l'électrode dans des électrolytes ne contenant que du sulfate de nickel montre que la taille des boucles observées sur les diagrammes d'impédance et leur persistance avec le potentiel dépendent de la concentration des différents ions introduits dans la solution. Nous pouvons donc, en faisant varier la composition de l'électrolyte, déterminer la contribution de chacune des espèces réagissantes au mécanisme de l'électrocrystallisation du nickel.

IV.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Résistance d'électrolyte

Par la méthode des coupures, on mesure la résistance d'électrolyte de chaque solution. Les résultats obtenus sont les suivants :

Electrolyte	R_e (Ω)	
	pH 3	pH 1,5
NiSO ₄ 2,44 M	10,8	
NiSO ₄ 1,22 M	10,7	8,0
NiSO ₄ 0,61 M + Na ₂ SO ₄ 0,61 M	7,2	6,1
NiSO ₄ 0,305 M + Na ₂ SO ₄ 0,915 M	7,0	5,2
Na ₂ SO ₄ 1,22 M		4,2
NiSO ₄ 1,22 M + Na ₂ SO ₄ 1,98 M	6,2	
NiSO ₄ 1,07 M + NiCl ₂ 0,15 M	10,4	
solution de Watts [12]	9,5	

Ce tableau met en évidence le fait que la résistance d'électrolyte, et par conséquent sa résistivité, dépendent de la composition de la solution. On remarque ainsi que R_e est diminuée si l'on introduit du sulfate de sodium dans la solution ou si on en abaisse le pH. Notons, par ailleurs, que ces valeurs sont, sauf précision ultérieure (§ IV.5), indépendantes de la densité de courant.

2. Rendements faradiques

Les mesures de rendement représentées Fig.IV.1 confirment l'importance de l'évolution de l'hydrogène à bas courant [64] et sa prédominance à bas pH (courbe 4). On constate ainsi que la diminution de la concentration c de Ni^{2+} entraîne une légère diminution du rendement faradique de la réaction de dépôt de nickel et que son évolution avec le courant est pratiquement linéaire, pour tous les électrolytes considérés, entre 5 et 20 mA.

3. Influence de la concentration des ions sulfate

Comme le montre la figure IV.2, les ions sulfate peuvent être associés à un renforcement de l'effet inhibiteur qui se traduit par un déplacement de la courbe de polarisation vers des potentiels plus cathodiques. Cette inhibition se saturant, la boucle capacitive précédemment décrite (§ III.2) disparaît progressivement lorsque le courant augmente. Cependant, cette disparition est indépendante de la quantité d'ions $SO_4^{=}$ introduits dans l'électrolyte. On peut donc affirmer que l'ion sulfate n'est pas l'espèce responsable de la capacité.

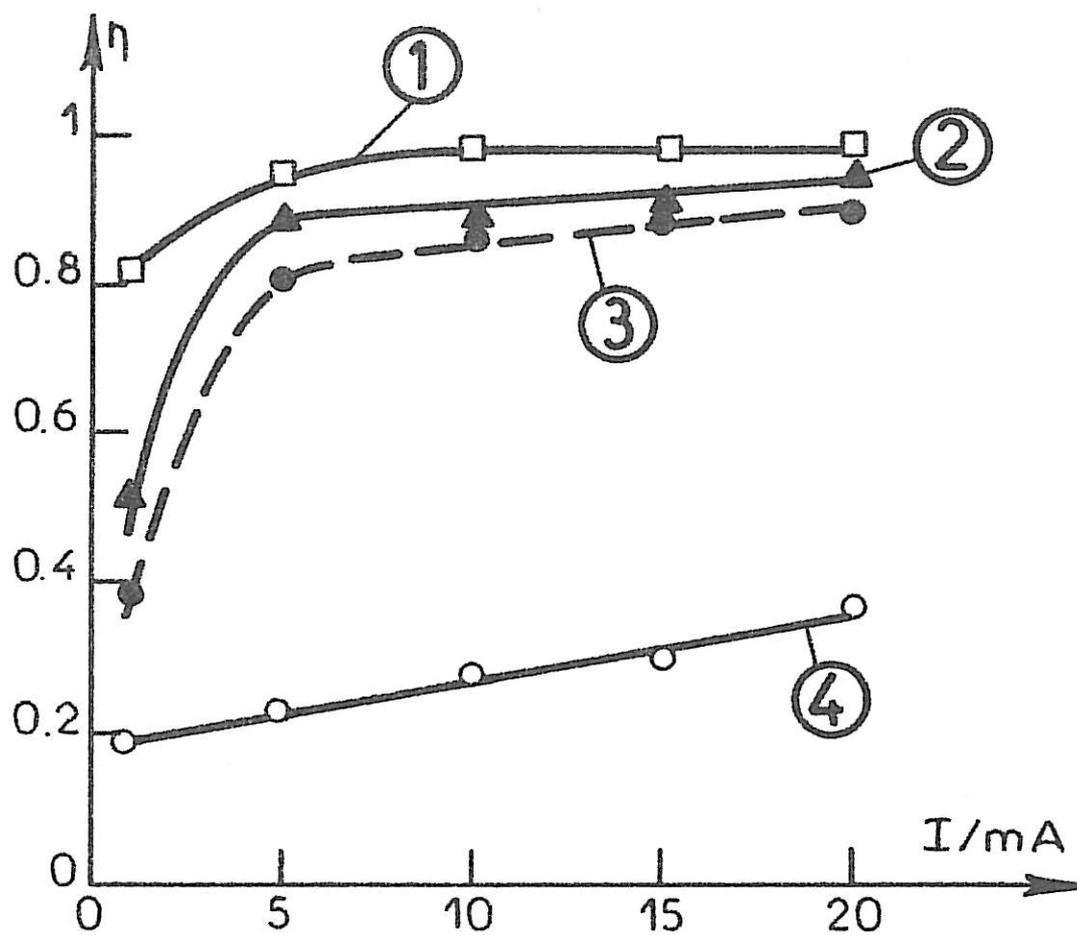


Figure IV.1 : Rendement faradique de l'électrocrystallisation du nickel pour différents électrolytes.

(1) NiSO_4 2,44 M pH 3,0

(2) NiSO_4 1,22 M pH 3,0

(3) NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 3,0

(4) NiSO_4 1,22 M pH 1,5

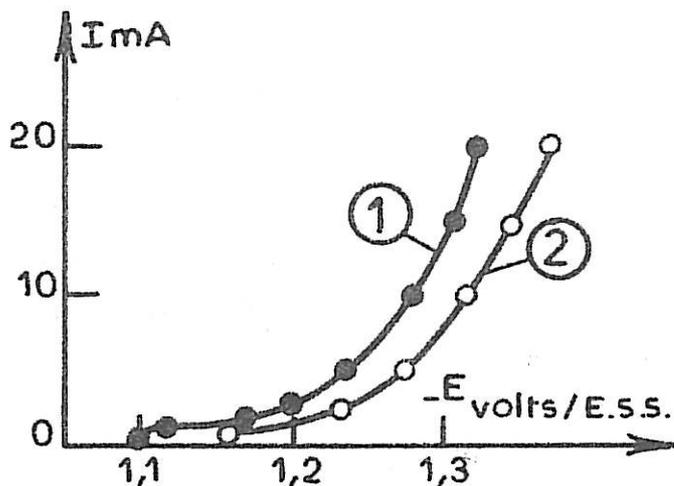


Figure IV.2 : Influence de la concentration des ions sulfate. Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique relevées dans :

(1) $NiSO_4$ 1,22 M pH 3,0

(2) $NiSO_4$ 1,22 M + Na_2SO_4 1,98 M pH 3,0

Par ailleurs, une étude [38] réalisée au cours de l'électrocristallisation du nickel sur une électrode de nickel ou de mercure a montré que la réaction est d'ordre - 1 vis-à-vis des ions SO_4^- . Nos résultats expérimentaux conduisent à un ordre de réaction par rapport aux ions sulfate d'environ - 0,6.

4. Etude de la codécharge des ions nickel et hydrogène en solution sulfate

En comparant les courbes courant-tension $I(E)$ stationnaires corrigées de la chute ohmique effectuées pour différents électrolytes, on vérifie (Fig.IV.3) que le courant augmente, à potentiel donné, avec la concentration c des ions Ni^{2+} d'une part, la quantité d' H^+ introduits dans la solution d'autre part.

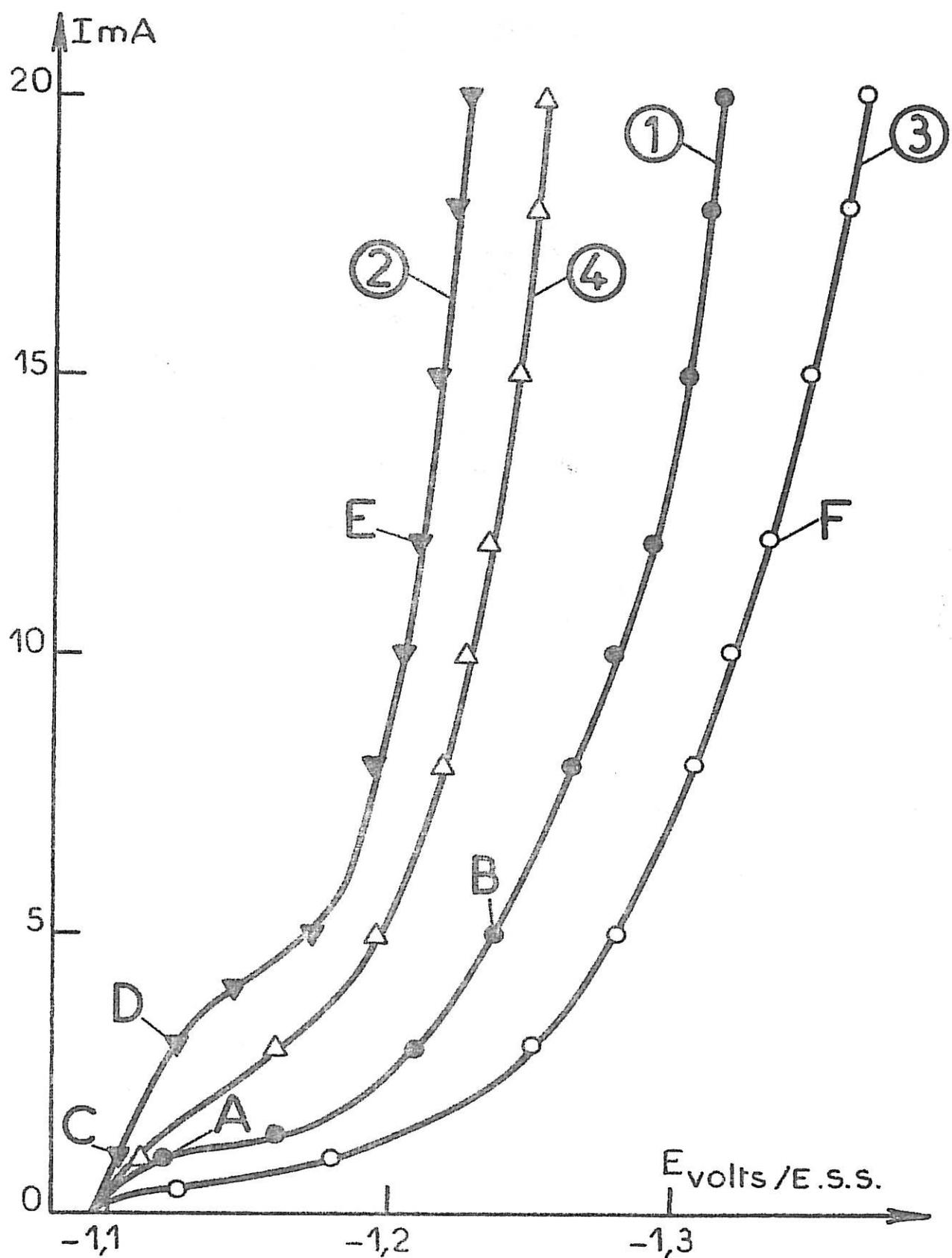


Figure IV.3 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique.

(1) NiSO_4 1,22 M pH 3,0

(2) NiSO_4 1,22 M pH 1,5 (acidification)

(3) NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 3,0 (dilution)

(4) NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 1,5

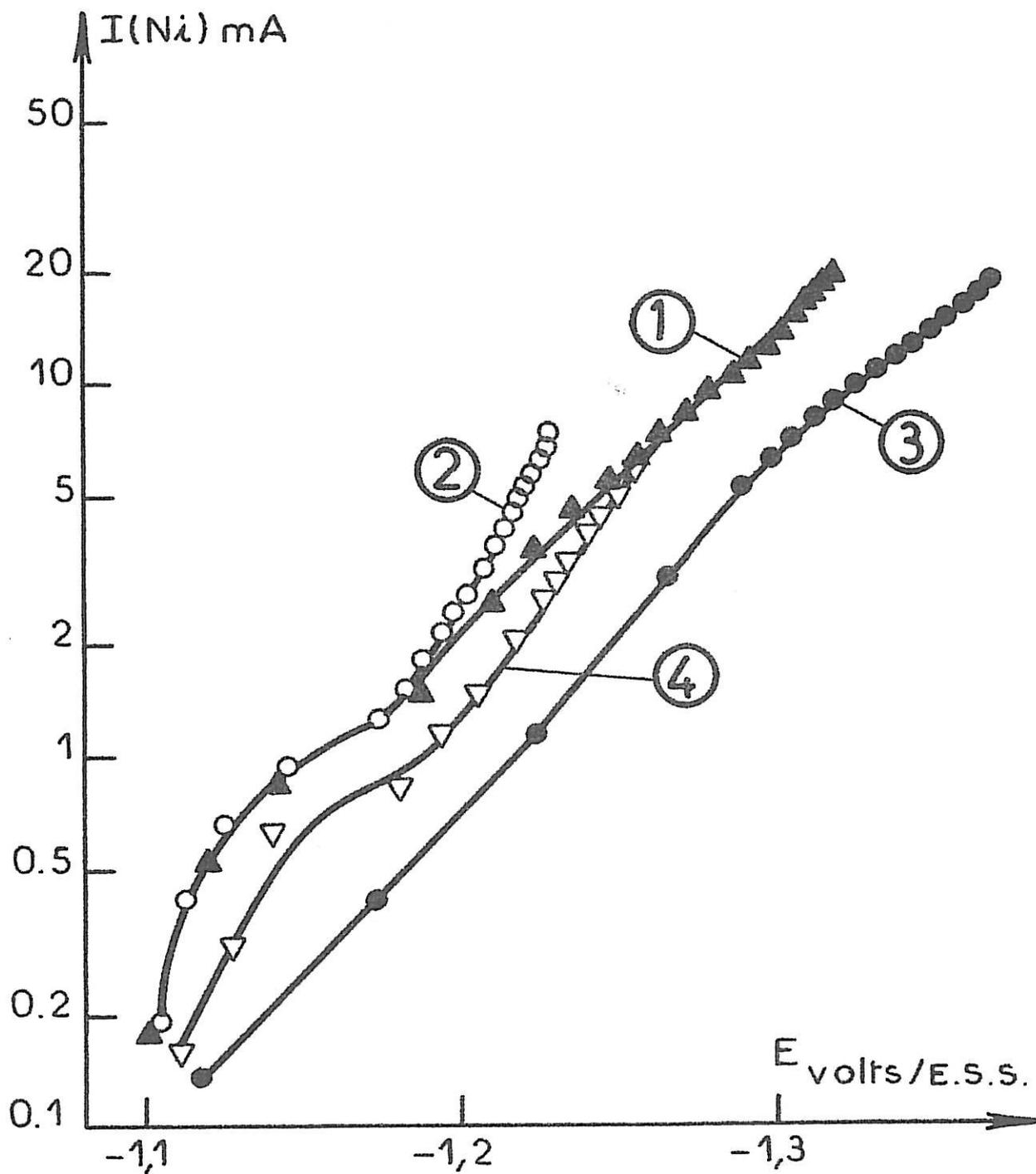


Figure IV.4 : Courbes courant-tension corrigées du rendement dans

(1) NiSO_4 1,22 M pH 3

(2) NiSO_4 1,22 M pH 1,5

(3) NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 3

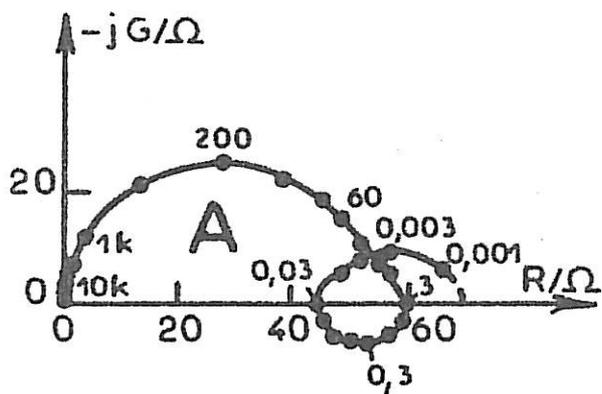
(4) NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 1,5

L'examen des courbes de polarisation corrigées du rendement (Fig. IV.4) permet d'évaluer l'ordre apparent de la réaction correspondant au dépôt de nickel. On constate alors qu'il est supérieur à 1 par rapport aux ions nickel, en accord avec [65], sauf à pH 3 pour des courants supérieurs à 4 mA où il est égal à l'unité. Dans cette zone où la capacité basse fréquence n'apparaît plus, nos résultats sont en accord avec [12 et 38]. De plus, l'accroissement observé à forts courants (supérieurs à 3 mA) du courant partiel $I(\text{Ni})$ provoqué par la diminution du pH (courbe 2 de la figure IV.4) prouve une certaine interdépendance des processus de décharge des ions H^+ et Ni^{2+} . Il apparaît donc clairement que les paramètres des réactions interfaciales conduisant au dépôt de nickel dépendent du pH.

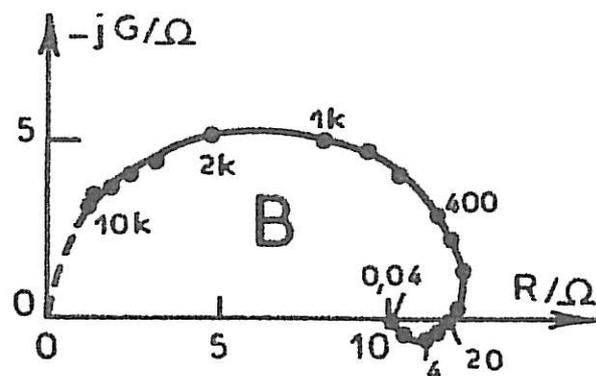
Les courbes de polarisation $I(E)$ et $I_{\text{Ni}}(E)$ ne sont pas monotones : on distingue entre - 1,10 et - 1,18 Volts un palier correspondant à une moins forte dépendance du courant avec le potentiel. A ce palier, particulièrement net sur les courbes (1) et (2) des figures IV.3 et IV.4, on peut associer une capacité de très grande taille et de très basse fréquence qui reflète le blocage de l'électrode par une espèce s'y adsorbant cathodiquement. Cet effet capacitif, dont la fréquence propre augmente avec le courant, diminue progressivement du fait de la saturation progressive de l'électrode par l'adsorbat pour disparaître au-delà d'un certain courant dont la valeur est fonction de la composition de l'électrolyte.

En comparant les diagrammes d'impédance obtenus à pH 3 (diag. A et B, fig. IV.5) et à pH 1,5 (diag. D et E), on constate qu'une diminution du pH provoque l'exaltation de cette boucle capacitive qui, à pH 1,5, persiste encore à 12 mA (diag. E) alors qu'elle n'existait déjà plus lorsqu'on atteignait 5 mA dans la solution de NiSO_4 1,22 M à pH 3 (diag. B).

L'influence des ions H^+ sur la cinétique d'électrode

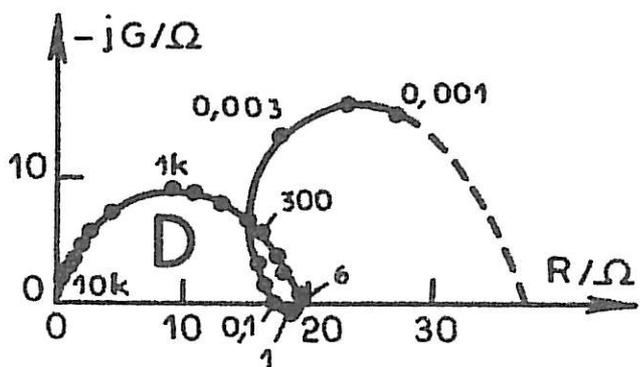


$I = 1 \text{ mA} ; E = - 1120 \text{ mV}$

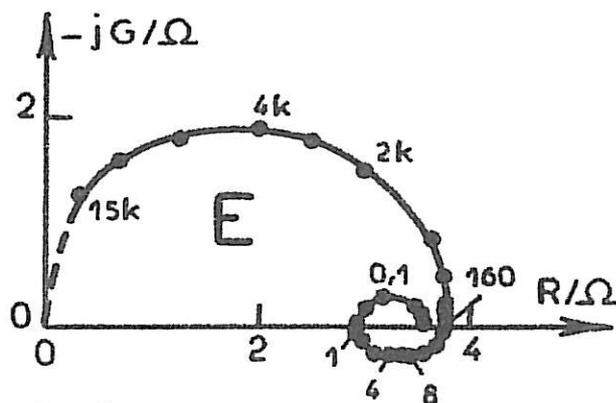


$I = 5 \text{ mA} ; E = - 1237 \text{ mV}$

$\text{NiSO}_4 \text{ } 1,22 \text{ M } \text{pH } 3,0$



$I = 3 \text{ mA} ; E = - 1124 \text{ mV}$



$I = 12 \text{ mA} ; E = - 1212 \text{ mV}$

$\text{NiSO}_4 \text{ } 1,22 \text{ M } \text{pH } 1,5$

Figure IV.E : Diagrammes d'impédance réalisés aux points A, B, D et E de la figure IV.3.

apparaît donc clairement sur les diagrammes d'impédance et se traduit par une inhibition du dépôt de nickel. Cette inhibition qui rend compte de la diminution de la surface active sur laquelle le dépôt peut se faire, est due à un adsorbat dont le recouvrement augmente quand le potentiel devient plus négatif jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur indépendante de la polarisation pour laquelle la capacité n'apparaît plus. Cet encombrement de l'interface semble lié à l'adsorption d'hydrogène puisque, si on acidifie, la boucle capacitive s'agrandit, ce qui correspond à un palier plus marqué de la courbe de polarisation (courbe 2, fig. IV.3).

D'autre part, lorsque le rendement de nickel est supérieur à 90 %, ce phénomène capacitif n'apparaît plus, et les diagrammes d'impédance ne révèlent plus que la boucle inductive due à l'intermédiaire $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et commune à tous les électrolytes que nous avons étudiés.

En outre, une variation de la concentration en sel de nickel influe, en augmentant ou en diminuant le rendement faradique de l'électrolyse, sur la persistance de cette capacité avec le courant : elle disparaît vers 2 mA ($\eta = 90\%$) dans un électrolyte très concentré (NiSO_4 2,44 M) à pH 3, alors qu'elle existe encore à 12 mA dans l'électrolyte dilué (NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M) à même pH (diag. F, fig. IV.6). Il en résulte

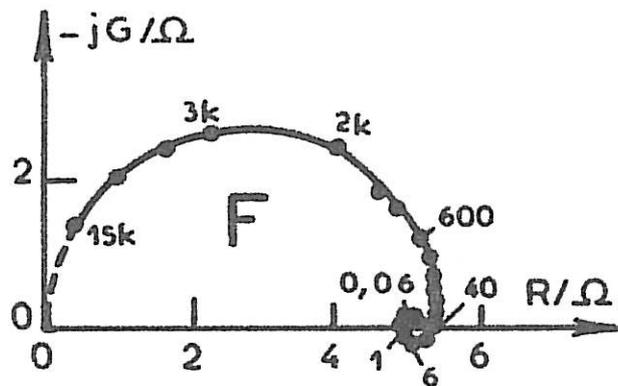


Figure IV.6 : Diagramme d'impédance effectué dans les conditions du point F de la figure IV.3.

$I = 12 \text{ mA}$; $E = - 1335 \text{ mV/E.S.S.}$

donc que cet effet capacitif est favorisé par une diminution non seulement du pH mais aussi de Ni^{2+} .

Pour des potentiels cathodiques inférieurs à - 705 mV/ECS (- 1115 mV/ESS), correspondant à la zone située en-dessous du palier de la courbe de polarisation, il apparaît aux plus basses fréquences ($< 0,01$ Hz) une boucle inductive supplémentaire (diag. C, fig. IV.7). Ce phénomène disparaissant dès que la polarisation cathodique est supérieure à - 705 mV/ECS est semblable à celui qui se manifestait en milieu chlorure (§ III.3). Il pourrait donc provenir également

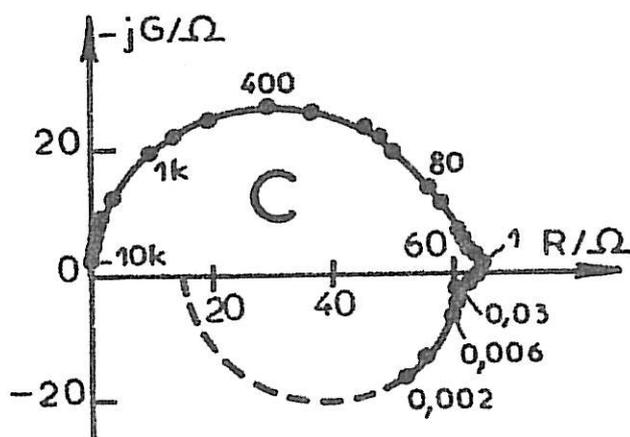


Figure IV.7

Diagramme d'impédance relevé dans $NiSO_4$ 1,22 M à pH 1,5 au point de fonctionnement C de la figure IV.3

$I = 1$ mA ; $E = - 1104$ mV/ESS

de la désorption cathodique d'un anion et serait plus lié au potentiel qu'à la composition même de l'électrolyte puisqu'il a pu être observé dans les électrolytes de sulfate, de chlorure et de Watts dès que le potentiel était inférieur à - 705 mV/ECS.

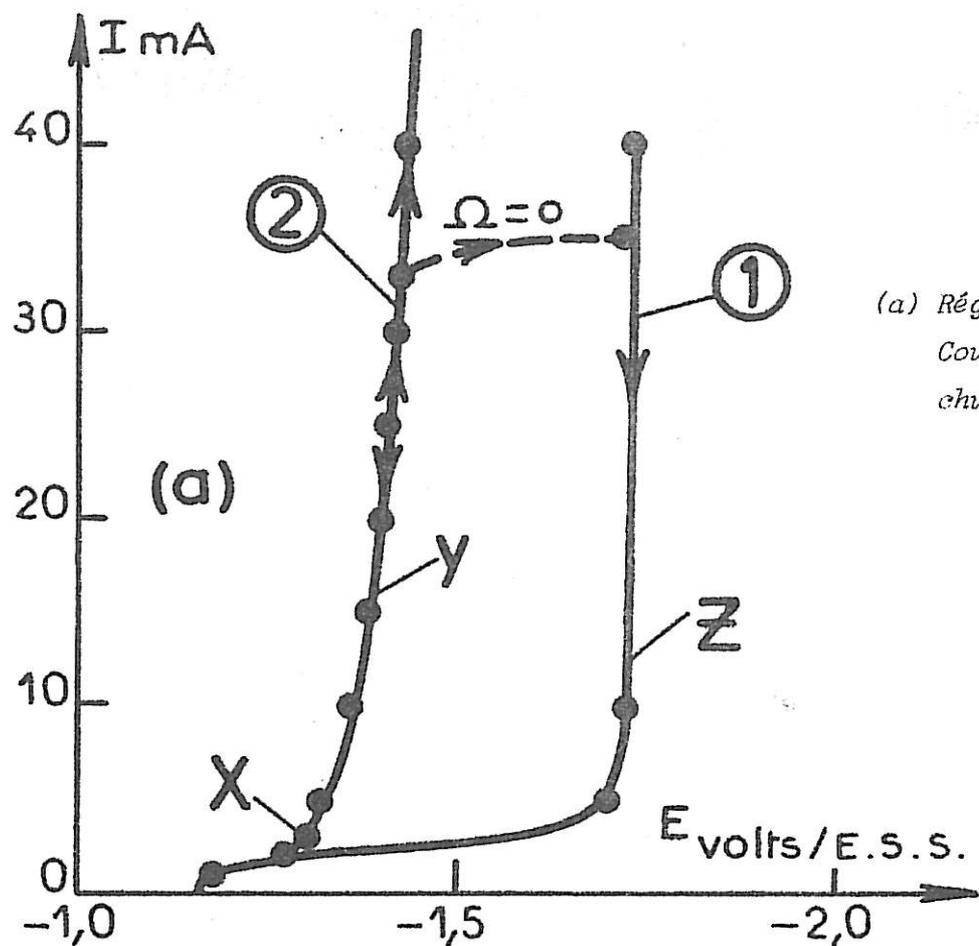
Notons en outre l'apparition d'une boucle capacitive autour de quelques hertz. Ce phénomène qui reste très petit par rapport à l'ampleur des autres, n'existe que dans la mesure où la boucle inductive basse fréquence se manifeste déjà, mais ne semble pas dépendre de la composition de l'électrolyte.

5. Remarque concernant les électrolytes dilués

Lorsqu'on fait varier la concentration c des ions Ni^{2+} de 1,22 à 0,305 M tout en maintenant constante la teneur en ions $\text{SO}_4^{=}$, la courbe courant-tension est, dans les conditions galvanostatiques, non réversible : si l'on soumet l'électrode à une forte polarisation, puis que l'on diminue le courant, on décrit une courbe très cathodique (courbe (1), fig. IV.8 (a)) qui présente un décrochement vers 2 mA ; en augmentant alors le courant, on décrit la portion de courbe (2). Celle-ci s'est révélée être réversible dans la mesure où l'on prend soin de démarrer l'électrolyse à faible courant (~ 1 mA).

La régulation potentiostatique (fig. IV.8 (b)) a permis de révéler l'existence de deux courbes, l'une correspondant au dépôt (courbe (2)) , l'autre à un état passivé de l'électrode. La résistance d'électrolyte mesurée le long de la courbe (1) dépend du courant ; elle est constante le long de la courbe (2), c'est pourquoi nous avons utilisé la même valeur de R_e pour corriger de la chute ohmique les courbes (1) et (2) de la figure IV.8 (a). Notons en outre que la courbe (2) de la figure IV.8 (b) vérifie, à la chute ohmique près, la courbe (2) de la figure IV.8 (a).

Quelle que soit la régulation imposée, la courbe correspondant au dépôt est réversible et constitue une succession d'états stationnaires ; c'est par conséquent dans ces conditions qu'ont été réalisés les diagrammes d'impédance. A partir de la courbe (2), on peut commuter sur la courbe (1) en arrêtant la rotation de l'électrode. Lorsque la rotation reprendra, il faudra diminuer la polarisation cathodique en se plaçant, en régulation galvanostatique à un courant inférieur à 2 mA, en régulation potentiostatique à un potentiel $U < - 1650$ mV/ESS, pour décrire à nouveau la courbe (2) correspondant au dépôt.



(a) Régulation galvanostatique.
 Courbes corrigées de la chute ohmique.

(b) Régulation potentiostatique. Courbes non corrigées de la chute ohmique.

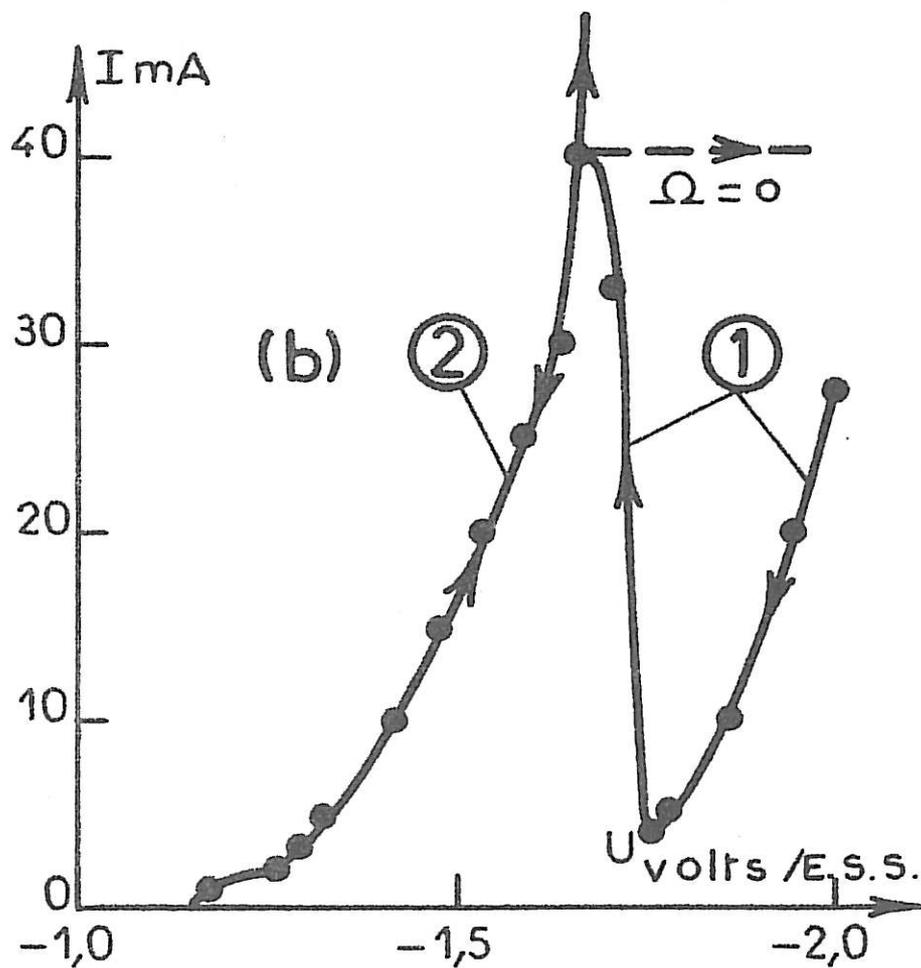


Figure IV.8 : Courbes de polarisation d'un électrolyte dilué

NiSO_4 0,305 M + Na_2SO_4 1,075 M à pH 3

Vitesse de rotation de l'électrode : 2600 trs/mm.

Les diagrammes d'impédance (Fig. IV.9) réalisés le long de la courbe réversible ont avec le courant une évolution parallèle à celle observée avec une solution plus concentrée jusqu'à environ 10 mA (diag. X). Au-delà de ce courant, les diagrammes présentent une boucle capacitive supplémentaire autour de 15 Hz (diag. Y, fig. IV.9).

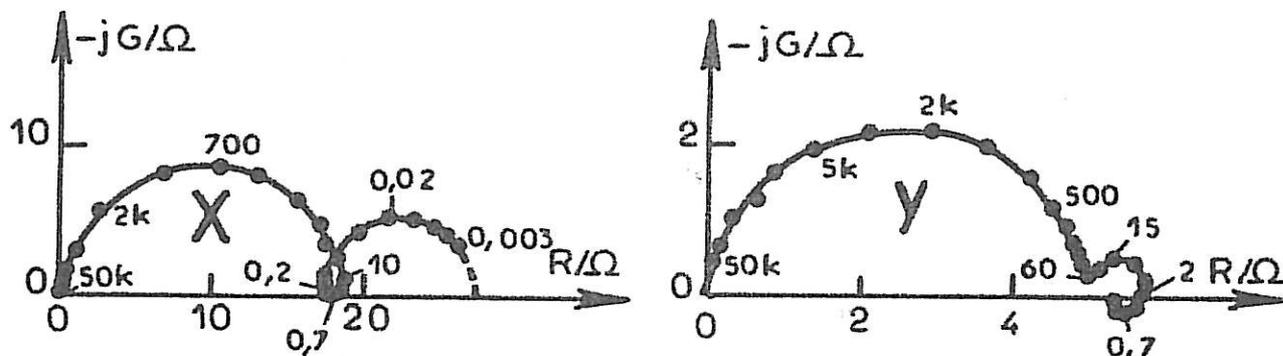


Figure IV.9 : Diagrammes d'impédance réalisés le long de la courbe (2) de la figure IV.2 aux points :

X : ($I = 3 \text{ mA}$, $E = - 1300 \text{ mV}$)

Y : ($I = 16 \text{ mA}$, $E = - 1390 \text{ mV}$)

Ce phénomène peut être associé à un début de passivation de l'électrode : dès que cette boucle apparaît, le dépôt sur l'électrode est très mince, puisqu'il ne parvient pas à masquer les rayures du polissage, et est recouvert d'une substance gélatineuse verdâtre soluble dans l'ammoniaque. La passivation pourrait par conséquent être liée à l'existence d'un hydroxyde [66] qui bloquerait largement la surface de l'électrode, et ceci d'autant plus que le catholyte s'appauvrit en hydrogène, puisque dans le même électrolyte acidifié à pH 1,5 on ne retrouve plus ce phénomène de passivation.

Les diagrammes d'impédance effectués le long de la courbe (1) (Fig. IV.10) diffèrent de ceux réalisés sur la courbe (2) : avec une résistance d'électrolyte de 7Ω (valeur mesurée le long de la courbe correspondant au dépôt), les mesures amorcent une boucle capacitive en très haute fréquence

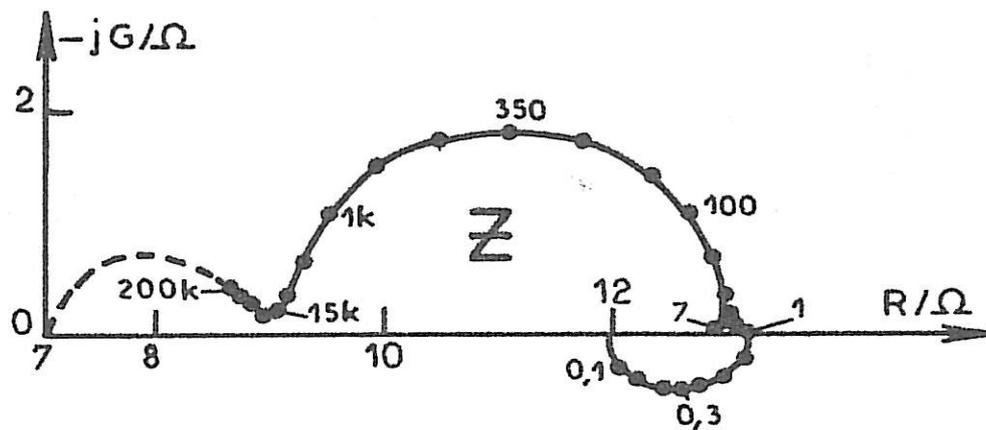


Figure IV.10 : Diagramme réalisé au point Z de
la courbe passive

NiSO_4 0,305 M + Na_2SO_4 1,075 M ; pH 3.

$I = 12 \text{ mA}$; $E = -1720 \text{ mV/ESS}$

(> 200 kHz). Ce phénomène n'est vraisemblablement pas dû à une capacité parasite de l'électrode de référence puisque, aux fréquences supérieures à 20 kHz, nous avons utilisé un fil de platine de faible impédance. Il s'agirait plutôt d'un transfert de charge à travers une couche dont la capacité serait très faible (quelques microfarads par cm^2).

Les processus ne peuvent par conséquent pas être les mêmes que ceux qui correspondent à l'électrocristallisation du nickel puisque l'électrode est recouverte d'un hydroxyde qui inhibe la formation du dépôt en isolant la surface de l'électrode [41]. Cette isolation électrique partielle peut expliquer les fluctuations de la résistance d'électrolyte que nous avons pu observer pour différentes valeurs de la tension.

6. Résistance de transfert

D'une manière générale, on peut considérer que la valeur du produit $R_t I$ dans la solution de NiSO_4 1,22 M à pH 3 est constante et égale à 61 ± 3 mV (courbe 1, fig. IV.11). Une acidification de l'électrolyte tend à donner à la variation de $R_t I$ avec le courant une pente négative (courbe 2), tandis que la dilution conduit à une pente positive (courbe 3). Cependant, l'addition de 1,98 M de Na_2SO_4 à l'électrolyte de base NiSO_4 1,22 M induit également une augmentation du produit $R_t I$ avec le courant (courbe 4). Il semblerait donc que le changement de pente observé lors de la dilution soit provoqué, non pas par la diminution de la concentration du sel de nickel, mais par le remplacement de celui-ci par le sulfate de sodium qui ralentit le transfert de charges aux courants supérieurs à 5 mA.

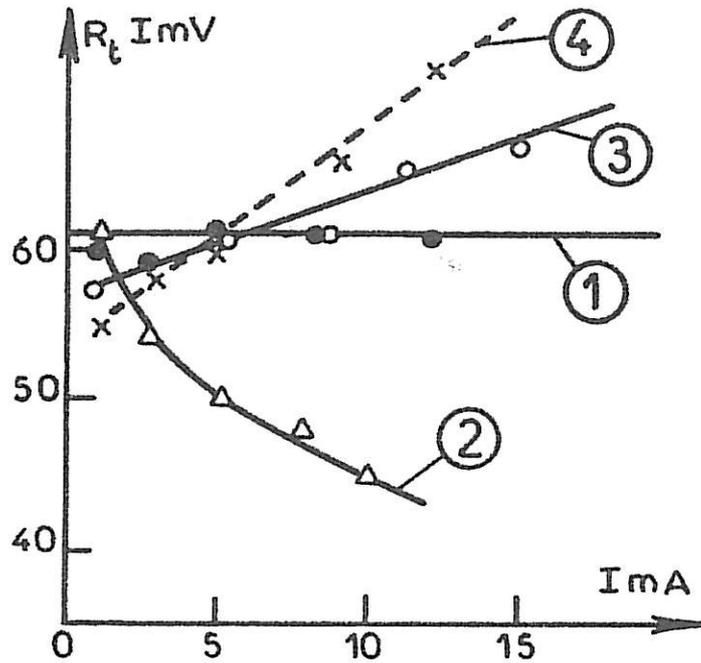


Figure IV.11 : Evolution du produit $R_t I$ avec le courant pour différents électrolytes :

(1) $NiSO_4$ 1,22 M pH 3,0

(2) $NiSO_4$ 1,22 M pH 1,5

(3) $NiSO_4$ 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M pH 3,0

(4) $NiSO_4$ 1,22 M + Na_2SO_4 1,98 M pH 3,0

7. Dégagement d'hydrogène

L'étude du dégagement d'hydrogène a été réalisée dans Na_2SO_4 1,22 M à pH 1,5 en utilisant une contre-électrode en platine pour ne pas dissoudre de nickel dans la solution. Que l'on travaille avec une cathode en nickel massif ou avec une électrode en laiton recouverte d'un dépôt de nickel, les résultats dépendent du prétraitement appliqué à l'électrode de travail. Nous n'avons pu pour cette raison tracer de courbe courant-tension réversible et reproductible : on observe une dérive continue du système vers des polarisations moins cathodiques. Quand on reste à faible courant (< 5 mA), cette dérive ne dépasse pas 15 mV en 1 heure et nous avons pu relever des diagrammes d'impédance, tel celui représenté Fig. IV.12.

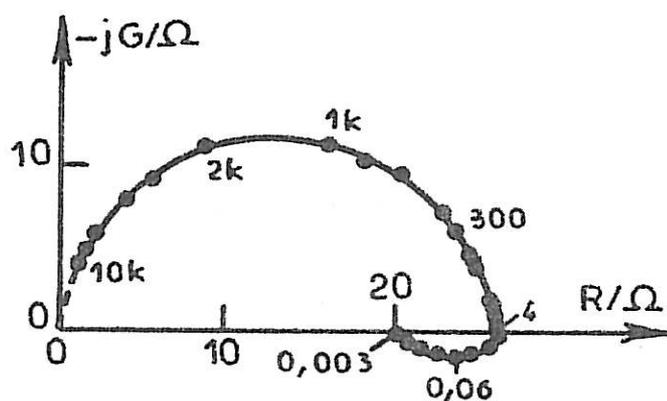


Figure IV.12

*Diagramme d'impédance
relevé dans Na_2SO_4 1,22 M
à pH 1,5 pour $I = 3$ mA,
 $E = -945$ mV/E.S.S.*

Outre la capacité de double couche, les diagrammes présentent une boucle inductive dont la fréquence ($\sim 0,06$ Hz) reste pratiquement constante, quelle que soit la polarisation. Or, nous avons vu que la fréquence de relaxation de l'effet inductif observé dans tous les électrolytes contenant du sel de nickel se situait autour de quelques hertz et augmentait avec le courant. Ces deux effets qui se comportent différemment ne peuvent par conséquent pas prétendre à la même interprétation.

Dans le cas présent, l'effet inductif demeure par ailleurs un phénomène trop lent pour traduire la désorption de l'intermédiaire d'adsorption H_{ads} , généralement mis en jeu dans le dégagement d'hydrogène. Etant donné que le système évolue, il est difficile de déterminer si cette boucle inductive est liée à la dérive du système ou si elle traduit une lente activation de l'électrode avec le potentiel.

IV.2. INTERPRETATION : MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL EN MILIEU SULFATE

Les observations expérimentales ont montré que la cinétique d'électrode est, en milieu sulfate, gouvernée par des interactions entre les décharges simultanées du nickel et de l'hydrogène. Pour rendre compte de ces interactions, nous avons élaboré un modèle permettant de simuler les effets principaux, à savoir :

- les déplacements relatifs des courbes de polarisation.
- l'allure générale des diagrammes d'impédance relevés aux potentiels cathodiques supérieurs à -705 mV/ECS. Nous pourrions ainsi rendre compte de l'effet inductif autour de quelques hertz, de la boucle capacitive basse fréquence, et de leurs modifications lors d'un changement dans la composition de l'électrolyte.
- l'évolution du rendement faradique de la réaction du dépôt de nickel avec le courant et avec la composition de l'électrolyte.
- la variation du produit $R_t I$ avec le courant qui est déterminée par les coefficients de transfert des réactions impliquées dans le mécanisme [67]. Nous avons vu que $R_t I$ était affecté par une modification de la composition de l'électrolyte et en particulier par une diminution du pH.

1. Couplage des réactions interfaciales

On admet généralement que le dégagement d'hydrogène se fait par l'intermédiaire d'une espèce H_{ads} . Cependant, les mesures d'impédance relatives au dégagement d'hydrogène sur une électrode de nickel ne font pas apparaître de processus de relaxation mettant en évidence la présence de H_{ads} comme intermédiaire. C'est pourquoi nous considérerons que le dégagement d'hydrogène se fait selon la réaction globale :



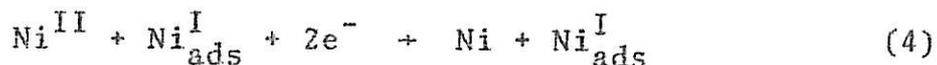
L'électrocristallisation du nickel fait intervenir un intermédiaire Ni_{ads}^I , plus ou moins solvaté et peut-être complexé sous la forme $NiOH_{ads}$, formé par la réaction :



On suppose que cet adion est consommé dans la réaction 3 conduisant au dépôt :

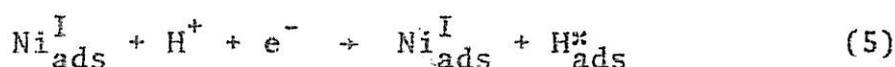


et qu'il est capable de catalyser la réaction :



Ainsi, Ni_{ads}^I apparaît comme un site de croissance se propageant à la surface de l'électrode. Notons que les réactions 3 et 4 fournissent une description un peu plus détaillée de la réaction triélectronique antérieurement proposée [12]. Une augmentation du recouvrement θ_1 en Ni_{ads}^I avec le potentiel, correspondant à une activation de la surface d'électrode où se fait le dépôt, explique la boucle inductive toujours observée dans les différents électrolytes.

On sait que dans des solutions sulfuriques, une autre espèce d'hydrogène adsorbé H_{ads}^{**} , fortement liée au métal, peut être impliquée dans un processus cathodique, par exemple la réduction des protons ou celle de l'oxygène dissous, se déroulant sur des métaux tels que le nickel [69]. Par analogie, nous admettrons qu'un tel intermédiaire H_{ads}^{**} existe à la surface d'un dépôt croissant de nickel et qu'il est généré sous l'influence catalytique de Ni_{ads}^I [70] selon la réaction lente:



Cet intermédiaire est lentement consommé à l'électrode, soit pour dégager de l'hydrogène (réaction 6), soit en s'incluant dans le dépôt lors de sa croissance (réaction 7) :



2. Equations du système

Chacune de ces n réactions ($n = 1$ à 7) est caractérisée par une constante de vitesse normalisée A_n (en mole $cm^{-2} sec^{-1}$) correspondant au produit de sa constante de vitesse K_n par la concentration des cations se déchargeant. On définit ainsi :

$$A_1 = K_1 [H^+]^2 ; \quad A_2 = K_2 [Ni^{II}] ; \quad A_3 = K_3 \beta ;$$

$$A_4 = K_4 \beta [Ni^{II}] ; \quad A_5 = K_5 \beta [H^+] ; \quad A_6 = K_6 \beta^2 ;$$

$$A_7 = K_7 \beta^2,$$

en supposant que les concentrations superficielles maximales,

par unité de surface, de $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et de $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$ sont identiques et égales à β . Les vitesses des réactions électrochimiques sont, selon la loi de Tafel, des fonctions exponentielles du potentiel cathodique E . Elle s'écrivent donc par unité de surface :

$$A_n = A_n^0 \exp(b_n E).$$

Soit θ_1 la fraction de surface occupée par $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et θ_2 celle occupée par l'intermédiaire $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$. Pour chaque adsorbant i , la vitesse de variation du nombre de molécules adsorbées par unité de surface est la différence entre leur vitesse de formation v_f et la vitesse v_d de leur disparition. D'où

$$\beta \frac{d\theta_i}{dt} = v_{f_i} - v_{d_i}$$

Pour rendre compte des différents résultats expérimentaux obtenus lorsqu'on modifie la composition de l'électrolyte, nous nous sommes imposés les hypothèses simplificatrices suivantes :

- . le dégagement d'hydrogène peut se faire sur la surface libre de l'électrode ou sur la fraction θ_1 occupée par les adions, mais pas sur la fraction de surface θ_2 recouverte par $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$.
- . l'intermédiaire d'adsorption $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$ n'empêche pas l'adsorption des adions.

De cette manière, $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$ se présente comme un inhibiteur spécifique au dégagement d'hydrogène [71].

Si l'on suppose d'autre part que chaque adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir, les bilans de matière s'écrivent :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = A_2(1 - \theta_1) - A_3\theta_1$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = A_5\theta_1 - A_6\theta_2^2 - A_7\theta_1\theta_2$$

et le bilan d'électrons à l'interface est :

$$\frac{J}{F} = 2A_1(1 - \theta_2) + A_2(1 - \theta_1) + A_3\theta_1 + 2A_4\theta_1$$

Les processus faisant intervenir l'intermédiaire H_{ads}^{*} étant des processus lents, leurs vitesses sont négligeables devant celles des réactions rapides 1 à 4 .

3. Etat stationnaire et impédance

Dans les conditions stationnaires $\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0$.

On calcule ainsi :

$$\theta_1 = \frac{A_2}{A_2 + A_3}$$

et
$$\theta_2 = \frac{A_7\theta_1 + \sqrt{A_7^2\theta_1^2 - 4A_5A_6\theta_1}}{2A_6}$$

Par suite, la densité de courant stationnaire J_s est donnée par :

$$J_s = 2F[A_1(1 - \theta_2) + (A_3 + A_4)\theta_1]$$

et le rendement d'électrocristallisation η , égal au rapport du courant de nickel sur le courant total par :

$$\eta = \frac{(A_3 + A_4)\theta_1}{A_1(1 - \theta_2) + (A_3 + A_4)\theta_1}$$

Quand on superpose à la tension continue une faible variation sinusoïdale $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$, il lui correspond

une réponse $\Delta\theta_i = |\Delta\theta_i| \exp [j(\omega t + \phi)]$. Par linéarisation autour du point de fonctionnement, on obtient l'impédance faradique Z_F définie par l'équation :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta J}{\Delta E} = \left(\frac{\partial J}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2} \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1} \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E}$$

Le terme $\left(\frac{\partial J}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2}$ qui correspond à l'inverse de la résistance de transfert, et les termes $\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_i}\right)_{E}$, sont donnés respectivement par :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial J}{\partial E}\right)_{\theta_1, \theta_2} &= \frac{1}{R_t} = F[2b_1 A_1 (1 - \theta_2) + (b_2 + b_3) A_3 \theta_1 \\ &\quad + 2b_4 A_4 \theta_1 + b_5 A_5 \theta_1] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2} = [2A_4 + A_3 - A_2]F$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1} = -2A_1 F$$

L'expression donnant l'impédance est donc devenue :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + F(2A_4 + A_3 - A_2) \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} - 2FA_1 \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E}$$

Il apparaît d'ores et déjà de cette dernière équation, que les diagrammes d'impédance présenteront deux processus de relaxation : l'augmentation avec le potentiel du recouvrement θ_1 de l'adion Ni_{ads}^I générera, si $2A_4 + A_3$ est supérieur à A_2 , une boucle inductive, tandis que l'accroissement du recouvrement θ_2 de l'électrode par l'intermédiaire H_{ads}^{II} engendrera la boucle capacitive qui se manifeste en basses fréquences dans les solutions sulfuriques.

Le calcul des $\frac{\Delta\theta_i}{\Delta E}$ est effectué par linéarisation des bilans de matière autour du point de fonctionnement considéré :

$$\beta \frac{d\Delta\theta_i}{dt} = \beta j\omega \Delta\theta_i = \beta \left[\frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\frac{d\theta_i}{dt} \right) \right]_E \Delta\theta_i + \beta \left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{d\theta_i}{dt} \right) \right]_{\theta_i} \Delta E$$

On obtient ainsi les expressions :

$$\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} = \frac{(b_2 - b_3) A_3 \theta_1}{\beta j\omega + A_2 + A_3}$$

et

$$\frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} = \frac{[b_5 \theta_1 (\beta j\omega + A_2 + A_3) + (b_2 - b_3) A_3 \theta_1] (A_5 - A_7 \theta_2)}{(\beta j\omega + 2A_6 \theta_2 + A_7 \theta_1) (\beta j\omega + A_2 + A_3)}$$

En tenant compte de la capacité de double couche C_d considérée en parallèle sur Z_F , on obtient finalement l'impédance Z de l'interface :

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

En basse fréquence cette impédance est caractérisée par deux processus dont les constantes de temps correspondant à la relaxation des taux de recouvrement θ_1 et θ_2 sont respectivement :

$$\tau_1 = \frac{\beta}{A_2 + A_3}$$

et
$$\tau_2 = \frac{\beta}{2A_6 \theta_2 + A_7 \theta_1}$$

4. Exemples de simulations

Pour un jeu de paramètres choisis, on peut rendre compte de l'évolution de la composition de l'électrolyte sur la courbe courant-tension calculée, qui est montrée Fig.IV.13.

Avec les paramètres dont les valeurs sont données dans la légende de la figure IV.13, on peut tracer les courbes de polarisation (1), (2), (3) et (4) correspondant respectivement à la solution 1,22 M en NiSO_4 à pH 3 et à pH 1,5, et à la solution diluée NiSO_4 0,61 M + Na_2SO_4 0,61 M à pH 3 et 1,5.

Les paramètres permettant de tracer la courbe 1 sont tels que la réaction 4 apparaît être le chemin principal du courant conduisant au dépôt de nickel. En outre, les vitesses des réactions 5 et 7 dépendent, en plus du potentiel, de la propagation des sites de croissance $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ à la surface de l'électrode qui est régie par la réaction 4 ; c'est pourquoi pour toutes les courbes calculées les coefficients de transfert b_4 , b_5 et b_7 de ces réactions ont été pris égaux entre eux.

L'évolution avec le potentiel des recouvrements θ_1 et θ_2 est, à titre d'exemple, représentée figure IV.14 et est calculée avec les paramètres correspondants aux courbes de la figure IV.13.

Nous avons supposé que $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$ n'empêchait pas l'adsorption des $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$, ce qui signifie que l'adion peut s'adsorber sur la surface recouverte par $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$; c'est pourquoi on peut avoir $\theta_1 + \theta_2 > 1$. Cette hypothèse permet en outre d'éliminer dans l'expression de $\frac{dJ}{d\theta_2}$ le terme $(-A_2)$ qui aurait provoqué, lors de la simulation de l'effet dilution une diminution de la taille de la boucle capacitive basse fréquence, ce qui est contraire aux observations expérimentales.

L'accroissement avec le potentiel du recouvrement θ_1

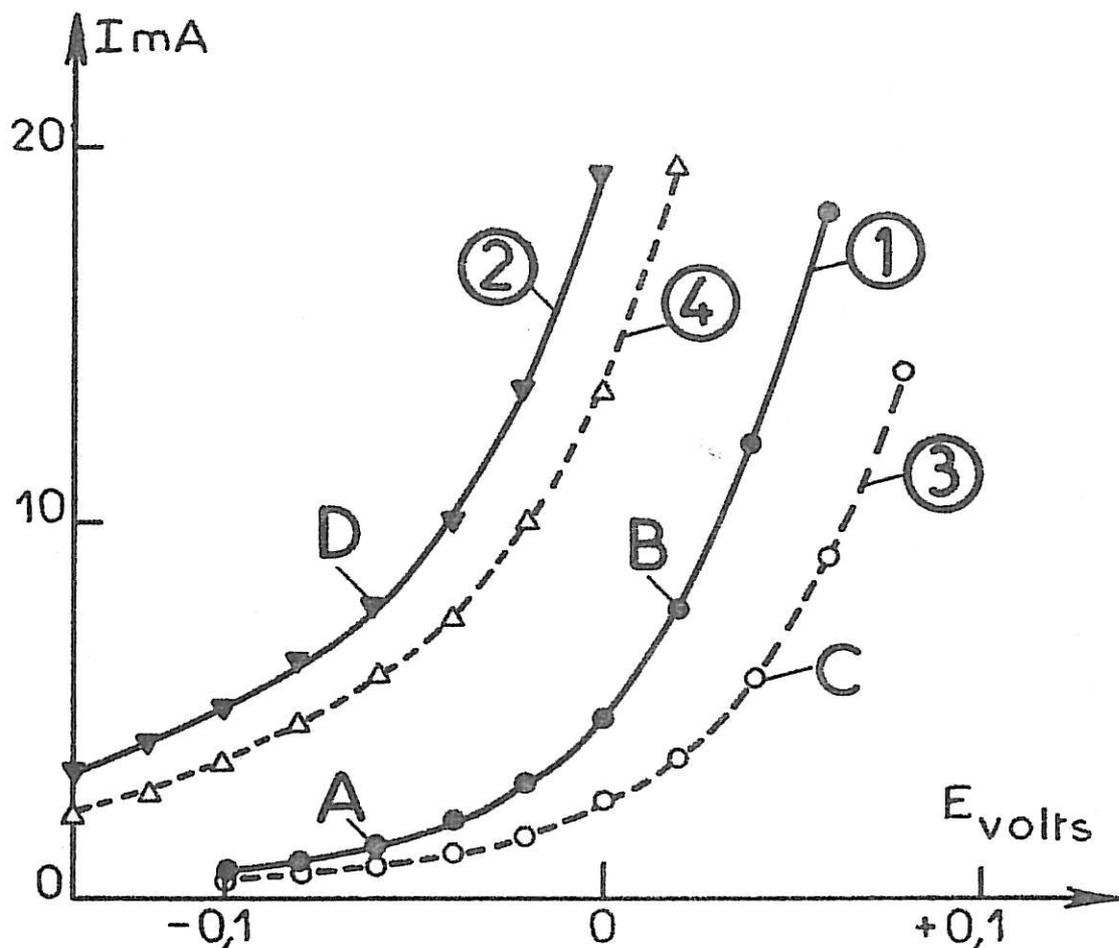
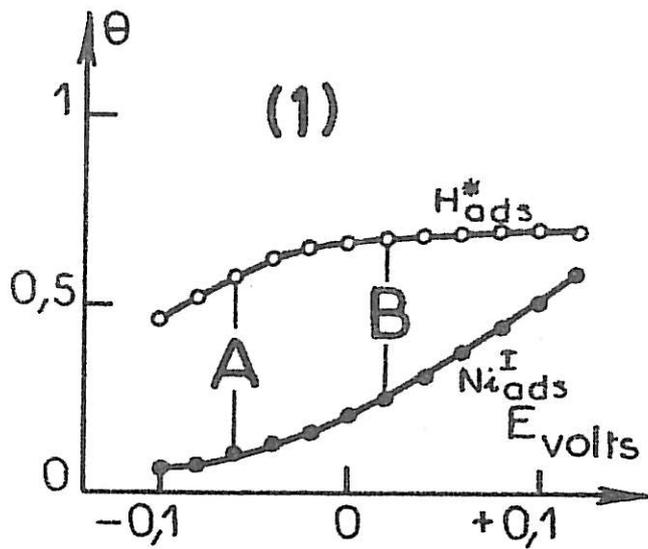
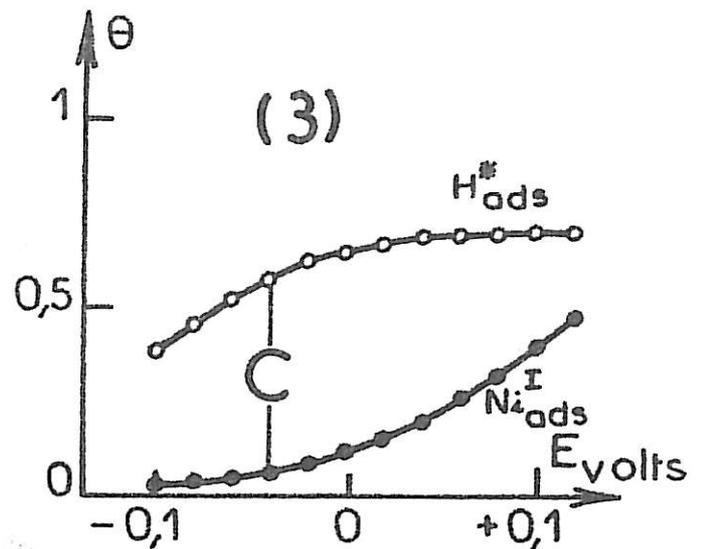


Figure IV.13 : Simulation des courbes de polarisation.

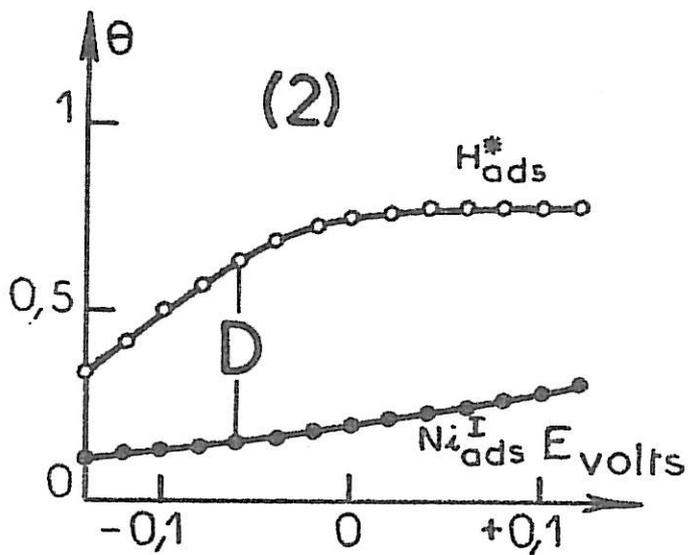
La courbe (1) a été obtenue en prenant pour b_n : $b_1 = b_3 = b_4 = b_5 = b_7 = 16 \text{ V}^{-1}$, $b_2 = 30 \text{ V}^{-1}$ et à $E = 0$, pour A_n (en $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$) : $A_1 = 1,2 \cdot 10^{-7}$; $A_2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$; $A_3 = 1,52 \cdot 10^{-8}$; $A_4 = 4 \cdot 10^{-7}$; $A_5 = 1,08 \cdot 10^{-9}$; $A_6 = 2 \cdot 10^{-11}$; $A_7 = 1,56 \cdot 10^{-9}$. La courbe (2) a été calculée en multipliant A_1 par 10, A_2 et A_3 par 40, A_5 par 1,13 et en prenant $b_3 = b_4 = b_5 = b_7 = 25 \text{ V}^{-1}$. La courbe (3) est obtenue à partir de la courbe (1) en multipliant A_2 et A_4 par 0,5, en prenant $b_1 = 18 \text{ V}^{-1}$ et $b_3 = b_4 = b_5 = b_7 = 14 \text{ V}^{-1}$. La courbe (4) est calculée à partir de la courbe (1) en multipliant A_1 par 8, A_2 par 20, A_3 par 40, A_4 par 0,5, A_5 par 1,13 et en prenant $b_3 = b_4 = b_5 = b_7 = 25 \text{ V}^{-1}$.



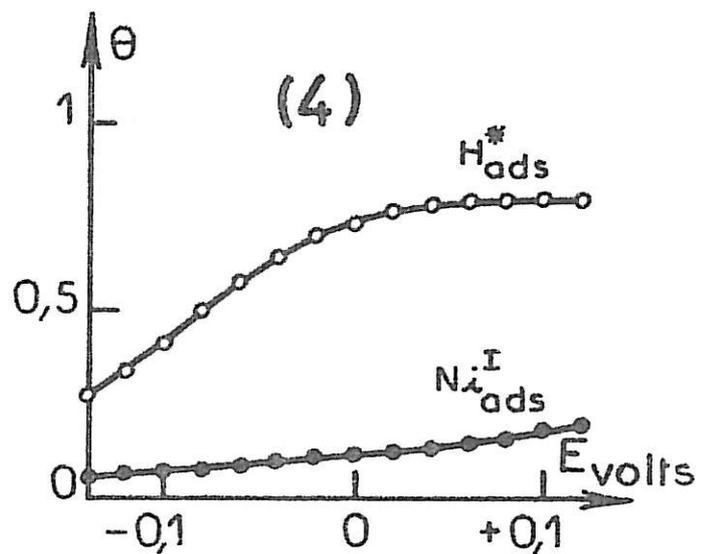
(1) Simulation des recouvrements dans NiSO_4 1,22 M à pH 3.



(3) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte dilué.



(2) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte acidifié.



(4) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte acidifié et dilué.

Figure IV.14 : Variation simulée des recouvrements θ_1 ($\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$) et θ_2 (H_{ads}^*) avec le potentiel dans les conditions de la figure IV.13.

suggère à la fois l'augmentation de la concentration de l'intermédiaire adsorbé $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et une activation de la surface de l'électrode où le nickel se dépose. Aux fortes polarisations, l'indépendance de θ_2 et du potentiel est due à la prédominance, dans le bilan de $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$, des réactions 5 et 7 qui s'activent de la même manière avec la polarisation.

A titre d'exemple, nous avons représenté Fig. IV.15 les diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ calculés aux points A, B, C et D des courbes $I(E)$ simulées. Il apparaît (diag. A) deux processus de relaxation, l'un inductif lié à $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$, l'autre capacitif se manifestant aux plus basses fréquences et résultant de l'augmentation avec le potentiel du recouvrement θ_2 de l'électrode en $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$. Cette boucle capacitive s'estompe au fur et à mesure que le courant augmente et disparaît quand θ_2 devient indépendant du potentiel (diag. B).

La diminution de la concentration de Ni^{II} au sein de l'électrolyte correspond, d'après la définition de A_n , à la diminution des constantes de vitesse normalisées A_2^0 et A_4^0 . Une diminution des coefficients de transfert b_3 , b_4 , b_5 et b_7 des réactions gouvernées par le déplacement des sites de croissances $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ à la surface de l'électrode apparaît également nécessaire pour rendre compte du produit $R_t I$ qui augmente avec le courant. La simulation d'un tel effet conduit à une courbe courant-tension située à des polarisations plus cathodiques (courbe 3 de la figure IV.13) et à des diagrammes d'impédance présentant une boucle capacitive plus marquée (diag. C de la figure IV.15), reliée à l'augmentation plus rapide de θ_2 avec le potentiel (Fig. IV.14 (3)).

La simulation de la diminution du pH a été obtenue en augmentant A_1^0 , A_2^0 , A_3^0 et légèrement A_5^0 et, pour rendre compte du produit $R_t I$, les coefficients de transfert b_3 , b_4 , b_5 et b_7 . En stimulant les réactions 2 et 3, on réduit la prédominance de la réaction 4, et les deux chemins parallèles qui

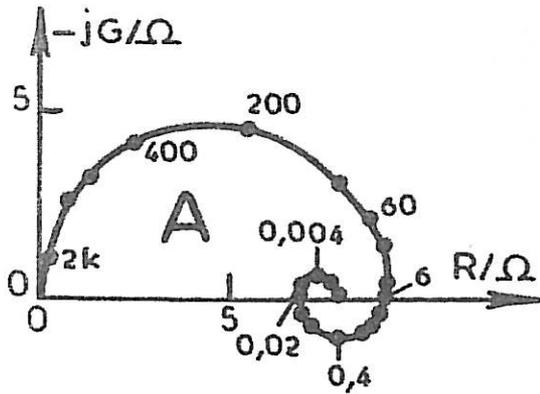


Diagramme A : $I = 1,3 \text{ mA}$, $E = - 60 \text{ mV}$
courbe (1)

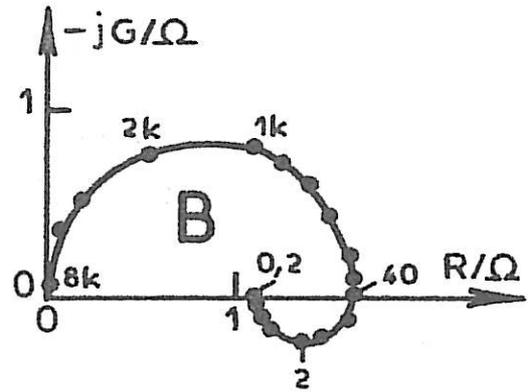


Diagramme B : $I = 7,5 \text{ mA}$, $E = + 20 \text{ mV}$
courbe (1)

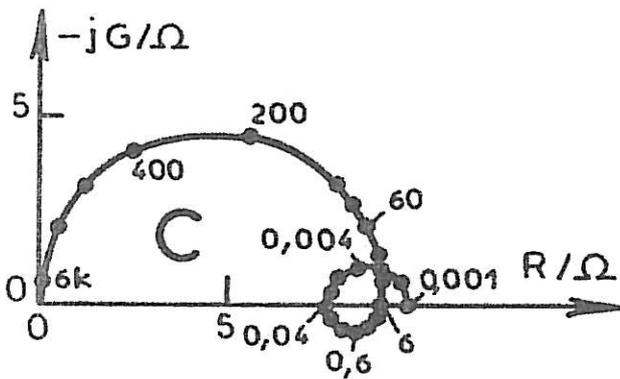


Diagramme C : $I = 1,3 \text{ mA}$, $E = - 40 \text{ mV}$
courbe (3)
(effet dilution)

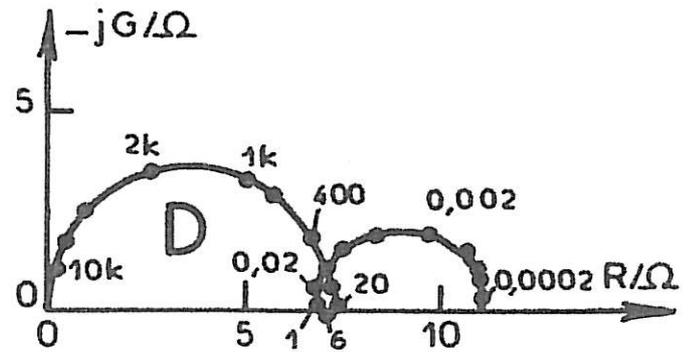


Diagramme D : $I = 7,7 \text{ mA}$, $E = - 60 \text{ mV}$
courbe (2)
(effet acidification)

Figure IV.15 : Diagrammes d'impédance calculés aux points A, B, C et D des figures IV.13 et IV.14, en prenant $\beta = 3 \cdot 10^{-9} \text{ at.g./cm}^2$ et $C_d = 70 \mu\text{F/cm}^2$.

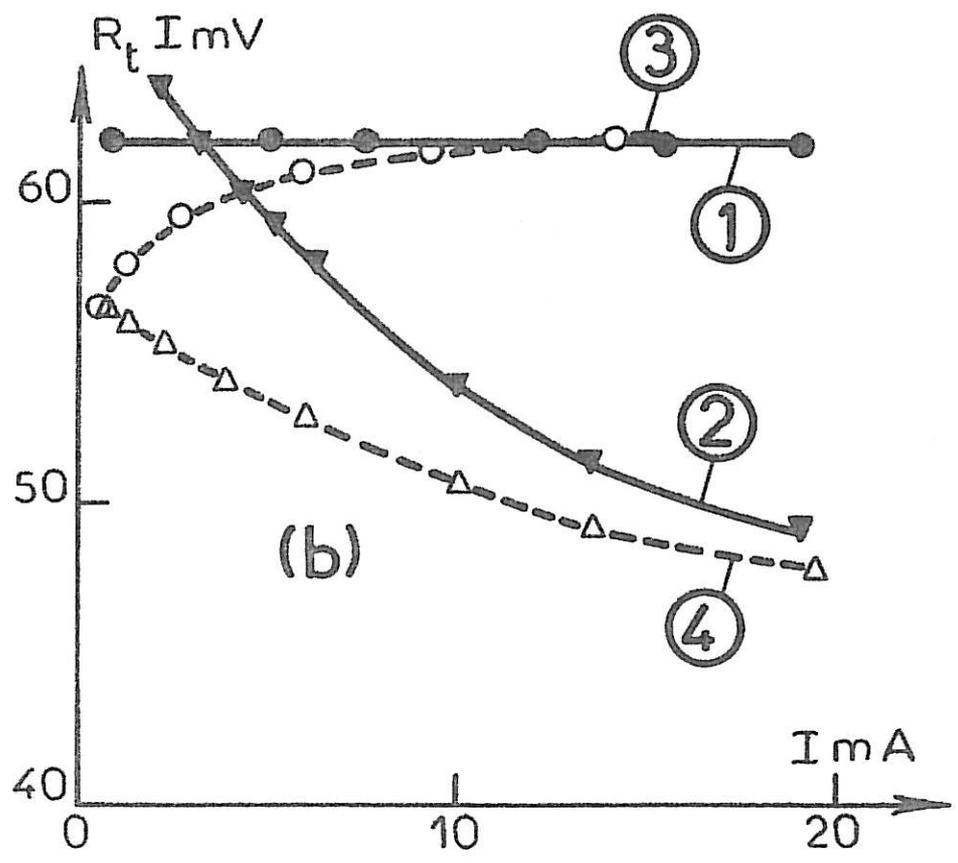
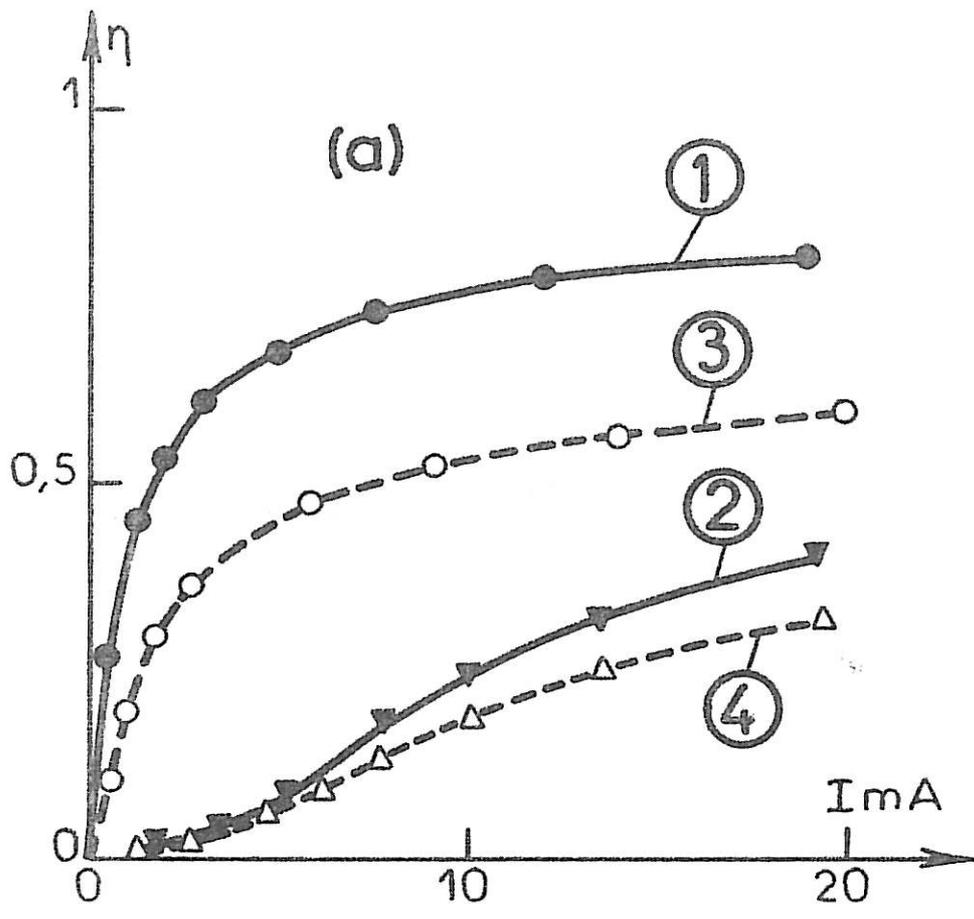


Figure IV.16 : Simulations du rendement et du produit $R_t I$ dans les conditions des courbes 1, 2 (acidification), 3 (dilution) et 4 (acidification + dilution) de la figure IV.13.

aboutissent au dépôt de nickel prennent une importance équivalente. La courbe de polarisation obtenue sous ces conditions est moins cathodique (courbe (2) de la figure IV.13) et les diagrammes d'impédance (diag. D, fig. IV.15) subissent des transformations en accord avec celles observées expérimentalement, à savoir l'augmentation de la fréquence de relaxation de la boucle inductive et la forte exaltation de l'effet capacitif, liée au profil plus marqué de $\theta_2(E)$ montré sur la figure IV.14 (courbes (2) et (4)).

Notons en outre que la simulation de l'influence de la composition de l'électrolyte sur les variations avec le courant, du rendement (figure IV.16 (a)) et du produit $R_t I$ (figure IV.16 (b)) sont qualitativement en accord avec les observations expérimentales. Bien que les valeurs calculées du rendement soient systématiquement inférieures à celles observées expérimentalement, elles rendent compte des diminutions apparues, à courant donné, lors d'un changement dans la composition de l'électrolyte.

Nous avons vu que l'hydrogène était susceptible de pénétrer dans le métal [29-32]. Le modèle que nous venons d'exposer permet de prévoir le taux d'inclusion de l'hydrogène dans le nickel : en effet, la réaction 7 représente l'inclusion de H dans le réseau lors de sa croissance. Cette croissance est gouvernée par les réactions 3 et 4 ; ainsi, le flux de cation est $\phi_c = (A_3 + A_4)\theta_1$, tandis que le flux d'inclusion est $\phi_i = A_7\theta_1\theta_2$. Nous pouvons donc calculer le taux d'inclusion σ de l'hydrogène dans le dépôt. Nous avons toujours pris dans le modèle $b_3 = b_4 = b_7$, ce qui nous permet d'écrire :

$$\sigma = \frac{\phi_i}{\phi_c} = \frac{A_7}{A_3 + A_4} \theta_2 = \frac{A_7^0}{A_3^0 + A_4^0} \theta_2$$

On obtient, par exemple, avec les paramètres correspondant au cas (1) :

$$\sigma = 3,7 \cdot 10^{-3} \theta_2$$

On peut donc, à partir du profil de $\theta_2(E)$ représenté Fig.IV.14, évaluer la variation du taux d'inclusion σ en fonction du potentiel (figure IV.17).

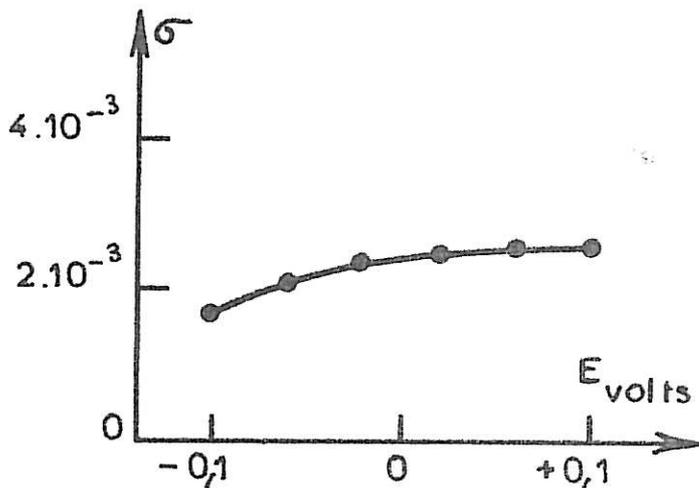


Figure IV.17

Taux d'inclusion σ calculé dans les conditions de la courbe 1 de la figure IV.13.

Le taux d'inclusion σ peut être écrit sous la forme :

$$\sigma = \frac{\text{nombre d'atomes d'hydrogène / cm}^3}{\text{nombre d'atomes de nickel / cm}^3}$$

Le volume molaire du nickel est donné par $V = \frac{A}{d}$ où A est la masse atomique (58,71 g) et d la densité du nickel (8,9 g/cm³). Si N est le nombre d'Avogadro (6,02 · 10²³), le nombre d'atomes de nickel par cm³ est

$$n = \frac{N}{V} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{6,6} = 0,9 \cdot 10^{23}$$

d'où le nombre d'atomes d'hydrogène inclus dans 1 cm³, pour $E = 0$,

$$\begin{aligned} n_H &= 0,9 \cdot 10^{23} \times 2,4 \cdot 10^{-3} \\ &\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ atomes / cm}^3 \end{aligned}$$

Une méthode totalement différente a permis aux auteurs de [30] d'établir un résultat du même ordre de grandeur.

IV.3. CONCLUSION

Si le présent modèle permet de rendre compte des principaux effets observés expérimentalement, il reste néanmoins semi-quantitatif. Il exprime que la cinétique d'électrode paraît, en milieu sulfate, gouvernée par des interactions s'exerçant entre l'adion intermédiaire Ni_{ads}^I et l'espèce adsorbée H_{ads}^{*} , formée sous l'influence catalytique de l'adion et qui a un rôle essentiellement d'inhibiteur du dégagement d'hydrogène.

En confrontant ce modèle aux résultats expérimentaux, il apparaît que la surface active de l'électrode sur laquelle l'électrocristallisation du nickel peut avoir lieu est directement liée à la présence d'intermédiaires adsorbés mis en évidence par les diagrammes d'impédance : l'activation de la surface de l'électrode sur laquelle se fait le dépôt, associée à l'augmentation du recouvrement en Ni_{ads}^I , rend compte de la boucle inductive toujours observée en milieu sulfate, chlorure ou Watts ; l'accroissement du recouvrement de l'électrode par H_{ads}^{*} engendre la boucle capacitive qui se manifeste en basses fréquences dans les solutions sulfuriques. Cette boucle capacitive s'estompe au fur et à mesure que l'électrode approche de la saturation, et disparaît quand le recouvrement en H_{ads}^{*} devient indépendant du potentiel. Elle est toutefois nettement exaltée par une diminution de Ni^{II} et par une acidification qui induisent une variation plus rapide du recouvrement θ_2 en H_{ads}^{*} avec le potentiel.

CHAPITRE V

ETUDE CINETIQUE EN MILIEU CHLORURE

Nous nous proposons ici d'effectuer une étude parallèle à celle que nous avons réalisée dans les milieux sulfuriques (chapitre IV) et de tenter de déterminer le rôle de chacune des espèces réagissantes dans le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure. A cette fin nous avons étudié de manière systématique l'influence des différents paramètres sur la cinétique de l'électrode. L'analyse des résultats expérimentaux nous permet de proposer une interprétation rendant compte des effets essentiels observés lors de l'électrolyse.

Dans ce milieu électrolytique où l'évolution incessante du pH nécessite l'addition d'acide, les mesures expérimentales présentent une médiocre reproductibilité. En particulier, la gamme des intensités du courant étudiées n'a pu dans certains cas s'élargir au-delà de 12 mA, représentant la limite des conditions de stationnarité au-delà de laquelle le dépôt n'adhère plus à l'électrode. Un tel problème d'adhérence posé par la Société Minemet nous a permis d'expérimenter un électrolyte industriel dont les résultats seront relatés à la fin de ce chapitre.

V.1. ETUDE SYSTEMATIQUE EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

1. Résistance d'électrolyte R_e

Les différentes valeurs de R_e mesurées pour chaque électrolyte par la méthode des coupures sont rassemblées dans le tableau de la page suivante. Il apparaît ainsi que la résistance d'électrolyte diminue avec la concentration c des ions Ni^{2+} comme cela a déjà été observé dans l'électrolyte de Watts [12], et diminue avec celle de Cl^- , mais elle est pratiquement indépendante du pH, contrairement aux solutions

Electrolyte	R_e (Ω)	
	pH 3	pH 1,5
NiCl ₂ 2,44 M	4,0	
NiCl ₂ 1,22 M	4,7	5,0
NiCl ₂ 0,61 M + NaCl 1,22 M	4,0	4,1
NaCl 1,22 M		5,2
NiCl ₂ 1,22 M + NaCl 1,98 M	2,8	
électrolyte M.S. (NiCl ₂ 1,60 M + NiSO ₄ 0,24 M + NaCl 1,22 M)	4,4	
électrolyte Minemet	3,2	

sulfuriques. Elle est en outre constante tout au long de la courbe de polarisation.

2. Rendements faradiques

Les mesures de rendement représentées Fig. V.1 mettent en évidence l'influence de la composition de l'électrolyte, tout particulièrement aux faibles polarisations. On remarquera que de part et d'autre d'un maximum atteignant 1 dans NiCl₂ 1,22 M à pH 3, le rendement décroît. Le potentiel correspondant à ce maximum de rendement est identique pour tous les électrolytes étudiés et se situe à - 705 mV/E.C.S. (fig. V.1 (a)).

Sur la figure V.1 (b) on remarque qu'au-delà du maximum les courbes $\eta(I)$ sont confondues pour l'électrolyte 1,22M à pH 1,5 (courbe (2)) et les électrolytes dilués ((3) et (4)). Pour des polarisations inférieures à celle correspondant au maximum du rendement, c'est-à-dire dans toute la zone de

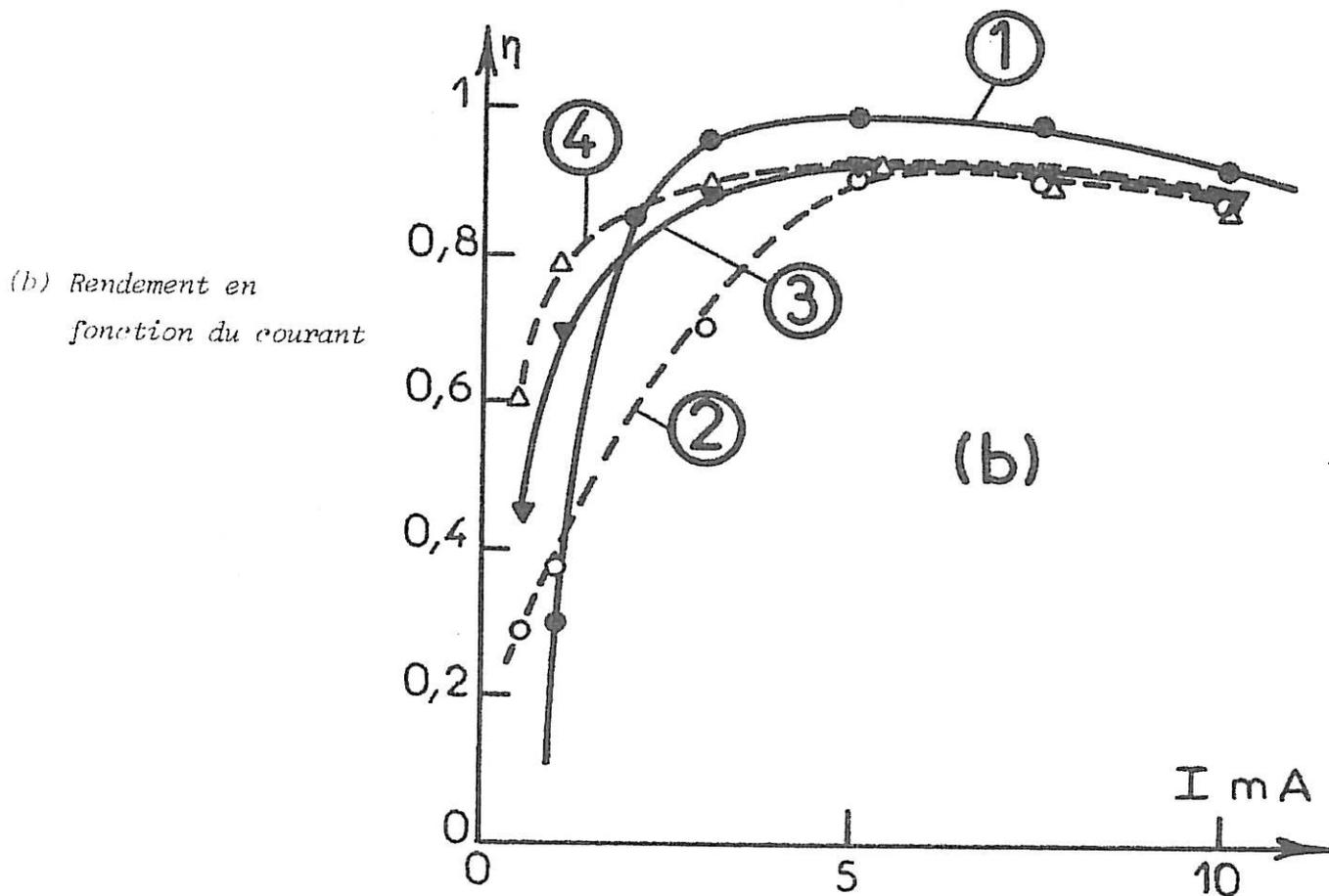
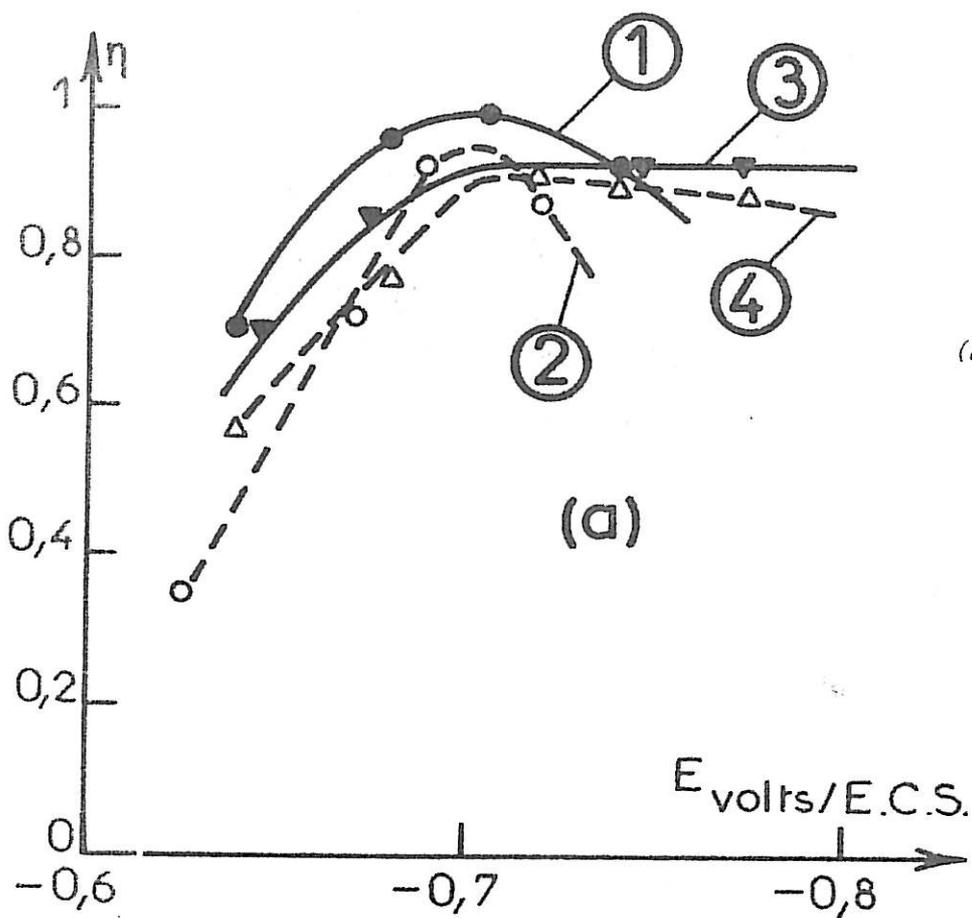


Figure V.1 : Rendement faradique de l'électrocristallisation du nickel relevé dans :

NiCl_2 1,22 M	(1) pH 3	(2) pH 1,5
NiCl_2 0,61 M + NaCl 1,22 M	(3) pH 3	(4) pH 1,5

potentiel où les diagrammes d'impédance révèlent une boucle inductive en basse fréquence (cf § III.3), la valeur du rendement dépend plus nettement de la composition de l'électrolyte : on observe par exemple à 1 mA, la décroissance suivante (Fig. V.1 (b)) :

$$\eta_4(\text{NiCl}_2 \text{ 0,61 M} + \text{NaCl 1,22 M ; pH 1,5})$$

$$> \eta_3(\text{NiCl}_2 \text{ 0,61 M} + \text{NaCl 1,22 M ; pH 3})$$

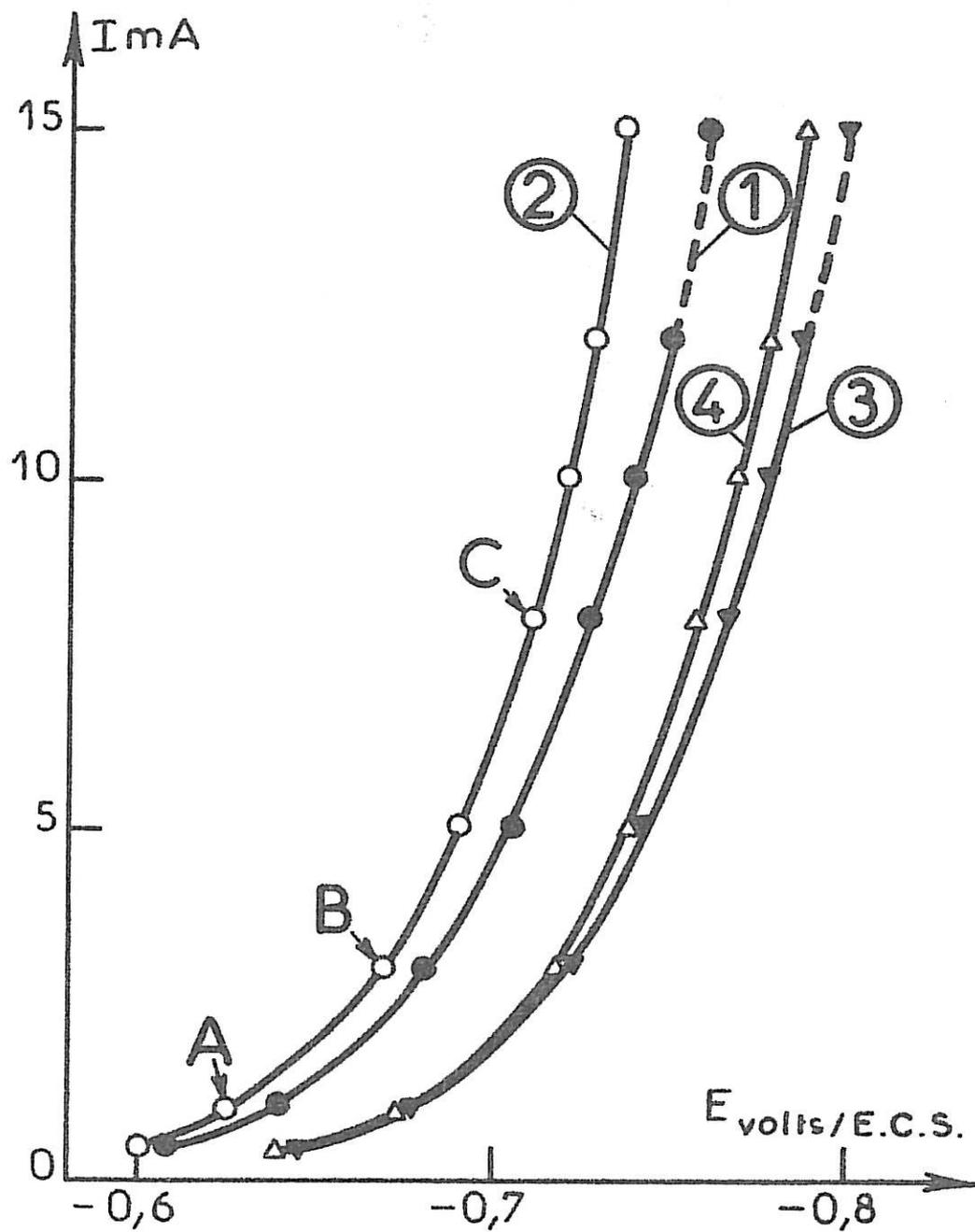
$$> \eta_2(\text{NiCl}_2 \text{ 1,22 M ; pH 1,5})$$

$$> \eta_1(\text{NiCl}_2 \text{ 1,22 M ; pH 3})$$

Cela signifie qu'aux plus faibles polarisations, la diminution du nombre des H^+ ou l'augmentation de la concentration en sel de nickel diminuent le rendement faradique de l'électrocristallisation, par exemple en favorisant la formation d'une espèce inhibant l'électrocristallisation du nickel. Cette espèce qui est probablement aussi à l'origine de l'inductance basse fréquence qui se manifeste aux faibles polarisations cathodiques dans les solutions sulfuriques et chlorhydriques, pourrait être un hydroxyde dont l'adsorption anodique empêcherait le nickel de se déposer [72].

3. Etude stationnaire et dynamique des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance en milieu chlorure

La dépendance avec le pH des courbes courant-tension $I(E)$ stationnaires, observée pour différentes concentrations de NiCl_2 , est représentée figure V.2. Du fait de l'évolution spontanée du pH que nous évoquions précédemment, et qui est particulièrement sensible dans les électrolytes à pH 3, les courbes (1) et (3) sont, aux courants supérieurs à 12 mA, réa-



*Figure V.2 : Courbes courant-tension corrigées de la chute ohmique
relevées dans les électrolytes*

$NiCl_2$ 1,22 M	(1) pH 3	(2) pH 1,5
$NiCl_2$ 0,61 M + NaCl 1,22 M	(3) pH 3	(4) pH 1,5

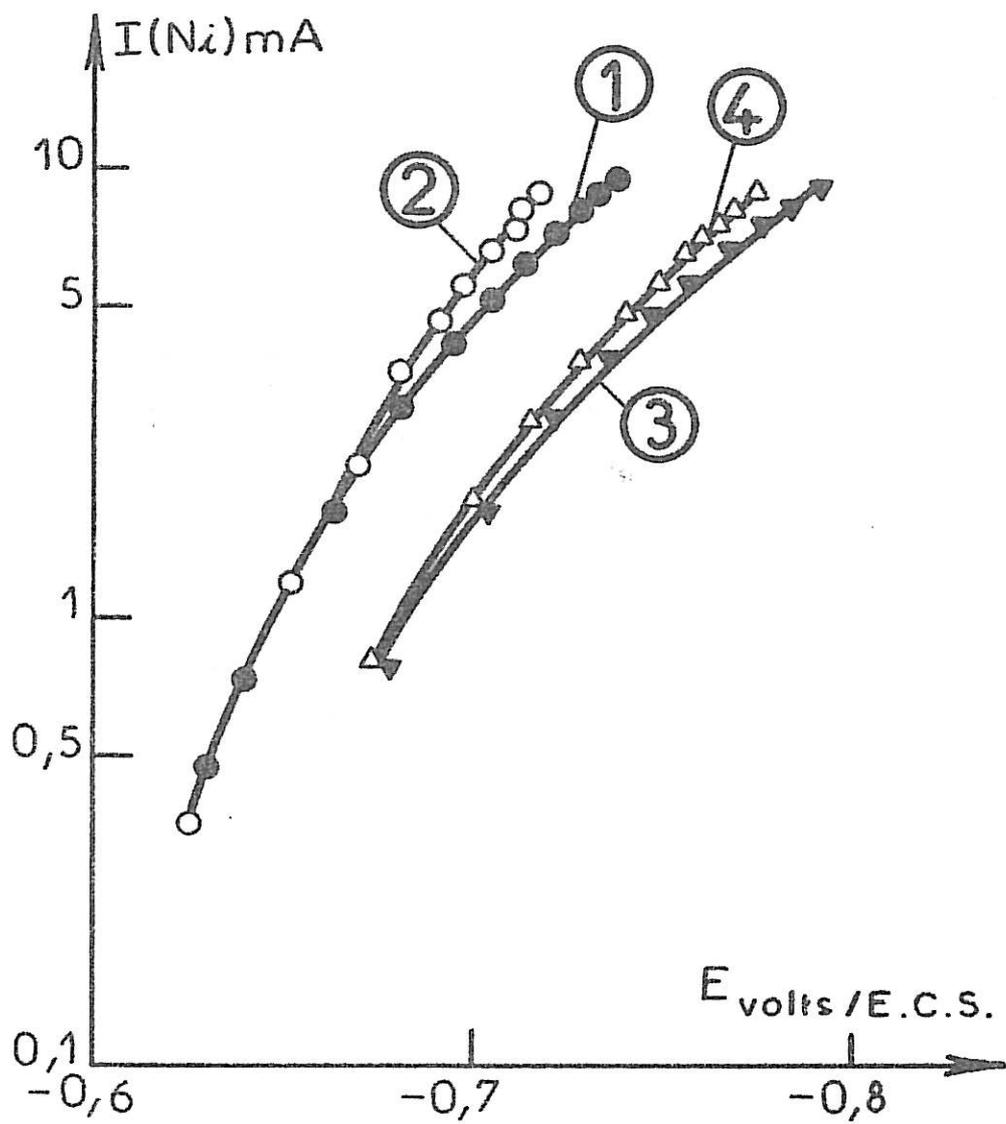


Figure V.3 : Courbes courant-tension corrigées du rendement dans

NiCl_2 1,22 M	(1) pH 3	(2) pH 1,5
NiCl_2 0,61 M + NaCl 1,22 M	(3) pH 3	(4) pH 1,5

lisées en faisant varier rapidement la polarisation. C'est pourquoi ces parties de courbe sont, sur la figure V.2, représentées en pointillé, et il est impossible, dans ces conditions, d'y relever des diagrammes d'impédance.

On peut toutefois vérifier que le courant augmente, à potentiel donné, avec la concentration du cation, et l'examen de la figure V.3 nous permet d'évaluer l'ordre apparent de la réaction correspondant au dépôt qui est d'environ 1,5 par rapport aux ions nickel et ceci aux deux pH étudiés. On constate en outre que l'influence des ions H^+ se révèle essentiellement à forte polarisation.

L'évolution avec le courant des diagrammes d'impédance est identique pour tous les électrolytes étudiés, et leur forme ne semble influencée que par le potentiel du point de fonctionnement auquel le diagramme est réalisé :

- Pour les potentiels cathodiques inférieurs à -705 mV/E.C.S., les diagrammes d'impédance révèlent en basse fréquence, outre la boucle inductive due à l'intermédiaire Ni_{ads}^I , une seconde inductance aux plus basses fréquences (diag. B de la fig. V.4). On peut également observer pour les faibles potentiels cathodiques une petite boucle capacitive relaxant à des fréquences situées entre les deux inductances (diag. A de la fig. V.4). Ces deux phénomènes qui se manifestent en très basses fréquences sont indépendants de la concentration des ions H^+ dans une gamme de pH comprise entre 3 et 0,5, si bien qu'ils ne peuvent être reliés à une adsorption d'hydrogène. Par contre, la présence d'hydroxyde de nickel adhérent à la surface de l'électrode aux potentiels inférieurs à -705 mV/E.C.S. est vraisemblablement à l'origine de la boucle inductive qui apparaît aux plus basses fréquences.
- Au-delà de cette limite, l'électrode s'est libérée de l'hydroxyde et les diagrammes d'impédance ne révèlent plus que la boucle inductive due à l'adion Ni_{ads}^I . Notons cependant que sa

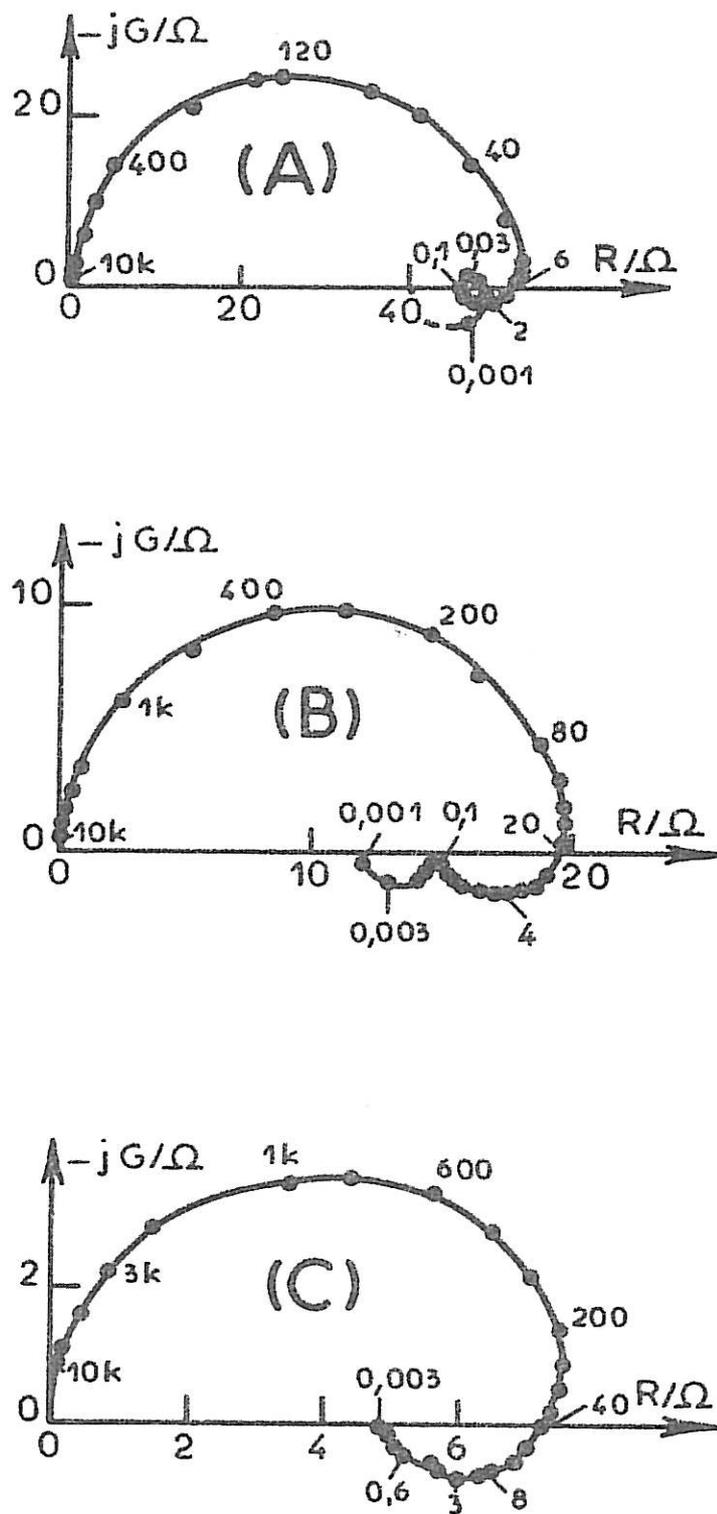


Figure V.4 : Evolution avec le courant des diagrammes d'impédance relevés dans NiCl_2 1,22 M pH 1,5 aux points de fonctionnement A ($I = 1 \text{ mA}$, $E = - 625 \text{ mV}$) ; B ($I = 3 \text{ mA}$, $E = - 670 \text{ mV}$) et C ($I = 8 \text{ mA}$, $E = - 710 \text{ mV}$) de la courbe (2) de la figure V.2.

fréquence de relaxation est multipliée par 2 lorsque le pH décroît de 3 à 1,5, ceci indiquant une stimulation par les ions H^+ des réactions conduisant au dépôt de nickel, comme en milieu sulfurique.

La dilution ou la surconcentration en sel de nickel n'apporte aucune modification à ces phénomènes basses fréquences. Il en est de même si l'on introduit dans l'électrolyte un excès d'ions Cl^- . Seul, le déplacement de la courbe courant-tension induit une plus ou moins grande persistance des processus de relaxation avec la polarisation cathodique.

4. Résistance de transfert

L'examen de la figure V.5 nous permet de constater que le produit $R_t I$ est une fonction croissante du courant et du potentiel dans toute la zone des polarisations où la boucle inductive apparaît. Au-delà de ce potentiel caractéristique de - 705 mV/E.C.S., le produit $R_t I$ reste constant. La valeur de $R_t I$ est alors la même pour les électrolytes correspondant aux courbes (1), (2) et (3) ; seule la double action acidification + dilution provoque une accélération appréciable du transfert de charges.

5. Capacité de double couche

Les diagrammes d'impédance relevés dans les différents électrolytes permettent en outre d'évaluer la valeur de la capacité de double couche que nous calculerons d'après la relation :

$$C_d \text{ (en } \mu\text{F / cm}^2\text{)} = \frac{S}{2\pi f_m R_t}$$

où f_m est la fréquence mesurée au maximum de la boucle capacitive traduisant le transfert de charge, et S la surface de

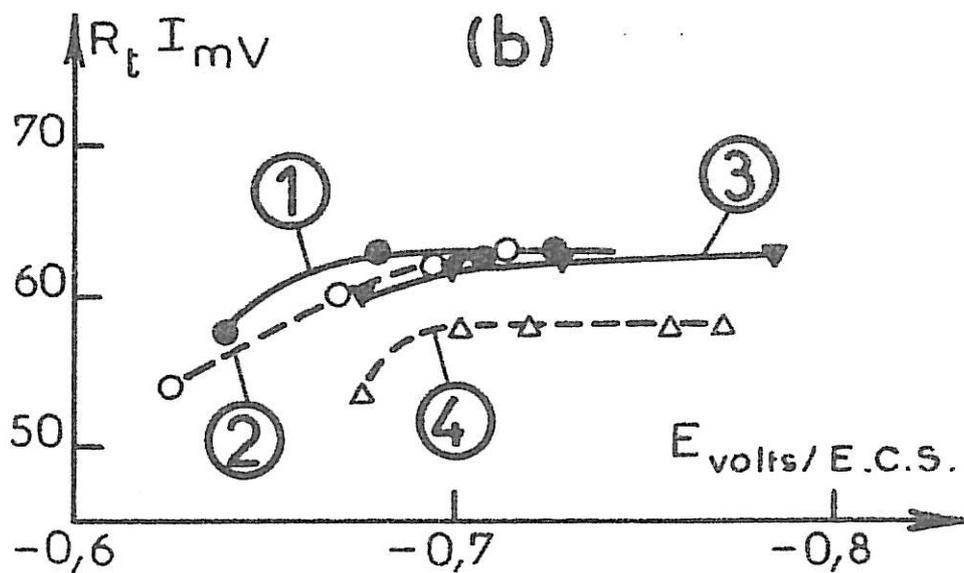
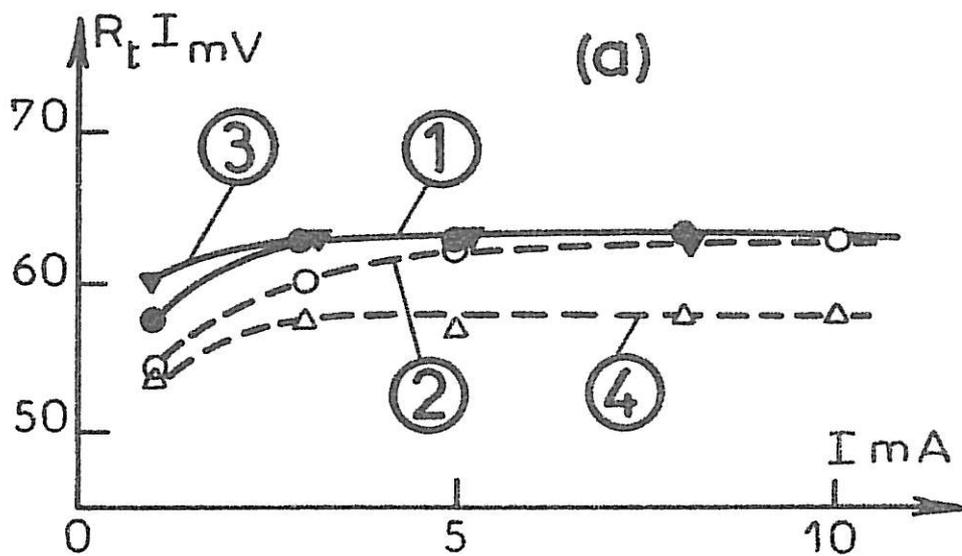


Figure V.5 : Variation du produit $R_t I$ avec (a) le courant et (b) le potentiel pour les électrolytes
 $NiCl_2$ 1,22 M (1) pH 3 (2) pH 1,5
 $NiCl_2$ 0,61 M + NaCl 1,22 M (3) pH 3 (4) pH 1,5

l'électrode ($0,2 \text{ cm}^2$). Ainsi, en négligeant en première approximation la légère dispersion observée [72], on constate que la valeur de C_d reste pratiquement constante autour de $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour les solutions à pH 3. Cette valeur est environ 2,5 fois plus grande qu'en milieu sulfate où C_d valait une soixantaine de $\mu\text{Farads} / \text{cm}^2$.

Que l'on travaille en milieu chlorure ou en milieu sulfate, C_d diminue légèrement lorsque le courant augmente dans les solutions diluées et acidifiées à pH 1,5 ; par exemple dans NiCl_2 0,61 M + NaCl 1,22 M à pH 1,5 on a pour $I = 1 \text{ mA}$, $C_d = 130 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, alors que pour un courant de 10 mA la capacité de double couche ne vaut plus que $90 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Les valeurs calculées de cette manière étant de l'ordre de grandeur de la double couche, nous considérerons qu'aucun phénomène faradique n'intervient dans la boucle capacitive.

6. Dégagement d'hydrogène

L'étude du dégagement d'hydrogène, réalisée dans NaCl 1,22 M à pH 1,5 sur une cathode en nickel massif et avec une anode constituée d'une grille de platine, présente une reproductibilité peu satisfaisante. En effet, l'électrode de travail a tendance à se dissoudre même à des polarisations aussi cathodiques que $-1,0 \text{ V/E.C.S.}$, c'est-à-dire pour un courant cathodique traversant la cellule d'environ 20 mA. Cependant, si l'électrolyte est dégazé énergiquement par un barbotage d'azote ou d'argon pendant plusieurs heures, on arrive à éviter la dissolution de l'électrode et à tracer des courbes de polarisation correspondant au dégagement d'hydrogène (Fig. V.6 (a)). Ces courbes sont reproductibles à 25 mV près selon qu'on augmente ou que l'on diminue la polarisation, la courbe réalisée en augmentant l'intensité du courant étant systématiquement plus cathodique que celle effectuée en sens inverse. Toutefois, si l'on se place en un point de fonction-

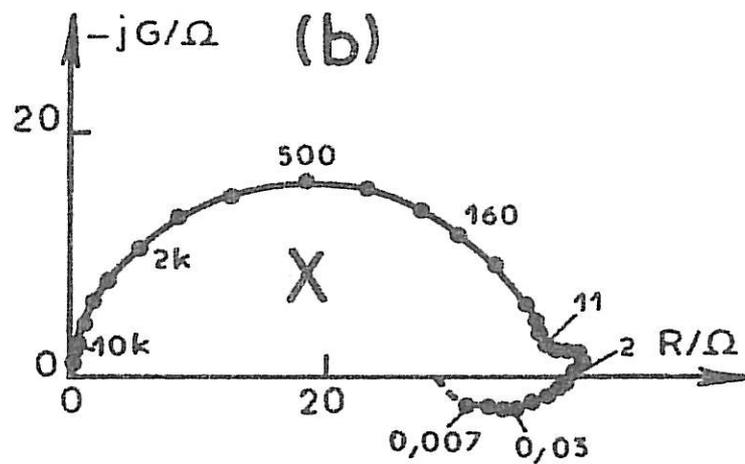
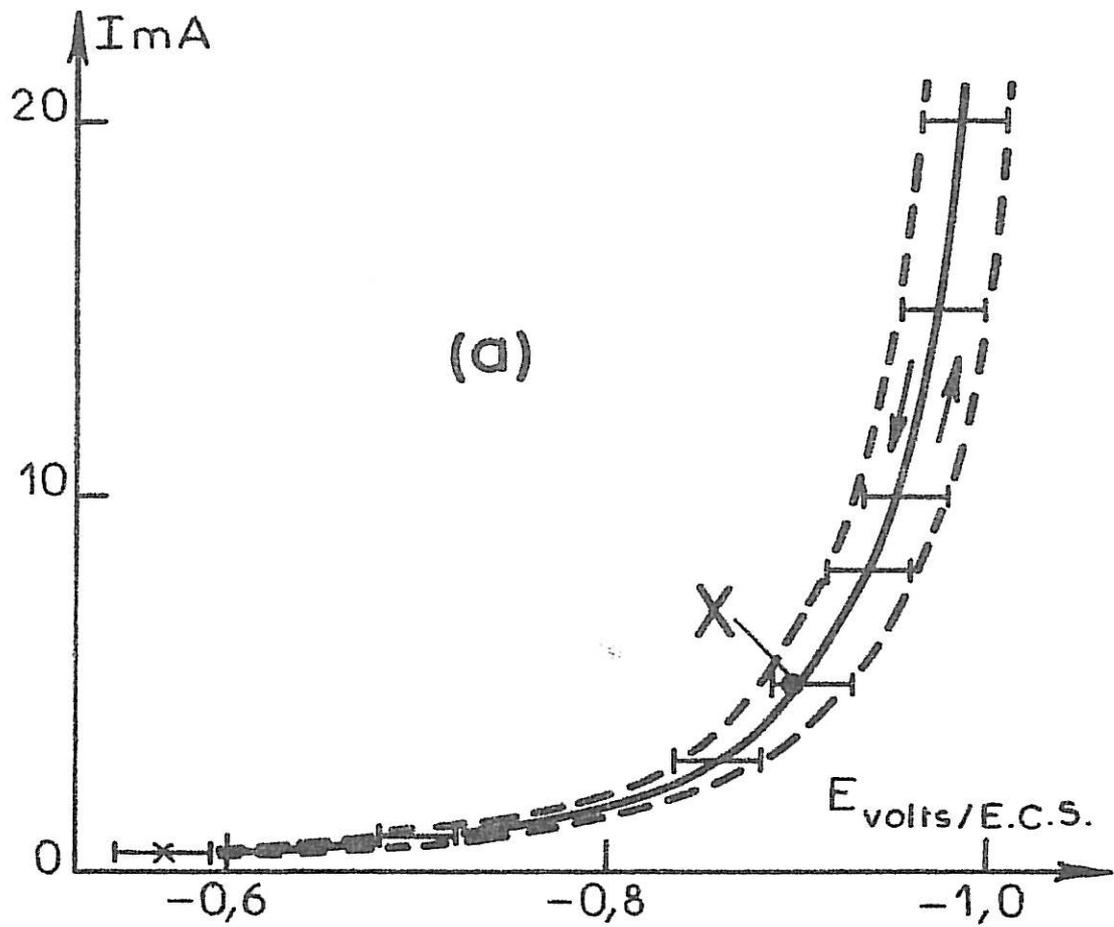


Figure V.6 : Etude du dégagement d'hydrogène dans NaCl 1,22 M à pH 1,5.
 (a) Courbe de polarisation corrigée de la chute ohmique.
 (b) Diagramme d'impédance réalisé au point X ($I = 5 \text{ mA}$, $E = - 895 \text{ mV}$).

nement donné, le potentiel reste stable. On peut ainsi tracer des diagrammes d'impédance (fig. V.6 (b)) qui présentent, outre la capacité de double couche, une boucle capacitive relaxant autour de 10 Hz, et une boucle inductive dont la fréquence caractéristique est de quelques centièmes de hertz.

En comparant les résultats expérimentaux obtenus lors du simple dégagement d'hydrogène dans les solutions de sulfate de sodium et de chlorure de sodium, il apparaît une certaine similitude en ce qui concerne ce phénomène inductif qui, ici comme en milieu sulfate, est un phénomène trop lent pour traduire la désorption de l'intermédiaire H_{ads} du dégagement d'hydrogène.

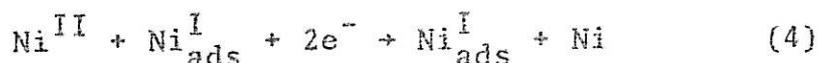
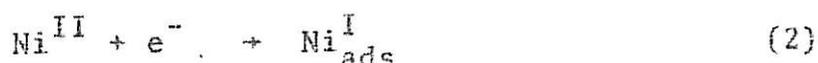
V.2. INTERPRETATION : MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL EN MILIEU CHLORURE

Le modèle que nous nous proposons de décrire ici va nous permettre de rendre compte des principaux effets observés au cours de l'étude systématique que nous venons d'effectuer et nous pourrons ainsi simuler :

- les courbes de polarisation et leur évolution avec la composition de l'électrolyte,
- l'allure générale des diagrammes d'impédance, c'est-à-dire outre la capacité de double couche, les deux boucles inductives observées en basses fréquences. Nous négligerons la petite boucle capacitive qui apparaissait aux fréquences intermédiaires et dont l'évolution avec la composition de l'électrolyte n'apparaît pas clairement.
- la variation de rendement en fonction du courant, et surtout du potentiel qui est plus significative,
- et la dépendance avec la polarisation du produit $R_t I$.

1. Description des processus interfaciaux

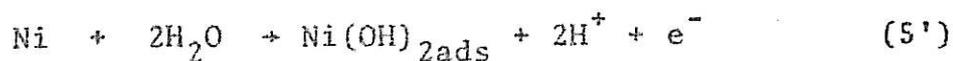
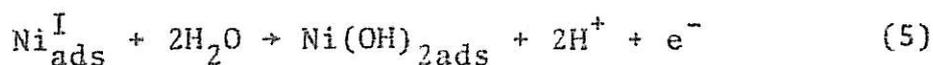
La comparaison des résultats expérimentaux obtenus en milieu chlorhydrique d'une part, en milieu sulfurique d'autre part, met en évidence, en dépit des différences observées aux basses fréquences, le fait que l'on retrouve toujours, indépendamment de la nature de l'anion, la boucle inductive que l'on a attribuée à l'adion monovalent Ni_{ads}^I . Il s'ensuit que le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure doit posséder des étapes communes avec celui intervenant dans les électrolytes ne contenant que les anions SO_4^{--} . C'est pourquoi nous avons considéré, tout comme en milieu sulfate, que le dégagement d'hydrogène et que la formation de l'adion Ni_{ads}^I et sa consommation étaient régis par les réactions :



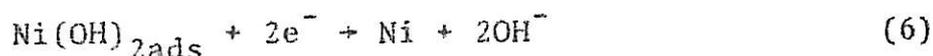
Ainsi, comme précédemment en milieu sulfate (§ IV.2), les diagrammes d'impédance ne révéleront pas de boucle liée au dégagement d'hydrogène et présenteront une boucle inductive liée à l'augmentation avec le potentiel du recouvrement θ_1 de l'électrode en Ni_{ads}^I .

L'étude systématique que nous avons effectuée a montré l'importance du potentiel sur les processus électrochimiques et nous a amenés à conclure que l'inductance observée aux plus basses fréquences est probablement liée à la présence d'un hydroxyde de nickel adsorbé. C'est pourquoi nous admettrons que cet hydroxyde adsorbé se forme indifféremment à partir de Ni_{ads}^I ou de Ni suivant des processus

anodiques lents indépendants du pH tels que :



et est consommé cathodiquement en libérant des ions OH^- selon



2. Equations du système

En supposant que les concentrations superficielles maximales par unité de surface de $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{ads}}$ sont les mêmes, et égales à β , on peut écrire l'expression de chacune des constantes de vitesse :

$$A_1 = K_1 [\text{H}^+]^2 ; \quad A_2 = K_2 [\text{Ni}^{\text{II}}] ; \quad A_3 = K_3 \beta ;$$

$$A_4 = K_4 \beta [\text{Ni}^{\text{II}}] ; \quad A_5 = K_5 \beta ; \quad A_5^i = K_5^i ; \quad A_6 = K_6 \beta .$$

Selon la loi de Tafel, ces vitesses sont des fonctions exponentielles du potentiel E et s'écrivent par unité de surface :

$$A_n = A_n^0 \exp(b_n E) \quad \text{pour les réactions directes}$$

$$A_n = A_n^0 \exp(-b_n E) \quad \text{pour les processus anodiques.}$$

Désignons par θ_1 la fraction de surface occupée par $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et par θ_2 celle occupée par l'hydroxyde. Si l'on suppose d'une part que le dégagement d'hydrogène peut se faire sur toute la surface de l'électrode, sans inhibition par $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ ni par $\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{ads}}$, et d'autre part que Ni^{I} ne peut s'adsorber que sur la surface libre $(1 - \theta_1 - \theta_2)$ de l'électrode, les bilans de matière et d'électron s'écrivent, d'après l'isotherme de Langmuir :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = A_2(1 - \theta_1 - \theta_2) - A_3\theta_1 \quad (7)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = A_5\theta_1 + A_5'(1 - \theta_1 - \theta_2) - A_6\theta_2 \quad (8)$$

$$\frac{J}{F} = 2A_1 + A_2(1 - \theta_1 - \theta_2) + A_3\theta_1 + 2A_4\theta_1 \quad (9)$$

Pour simplifier le problème nous supposons que les molécules d'eau se lient indifféremment à Ni ou à Ni^I_{ads} pour former l'hydroxyde ; nous poserons ainsi $A_5 = A_5'$. Par suite, la vitesse de variation du nombre de molécules Ni(OH)_{2ads} par unité de surface devient :

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = A_5(1 - \theta_2) - A_6\theta_2 \quad (10)$$

Les réactions (5), (5') et (6) sont des réactions lentes ; leurs vitesses sont donc négligeables devant celles des processus rapides (1) à (4).

3. Etat stationnaire et impédances

Les conditions stationnaires $\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0$ permettent de déterminer :

$$\theta_2 = \frac{A_5}{A_5 + A_6} \quad (11)$$

$$\theta_1 = \frac{A_2(1 - \theta_2)}{A_2 + A_3} \quad (12)$$

Ainsi, on calcule la densité de courant stationnaire J_s :

$$J_s = 2F[A_1 + (A_3 + A_4)\theta_1] \quad (13)$$

et le rendement de l'électrocrystallisation est :

$$\eta = \frac{(A_3 + A_4)\theta_1}{A_1 + (A_3 + A_4)\theta_1} \quad (14)$$

Le calcul de l'impédance faradique est identique à celui développé lors de l'interprétation en milieu sulfate (§ IV.2).

Ainsi, le terme $(\frac{\partial J}{\partial E})_{\theta_1, \theta_2}$ correspondant à l'inverse de la résistance de transfert s'écrit :

$$(\frac{\partial J}{\partial E})_{\theta_1, \theta_2} = \frac{1}{R_t} = F[2b_1A_1 + (b_2+b_3)A_3\theta_1 + 2b_4\theta_1] \quad (15)$$

La réaction (4) est, comme en milieu sulfate, le chemin principal du courant conduisant au dépôt de nickel. En conséquence, ce sont les constantes de vitesse A_1 et A_4 qui déterminent η et les coefficients b_1 et b_4 qui donnent à $R_t I$ sa valeur.

L'expression (15) conduit, quelles que soient les valeurs des paramètres, à une variation de $R_t J$ avec le courant, parallèle à celle du rendement, c'est-à-dire présentant un maximum de part et d'autre duquel $R_t J$ diminue. Or, les résultats expérimentaux ont mis en évidence une résistance de transfert dont le produit par l'intensité du courant augmentait, comme le rendement faradique, aux polarisations inférieures à E_0 , puis restait constant tandis que le rendement diminuait. En introduisant dans le modèle l'idée de la réversibilité de la réaction (4) on arrive à simuler les courbes $R_t I(I, E)$ mais le rendement faradique ne diminue plus au-delà du potentiel E_0 .

De manière à rendre compte des observations expérimentales, nous avons été conduits à considérer les coefficients de transfert b_1 et b_4 comme des fonctions décroissantes du potentiel. θ_1 augmente au fur et à mesure que le potentiel croît, si bien que, écrire pour $i = 1$ et 4 , $b_i = f(E)$, est équivalent à $b_i = f(\theta_1)$. On a donc :

$$b_1 = b_1^0(1 - \alpha_1\theta_1) = b_1^{0'}(1 + \beta_1\theta_2) \quad (16)$$

$$b_4 = b_4^0(1 - \alpha_4\theta_1) = b_4^{0'}(1 + \beta_4\theta_2) \quad (17)$$

Cette conception est légitime car les réactions (1) et (4) sont des réactions globales contenant plusieurs processus élémentaires. Il n'est donc pas étonnant que les coefficients globaux varient ; d'autant plus que la définition thermodynamique de b_i n'impose pas que ce terme soit indépendant de E [73-76].

L'augmentation de θ_1 fait que les réactions (1) et (4) sont de moins en moins activées par le potentiel, ce qui signifie que lorsque le potentiel croît, les réactions (1) et (4) se rapprochent d'un comportement chimique.

En introduisant cette modification dans le calcul de l'impédance, on obtient :

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_1}\right)_{E, \theta_2} = [2A_4(1 - b_4^0 \alpha_4 E \theta_1) + A_3 - A_2 - 2A_1 b_1^0 \alpha_1 E] F \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_2}\right)_{E, \theta_1} = - A_2 F \quad (19)$$

L'impédance faradique est donc donnée par l'expression :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{R_t} + F[2A_4(1 - b_4^0 \alpha_4 E \theta_1) + A_3 - A_2 - 2A_1 b_1^0 \alpha_1 E] \frac{\Delta \theta_1}{\Delta E} - FA_2 \frac{\Delta \theta_2}{\Delta E} \quad (20)$$

dans laquelle les $\frac{\Delta \theta_i}{\Delta E}$ sont obtenus par linéarisation des bilans de matière autour du point de fonctionnement considéré et s'écrivent :

$$\frac{\Delta \theta_2}{\Delta E} = \frac{-(b_5 + b_6) A_6 \theta_2}{\beta j \omega + A_5 + A_6} \quad (21)$$

$$\frac{\Delta \theta_1}{\Delta E} = \frac{(b_2 - b_3) A_3 \theta_1 (\beta j \omega + A_5 + A_6) - A_2 (b_5 + b_6) A_6 \theta_2}{(\beta j \omega + A_2 + A_3) (\beta j \omega + A_5 + A_6)} \quad (22)$$

Le produit $\frac{\partial J}{\partial \theta_2} \cdot \frac{\Delta \theta_2}{\Delta E}$ est positif. Si le produit $\frac{\partial J}{\partial \theta_1} \cdot \frac{\Delta \theta_1}{\Delta E}$ l'est aussi, l'impédance Z de l'interface présentera deux processus de relaxation inductifs dont les constantes de temps sont :

$$\tau_1 = \frac{\beta}{\Lambda_2 + \Lambda_3} \quad \text{et} \quad \tau_2 = \frac{\beta}{\Lambda_5 + \Lambda_6} \quad (23)$$

4. Exemples de simulations en milieu chlorure

Avec le modèle précédemment décrit, on rend compte des courbes de polarisation obtenues dans différents électrolytes: sur la figure V.7, la courbe 1 simule la courbe de polarisation relevée dans NiCl_2 1,22 M à pH 5, la courbe 2 le même électrolyte acidifié à pH 1,5, la courbe 3 l'électrolyte dilué (NiCl_2 0,61 M + NaCl 1,22 M) à pH 5, et enfin la courbe 4 représente l'électrolyte dilué et acidifié à pH 1,5. Pour le calcul de ces courbes, la réaction (4) est toujours le chemin principal du courant conduisant au dépôt et les coefficients de transfert des processus régis par la propagation des sites de croissance sont pris égaux entre eux ($b_4^0 = b_5$).

La figure V.8 représente, pour chacune de ces courbes, l'évolution avec le potentiel des recouvrements θ_1 et θ_2 . On constate que, en accord avec l'équation (11), la composition de l'électrolyte ne joue aucun rôle sur $\theta_2(E)$ puisque cette courbe reste identique dans les quatre cas considérés. Par contre, la courbe $\theta_1(E)$ est sensible à la composition de l'électrolyte : une diminution du pH (Fig. V.8 (2)) provoque une augmentation plus rapide du recouvrement θ_1 avec le potentiel, tandis que la dilution du sel de nickel diminue, à potentiel donné, la fraction de surface occupée par $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ (Fig.V.8 (3)).

L'accroissement avec le potentiel du recouvrement θ_1 en $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ engendre la boucle inductive commune à tous les électrolytes étudiés. La diminution du recouvrement θ_2 en

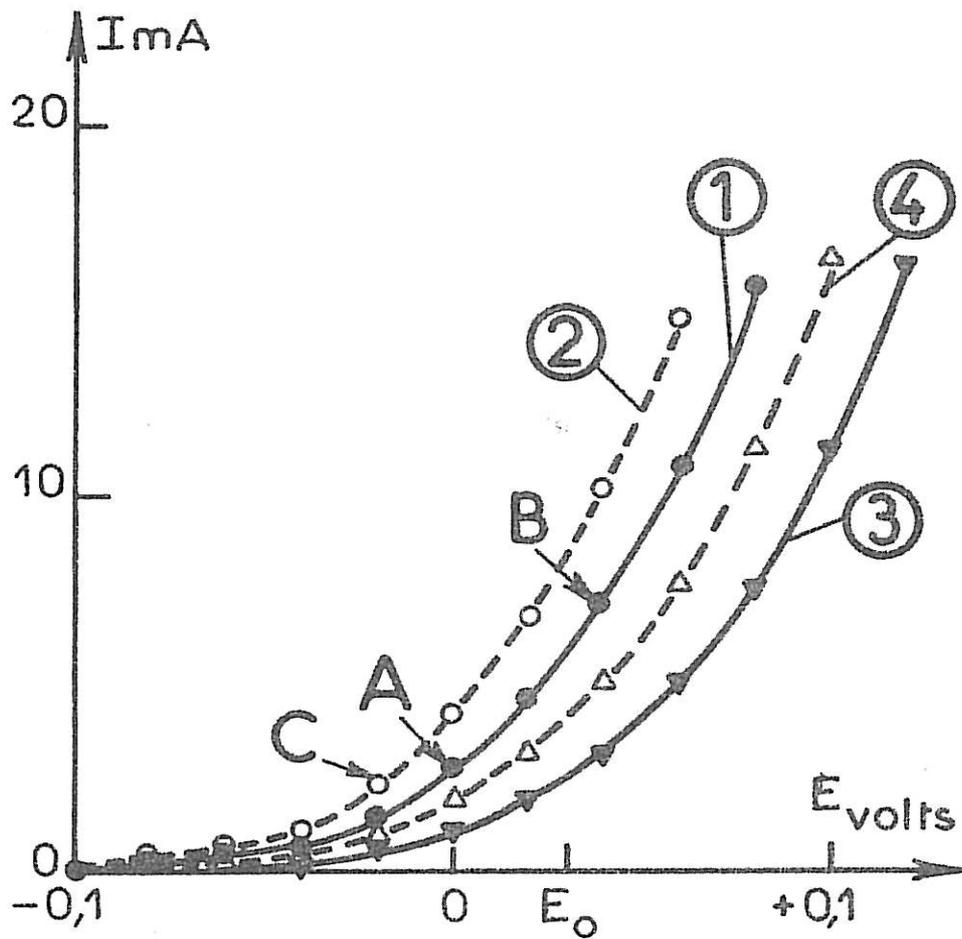
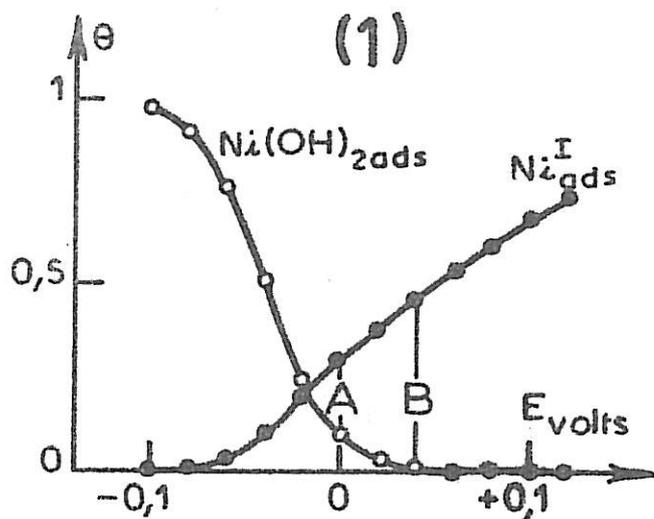
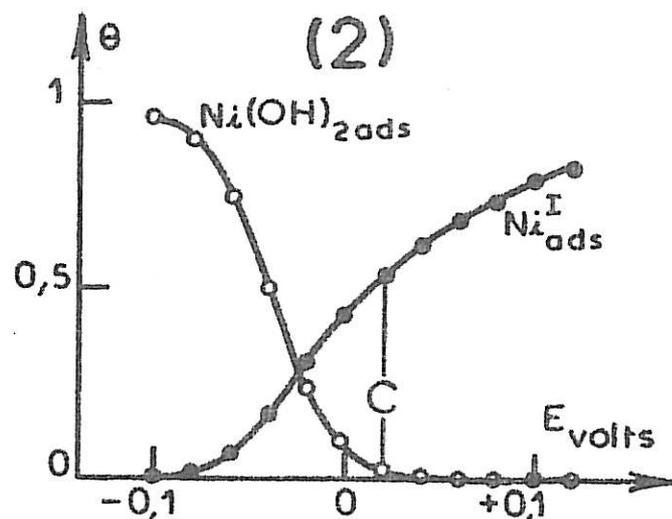


Figure V.7 : Simulation des courbes de polarisation.

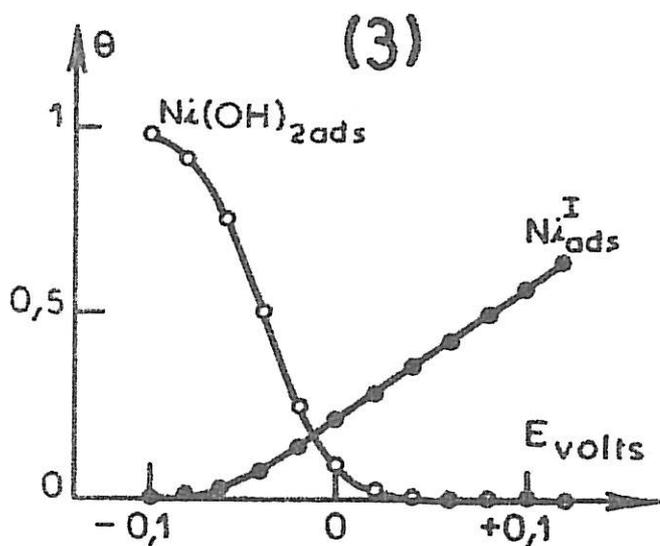
La courbe (1) a été obtenue en prenant $\alpha_1 = \alpha_4 = 0,3$ et pour b_n : $b_1^0 = 33 \text{ V}^{-1}$, $b_2 = 30 \text{ V}^{-1}$, $b_3 = b_4 = b_5 = 16 \text{ V}^{-1}$, $b_6 = 40 \text{ V}^{-1}$. A $E = 0$, les A_n sont (en $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) : $A_1 = 3 \cdot 10^{-9}$; $A_2 = 2,57 \cdot 10^{-9}$; $A_3 = 5,1 \cdot 10^{-9}$; $A_4 = 21,5 \cdot 10^{-8}$; $A_5 = 5,6 \cdot 10^{-12}$ et $A_6 = 51 \cdot 10^{-12}$. La courbe (2) a été calculée en multipliant A_1 par 3 ; A_2 par 4 et A_3 par 2. La courbe (3) est obtenue à partir de la courbe (1) en multipliant A_2 par 0,67 et A_4 par 0,5. La courbe (4) est calculée à partir de la courbe (3) en multipliant A_1 par 3 ; A_2 par 8 et A_3 par 2.



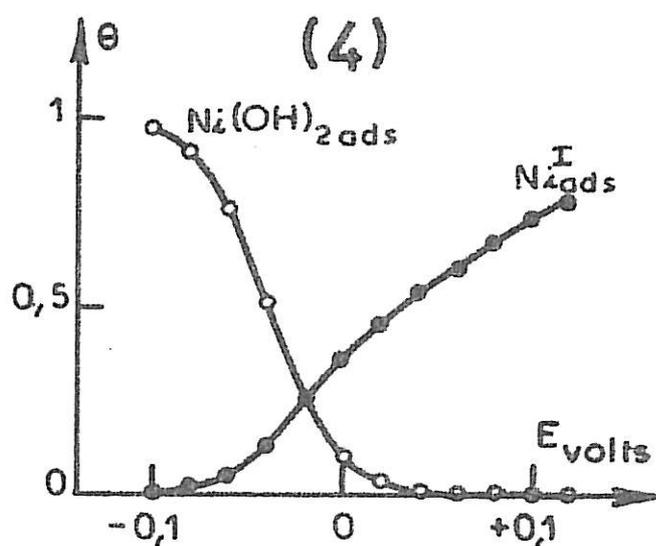
(1) Simulation des recouvrements dans NiCl_2 1,22 M à pH 3.



(2) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte acidifié.



(3) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte dilué.



(4) Simulation des recouvrements dans l'électrolyte acidifié et dilué.

Figure V.8 : Variation simulée des recouvrements θ_1 ($\text{Ni}^{\text{I}}_{\text{ads}}$) et θ_2 ($\text{Ni}(\text{OH})_{2\text{ads}}$) avec le potentiel dans les conditions de la figure V.7.

$\text{Ni(OH)}_{2\text{ads}}$, due à la désorption lente de l'hydroxyde, est responsable de l'inductance observée en basses fréquences. La courbe $\theta_2(E)$ étant indépendante de la composition de l'électrolyte, l'existence de la boucle inductive ne dépend que du potentiel, quelle que soit la valeur de $[\text{H}^+]$ ou de $[\text{Ni}^{\text{II}}]$. Lorsque $\theta_2(E)$ atteint zéro, cet effet n'apparaît plus ; ceci se produit lorsque la polarisation est d'environ + 30 mV par rapport à notre origine arbitraire du potentiel. Cette valeur particulière de la tension est représentée par E_0 sur la figure V.7.

La figure V.9 montre la transformation subie par les diagrammes d'impédance calculés de part et d'autre de E_0 (diagrammes A et B). En outre, moins le potentiel est cathodique, plus la boucle inductive basse fréquence est grande (diag. C). Ce résultat qui est conforme à l'expérience, met bien en évidence le fait que ce processus est lié, non pas à la composition de l'électrolyte, mais bien au potentiel du point de fonctionnement considéré, et par conséquent à la valeur de θ_2 correspondante.

La simulation de la diminution du pH a été obtenue en augmentant A_1 , A_2 et A_3 d'un facteur environ 10 fois plus petit que celui qui permettait de décrire l'acidification du milieu sulfate. Il s'ensuit que les protons influencent nettement moins les réactions 1, 2 et 3 en milieu chlorure qu'en milieu sulfate. Cette activation des réactions 2 et 3 suffit en particulier pour que la fréquence propre de la boucle inductive due à $\text{Ni}^{\text{I}}_{\text{ads}}$ soit augmentée d'environ un facteur 2, en accord avec les résultats expérimentaux.

La diminution de la concentration de Ni^{II} au sein de l'électrolyte correspond à la diminution de A_2 et A_4 . Cette diminution entraîne un glissement de la courbe de polarisation vers des potentiels plus cathodiques, et par conséquent la boucle inductive basse fréquence sera plus petite à courant donné.

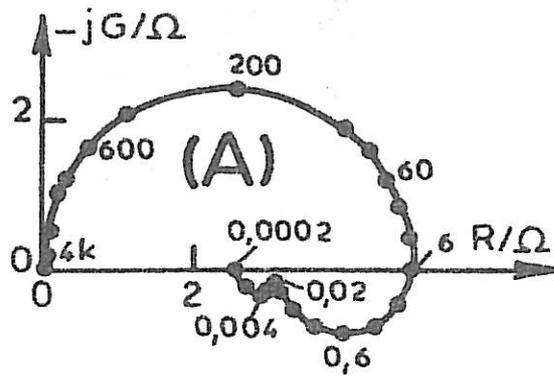


Diagramme A :
 $I = 2,6 \text{ mA}$
 $E = 0 \text{ mV}$
 courbe (1)

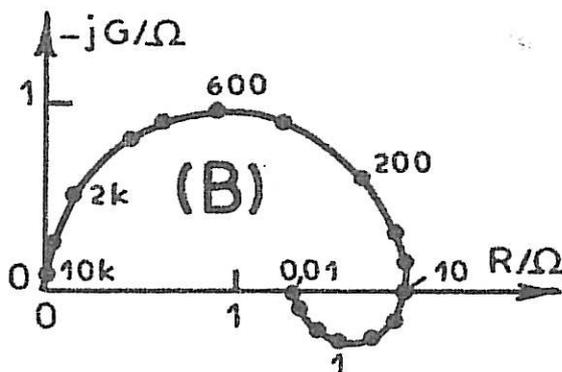


Diagramme B :
 $I = 7,1 \text{ mA}$
 $E = +40 \text{ mV}$
 courbe (1)

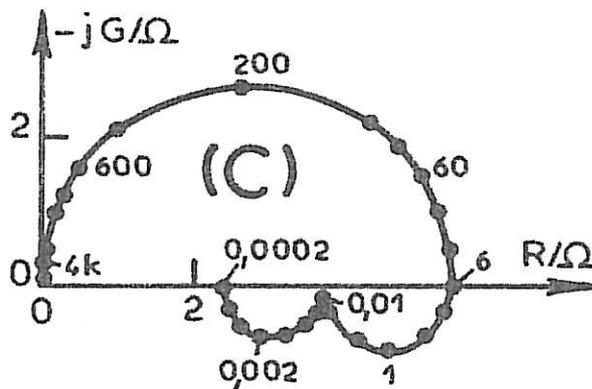


Diagramme C :
 $I = 2,3 \text{ mA}$
 $E = -20 \text{ mV}$
 courbe (2)

Figure V.9 : Diagrammes d'impédance calculés aux points A, B et C des figures V.7 et V.8, en prenant $\beta = 3 \cdot 10^{-9} \text{ at.g./cm}^2$ et $C_d = 150 \mu\text{F/cm}^2$.

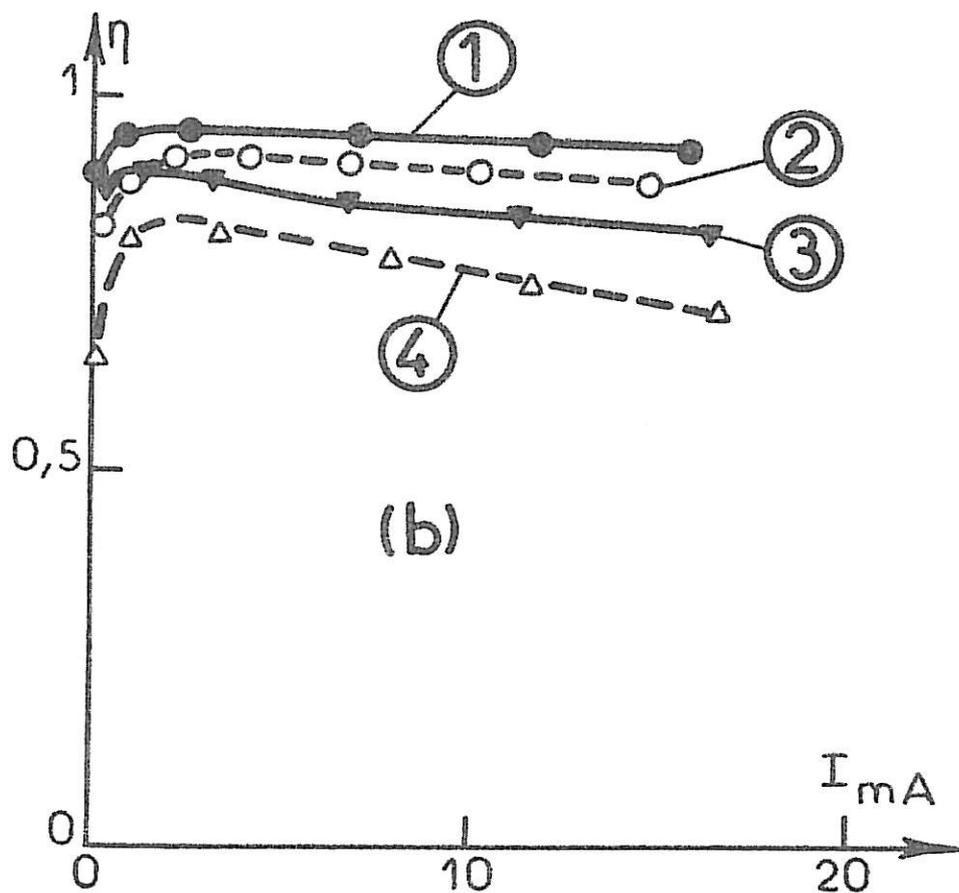
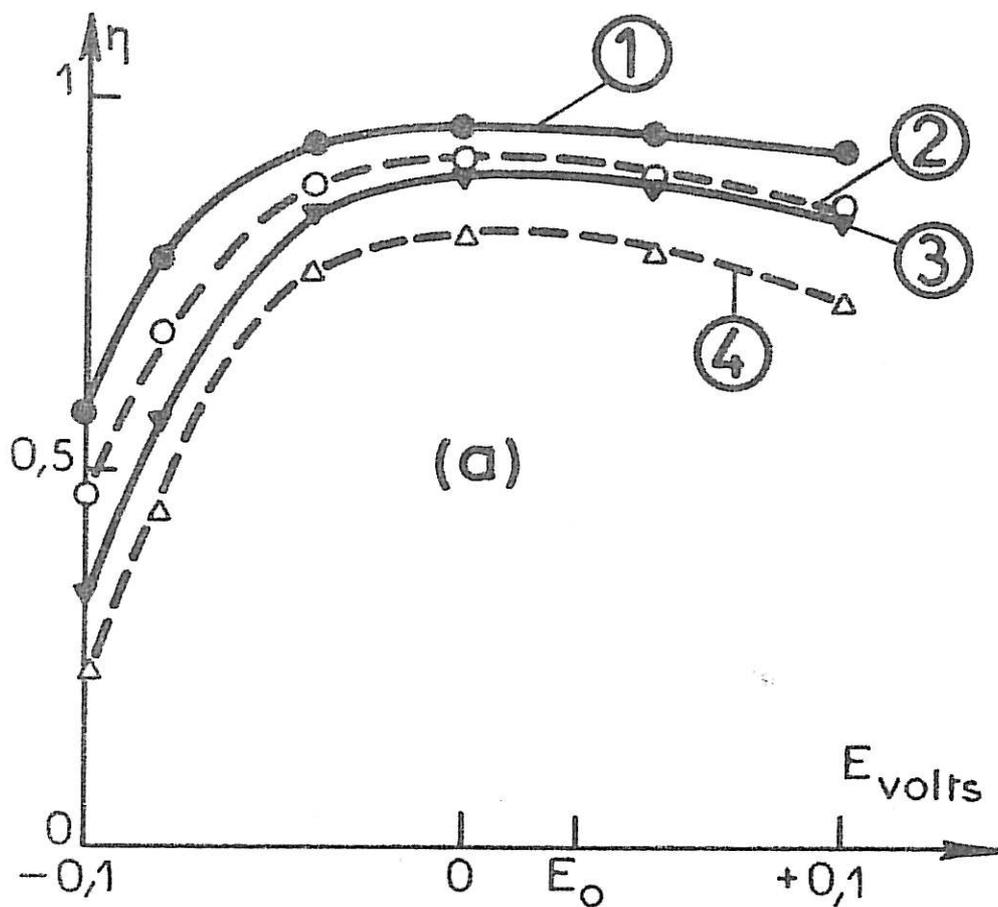


Figure V.10 : Simulation du rendement faradique dans les conditions des courbes 1, 2 (acidification), 3 (dilution), 4 (acidification + dilution) de la figure V.7.

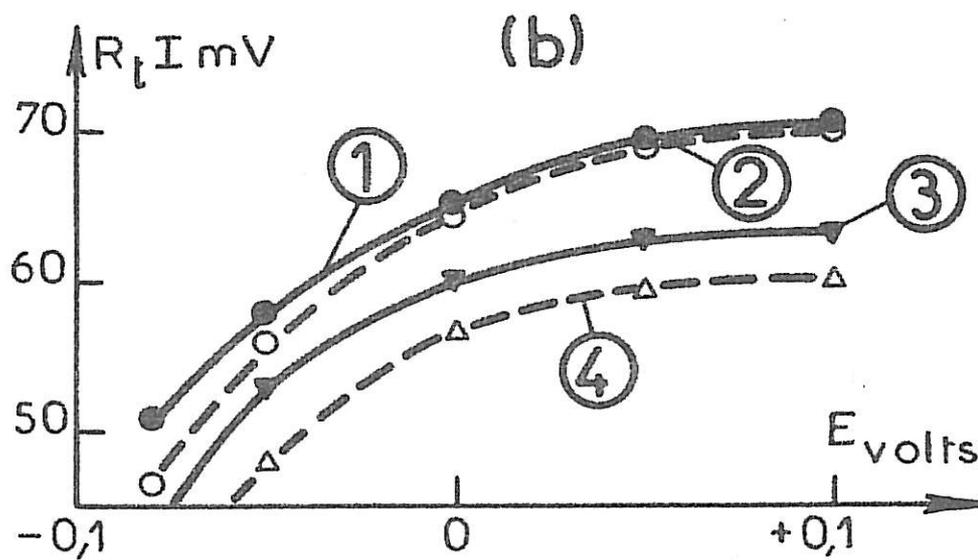
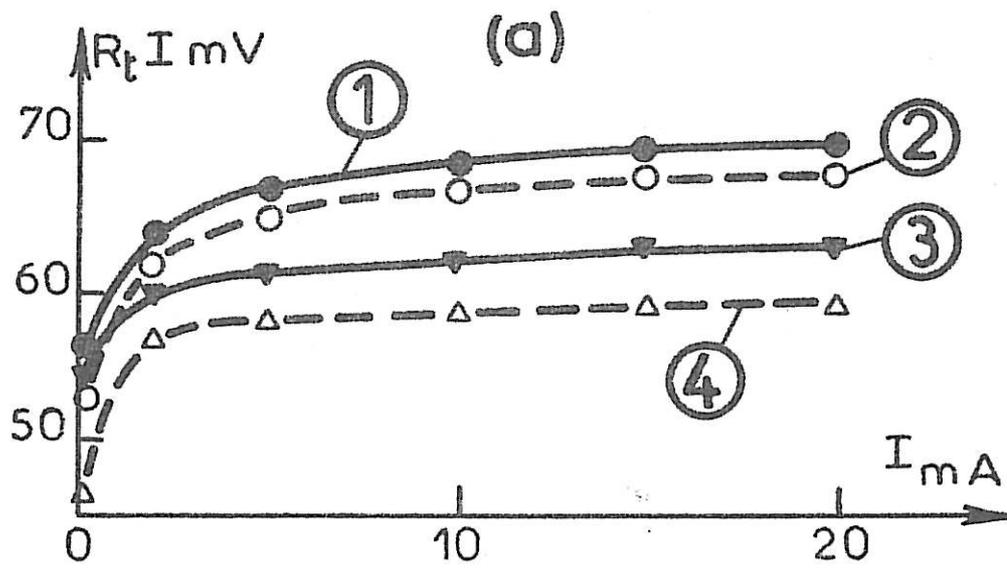


Figure V.11 : Variations simulées du produit $R_t I$ avec (a) le courant et (b) le potentiel dans les conditions des courbes 1, 2 (acidification), 3 (dilution) et 4 (acidification + dilution) de la figure V.7.

Ainsi, en attribuant à l'action inhibitrice de l'hydroxyde de nickel sur l'adsorption des Ni^{I} la décroissance du rendement faradique observée aux faibles polarisations cathodiques ($< - 705 \text{ mV/E.C.S.}$), on rend compte de l'allure générale des diagrammes d'impédance.

Ce modèle permet en outre de simuler les courbes du rendement en fonction de la polarisation (Fig. V.10). Ces courbes présentent bien un maximum situé au potentiel $E_0 = + 30 \text{ mV}$ de part et d'autre duquel η diminue : aux polarisations inférieures à E_0 , la décroissance est due à l'adsorption anodique de Ni(OH)_2 , tandis que pour $E > E_0$, la diminution de η a pour origine l'activation plus forte du dégagement d'hydrogène avec le potentiel.

Les paramètres choisis pour rendre compte de ces effets conduisent à un produit $R_t J$ croissant avec la polarisation (Figure V.11), en accord avec l'expérience.

5. Comparaison des simulations du milieu chlorure et du milieu sulfate

On sait que remplacer les ions Cl^- par des ions $\text{SO}_4^{=}$ tout en maintenant constante la concentration du sel de nickel, équivaut à déplacer la courbe courant-tension vers des potentiels plus cathodiques. Sur la figure V.12 où sont représentées les courbes de polarisation relevées dans des électrolytes de chlorure et de sulfate de nickel à même concentration de Ni^{II} (1,22 M) et à même pH (3,0), on peut mesurer ce décalage qui est d'environ 120 mV à 5 mA.

D'autre part, nous avons vu que les mécanismes de l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure et en milieu sulfate ont des étapes communes. Il s'agit des processus interfaciaux conduisant au dégagement d'hydrogène (réaction 1)

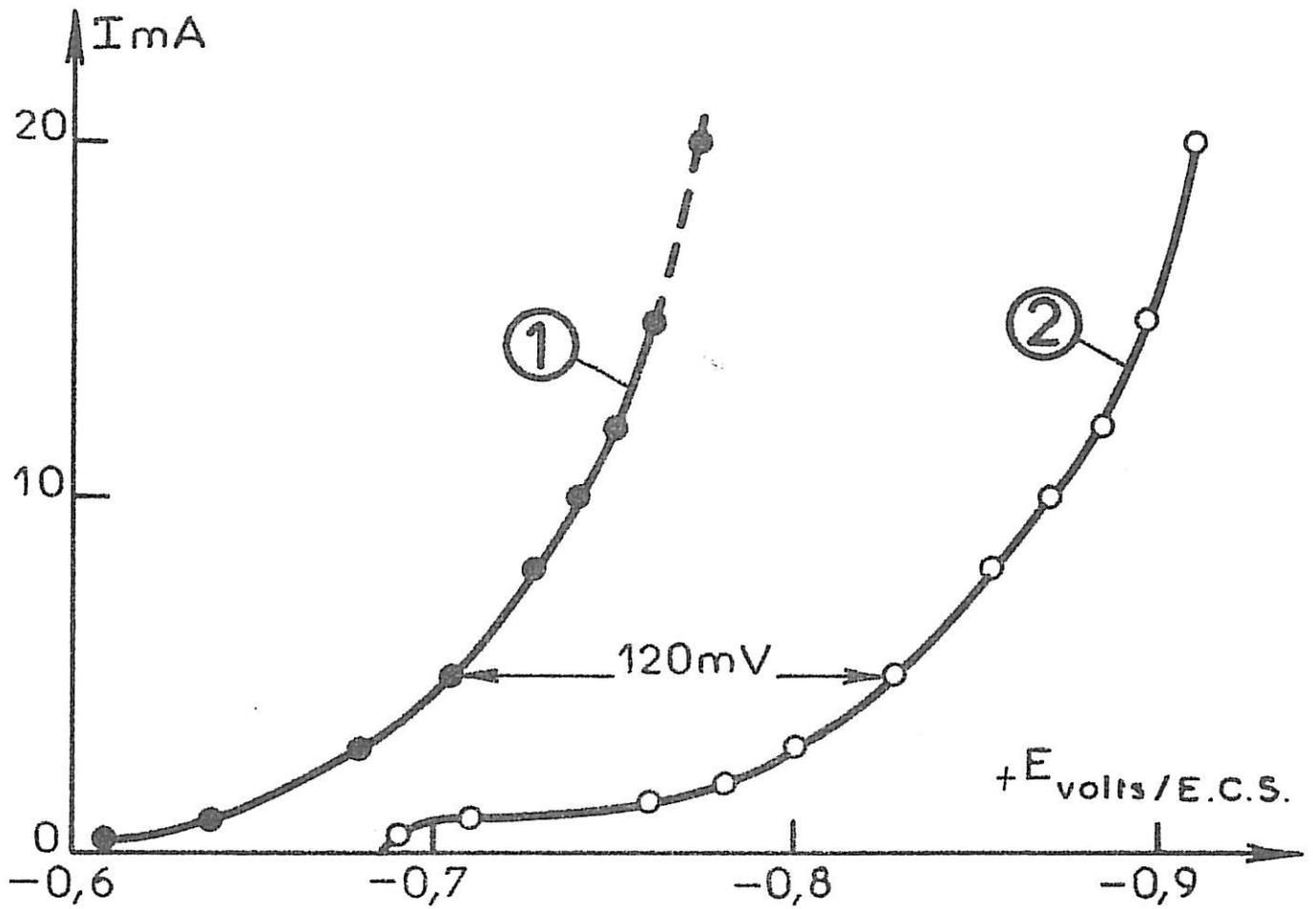
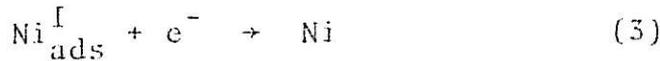
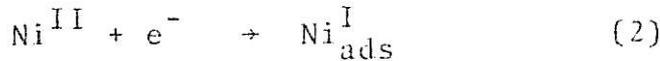
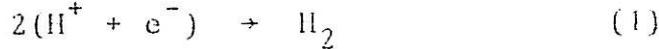


Figure V.12 : Courbes de polarisation expérimentales, corrigées de la chute ohmique, effectuées dans :

- (1) NiCl_2 1,22 M pH 3,0
- (2) NiSO_4 1,22 M pH 3,0

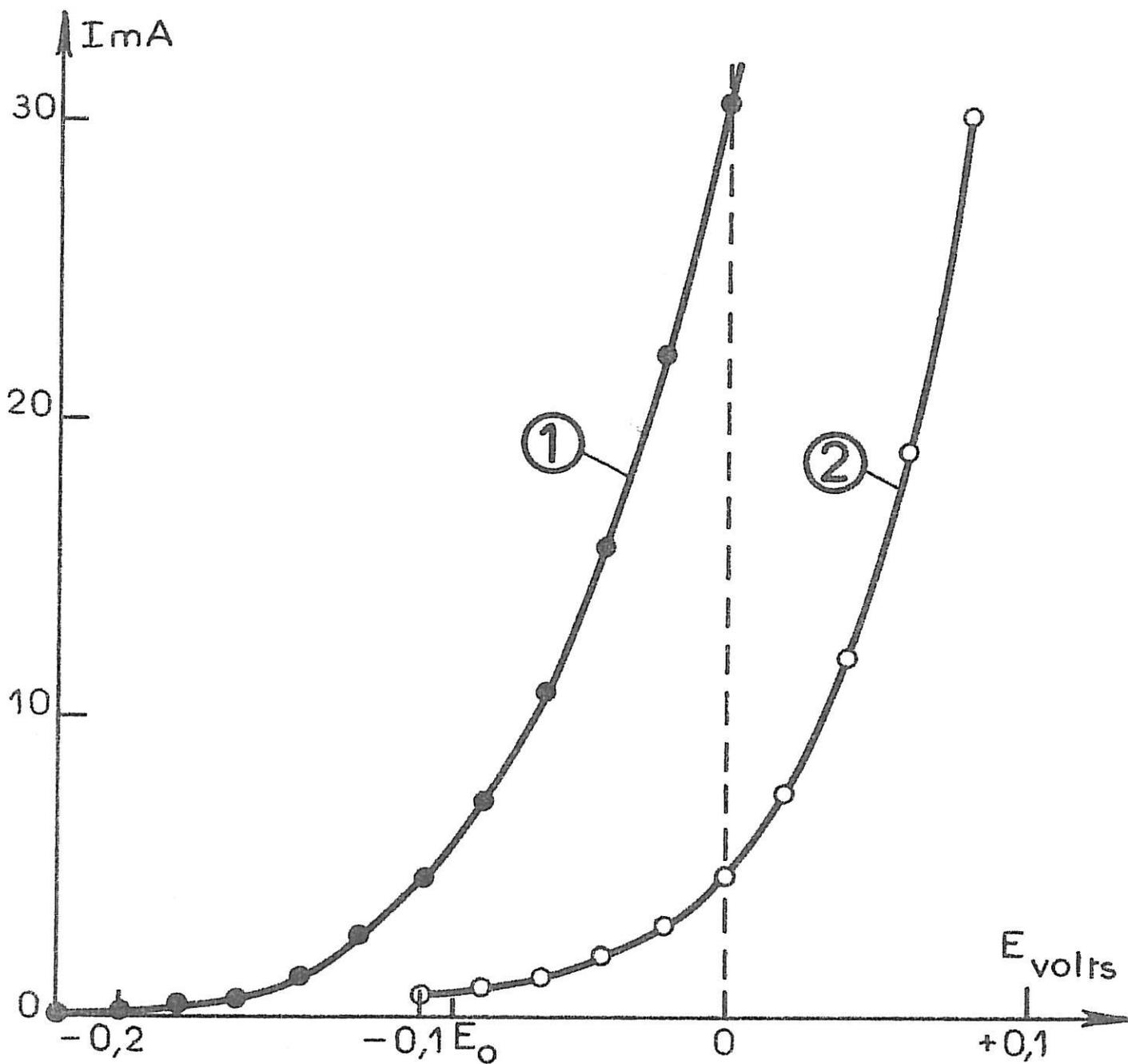
et au dépôt de nickel par l'intermédiaire de l'adion Ni_{ads}^I (réactions 2, 3 et 4) :



A l'origine des potentiels $E = 0$, qui n'est pas la même pour les deux modèles décrits en milieu chlorure ou en milieu sulfate, les constantes de vitesse normalisées et les coefficients de transfert de ces réactions sont :

Milieu chlorure	Milieu sulfate
$A_1 = 3 \cdot 10^{-9}$	$A_1 = 12 \cdot 10^{-8}$
$A_2 = 2,52 \cdot 10^{-9}$	$A_2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$
$A_3 = 5,1 \cdot 10^{-9}$	$A_3 = 15,2 \cdot 10^{-9}$
$A_4 = 21,5 \cdot 10^{-8}$	$A_4 = 4 \cdot 10^{-7}$
$b_1^0 = 33$	$b_1 = 16$
$b_2 = 30$	$b_2 = 30$
$b_3 = b_4^0 = 16$	$b_3 = b_4 = 16$

Nous allons maintenant comparer les constantes de vitesse en les ramenant à la même origine de potentiel, qui est celle du milieu sulfate. Ces constantes de vitesse sont, au potentiel 0 de la nouvelle origine commune :



*Figure V.13 : Simulation des courbes de polarisation milieu chlorure (1) / milieu sulfate (2)
 La courbe (1) est obtenue dans les mêmes conditions que la courbe 1 de la fig.V.7.
 La courbe (2) est obtenue dans les mêmes conditions que la courbe 1 de la fig.IV.13.*

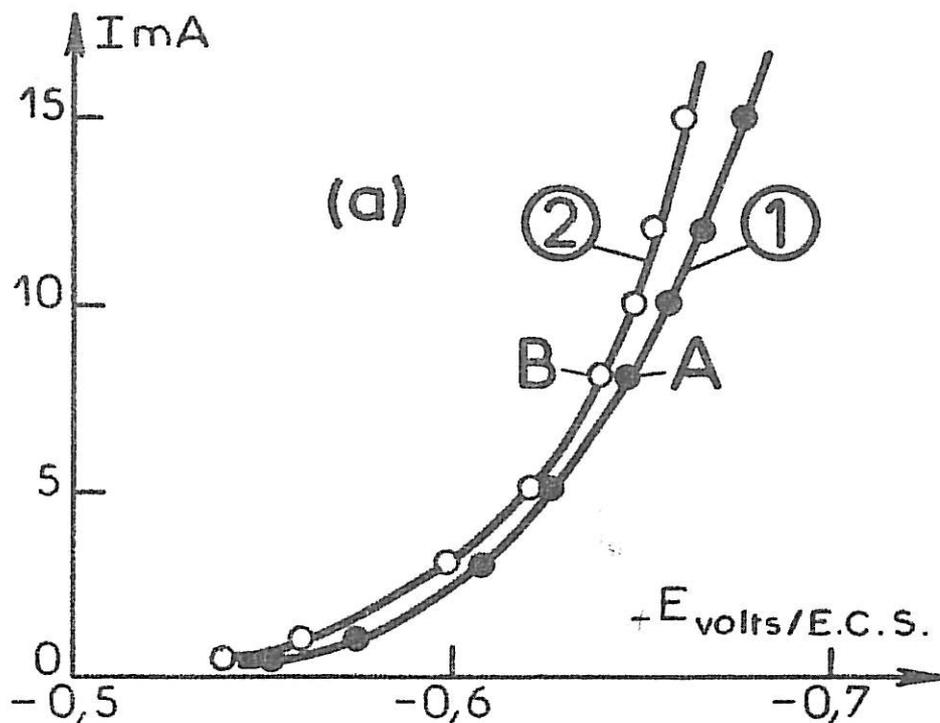
Milieu chlorure	Milieu sulfate	$\frac{(\Lambda_i)_{Cl^-}}{(\Lambda_i)_{SO_4^{=}}}$
$A_1 = 17,4 \cdot 10^{-8}$	$A_1 = 12 \cdot 10^{-8}$	1,4
$A_2 = 369,6 \cdot 10^{-9}$	$A_2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$	97,3
$A_3 = 69,6 \cdot 10^{-9}$	$A_3 = 15,2 \cdot 10^{-9}$	4,6
$A_4 = 9 \cdot 10^{-7}$	$A_4 = 4 \cdot 10^{-7}$	2,2

Les courbes courant-tension simulées avec ces paramètres sont représentées Fig. V.13, qui est en accord qualitatif avec la figure V.12.

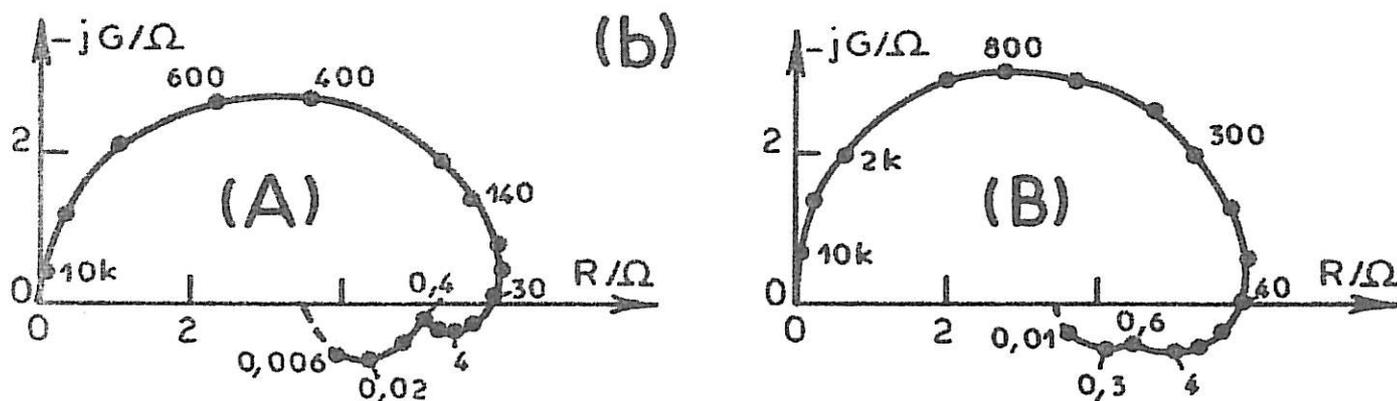
Le dégagement d'hydrogène s'active plus vite en milieu chlorure (où $b_1^0 = 33$) qu'en milieu sulfate (où $b_1 = 16$) ; il est par conséquent logique d'avoir à potentiel donné

$$(\Lambda_1)_{Cl^-} > (\Lambda_1)_{SO_4^{=}}$$

Les autres coefficients b_2 , b_3 et b_4^0 sont communs aux deux milieux. En comparant les constantes de vitesse des réactions correspondantes, on remarque que les $(\Lambda_i)_{Cl^-}$ sont systématiquement supérieurs aux $(\Lambda_i)_{SO_4^{=}}$. Les constantes $(\Lambda_4)_{Cl^-}$ et $(\Lambda_4)_{SO_4^{=}}$ restent toutefois du même ordre de grandeur et leur différence peut être interprétée par le fait que le coefficient d'activité de l'ion nickel est plus grand en milieu chlorure qu'en milieu sulfate. Cependant, cela ne suffit pas pour expliquer le facteur 100 qui intervient dans le rapport des A_2 , ni le facteur 5 qui résulte du rapport des A_3 puisque l'expression de A_3 n'implique pas explicitement le coefficient d'activité de l'ion nickel. En conséquence, lorsqu'on change la nature du milieu électrolytique, les pro-



(a) Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique
 (1) $T = 50^{\circ}\text{C}$; (2) $T = 70^{\circ}\text{C}$



(b) Diagrammes d'impédance relevés aux points
 A ($I = 8 \text{ mA}$, $E = -646 \text{ mV}$) et B ($I = 8 \text{ mA}$, $E = -640 \text{ mV}$)

Figure V.14 : Etude de l'électrolyte industriel
 à pH 3 (C.E. en platine).

cessus conduisant au dépôt de nickel sont modifiés. Cette modification se fait au niveau de la formation de l'espèce intermédiaire qui peut soit être de nature différente selon le milieu électrolytique, soit être la même mais s'adsorber avec des constantes de vitesse très différentes.

V.3. ETUDE DE L'ELECTROLYTE INDUSTRIEL MINEMET

Nous étudierons ici un électrolyte utilisé dans l'électroraffinage industriel. Sa composition nous a été directement communiquée par la Société Minemet qui l'utilise afin de produire du nickel.

Nous avons précédemment mentionné sa composition exacte mais il nous semble intéressant de remarquer d'une part que sa concentration en ions Ni^{2+} est supérieure à celle introduite dans l'électrolyte de Watts et vaut 1,84 M, et d'autre part que les anions présents sont, dans une grande majorité, des ions Cl^- .

Les conditions sont telles que l'électrocristallisation du nickel est réalisée à 70°C avec une contre-électrode constituée d'une grille de platine. Cependant, afin de nous rapprocher des conditions expérimentales fixées antérieurement, nous avons également réalisé l'électrolyse à 50°C. Ceci nous a permis de montrer que la température n'avait un effet que très léger sur les courbes de polarisation tracées dans un tel électrolyte (figure V.14 (a)). On observe en outre (figure V.14 (b)), et de manière systématique aux deux températures étudiées, les deux inductances que l'on observait dans les milieux chlorhydriques (§ III.3). Il semblerait toutefois que la température joue un rôle sur la séparation relative de ces deux boucles inductives et que la fréquence de relaxation du phénomène le plus lent diminue lorsqu'on passe de 70 à 50°C.

De manière à tester l'éventuelle influence d'impuretés dans cet électrolyte de provenance industrielle, nous l'avons synthétisé. Nous avons ainsi obtenu l'électrolyte M.S. (Minemet Synthétisé) dont la composition ($0,24 \text{ M NiSO}_4 + 1,60 \text{ M NiCl}_2 + 1,22 \text{ M NaCl}$) se rapproche de l'électrolyte industriel, mais sa concentration en ions Cl^- est légèrement supérieure, à savoir de $0,14 \text{ M}$.

Les résultats expérimentaux n'ont pas mis en évidence de différence fondamentale entre ces deux électrolytes puisque leurs courbes de polarisation sont, aux erreurs près, très voisines et leurs diagrammes d'impédance, hormis le fait que le processus le plus lent apparaît systématiquement plus nettement dans l'électrolyte industriel, sont analogues [62].

Il apparaît en outre que l'électrolyte industriel, d'origine pilote ou synthétisé, se comporte tout à fait comme un électrolyte ne contenant que des ions chlorure.

La comparaison des courbes de polarisation effectuées dans l'électrolyte M.S. pour différents pH révèle un glissement, lorsque le pH croît, vers des polarisations plus cathodiques (Fig. V.15 (a)). Il s'ensuit que H^+ active le courant. Les diagrammes d'impédance relevés à différents pH mettent en évidence une modification des vitesses relatives car les processus apparaissent différemment selon la concentration de H^+ . A titre d'exemple, nous avons représenté figure V.15 (b) les diagrammes effectués aux points A et B des courbes de la figure V.15 (a) : les boucles sont vraisemblablement de même nature, mais leurs tailles diffèrent selon qu'on est à pH 0,5 (diag. A) ou à pH 4,5 (diag. B). Entre pH 3 et pH 4,5 et lorsque la densité de courant atteint des valeurs élevées, l'influence du pH n'apparaît presque plus (diag. C et D). On notera cependant que la fréquence du phénomène inductif intermédiaire augmente légèrement lorsque le pH diminue.

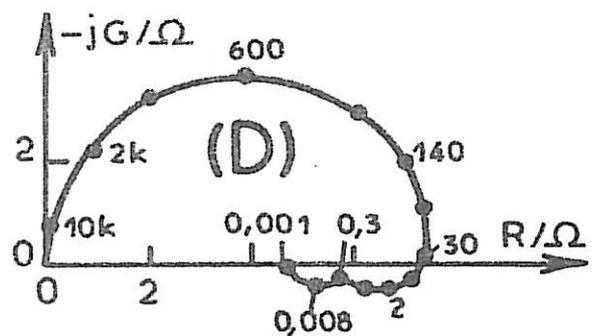
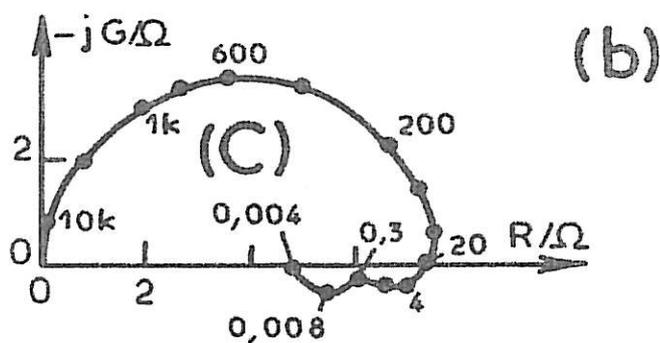
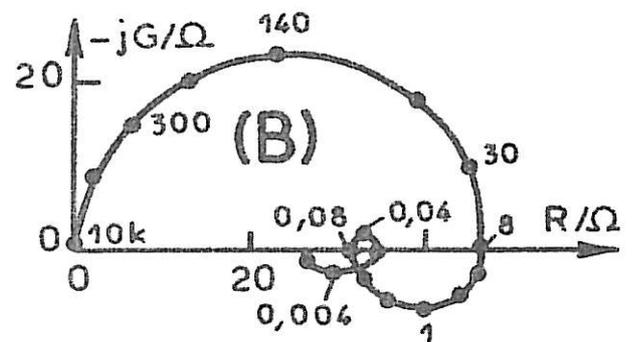
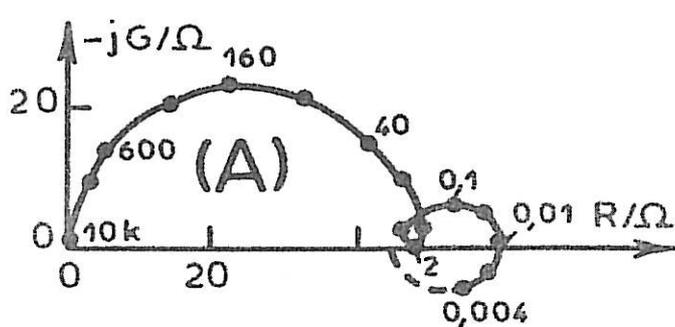
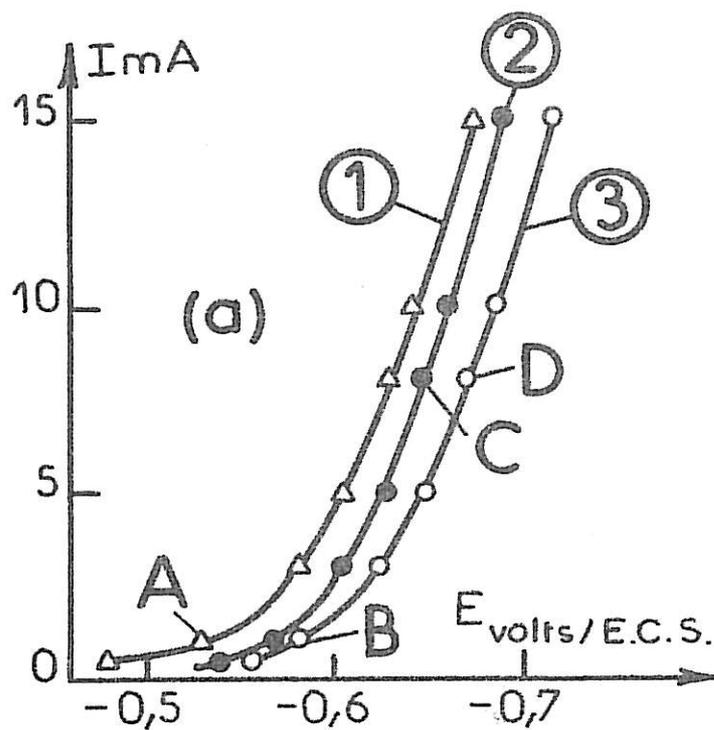


Figure V.15 : Influence du pH

(a) sur les courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique effectuées dans l'électrolyte M.S. (NiCl_2 1,60 M + NiSO_4 0,24 M + NaCl 1,22 M) à (1) pH 0,5 ; (2) pH 3,0 ; (3) pH 4,5.

(b) sur les diagrammes d'impédance relevés aux points de fonctionnement

A ($I = 1 \text{ mA}$, $E = -530 \text{ mV}$) ; B ($I = 1 \text{ mA}$, $E = -580 \text{ mV}$)

C ($I = 8 \text{ mA}$, $E = -647 \text{ mV}$) ; D ($I = 8 \text{ mA}$, $E = -670 \text{ mV}$)

De plus, la fréquence caractéristique du processus le plus lent ne semble pas dépendre du pH. Cette remarque révèle une analogie avec les observations faites dans les milieux de Watts [59] et chlorure et traduit la présence d'une espèce dont les vitesses de formation et de disparition dépendraient peu de la concentration en H^+ .

Ainsi, l'influence du pH sur le comportement de l'électrode est sensiblement le même dans cet électrolyte qu'en milieu chlorure pur.

De manière à se rapprocher des conditions expérimentales que nous nous sommes imposées lors de l'étude dans les milieux sulfate et chlorure purs, nous avons réalisé l'électrocrystallisation du nickel dans l'électrolyte M.S. avec une contre-électrode de nickel, à pH 3 et à la température de 50°C. Ceci nous permet de comparer les résultats obtenus avec les différentes anodes : l'examen des courbes de polarisation (Fig. V.16 (a)) révèle une nette influence de la contre-électrode, l'électrocrystallisation du nickel avec une anode de nickel se produisant pour des polarisations plus cathodiques. Les diagrammes d'impédance sont identiques à faible densité de courant, mais lorsque la polarisation croît, des différences apparaissent (Fig. V.16 (b)) : les diagrammes relevés en utilisant une contre-électrode de platine présentent deux processus de relaxation (diag. A), tandis qu'avec une anode de nickel on peut observer (diag. B) trois processus de relaxation.

L'acidification spontanée de la solution observée [62] avec la contre-électrode de Pt est la preuve de l'évolution de l'électrolyte et il est possible que le catholyte soit contaminé par les produits dégagés à l'anode. Ces produits de réaction anodique pouvant perturber l'électrocrystallisation, il nous paraît, dans une cellule à compartiments non séparés, indispensable d'utiliser une contre-électrode en nickel.

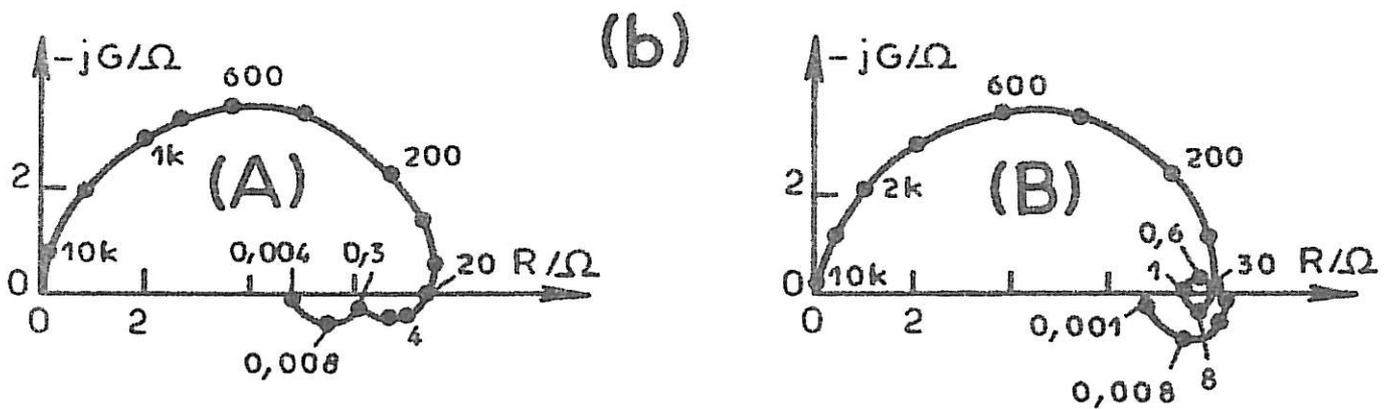
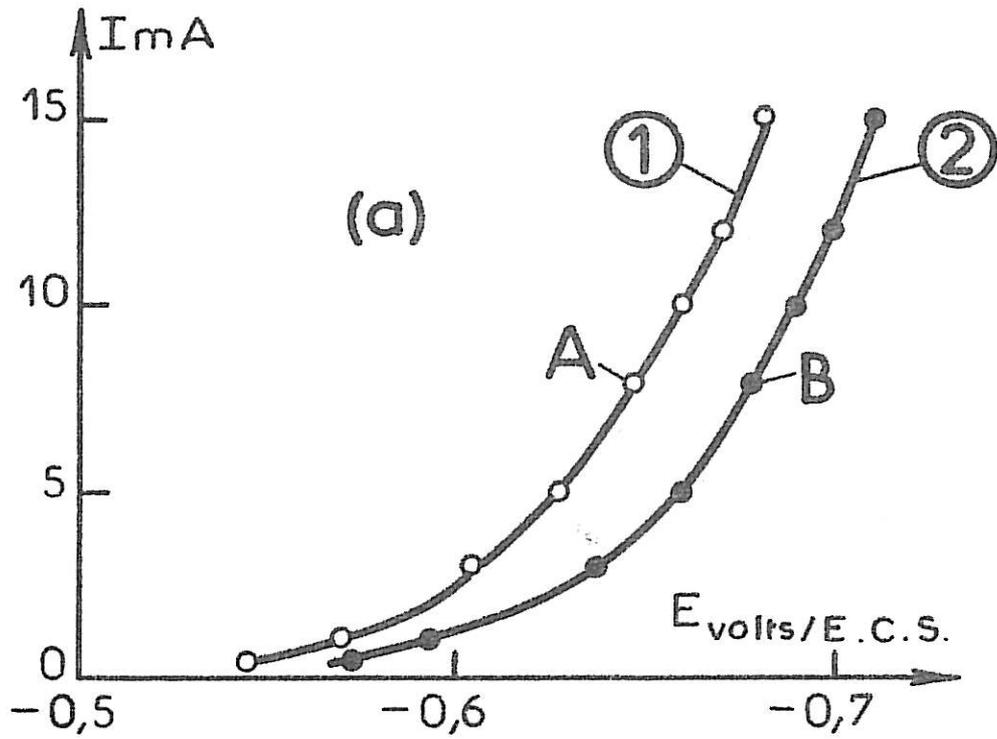


Figure V.16 : Influence de la contre électrode dans l'électrolyte M.S. à pH 3.

- (a) Courbes de polarisation réalisées avec
 (1) C.E. en platine ; (2) C.E. en nickel
- (b) Diagrammes d'impédance relevés aux points
 A ($I = 8 \text{ mA}$, $E = - 647 \text{ mV}$) ;
 B ($I = 8 \text{ mA}$, $E = - 678 \text{ mV}$).

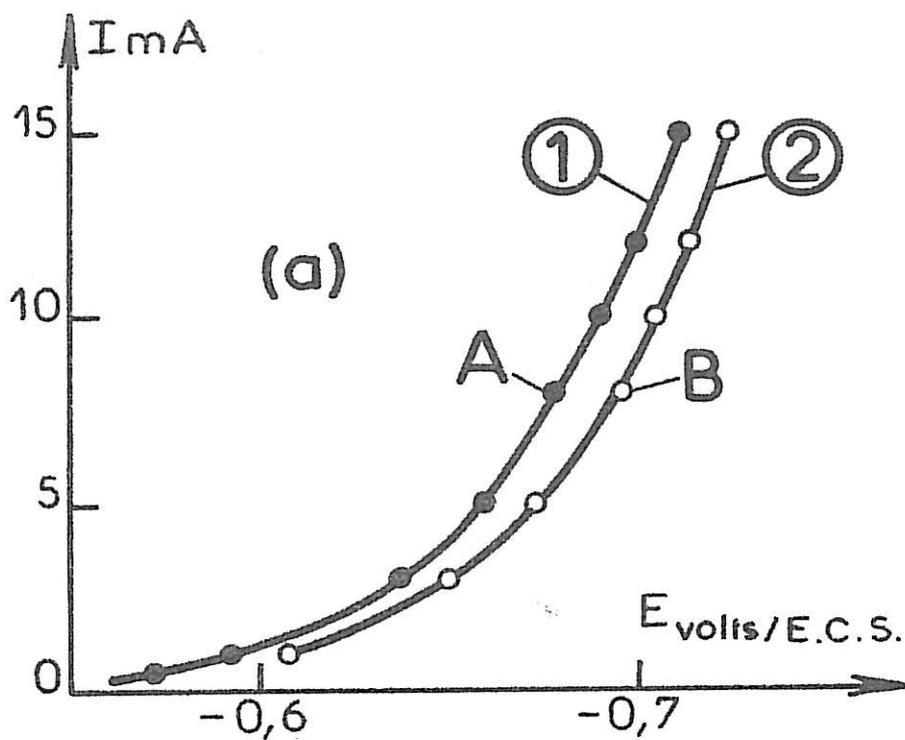
L'électrolyte dont la composition est NiCl_2 1,22 M + NaCl 1,98 M, contient la même quantité d'ions Cl^- que l'électrolyte M.S. (NiCl_2 1,60 M + NiSO_4 0,24 M + NaCl 1,22 M), c'est-à-dire 4,42 M. En comparant les résultats expérimentaux obtenus dans ces deux électrolytes, il apparaît (Fig. V.17) un léger décalage des courbes courant-tension obtenues dans les conditions stationnaires, l'électrocristallisation dans l'électrolyte de chlorure pur se produisant pour des polarisations plus cathodiques.

D'après la littérature [11,12,38,45], l'augmentation de la concentration c des ions Ni^{2+} provoque, à potentiel donné, un accroissement de la densité de courant. Le décalage des deux courbes va bien dans ce sens.

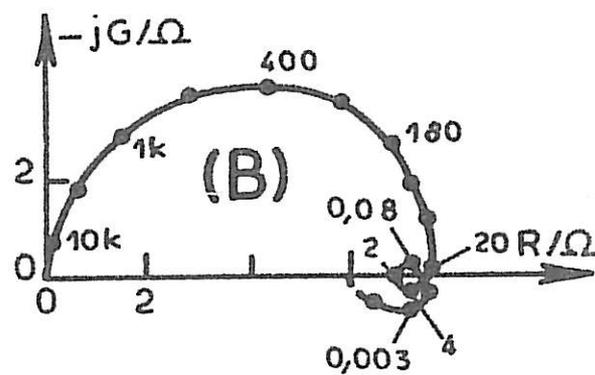
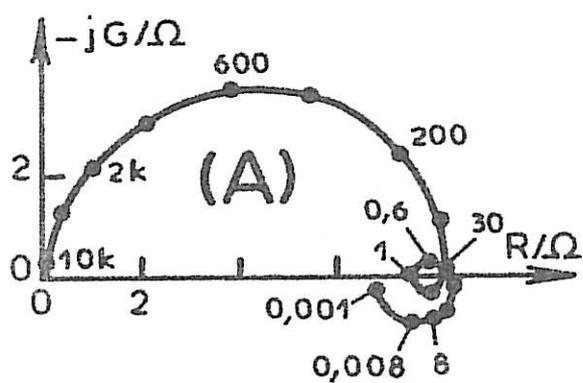
La comparaison des diagrammes d'impédance révèle que l'évolution des diagrammes de ces deux électrolytes est identique dans toute la gamme des courants inférieurs à 8 mA. A partir de cette valeur, si les diagrammes sont toujours similaires (diag. A et B fig. V.17(b)), les fréquences de relaxation diffèrent légèrement : la légère remontée des fréquences est probablement due à l'influence des ions $\text{SO}_4^{=}$ présents dans l'électrolyte M.S.

Ces électrolytes se comportent donc similairement dans tout le domaine des densités de courant étudiées : on retrouve avec l'électrolyte M.S. et l'électrolyte industriel le même comportement qu'en milieu Cl^- , avec influence analogue du pH.

Il s'ensuit que les résultats expérimentaux obtenus dans l'électrolyte Minemet peuvent être interprétés dans les termes du modèle décrit pour les milieux chlorhydriques (§ V.2). En conséquence, les problèmes d'adhérence du dépôt à l'électrode, observés lors de l'électrocristallisation du nickel dans les électrolytes riches en chlorure, et en particulier dans l'électrolyte industriel, sont vraisemblablement liés à l'existence de l'hydroxyde de nickel dont l'adsorption à la



(a) Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique dans
 (1) électrolyte M.S. (NiCl_2 1,60 M + NiSO_4 0,24 M + NaCl 1,98 M)
 (2) NiCl_2 1,22 M + NaCl 1,98 M



(b) Diagrammes d'impédance relevés aux points
 A ($I = 8$ mA, $E = - 678$ mV) B ($I = 8$ mA, $E = - 695$ mV)

Figure V.17 : Influence de la concentration en Ni^{II} en maintenant constante la concentration en Cl^- (4,42 M) à pH 3 avec une anode en nickel.

cathode, en intensifiant les contraintes [77], provoque une diminution des forces d'adhésion au métal de base [78].

V.4. CONCLUSION

Le modèle de l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure que nous avons décrit dans ce chapitre permet d'interpréter en termes de processus interfaciaux les différentes grandeurs physiques mesurables expérimentalement. Il apparaît que ces réactions sont couplées par des intermédiaires adsorbés dont la concentration superficielle dépend fortement du potentiel. On différencie ainsi deux zones :

- Celle des polarisations peu cathodiques pour laquelle la cathode est encombrée par de l'hydroxyde de nickel qui s'oppose à l'adsorption des Ni^{I} et bloque largement la surface de l'électrode. Les diagrammes d'impédance y sont caractérisés par deux boucles inductives traduisant, d'une part l'adsorption des Ni^{I} , d'autre part la désorption cathodique d'hydroxyde. C'est cet hydroxyde qui, se désorbant progressivement lorsque la polarisation augmente, est responsable de l'augmentation, avec le potentiel, du rendement faradique de l'électrocristallisation.
- Pour des potentiels plus cathodiques que $- 705 \text{ mV/E.C.S.}$, on n'observe plus que la boucle inductive attribuée à l'adion. Dans cette zone, le dégagement d'hydrogène s'active plus vite avec le potentiel que ne le fait l'électrocristallisation du nickel, ce qui provoque, lorsque la polarisation augmente, la décroissance du rendement faradique de l'électrolyse.

Le pH du catholyte joue un rôle déterminant, puisqu'il intervient au niveau de la possibilité de formation et de précipitation de l'hydroxyde de nickel. Ainsi, comme le suggère

J. Horkans [79], si l'acide borique s'adsorbe davantage en milieu sulfate qu'en chlorure, il serait intéressant de reprendre cette étude en présence de H_3BO_3 . Par son effet tampon, il régulerait le pH du film cathodique et devrait restreindre le domaine d'existence de la boucle inductive attribuée à l'adsorption d'hydroxyde. Cette adsorption est probablement une des causes de la mauvaise adhérence des dépôts de nickel préparés à partir de la solution industrielle riche en chlorure.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE QUELQUES INHIBITEURS ORGANIQUES

SUR L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

On sait que la présence en petites quantités d'inhibiteurs organiques modifie la réaction cathodique de décharge des ions métalliques en s'adsorbant sur la surface active de l'électrode. Si la technique des dépôts brillants de nickel a fait des progrès considérables, le mécanisme de l'action des inhibiteurs sur le processus de l'électrocristallisation du métal est encore mal connu. Nous nous proposons donc d'étudier l'action de quelques composés organiques sur les processus interfaciaux mis en jeu au cours de l'électrocristallisation du nickel dans des électrolytes simples ne contenant que des anions Cl^- ou $\text{SO}_4^{=}$.

Nous avons choisi à cet effet le butyne-2 diol 1,4, dialcool acétylénique dont l'aptitude à améliorer le nivellement et la brillance des dépôts fait qu'il est parmi les composés les plus souvent utilisés dans l'industrie. Nous comparerons son influence sur la cinétique de l'électrode à celle d'un autre diol acétylénique : l'alcool propargylique. Nous étudierons également l'action du cis-butène-2 diol 1,4 qui est un des produits de l'hydrogénation partielle du butyne-2 diol 1,4. Nous verrons en milieu sulfate que toutes ces substances organiques inhibent qualitativement de la même manière la cinétique de l'électrode, et nous analyserons en milieu chlorure l'influence du plus utilisé d'entre eux : le butyne-2 diol 1,4.

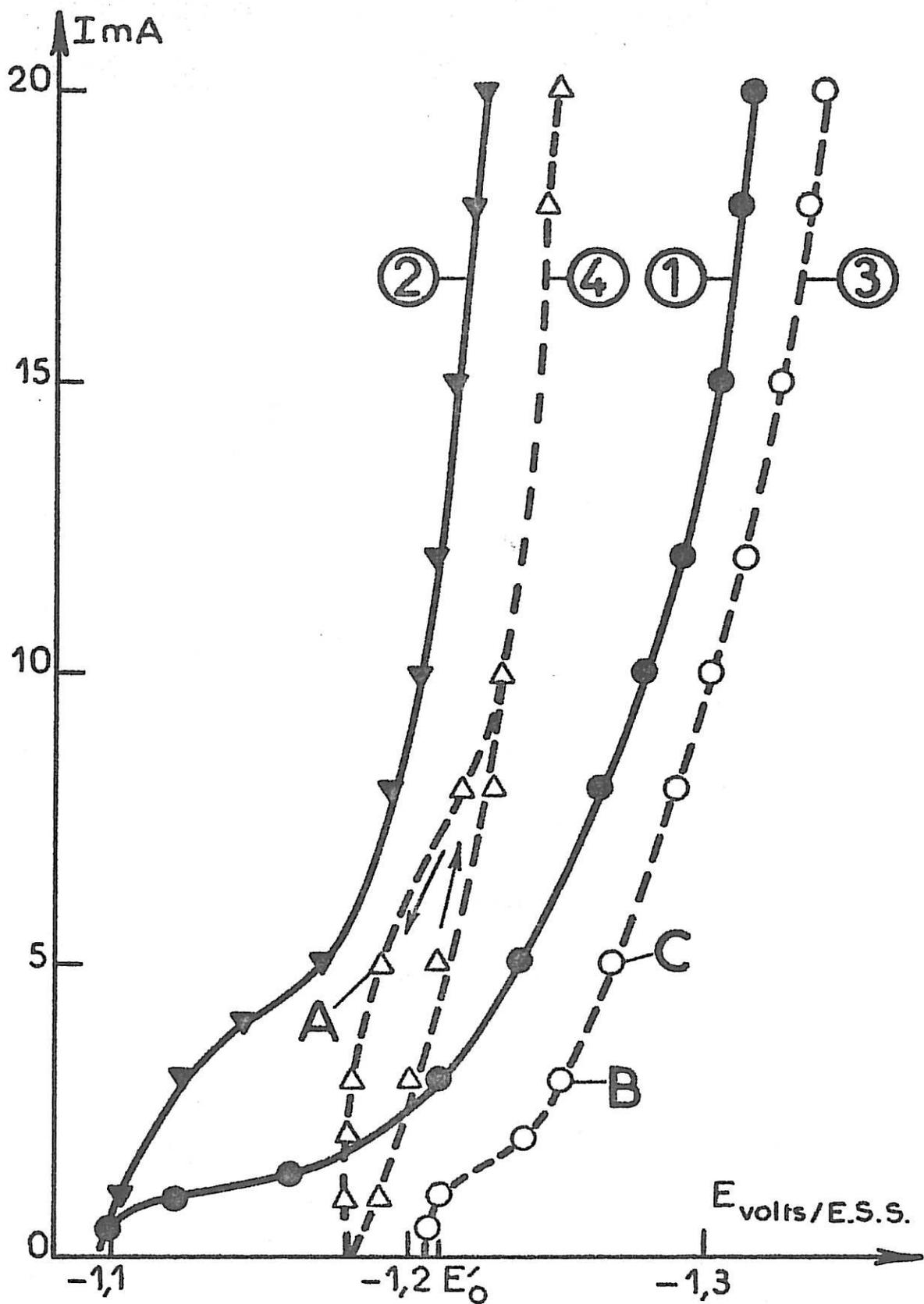


Figure VI.1 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique, réalisées dans :

$NiSO_4$ 1,22 M (1) pH 3,0 (2) pH 1,5
 $NiSO_4$ 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 1,25mM (3) pH 3,0 (4) pH 1,5

VI.1. INFLUENCE SUR LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Action en milieu sulfate

a) Influence du butyne-2 diol 1,4

Nous avons étudié l'action inhibitrice des molécules de butyne-2 diol 1,4 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ sur la réaction de décharge des ions métalliques en présence d'un transport suffisamment rapide pour ne pas contrôler l'action inhibitrice.

Les courbes de polarisation relevées dans NiSO_4 1,22 M à pH 3 et 1,5 sont rappelées sur la figure VI.1 (courbes 1 et 2) ; l'addition de butyne-2 diol 1,4 $1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$ déplace ces courbes de polarisation vers des potentiels plus cathodiques (courbes 3 et 4, fig. VI.1). Cet effet inhibiteur qui apparaît plus fortement dans l'électrolyte acidifié régresse lorsque le courant augmente puisque les courbes 3 et 4 tendent respectivement à se rapprocher des courbes 1 et 2.

On remarquera que la courbe 4 (NiSO_4 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 $1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$ à pH 1,5) présente, en dessous de 10 mA, une hystérésis : lorsque l'on diminue le courant, la courbe de polarisation se situe à des potentiels moins cathodiques que lorsque I augmente. Cette hystérésis est reproductible, et le potentiel y est stable en chaque point. Des diagrammes d'impédance peuvent donc être relevés le long de cette courbe.

Les dépôts effectués en présence d'inhibiteur ont un aspect différent de ceux réalisés dans les électrolytes exempts d'adjuvant. Cependant, si l'électrolyse réalisée dans les conditions de la courbe 4 de la figure VI.1 produit un dépôt uniforme et brillant, il n'en est pas de même à pH 3 où l'on peut observer un dépôt spiralé. Ces spirales, alternativement blanches ou noires, signifient que le nickel

se dépose localement d'une manière peu reproductible : un profilogramme réalisé pour un tel dépôt a montré son inhomogénéité le long d'un rayon de la cathode [80]. Ainsi, les plages brillantes correspondent à une épaisseur positive du dépôt, tandis que les spirales noires traduisent une corrosion de l'électrode; d'où la nécessité pour éviter la dissolution partielle de l'électrode en laiton d'utiliser une cathode en nickel massif.

Les diagrammes d'impédance représentés Fig. VI.2 relevés le long des courbes 3 et 4 de la figure VI.1, ont une allure identique à celle de ceux effectués en l'absence d'inhibiteur.

La réduction de la surface active de l'électrode par adsorption de molécules organiques est un fait généralement admis [81]. Cette adsorption explique la diminution de la capacité C_d de la double couche, similaire à celle déjà signalée en solution de Watts [45,82]. En milieu sulfate, celle-ci se trouve diminuée de 50 % à 1 mA à pH 3, mais cette diminution s'atténue lorsque le courant augmente du fait que l'inhibition régresse, et au-delà de 8 mA dans l'électrolyte à pH 3, C_d devient indépendante du courant et de la présence d'inhibiteur, et vaut environ $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Dans l'électrolyte acidifié, C_d est nettement moins influencée par l'adjuvant.

L'inhibiteur provoque en outre une augmentation, aux faibles polarisations, de la résistance de transfert (Fig. VI.3). Ce ralentissement du transfert de charges met bien en évidence le fait que, au niveau de l'interface, la vitesse de l'électrocristallisation du nickel est modifiée par les molécules d'inhibiteur liées à la surface par chimisorption.

Si l'on considère maintenant les effets basse fréquence, on observe aux faibles polarisations cathodiques

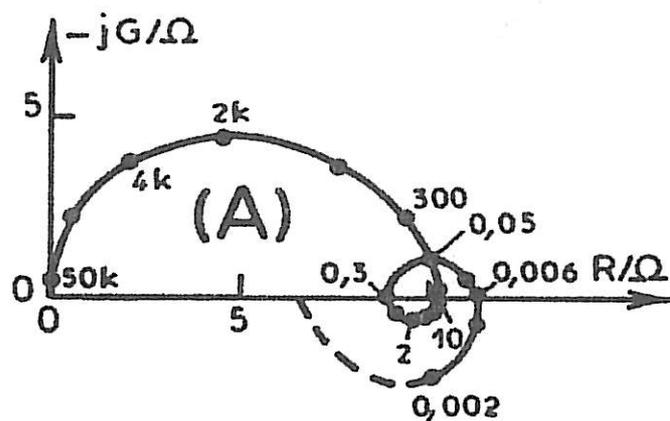


Diagramme A :
 $I = 5 \text{ mA}$; $E = - 1190 \text{ mV}$
 pH 1,5

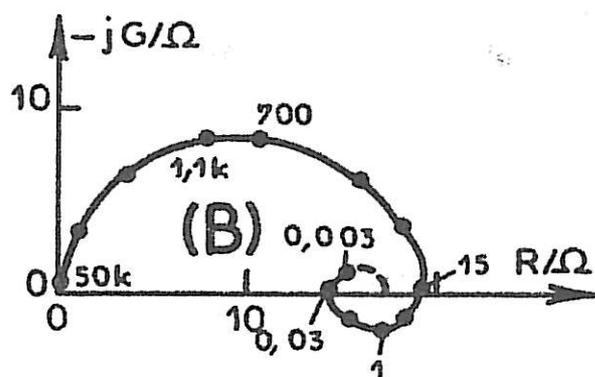


Diagramme B :
 $I = 3 \text{ mA}$; $E = - 1252 \text{ mV}$
 pH 3

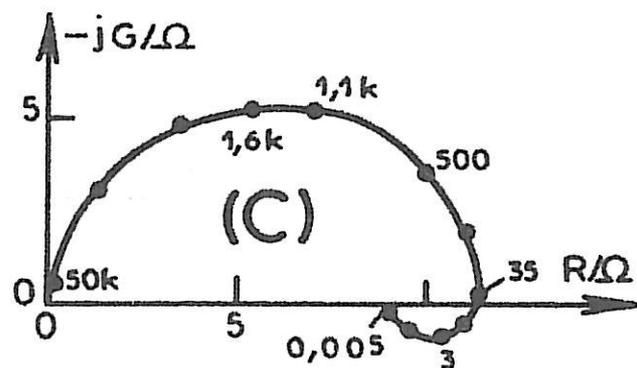


Diagramme C :
 $I = 5 \text{ mA}$; $E = - 1268 \text{ mV}$
 pH 3

Figure VI.2 : Influence du butyne-2 diol 1,4 sur les diagrammes d'impédance relevés dans NiSO_4 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 1,25mM aux points A, B et C de la figure VI.1.

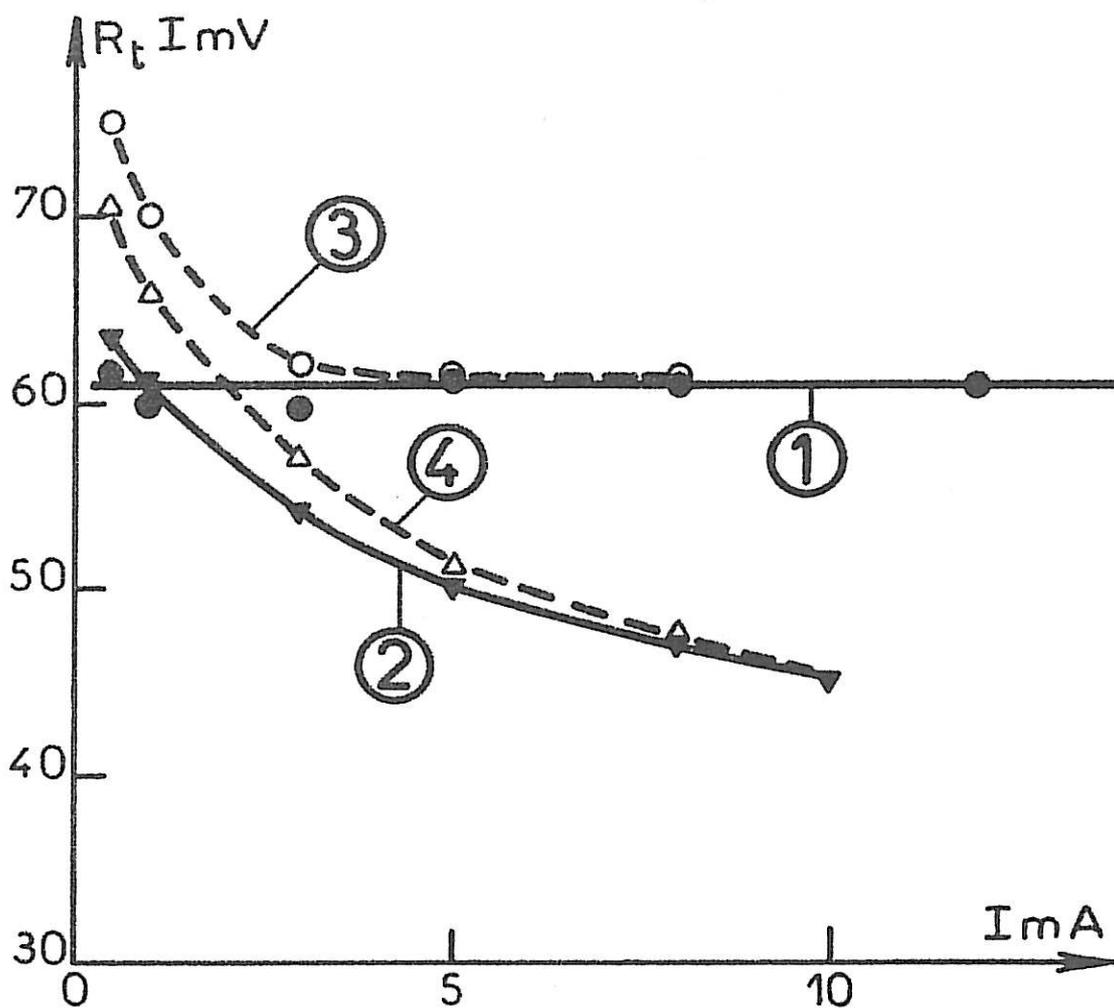


Figure VI.3 : Influence de l'inhibiteur sur la variation avec le courant du produit $R_t I$ pour

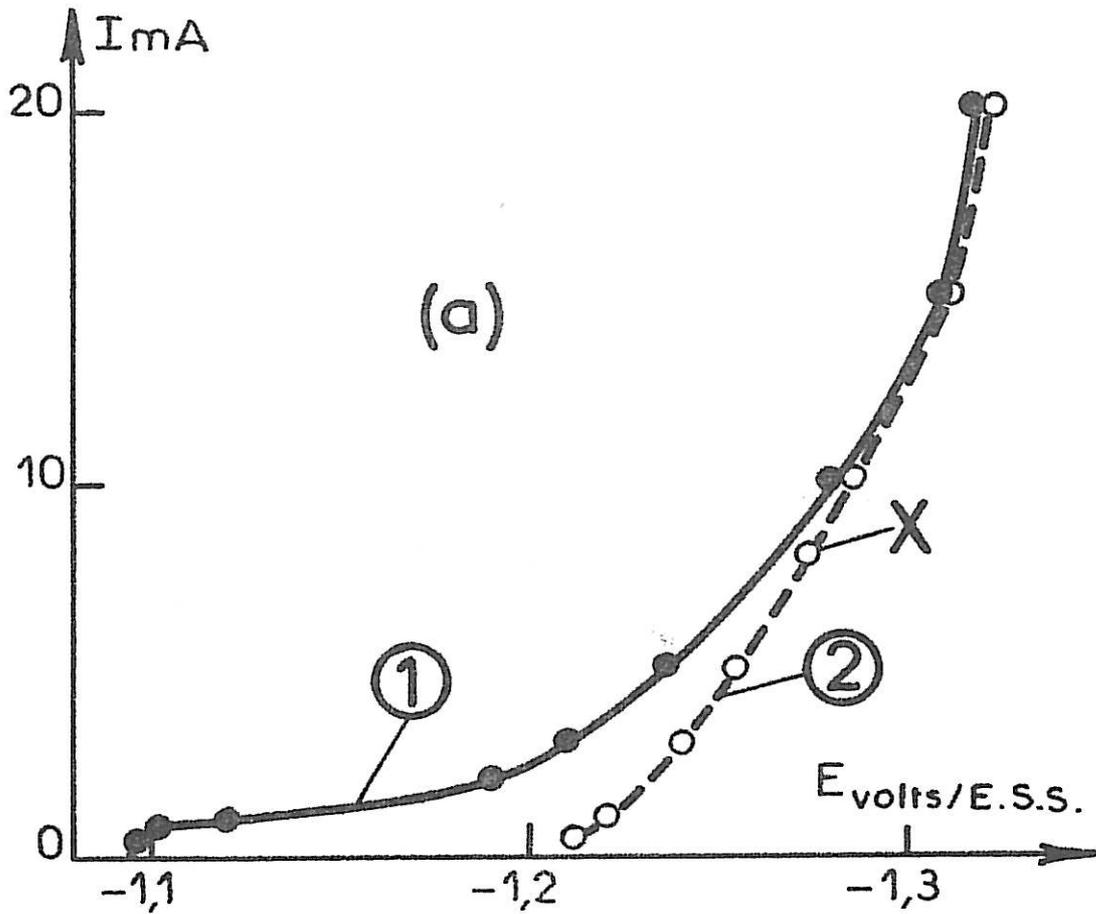
$NiSO_4$ 1,22 M	(1) pH 3,0	(2) pH 1,5
$NiSO_4$ 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 1,25mM	(3) pH 3,0	(4) pH 1,5

(diagramme A, fig. VI.2) deux boucles inductives séparées par une boucle capacitive aux fréquences intermédiaires. Au-delà d'un certain potentiel E'_0 d'environ -1210 mV/E.S.S., la boucle inductive aux plus basses fréquences disparaît, et les diagrammes d'impédance ne présentent plus que les deux phénomènes de relaxation (diagramme B) liés, l'un à l'adion Ni^I_{ads} , l'autre à H^{\bullet}_{ads} . L'évolution des diagrammes d'impédance avec le courant est la même que dans les électrolytes exempts d'additif : quand la polarisation augmente, la boucle capacitive disparaît progressivement, et les diagrammes d'impédance ne présentent plus que la boucle inductive due à la présence des adions (diagramme C).

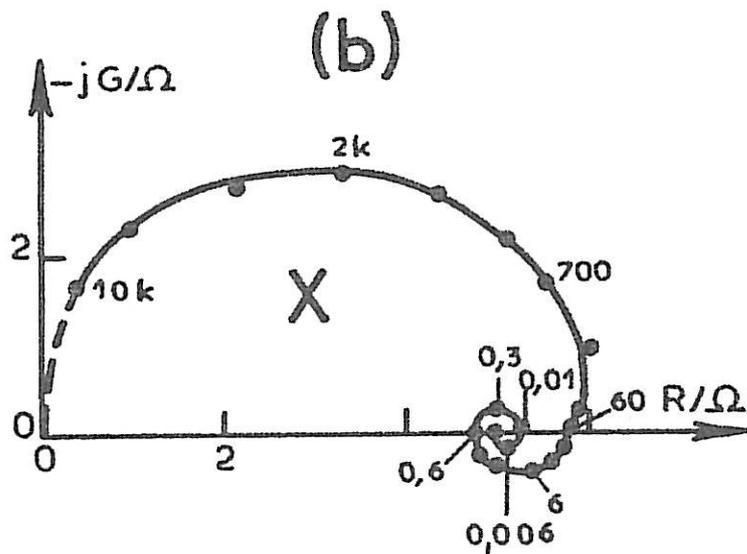
Tous ces processus de relaxation se manifestaient déjà dans les électrolytes ne contenant pas d'adjuvant, mais la valeur E'_0 (-1210 mV/E.S.S.) au-delà de laquelle la boucle inductive n'apparaît plus est environ 100 mV plus cathodique que celle E_0 (-1115 mV/E.S.S.) que nous avons notée en l'absence d'inhibiteur.

Ainsi, l'action inhibitrice des molécules organiques se traduit d'une part par une diminution, à potentiel donné, de l'intensité du courant traversant la cellule, d'autre part par une plus grande persistance avec le potentiel de la boucle inductive très basse fréquence. Ce ne sont cependant pas les seuls effets : lorsqu'on acidifie à pH 1,5 une solution contenant du butyne-2 diol 1,4, on observe une légère remontée de la fréquence de relaxation du phénomène capacitif dû aux interactions $Ni^I_{ads} - H^{\bullet}_{ads}$, alors qu'en l'absence d'adjuvant, cette fréquence restait insensible à une variation du pH.

Il s'ensuit que l'introduction de butyne-2 diol 1,4 au sein d'un électrolyte sulfurique entraîne une modification des vitesses des réactions électrochimiques mises en jeu dans le mécanisme de l'électrocristallisation du métal.



a) Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique, effectuées à pH 3 dans
 (1) NiSO_4 1,22 M
 (2) NiSO_4 1,22 M + alcool propargylique $3,33 \cdot 10^{-4}$ M



b) Diagramme d'impédance relevé au point X ($I = 8 \text{ mA}$, $E = -1275 \text{ mV}$) de la courbe 2.

Figure VI.4 : Influence de l'alcool propargylique.

b) Influence de l'alcool propargylique

L'addition de $3,33 \cdot 10^{-4}$ M par litre d'alcool propargylique $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ à l'électrolyte NiSO_4 1,22 M provoque également un glissement de la courbe courant-tension vers des polarisations plus cathodiques (Fig. VI.4(a)). L'écart entre les deux courbes ((1) sans inhibiteur, (2) avec inhibiteur) s'atténue lorsque le courant augmente, et aux fortes polarisations, les deux courbes courant-tension se confondent et l'effet inhibiteur disparaît.

L'action inhibitrice se manifeste sur les diagrammes d'impédance en élargissant ici aussi le domaine d'existence de la boucle inductive basse fréquence : celle-ci persiste, en présence d'alcool propargylique, jusqu'à - 1280 mV/E.S.S. (Fig. IV.4(b)). Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire dans la zone de potentiel où les deux courbes de polarisation sont confondues, les diagrammes d'impédance ne présentent plus que la boucle inductive due à l'adsorption de $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et l'effet capacitif lié à $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$ qui disparaît progressivement lorsque la polarisation augmente. On remarquera en outre que cet effet capacitif est lui aussi favorisé en présence de l'adjuvant puisqu'on n'observe pas sa disparition le long de la courbe 2, alors qu'il n'existait plus au-delà de 5 mA dans la solution exempte d'inhibiteur (§ IV.1 (4)).

c) Influence du cis-butène-2 diol 1,4

La courbe de polarisation relevée dans NiSO_4 1,22 M à pH 3 est rappelée sur la figure VI.5 (courbe 1) ; par addition de 10 mM par litre de cis-butène-2 diol 1,4 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$, on obtient à l'abri de l'influence du transport de matière la courbe 2, plus cathodique.

Les diagrammes d'impédance effectués en présence de butène-2 diol 1,4 10^{-2} M, à l'abri de la diffusion (diagram-

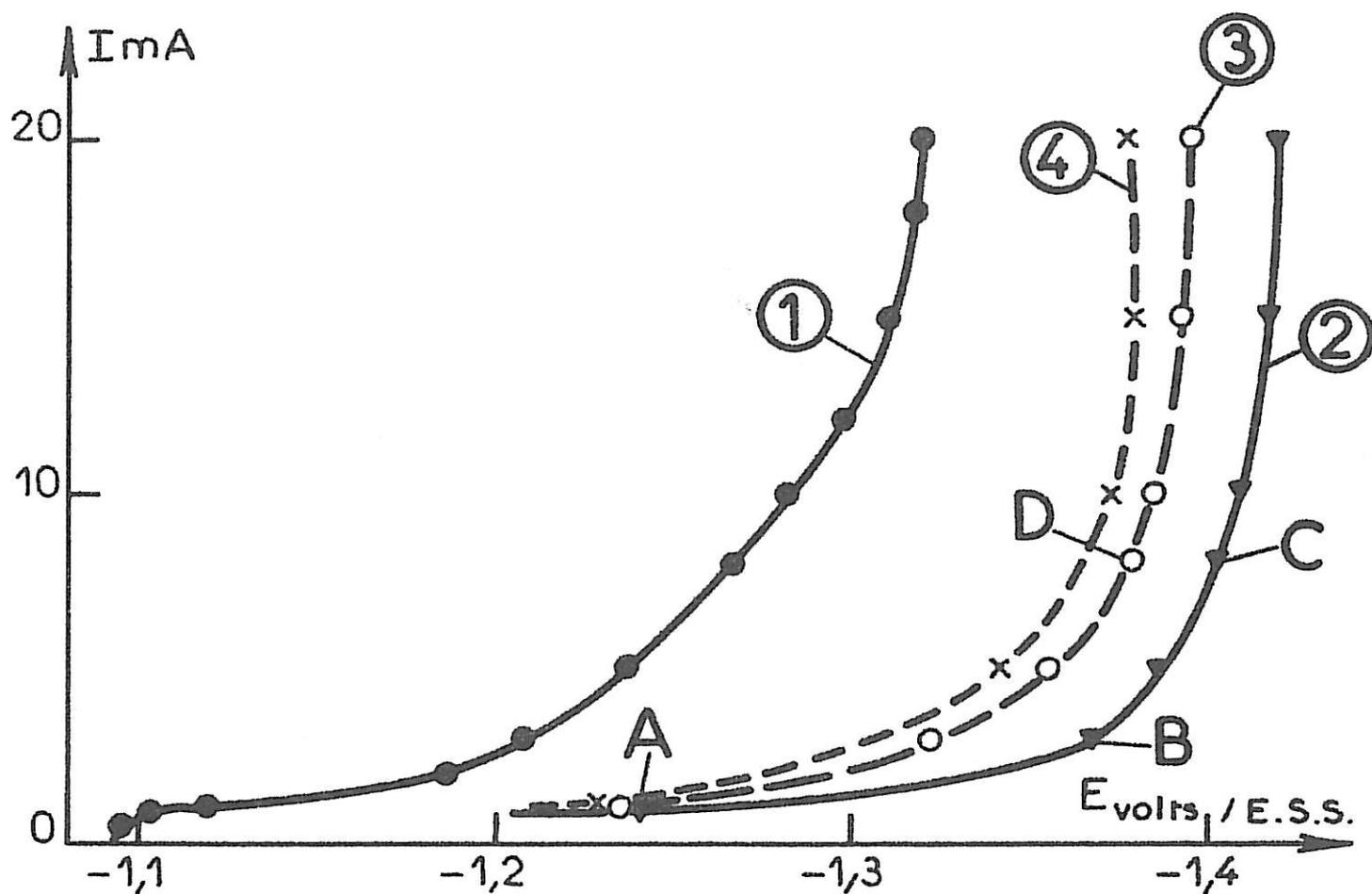


Figure VI.5 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique
relevées à pH 3 dans :

- | | |
|---|----------------------------|
| (1) $NiSO_4$ 1,22 M | $\Omega = 2600$ trs/mm |
| $NiSO_4$ 1,22 M + <i>cis</i> butène-2 diol 1,4 10mM : | (2) $\Omega = 2600$ trs/mm |
| | (3) $\Omega = 1500$ trs/mm |
| | (4) $\Omega = 1000$ trs/mm |

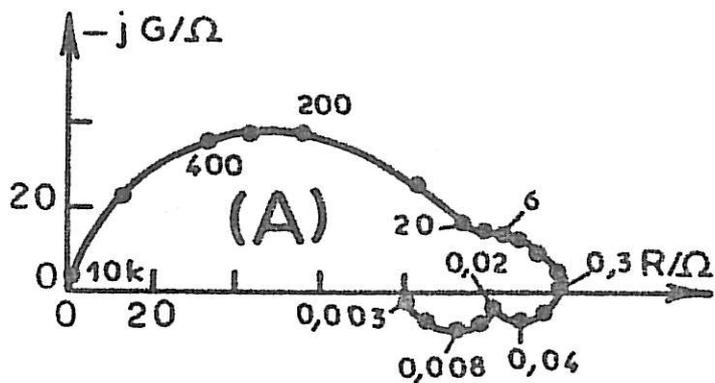


Diagramme A :

$$I = 1 \text{ mA} ; E = - 1240 \text{ mV}$$

$$\Omega = 2600 \text{ trs/mn}$$

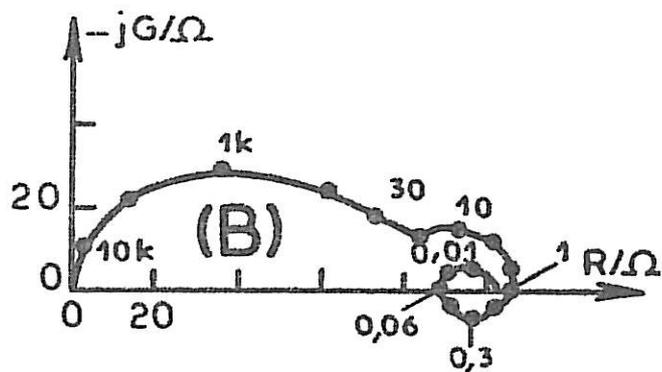


Diagramme B :

$$I = 3 \text{ mA} ; E = - 1367 \text{ mV}$$

$$\Omega = 2600 \text{ trs/mn}$$

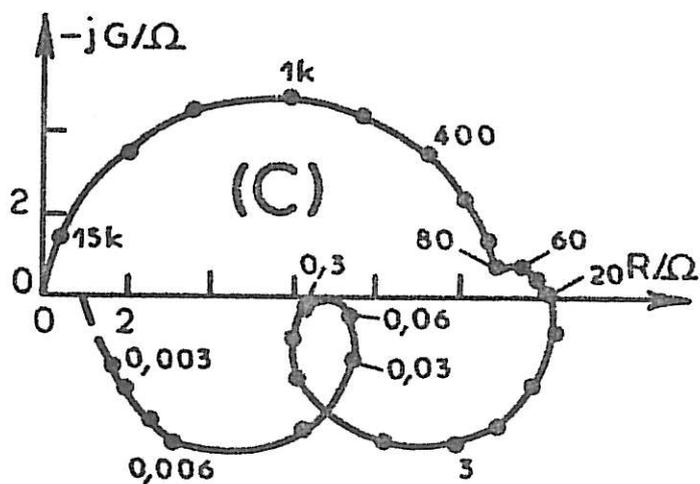


Diagramme C :

$$I = 8 \text{ mA} ; E = - 1403 \text{ mV}$$

$$\Omega = 2600 \text{ trs/mn}$$

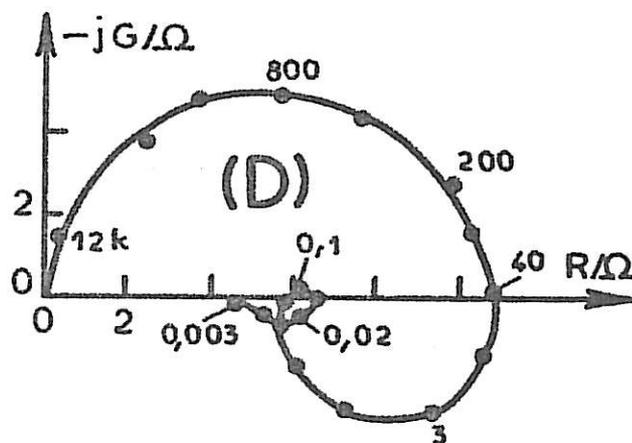


Diagramme D :

$$I = 8 \text{ mA} ; E = - 1378 \text{ mV}$$

$$\Omega = 1500 \text{ trs/mn}$$

Figure VI.6 : Diagrammes d'impédance relevés dans les conditions des points A, B, C et D de la figure VI.5.

mes A, B et C de la figure VI.6), subissent une évolution avec le courant identique à celle observée en présence des autres adjuvants : la boucle inductive basse fréquence existe dans un domaine élargi du potentiel (diag. A) puis disparaît vers - 1300 mV/E.S.S. (diag. B). On n'observe plus alors que la boucle inductive attribuée à l'adion monovalent $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$ et le phénomène capacitif dû à l'adsorption de l'espèce $\text{H}_{\text{ads}}^{\text{II}}$.

On notera en outre sur les diagrammes d'impédance A, B et C, l'existence d'une boucle capacitive autour de quelques hertz et dont la fréquence augmente avec la densité du courant. Ce phénomène est probablement le même que celui que l'on a observé en milieu sulfate sans adjuvant (§ IV.1 (4)) ; il serait alors exalté par le butène-2 diol 1,4 puisqu'il apparaît en sa présence beaucoup plus nettement.

Sous l'influence de la diffusion de l'inhibiteur qui est consommé à l'interface, le déplacement provoqué par l'adjuvant diminue lorsque la vitesse de rotation Ω de l'électrode diminue (courbes 3 et 4 de la fig. VI.5). Ainsi, lorsque Ω décroît, le transport limite l'effet inhibiteur et le courant augmente à potentiel donné. C'est pourquoi les courbes de polarisation se redressent progressivement et tendent à rejoindre la courbe 1.

Les diagrammes d'impédance relevés le long des courbes 3 et 4 sont analogues à ceux obtenus lorsque l'agitation est plus forte (diagramme D de la figure VI.6).

Quelle que soit la vitesse de rotation Ω de l'électrode, il apparaît aux fortes polarisations cathodiques (diagrammes C et D) une boucle inductive supplémentaire en basses fréquences comprises entre 0,06 et 0,001 Hertz. Ce n'est vraisemblablement pas le même phénomène que celui que l'on attribue à l'hydroxyde de nickel puisque, d'une part il existe une zone de potentiels pour laquelle les diagrammes ne révèlent pas d'effet inductif à de telles fréquences (diag.B),

et d'autre part la fréquence propre de cette nouvelle inductance n'augmente pas avec le courant. De plus, la taille de cette boucle diminue lorsque Ω diminue (diagramme D). Il est possible que ce phénomène inductif apparaissant au-delà de - 1,4 V/E.S.S. lorsque l'agitation est forte, ou à des valeurs moins cathodiques de E si l'agitation est moins forte, c'est-à-dire dans la zone de potentiels où l'inhibition régresse, reflète la désorption de l'inhibiteur.

2. Inhibition en milieu chlorure

L'action inhibitrice du butyne-2 diol 1,4 se révèle être, à concentration égale d'inhibiteur, plus forte en milieu chlorure que dans le milieu sulfate. On observe en effet à pH 3 et pour 1,25 mM/litre de butyne diol introduits dans NiCl_2 1,22 M un glissement de la courbe de polarisation de plus de 150 mV vers les potentiels cathodiques (courbe 3 de la fig. VI.7(a)). Ce déplacement était environ 10 fois plus faible en milieu sulfate. Il apparaît d'ores et déjà que l'inhibition dépend fortement du pH puisque à pH 1,5 (courbe 4) celle-ci est plus limitée et du même ordre de grandeur qu'en milieu sulfate.

On remarque en outre sur ces courbes qui sont tracées à l'abri du transport de matière que lorsque le courant augmente l'inhibition régresse et les courbes de polarisation se redressent pour se rapprocher des courbes I(E) relevées en l'absence de substance inhibitrice.

Le butyne-2 diol 1,4 introduit dans la solution chlorhydrique favorise le phénomène inductif en très basse fréquence dû à l'hydroxyde. Cette exaltation par l'inhibiteur, qualitativement commune au milieu sulfate et au milieu chlorure, est cependant plus forte en milieu chlorure : dans toute la gamme des courants étudiés et quelle que soit la

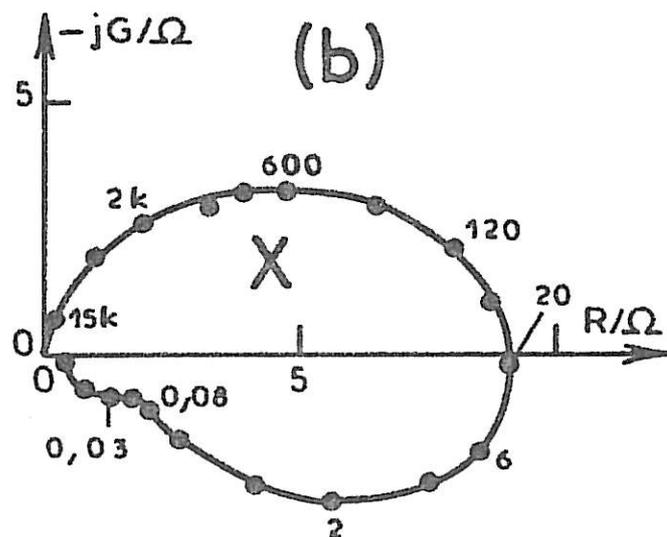
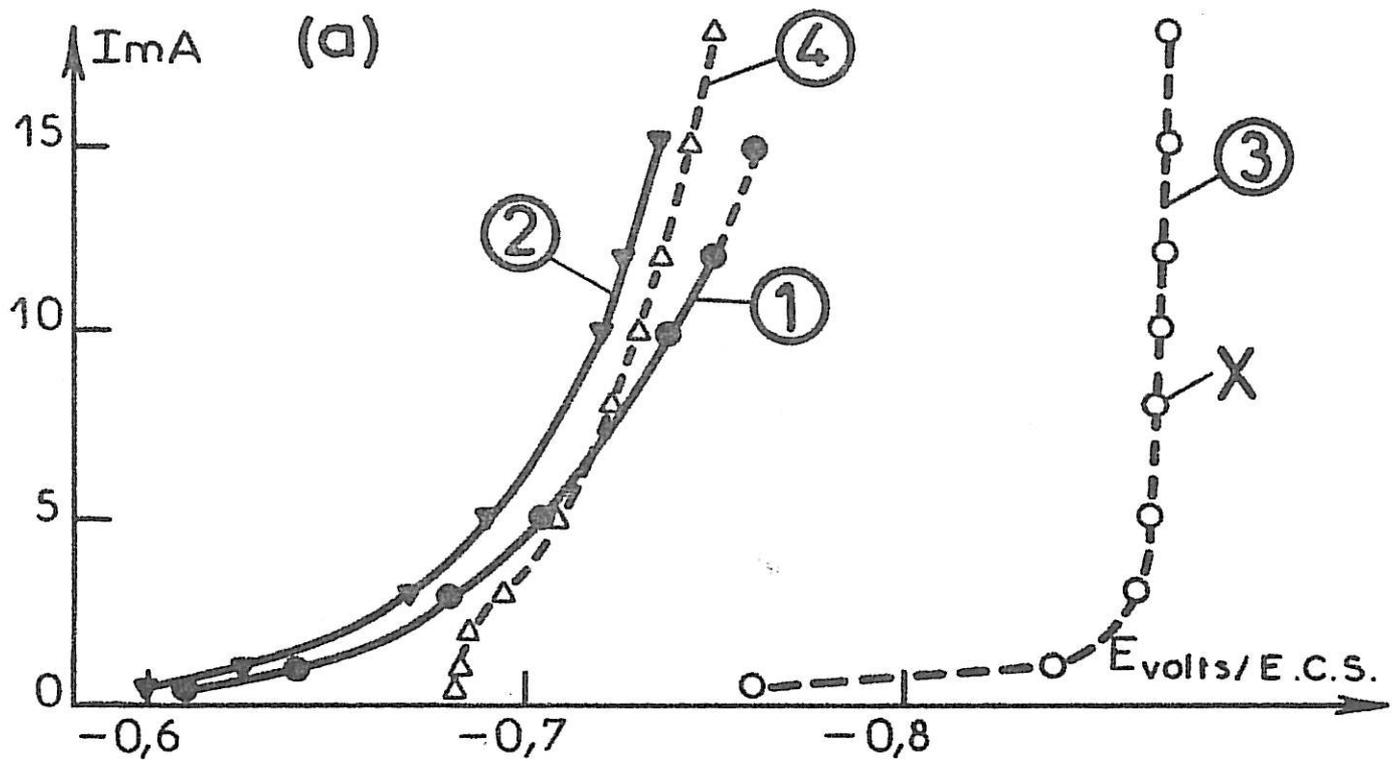


Figure VI.7 : Influence du butyne-2 diol 1,4 en milieu chlorure.

- a) Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique, relevées dans
 NiCl_2 1,22 M (1) pH 3 (2) pH 1,5
 NiCl_2 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 1,25mM (3) pH 3 (4) pH 1,5
- b) Diagramme d'impédance effectué au point X ($I = 8 \text{ mA}$; $E = - 867 \text{ mV}$)
de la courbe 3.

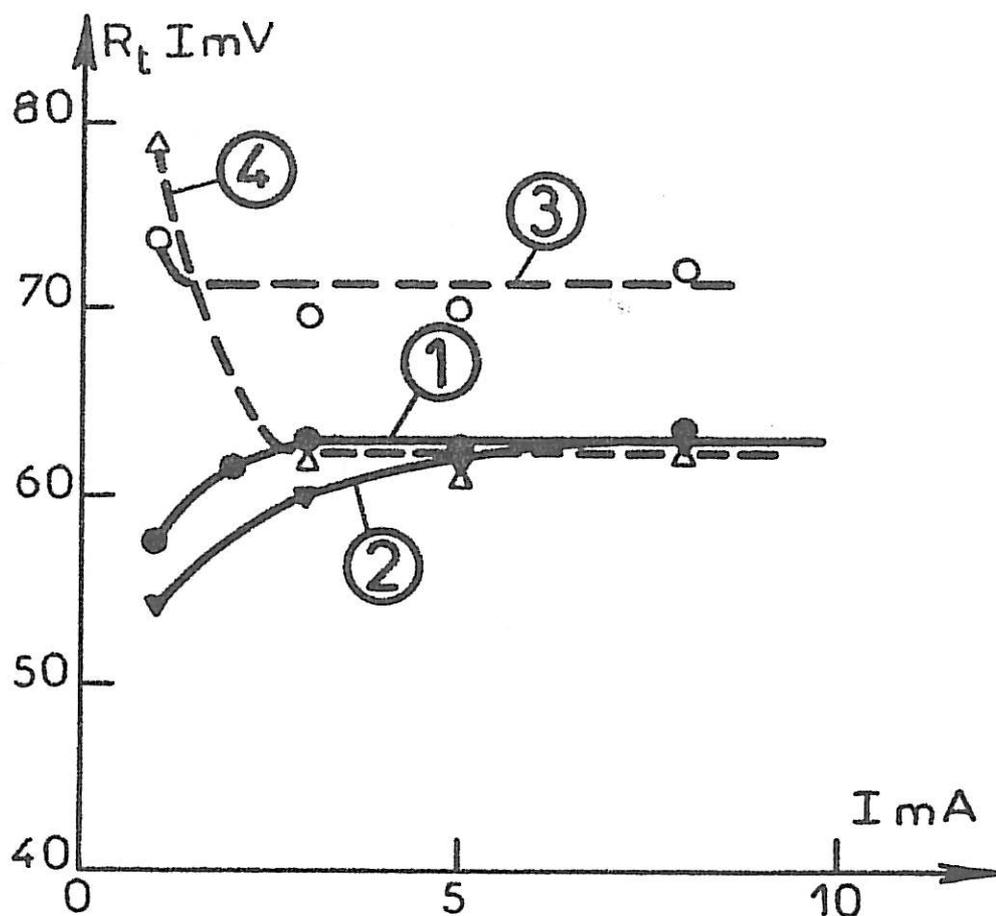


Figure VI.8 : Variation avec le courant du produit $R_t I$ pour les électrolytes :

$NiCl_2$ 1,22 M (1) pH 3 (2) pH 1,5
 $NiCl_2$ 1,22 M + butyne-2 diol 1,4 1,25 mM (3) pH 3 (4) pH 1,5

valeur du pH (1,5 ou 3), on n'observe plus, en milieu Cl^- , la disparition de ce phénomène inductif, ce qui signifie que la désorption de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ continue jusqu'à des polarisations beaucoup plus cathodiques (Fig. VI.7(b)). On notera en outre que la fréquence de relaxation de cette inductance est légèrement relevée en présence du butyne-2 diol 1,4.

Les dépôts effectués après introduction de l'inhibiteur ont le même aspect que ceux réalisés dans les mêmes conditions en milieu sulfate puisque l'on observe à pH 3 un dépôt spiralé.

Tous ces effets induits par l'additif ont déjà été décrits en milieu sulfate. L'analogie se répercute sur la variation avec le courant de $R_t I$ et c'est encore pour les faibles polarisations que l'on peut observer une augmentation du produit de la résistance de transfert par l'intensité du courant (Fig. VI.8). Par conséquent, ici aussi, les molécules organiques adsorbées ralentissent le transfert de charges. Cette décélération est observée dans tout le domaine des densités de courant étudiées à pH 3 (courbe 3), alors qu'elle n'apparaît qu'aux faibles polarisations dans l'électrolyte à pH 1,5 (courbe 4).

VI.2. INTERPRETATION : ACTION DES INHIBITEURS SUR LE MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

Les inhibiteurs que nous avons étudiés dans ce travail (butyne-2 diol 1,4, alcool propargylique, cis-butène-2 diol 1,4) modifient certaines données expérimentales. Les effets communs observés en milieu sulfate et en milieu chlorure sont :

- le déplacement vers des polarisations plus cathodiques des courbes courant-tension,
- la plus grande persistance avec le potentiel de la boucle inductive en très basse fréquence et l'augmentation de sa fréquence de relaxation,
- l'augmentation aux faibles polarisations du produit $R_t I$.

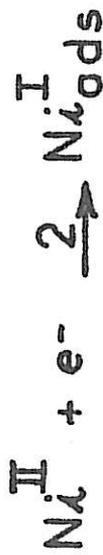
Ces effets expérimentaux traduisent un effet cinétique et nous allons essayer ici de déterminer à quel stade le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel est modifié par l'additif. Dans cette optique, rappelons tout d'abord les processus réactionnels que nous avons décrits pour expliquer le comportement de l'électrode dans les différents milieux étudiés (figure VI.9).

Outre la réaction globale du dégagement d'hydrogène (réaction 1), le modèle est basé sur la formation et la consommation d'une espèce intermédiaire monovalente Ni_{ads}^I jouant aussi le rôle de site de croissance et dont la variation du recouvrement θ_1 avec le potentiel est responsable de la boucle inductive commune aux électrolytes chlorure, sulfate et Watts. Interviennent ensuite des réactions lentes conduisant à des intermédiaires d'adsorption spécifiques à chacun des milieux. Par conséquent, nous traiterons de l'influence de l'inhibiteur d'une part en milieu chlorure, d'autre part en milieu sulfate.

1. En milieu chlorure

La lente activation de l'électrode due à la désorption cathodique de l'hydroxyde de nickel (réaction 6) engendre, aux faibles polarisations cathodiques ($< - 705$ mV/E.C.S.), la boucle inductive que l'on observe aux plus basses fréquences.

Le modèle qui nous a permis de décrire l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure permet de reproduire



milieu chlorure

milieu sulfate



Figure VI.9 : Mécanismes de l'électrocrystallisation du nickel en milieu chlorure et sulfate.

les 3 effets liés à l'introduction de l'adjuvant, à condition de modifier certains paramètres :

- . Les diminutions de A_2 , A_3 et A_4 signifient que l'inhibiteur gêne l'adsorption des cations, s'oppose à l'incorporation des adions au réseau et fait obstacle à la propagation des fronts de croissance. Chacune de ces diminutions contribue au déplacement de la courbe de polarisation (figure VI.10(a)).
- . L'augmentation de A_5 , la diminution de A_6 ainsi que celle de b_5 et de b_6 , traduisent un renforcement de la présence de l'hydroxyde sur un plus grand domaine de potentiel (figure VI.11), ce qui favorise l'effet inductif lié à cet hydroxyde tout en augmentant sa fréquence caractéristique.
- . La diminution de tous les b_n ($n = 1$ à 6) signifie que l'adjuvant organique freine la variation avec le potentiel des processus électrochimiques mis en jeu dans le mécanisme réactionnel. Ces diminutions permettent de rendre compte de l'augmentation de $R_t J$ (figure VI.12).
- . On sait par ailleurs qu'en présence de l'inhibiteur le rendement diminue aux fortes polarisations [82], ce qui signifie que le dégagement d'hydrogène augmente plus vite avec le potentiel que le dépôt de nickel. On simule cette situation en supposant que, en présence d'inhibiteur organique et dans les solutions chlorhydriques à pH 3, le coefficient de transfert b_1 de la réaction de dégagement d'hydrogène ne diminue pas avec le potentiel ($\alpha_1 = 0$, d'où $b_1 = b_1^0$). De cette manière, le dégagement d'hydrogène est accéléré aux potentiels les plus cathodiques (là où l'inhibition régresse).

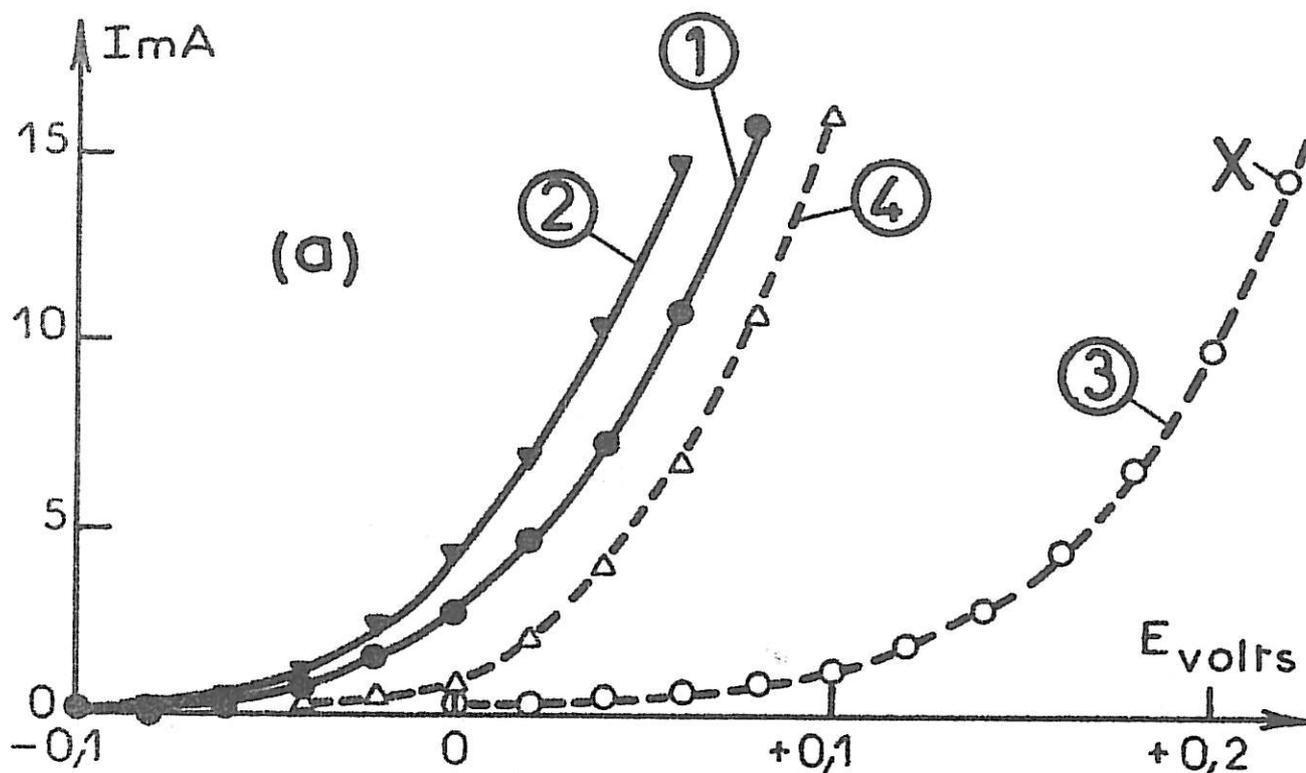
A pH 1,5, l'effet inhibiteur est nettement moins important et pour le simuler il suffit :

- . d'augmenter A_5 et de diminuer A_6 et b_5 , mais plus faiblement que précédemment,
- . de diminuer A_2 ,
- . et de diminuer b_1^0 et b_4^0 .

Toutes ces modifications permettent de simuler à pH 3 et à pH 1,5 les courbes de polarisation (Fig. VI.10(a)), les diagrammes d'impédance (Fig. VI.10(b)) et le ralentissement du transfert de charges (Fig. VI.12). Toutes ces simulations sont en accord qualitatif avec l'expérience.

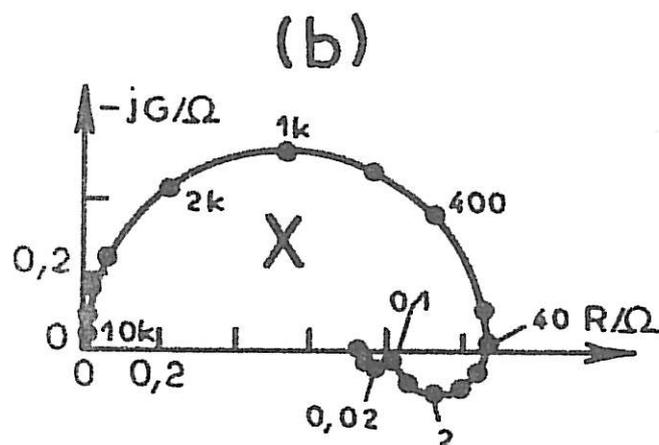
2. En milieu sulfate

L'introduction de l'inhibiteur a encore pour effet de favoriser la persistance d'une boucle inductive très basse fréquence sur un plus grand domaine de potentiel cathodique. Il est évident que le modèle que nous avons développé pour le milieu sulfate ne rend pas compte de cet effet, puisque les réactions 5^{**}, 6^{**} et 7^{**} rappelées Fig. VI.9 n'expliquent que l'effet capacitif associé au recouvrement de l'électrode par H_{ads}^{**} . Par contre, le modèle permet de simuler le glissement vers les potentiels plus cathodiques des courbes $I(E)$ ainsi que l'augmentation du produit $R_t I$ aux faibles polarisations où la contribution du courant d'hydrogène au courant total est la plus forte. Il suffit pour cela de diminuer A_4 (la réaction 4 représente le principal chemin de dépôt) et b_1 . En outre, ce modèle permet aussi de simuler, en augmentant A_5 et A_7 , l'augmentation de la fréquence caractéristique de la boucle capacitive associée à H_{ads}^{**} que l'on a observée à pH 1,5 en présence de l'inhibiteur.



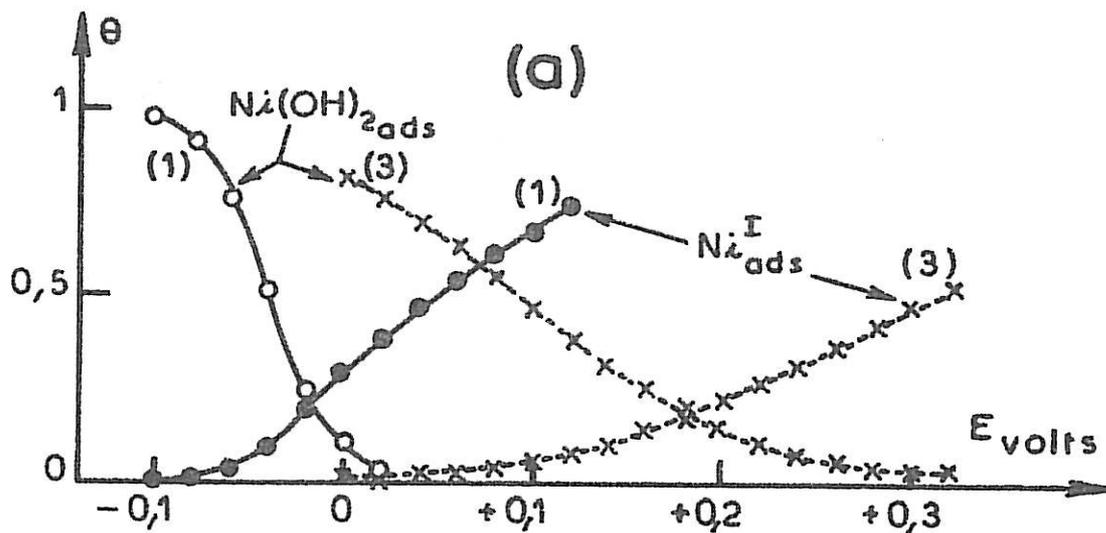
a) Courbes de polarisation calculées.

La courbe 1 a été obtenue dans les conditions de la courbe 1 de la figure V.7. La courbe 2 (acidification) a été calculée en multipliant A_1 par 3, A_2 par 4 et A_3 par 2. La courbe 3 (solution à pH 3 avec inhibiteur) est obtenue à partir de la courbe 1 en multipliant A_2 par 0,05 ; A_3 par 0,5 ; A_4 par 0,33 ; A_5 par 8 ; A_6 par 0,2 ; b_1^0 par 0,42 ; b_2 par 0,67 ; b_3 par 0,62 ; b_4 par 0,87 ; b_6 par 0,4 et en prenant $b_5 = 0$ et $\alpha_1 = 0$. La courbe 4 (solution à pH 1,5 avec inhibiteur) est calculée à partir de la courbe 2 en multipliant A_2 par 0,2 ; A_5 par 3 ; A_6 par 0,5 ; b_1^0 par 0,73 ; b_4^0 par 0,87 et b_5 par 0,62.

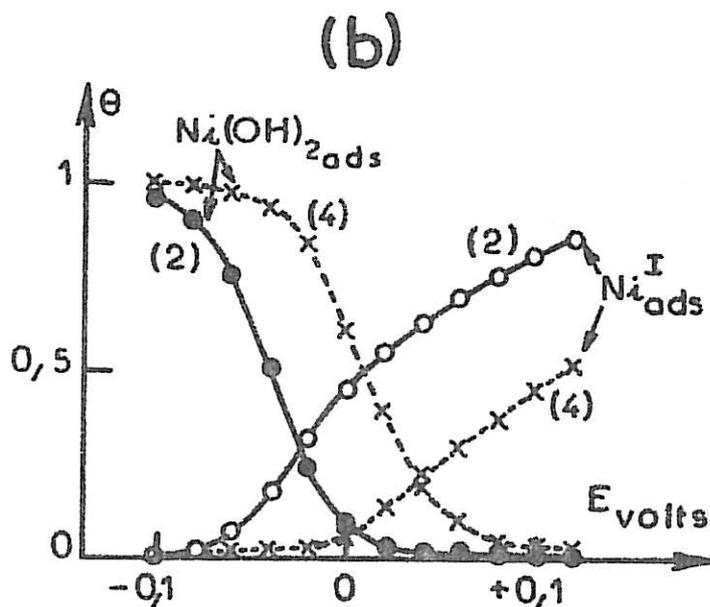


b) Diagramme d'impédance calculé au point X ($I = 14,2 \text{ mA}$; $E = + 220 \text{ mV}$) de la courbe 3 en prenant $\beta = 3 \cdot 10^{-9} \text{ at.g/cm}^2$ et $C_d = 150 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$.

Figure VI.10 : Simulation de l'action de l'inhibiteur en milieu chlorure.

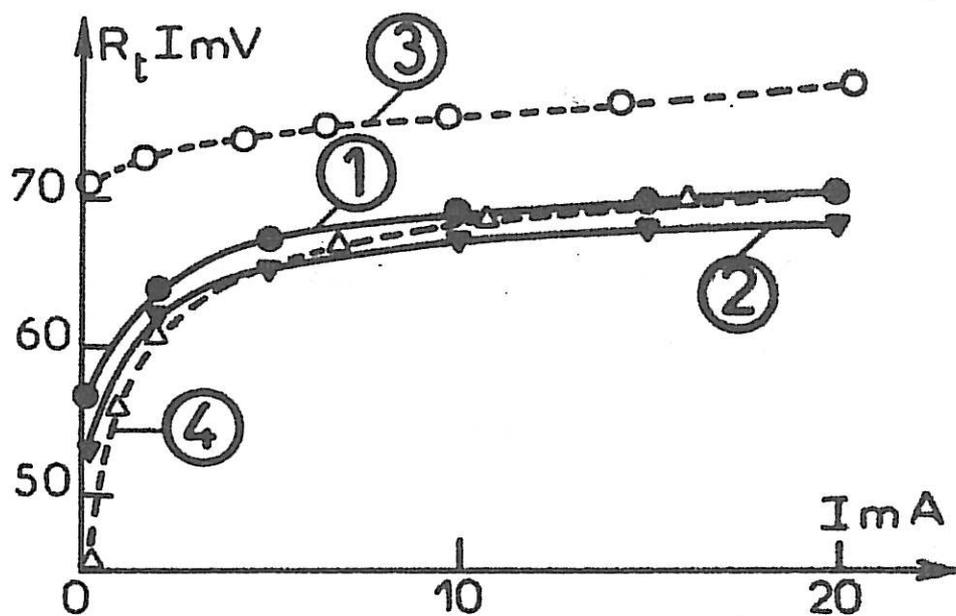


a) Courbes calculées dans les conditions des courbes 1 (solution à pH 3) et 3 (solution à pH 3 + inhibiteur) de la figure VI.10.



b) Courbes calculées dans les conditions des courbes 2 (solution à pH 1,5) et 4 (solution à pH 1,5 + inhibiteur) de la figure VI.10.

Figure VI.11 : Influence en milieu chlorure de l'inhibiteur sur les variations simulées des recouvrements θ_1 (Ni^I_{ads}) et θ_2 ($Ni(OH)_2_{ads}$) avec le potentiel.



*Figure VI.12 : Simulation de l'influence de l'inhibiteur sur la variation avec le courant du produit $R_t I$.
 Les courbes sont calculées dans les conditions des courbes 1 (solution à pH 3), 2 (solution à pH 1,5), 3 (solution à pH 3 + inhibiteur) et 4 (solution à pH 1,5 + inhibiteur) de la figure VI.10.*

Avec ces modifications, on obtient les courbes $I(E)$ représentées Fig. VI.13 et les variations de $R_t I$ avec le courant (Figure VI.14 (a)).

Les évolutions avec le potentiel des recouvrements θ_1 en Ni_{ads}^I et θ_2 en H_{ads}^{II} sont représentées Fig. VI.14(b). Cette représentation met en évidence le fait que les modifications apportées aux paramètres pour rendre compte de l'influence de l'adjuvant provoquent une augmentation du recouvrement en H_{ads}^{II} , uniquement aux polarisations peu cathodiques et à faible pH (courbe 4).

En outre, le taux d'inclusion de l'hydrogène défini par $\sigma = \frac{A_7}{A_3 + A_4} \theta_2$ sera considérablement augmenté par suite de ces modifications. Ainsi :

- à pH 3, la diminution de A_4 multiplie le taux d'inclusion de l'hydrogène par 3,6 ;
- à pH 1,5, σ est en présence de l'additif 13 fois plus grand. Ce chiffre provient de ce que, à la diminution de A_4 , sont associées les augmentations de A_7 et de θ_2 .

On confirme ainsi que l'inhibiteur augmente l'hydrogénation des dépôts [51,82], d'autant plus nettement que le pH est faible.

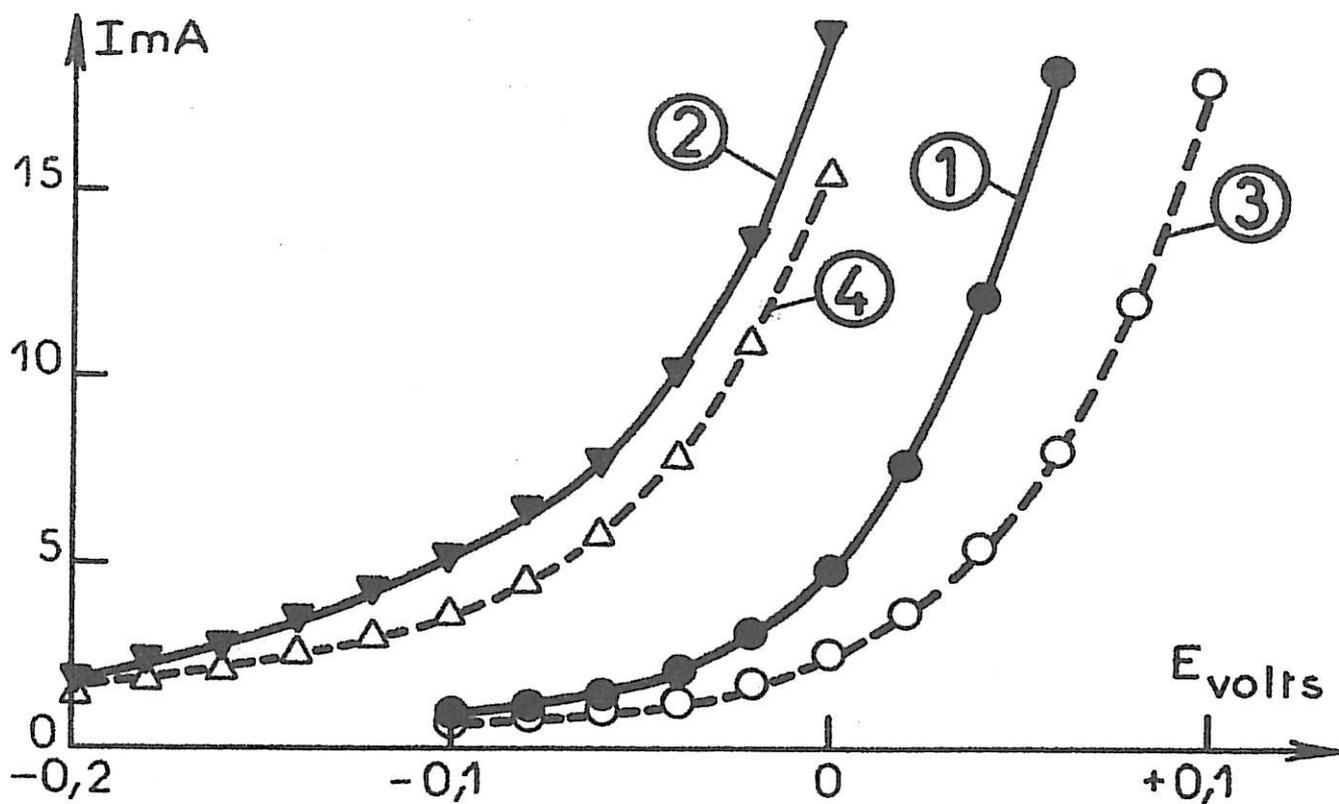
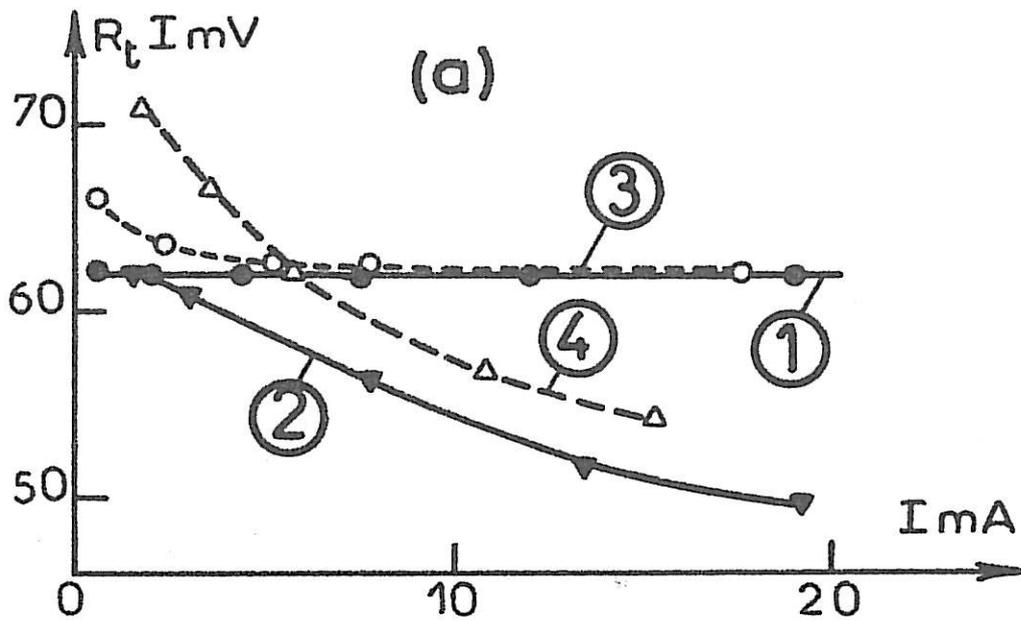
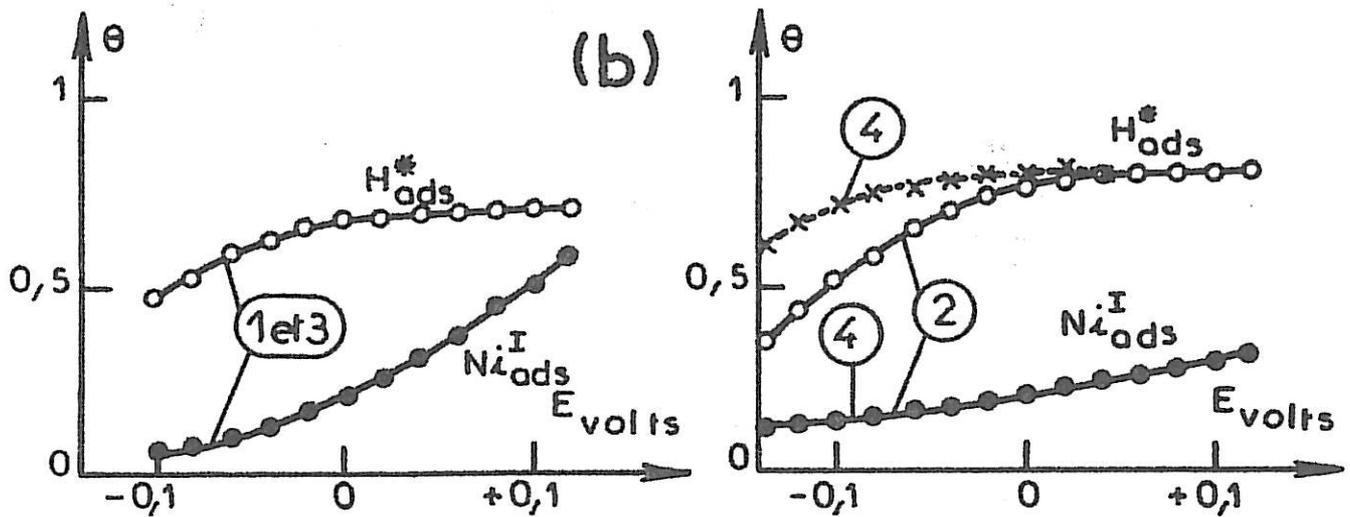


Figure VI.13 : Simulation de l'influence en milieu sulfate du butyne-2 diol 1,4 sur les courbes de polarisation.

Les courbes 1 (solution à pH 3) et 2 (solution à pH 1,5) sont calculées dans les mêmes conditions que les courbes 1 et 2 de la figure IV.13. La courbe 3 (solution à pH 3 + inhibiteur) est obtenue à partir de la courbe 1 en multipliant A_4 par 0,25 et b_1 par 0,93. La courbe 4 (solution à pH 1,5 + inhibiteur) est obtenue à partir de la courbe 2 en multipliant A_4 par 0,1 ; A_5 et A_7 par 8 et b_1 par 0,93.



a) Simulation de l'influence de l'inhibiteur sur le produit $R_t I$.



b) Variation calculée des recouvrements θ_1 (Ni^I_{ads}) et θ_2 (H^*_{ads}) avec le potentiel.

Figure VI.14 : Simulation de l'influence du butyne-2 diol 1,4 en milieu sulfate. Les courbes 1 (solution à pH 3), 2 (solution à pH 1,5), 3 (solution à pH 3 + inhibiteur) et 4 (solution à pH 1,5 + inhibiteur) sont respectivement calculées dans les conditions des courbes 1, 2, 3 et 4 de la figure VI.13.

VI.3. SYNTHESE : INFLUENCE DU BUTYNE-2 DIOL 1,4 EN MILIEU CHLORURE ET EN MILIEU SULFATE

Il résulte de cette étude que l'introduction de petites quantités (1,25 millimole par litre) de butyne-2 diol 1,4 modifie le comportement de l'électrode. En milieu sulfate, ces modifications nous sont apparues plus importantes à pH 1,5 qu'à pH 3, alors que c'est le contraire qui se produit en milieu chlorure. Cependant, ces dites modifications sont de même nature : on a en effet noté, quelle que soit la nature du milieu électrolytique, une diminution à potentiel donné de l'intensité du courant traversant la cellule, un ralentissement aux faibles polarisations du transfert de charges, et une forte propension de l'inhibiteur à exalter la boucle inductive très basse fréquence. Ce dernier effet correspond à une augmentation de la concentration superficielle en hydroxyde de nickel.

Dans une certaine mesure, les modèles que nous avons proposés (Fig. VI.9) pour décrire l'électrocristallisation du nickel en milieu sulfate et en milieu chlorure sont capables de rendre compte de l'introduction de l'inhibiteur, à condition de modifier les vitesses relatives de certains processus. D'une manière générale, l'inhibiteur bloque la croissance du dépôt en s'opposant, selon la nature de l'anion, à l'une ou/et à l'autre des réactions rapides liées à l'intermédiaire monovalent Ni_{ads}^I (formation des adions, incorporation au réseau, propagation des fronts de croissance). Mais c'est le modèle décrivant l'électrocristallisation du nickel en milieu chlorure qui est le plus apte à rendre compte de la forte exaltation par l'adjuvant de la présence de l'hydroxyde de nickel dont la formation serait favorisée et dont la désorption serait ralentie par l'inhibiteur organique.

C O N C L U S I O N S

E T P E R S P E C T I V E S

Ce travail nous a permis d'identifier les processus réactionnels intervenant dans le mécanisme de l'électrocrystallisation du nickel. C'est par l'analyse combinée des courbes de polarisation et de l'impédance électrochimique, effectuée soit en milieu chlorure, soit en milieu sulfate, soit dans un électrolyte industriel de type Watts contenant à la fois du chlorure et du sulfate, que nous avons pu montrer que le mécanisme de la réaction cathodique de décharge des ions métalliques fait intervenir des interactions entre différentes espèces selon la nature du milieu.

L'effet inductif observé sur tous les diagrammes d'impédance, qu'ils soient réalisés en solution de sulfate, chlorure ou Watts, implique que les mécanismes réactionnels conduisant au dépôt de nickel dans ces différents électrolytes ont des étapes communes couplées par l'existence de l'adion monovalent Ni_{ads}^I , qui intervient comme intermédiaire de réaction et comme catalyseur d'électrocrystallisation.

Aux fréquences inférieures à 0,1 Hertz, le rôle de l'anion est mis en évidence du fait de l'apparition de processus de relaxation supplémentaires :

- . Dans les électrolytes sulfuriques, un effet capacitif fortement exalté quand le pH diminue montre que la cinétique d'électrode est, dans un tel milieu, principalement gouvernée par des interactions entre l'intermédiaire Ni_{ads}^I et une espèce hydrogénée H_{ads}^* , adsorbée et fortement liée à la surface, formée sous l'influence catalytique de l'adion monovalent, et agissant essentiellement comme inhibiteur du dégagement d'hydrogène.

- . En milieu chlorure, la forme des diagrammes d'impédance est directement liée au potentiel du point de fonctionnement considéré. Aux potentiels cathodiques inférieurs à - 705 mV/E.C.S., les diagrammes d'impédance révèlent un effet inductif traduisant une lente activation de la surface de l'électrode avec le potentiel et pouvant être relié à la désorption d'un anion. Ce phénomène, très peu sensible à une variation du pH, s'interprète par la formation anodique d'hydroxyde de nickel adsorbé et capable d'inhiber l'électrocristallisation du nickel. Au fur et à mesure que la polarisation cathodique augmente, l'anion hydroxyle se désorbe et la concentration superficielle de l'hydroxyde de nickel diminue. Au-delà de - 705 mV/E.C.S., il ne reste plus d'hydroxyde à la surface de l'électrode et on n'observe plus sur les diagrammes d'impédance que la boucle inductive attribuée à l'anion monovalent $\text{Ni}_{\text{ads}}^{\text{I}}$.

Ces processus de relaxation spécifiques de l'anion et qui se manifestent par une boucle capacitive en milieu sulfate, inductive en milieu chlorure, ont des fréquences propres très voisines et s'annulent l'un l'autre en présence des deux anions. C'est pourquoi les diagrammes d'impédance relevés dans un électrolyte de type Watts ne présentent, dans le cas général, qu'une boucle inductive due à l'existence de l'anion. Cette superposition des deux phénomènes implique qu'ils peuvent exister dans l'électrolyte de Watts et apparaître dans des conditions particulières (faible pH et faible polarisation cathodique).

Les diols insaturés introduits en très faible quantité au sein de l'électrolyte, en s'adsorbant à la cathode, agissent spécifiquement sur certaines réactions interfaciales. Ils favorisent en particulier la formation d'hydroxyde de nickel adsorbé dont la présence persiste, avec l'adjuvant, jusqu'à des potentiels beaucoup plus cathodiques,

quelle que soit la nature du milieu électrolytique. En outre, ils freinent la réaction de croissance du dépôt et en milieu chlorure ils ralentissent l'adsorption de l'adion monovalent.

L'ensemble de cette étude cinétique de l'électrocrystallisation du nickel nous a permis de montrer que la composition de l'électrolyte, et en particulier la nature de l'anion, était susceptible d'influencer non seulement la cinétique des processus réactionnels mis en jeu mais aussi leur nature. Nous avons mis en évidence une influence de l'anion étroitement liée à l'existence d'hydrogène ou d'hydroxyde adsorbés à la surface de l'électrode. Ceci devrait maintenant permettre de préciser les liens entre ces adsorbats et les textures des dépôts de nickel qui déterminent en particulier leurs propriétés optiques et mécaniques.

Paris, juin 1981.

B I B L I O G R A P H I E

1. R. BÖTTGER
Annalen der chemie, 47 (1843) p. 342.
2. R. SPRINGER
Z. Elektrochem., 7 (1900/01) p. 700.
3. O.P. WATTS
Trans. Am. Electrochem. Soc., 29 (1916) p. 395.
4. E. RAUB et K. MULLER
Fundamentals of metal deposition, Elsevier (1967).
5. J.O.M. BOCKRIS et G. RAZUMNEY
Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum, New York (1967).
6. A. DAMJANOVIC
Plating, 52, 10 (1965) p. 1017.
7. J.A. HARRISON et H.R. THIRSK
Electroanalytical Chemistry, A.J. Bard (Ed), vol 5, Marcel Dekker,
New York (1971) p. 67.
8. Yu. Yu. MATULIS et R.P. SLIZYS
Electrochim. Acta, 9 (1964) p. 1177.
9. N. SATO et G. OKAMOTO
J. Electrochem. Soc., 111 (1964) p. 897.
10. K.E. HEUSLER et L. GAISER
Electrochim. Acta, 13 (1968) p. 59.
11. R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA et J.J. PODESTA
Electrochim. Acta, 14 (1969) p. 541.
12. R. WIART
Thèse d'Etat (1968) Paris ; Oberfläche Surface, 9 (1968) Heft 10, p.218,
Heft 11, p. 241 et Heft 12, p. 275.
13. J.G. WRIGHT
Epitaxial growth, part A, J.C. Matthews (1965) Academic Press, p. 73.
14. J. THEVENIN
Thèse d'Etat (1974) Paris ; J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1 (1976) p.7.

15. R. WEIL
Communication au symposium "Electrocrystallization", 158th Meeting of the Electrochem. Soc., Hollywood, Floride, octobre 1980, Extended abstract n° 393, p. 993.
16. J. AMBLARD, M. FROMENT et N. SPYRELLIS
Surface Technology, 5 (1977) p. 205.
17. J. AMBLARD
Thèse d'Etat (1976) Paris.
18. J. YEAGER, J.P. CELLS, E. YEAGER et F. HOVARKA
J. Electrochem. Soc., 106, 4 (1959) p. 328.
19. A.P. DZHYUVE, Yu. Yu. MATULIS et F.K. AEINIKOV
Proc. of the 10th Lithuanian Conf. of Electrochem. (1968) p.22.
20. D.J. MAC NAUGHTAN et R.A.F. HAMMOND
Trans. Faraday Soc., 27 (1931) p. 633.
21. D.J. MAC NAUGHTAN, G.E. GARDAM et R.A.F. HAMMOND
Trans. Faraday Soc., 29 (1933) p. 729.
22. L. COLOMBIER
C.R. Acad. Sci., Paris, 199, 6 (1934) p. 408.
23. T.M. OCHINNIKOVA, L.A. TARAN et A.L. ROTINYAN
Russian J. of Physical Chem., 36, 9 (1962) p. 1031.
24. R.P. SLIZYS
Proc. of the 10th Lithuanian Conf. of Electrochem. (1968) p. 26.
25. Lee B. HARRIS
J. Electrochem. Soc., 120, 8 (1973) p. 1034.
26. S. NAKAHARA et E.C. FELDER
Communication au symposium "Electrocrystallization", 158th Meeting of the Electrochem. Soc., Hollywood, Floride, octobre 1980, Extended abstract n° 380, p. 959.
27. H. GERISCHER et W. MEHL
Z. Elektrochem., 59 (1955) p. 1049.
28. M. VOLMER
Desden u. Leipzig (1939).
29. E. RAUB
Galvanotechnik, 60, 5 (1969) p. 348.
30. L. ANGELY, G. BRONOEL et G. PESLERBE
2e Congrès International, L'Hydrogène dans les Métaux, 4A₁, Paris (1977).
31. V.V. REKLITE et Yu. S. BUBYALIS
Proc. of the 10th Lithuanian Conf. of Electrochem. (1968) p. 25.

32. W.R. WAMPLER, T. SCHOBBER et B. LENGELER
2e Congrès International L'Hydrogène dans les Métaux, IB₁₁, Paris (1977).
33. G. MILAZZO
Electrochemistry, Amsterdam, Elsevier (1963).
34. B. LE GORREC et J. GUITTON
C.R. Acad. Sci. Paris, 272C (1971) p. 1784.
35. J.P. DIARD et B. LE GORREC
International Soc. of Electrochemistry, 28th Meeting, Druzhba-Varna (1977) p. 328.
B. LE GORREC
Thèse d'Etat (1978) Grenoble.
36. A. BRENNER, V. ZENTNER et C.W. JENNINGS
Plating, 8 (1952) p. 865, et 39 (1952) p. 857.
37. W.A. WESLEY et J.W. CAREY
Trans. Electrochem. Soc., 75 (1939) p. 209.
38. W. DAVISON, J.A. HARRISON et J. THOMPSON
Faraday Disc. of the Chem. Soc., 56 (1973) p. 171.
39. M. SCHLÖTTER
Trans. Faraday Soc., 31 (1935) p. 1177.
40. R. PONTIELLI
Electrochimica Metallorum, 1 (1966) p. 5.
41. H. FISCHER
Electrodeposition and Surface Treatment, 1 (1972/73) p. 239.
42. A.J. ARVIA et D. POSADAS
Encyclopedia of electrochemistry of the elements, vol III, Bard, New York (1975) p. 211.
43. J. AMBLARD, G. MAURIN et R. WIART
Techniques de l'Ingénieur, 3 (1978) p. 67.
44. J.R. BELLOBONO et E. BERTORELLE
Galvano Technik, 53 (1962) p. 544.
S. NAKAHARA
Communication au symposium "Electrocrystallization", 158th Meeting of the Electrochem. Soc., Hollywood, Floride, octobre 1980, Extended abstract n° 399, p. 1006.
45. I. EPELBOIN et R. WIART
J. Electrochem. Soc., 118, 10 (1971) p. 1577.
46. Yu. K. VYAGIS, A.V. SKUCHENE et A.I. BODNEVAS
Proc. of the 10th Lithuanian Conf. of Electrochem. (1968) p. 8.

47. S.S. KRUGLIKOV, T.T. KUDRYAVSTEV et R.P. SOBOLEV
Electrochim. Acta, 12 (1967) p. 1263.
48. M. FROMENT, C. GEORGOULIS et R. WIART
Bull. Soc. Franç. des Electriciens, 8e série, tome IV, n° 48 (1963).
49. G.T. ROGERS et K.J. TAYLOR
Electrochim. Acta, 8 (1963) p. 887, et 11 (1966) p. 1685.
50. E. RAUB, N. BABA et M. STALZER
Metalloberfläche, 18, 11 (1964) p. 321.
51. Yu. Yu. MATULIS et V.V. REKLITE
Liet TSR Mokslu Akad Darbai, B (1968) n° 2, p. 11.
52. J. AMBLARD, I. EPELBOIN, M. FROMENT et G. MAURIN
J. Applied Electrochemistry, 9 (1979) p. 233.
53. P. MOREL
Traitements de Surface, 89 (1969) p. 9, et 91 (1970) p. 355.
54. C. GABRIELLI et M. KEDDAM
Electrochim. Acta, 19 (1974) p. 355.
55. C. GABRIELLI, M. KSOURI et R. WIART
Electrochim. Acta, 22 (1977) p. 255.
56. M. KSOURI
Thèse de Docteur Ingénieur (1975) Paris.
57. I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI
Soumis à "Comprehensive treatize on electrochemistry" (1980).
58. J. BRESSAN, M. KSOURI et R. WIART
C.R. Acad. Sci. Paris, 285C (1977) p. 467.
59. J. BRESSAN, I. EPELBOIN et R. WIART
Communication of the Department of Chemistry, Académie des Sciences Bulgares, vol XI, n° 3-4 (1978) p. 581.
60. I. EPELBOIN, M. JOUSSELLIN et R. WIART
J. Electroanal. Chem., 101 (1979) p. 281.
61. S.I. BEREZINA, L.V. BURNASHEVA, A.N. GIL'MANOV, I.K. MUZEEV et R.M. SAGEEVA
Electrokhimiya, 10, 6 (1974) p. 901.
62. M. JOUSSELLIN
D.E.A. (1978) Paris.
63. J. BRESSAN
Thèse de 3e cycle (1978) Paris.
64. R.K. DORSCH
J. Electroanal. Chem., 21 (1969) p. 495.

65. K.E. HEUSLER et L. GAISER
Electrochim. Acta, 13, 1 (1968) p. 59.
66. P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale (1963).
67. I. EPELBOIN, M. KEDDAM, J.C. LESTRADE
Faraday Discussions of the Chemical Society, 56 (1973) p. 264.
68. J.O'M. BOCKRIS et A.K.N. READY
Modern electrochemistry, vol 2, Plenum Press, New York (1970) p. 1231.
69. A. CAPRANI et P. MOREL
J. Appl. Electrochemistry, 7 (1977) p. 65 ; 2e Congrès International
L'Hydrogène dans les Métaux, 5A₁₀ Paris (1977).
70. I. EPELBOIN, M. JOUSSELLIN et R. WIART
J. Electroanal. Chem., 119 (1981) p. 61.
71. A. CAPRANI, I. EPELBOIN et P. MOREL
J. of Less Common Metals, 69 (1980) p. 37.
72. M. JOUSSELLIN et R. WIART
Communication au symposium "Electrocrystallization", 158th Meeting of
the Electrochem. Soc., Hollywood, Floride (1980), Proceedings du symposium,
à paraître.
73. B.E. CONWAY
Theory and principles of electrode processes, Ronald Press Company,
New York (1965).
74. H.H. BAUER
J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 16, 3 (1968) p. 419.
75. J.M. SAVEANT et T. TESSIER
J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 65 (1975) p. 57.
76. K. MATSUDA et R. TAMAMUSHI
J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 100 (1979) p. 831.
77. A. BRENNER et S. SENDEROFF
Proc. Am. Electroplaters Soc., 35 (1948) p. 53.
78. A.W. HOTHERSALL
J. Electrodeposition Soc., 13 (1937) p. 12.
79. J. HORKANS
J. Electrochem. Soc., 126, 11 (1979) p. 1861.
80. N. SPYRELLIS
Thèse de 3e cycle (1974) Paris.
81. C.C. ROTH et H. LEIDHEISER
J. Electrochem. Soc., 100, 12 (1953) p. 553.
82. E. RAUB et K. MULLER
Metalloberfläche, 18, 6 (1964) p. 161.