



HAL
open science

Application des mesures d'impédance et de bruit électrochimiques à l'établissement de corrélations entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'organisation structurale du dépôt métallique.

Ksouri Mekki

► To cite this version:

Ksouri Mekki. Application des mesures d'impédance et de bruit électrochimiques à l'établissement de corrélations entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'organisation structurale du dépôt métallique.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1977. Français. NNT : . tel-04784856

HAL Id: tel-04784856

<https://cnrs.hal.science/tel-04784856v1>

Submitted on 15 Nov 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

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

par Mr KSOURI Mekki

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

*Application des mesures d'impédance et de
bruit électrochimiques à l'établissement de corrélations
entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'orga-
nisation structurale du dépôt métallique.*

Soutenue le 23 Juin 1977

devant le jury composé de :

Mr H. CURIEN	Président
Mr M. CHEMLA	Examineur
Mr A. BOURAOUI	"
Mr I. EPELBOIN	"
Mr J.M. SAVEANT	"
Mr R. WIART	"

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ
خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ
اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ
الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ

C'est la première Révélation Coranique.

Dieu incite l'homme à étudier.

*A ma femme et ma fille,
à Tous mes parents et amis*

REMERCIEMENTS

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), dirigé par Monsieur I. EPELBOIN. Il m'est agréable de lui exprimer toute ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et proposé le sujet.

Je suis heureux de témoigner ici ma très respectueuse gratitude à Monsieur H. CURIEN, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a bien voulu présider mon Jury de Thèse.

Je sais particulièrement gré à Monsieur A. BOURAOUI, Professeur à La Faculté de Tunis, à Monsieur M. CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et Monsieur J.M. SAVEANT, Professeur à l'Université Paris VII, d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Il m'est agréable de remercier Monsieur R. WIART, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a constamment guidé et encouragé tout au long de mes recherches.

Je tiens à remercier Monsieur M. KEDDAM, Maître de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur C. GABRIELLI, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Monsieur J. AMBLARD, Attaché de Recherche au C.N.R.S., m'a aidé à identifier les textures de nickel, il m'est agréable de trouver ici l'occasion de l'en remercier.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes collègues du Laboratoire dont l'accueil amical et la cordiale sympathie ont contribué à faciliter mon travail. En particulier, je suis reconnaissant à Melle C. CHAPUIS, à Monsieur S. MAURO et à Melle J. THOMAS pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation pratique de ce manuscrit.

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

L'étude de l'électrocristallisation des métaux peut être envisagée sous deux aspects : cinétique de l'électrocristallisation et organisation structurale du dépôt. On atteint la cinétique de l'électrocristallisation en étudiant au cours même de l'électrolyse les relations entre le courant et le potentiel de l'interface (caractéristiques de polarisation, diagrammes d'impédance, bruit électrochimique ...). On détermine l'organisation structurale en examinant le dépôt après l'électrolyse.

Le but de ce mémoire est d'accéder à une description détaillée des phénomènes interfaciaux qui aboutissent au passage du courant et à la formation de l'édifice cristallin, de manière à établir des corrélations entre les deux aspects : cinétique et structure.

Il ressort de l'examen bibliographique présenté au chapitre I que les différentes descriptions des phénomènes qui se déroulent à l'interface font appel soit aux modalités de la croissance cristalline, soit à la cinétique réactionnelle, sans parvenir en général à concilier ces deux aspects. Une contribution à l'établissement de corrélations cinétique / structure a été apportée dans un mémoire antérieur (M.KSOURI, thèse de Docteur Ingénieur). En effet, ce travail a abouti, dans le cas de l'électrocristallisation du zinc en milieu Leclanché, à un modèle réactionnel permettant d'expliquer la forme particulière de la courbe courant-tension et la séquence des dépôts spongieux compacts et dendritiques qu'on observe lorsque le courant augmente. Cependant ce modèle nécessite un raffinement car il laisse subsister certains points obscurs qui seront soulignés dans le

premier chapitre. De plus, il apparaît indispensable de tester la généralité des corrélations obtenues jusqu'à présent dans un cas particulier en étudiant d'autres exemples d'électrocristallisation.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les conditions expérimentales d'électrolyse, ainsi que les méthodes d'étude. La mesure de l'impédance^a nécessite la mise au point d'un dispositif de compensation de la résistance d'électrolyte. Ce dispositif décrit dans le mémoire de thèse de Docteur Ingénieur mentionné plus haut, est brièvement rappelé dans le chapitre II. Lors de la mesure de l'impédance électrochimique, on ne considère que la réponse du système en valeur moyenne (comportement déterministe). C'est peut être la raison essentielle de l'absence de corrélation directe entre l'impédance et l'organisation structurale du dépôt. Au contraire, l'analyse des fluctuations spontanées du système (comportement stochastique) devrait être beaucoup plus sensible à la structure du dépôt. Les fluctuations i du courant définissent le bruit électrochimique et sont décrites par la fonction d'autocorrélation $\Psi_{ii}(\tau)$. La méthode utilisée pour mesurer $\Psi_{ii}(\tau)$ est également présentée dans le chapitre II. Elle repose essentiellement sur l'utilisation de deux chaînes de mesures identiques et indépendantes permettant par intercorrélation l'élimination des bruits parasites des deux chaînes.

Le chapitre III sera consacré à l'exposé des résultats expérimentaux relatifs à l'électrocristallisation du zinc, du plomb et de l'étain.

Pour expliquer les corrélations cinétique-morphologie établies au chapitre III, un modèle réactionnel particulièrement adapté au zinc sera décrit dans le chapitre IV. Ce modèle apporte une description fine des réactions interfaciales, certaines d'entre elles étant préférentiellement localisées sur des sites particuliers.

Dans le chapitre V, sont présentés les résultats expérimentaux relatifs à la mesure du bruit électrochimique dans le cas de deux métaux, d'abord le zinc dont les dépôts présentent différents types de morphologie, puis le nickel qui conduit uniquement à des dépôts compacts dont la texture varie avec les conditions d'électrolyse.

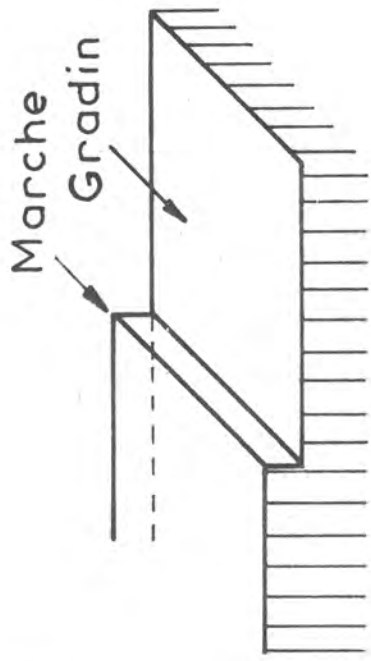
CHAPITRE I

SUR LES CORRELATIONS ENTRE LES ASPECTS CINETIQUES ET STRUCTURAUX

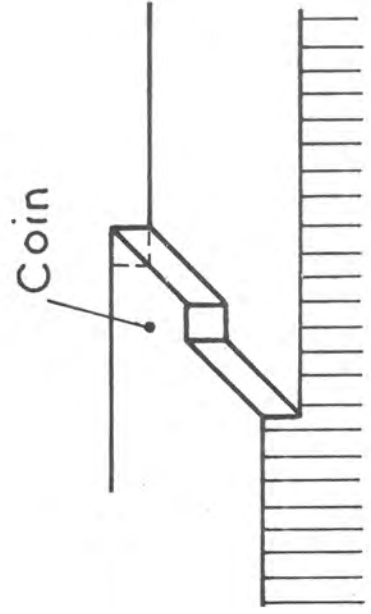
Au cours de l'électrocristallisation, le cation métallique, éventuellement complexé ou hydraté dans l'électrolyte, est transporté sous l'effet d'un champ électrique et d'un gradient de concentration vers la cathode où il se décharge en une ou plusieurs étapes conduisant au dépôt métallique. Dans ce travail, nous nous intéresserons essentiellement aux processus élémentaires qui se déroulent à la surface de la cathode et nous négligerons donc toutes les étapes se déroulant au sein de l'électrolyte (transport de matière, réaction chimique en volume précédant l'adsorption des cations ...). A l'interface métal-électrolyte, défini par la zone qui sépare les deux phases, solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), on admet en général l'existence d'intermédiaires formés lors de l'adsorption des cations provenant de l'électrolyte [1,2]. Ces intermédiaires adsorbés sont encore probablement chargés partiellement et n'ont pas encore perdu complètement leur cortège de molécules de solvant, de sorte que la notion d'adion ainsi introduite concilie l'existence d'intermédiaires de réaction avec les transferts successifs des z électrons de la cathode au cation z -valent. Ces adions non encore liés fortement au métal, peuvent se déplacer en surface avant de s'incorporer définitivement au réseau cristallin en différents sites de croissance [1-3] (fig. I.1) : marche (a) ; coin (b) ; vacance dans une marche (c) ou dans un plan (d). Les adions peuvent aussi se grouper par paquets formant des agrégats atomiques (clusters). Dès qu'un agrégat se développe et atteint une taille critique, il se forme un germe qui donne naissance à de nouveaux sites actifs de croissance, ce qui assure le renouvellement permanent de ces sites.

Ce qu'il advient des intermédiaires à l'interface dépend d'une part des réactions interfaciales qui traduisent leur décharge, ainsi que des modalités de la cristallogénèse. L'étude de l'électrocristallisation des métaux peut donc être abordée de deux points de vue :

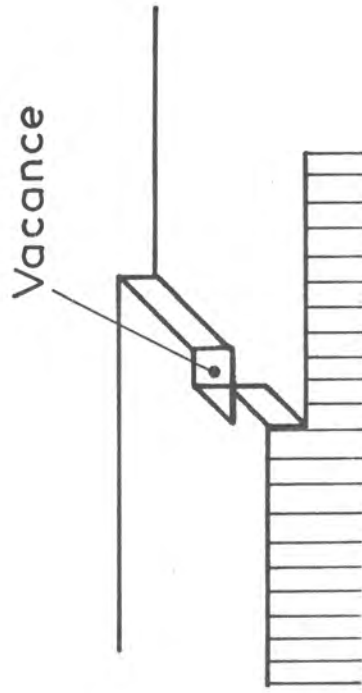
- Le premier consiste à étudier les propriétés structurales du dépôt : ce dernier, préparé dans des conditions d'électrolyse bien déterminées, est caractérisé au moyen de différentes techniques (microscopie électronique classique à balayage, diffraction des électrons et des rayons X ...). Ceci permet de mesurer différents paramètres définissant l'état



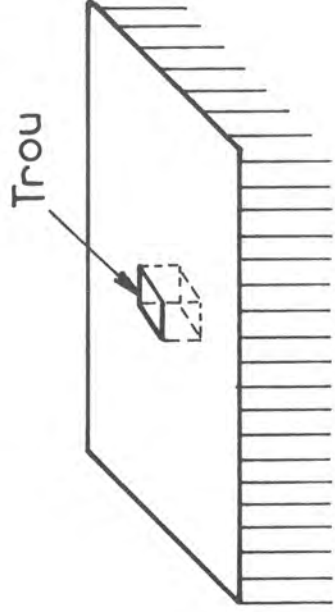
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. I-1

de surface et la structure du dépôt (sa morphologie : faciès des cristallites, leur taille, leur degré de coalescence, ou sa texture : orientation préférentielle de cristallites). Ces paramètres dépendent des conditions de l'électrolyse (composition de l'électrolyte, pH, densité de courant, tension cathodique, quantité d'inhibiteur présent dans l'électrolyte ...). Le but de ce type de recherche est de reconstituer la séquence des événements cristallographiques conduisant aux propriétés du dépôt obtenu.

- La deuxième approche consiste à étudier la cinétique de l'électro-cristallisation à l'aide des propriétés électriques de l'interface au cours de l'électrocristallisation. L'interface est considérée comme un quadripole dont on détermine les caractéristiques statiques et dynamiques : courbes courant-tension, diagrammes d'impédance.

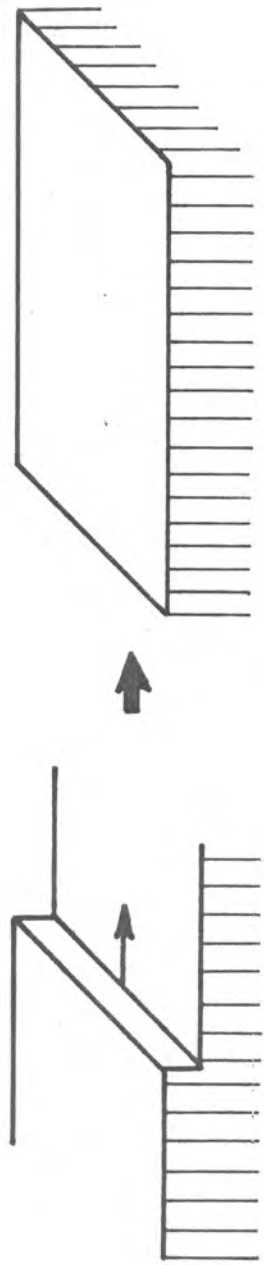
L'étude des courbes courant-tension renseigne sur la vitesse de la réaction globale et il est connu [4] que celle-ci peut être reliée à l'état de surface et à la structure du dépôt. En effet, on sait que l'introduction dans l'électrolyte de faibles quantités de certaines substances organiques, susceptibles de modifier considérablement les caractéristiques physiques des dépôts (texture de fibre, propriétés réfléchissantes de la surface, rugosité du dépôt ...), va généralement de pair avec un décalage de la courbe courant-tension vers les potentiels plus cathodiques.

Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, l'étude de l'impédance électrochimique, qui est sensée donner accès aux processus élémentaires se déroulant à l'interface, n'a pas permis jusqu'à présent d'approfondir et d'explicitier les liens qui existent entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'organisation structurale du dépôt. En particulier, dans le cas de l'électrocristallisation du nickel et du cobalt où ces deux aspects ont été largement étudiés au laboratoire [5-8], aucune corrélation n'a pu être établie expérimentalement entre les impédances et la texture du dépôt. Lorsque la densité de courant augmente, la texture du dépôt varie et on n'observe aucun changement net sur les diagrammes d'impédance au moment du changement de la texture du dépôt.

On peut alors se demander quelle est la signification de l'impédance mesurée lors d'un processus d'électrocristallisation. La propriété essentielle de cette impédance est son caractère inductif en basse fréquence. Un tel résultat qui apparaissait déjà dans des travaux anciens [67] a été obtenu depuis dans le cas de l'électrocristallisation de l'argent [13,14], du cuivre [13,15], du plomb [voir ch.III], de l'étain [voir ch.III,65], du zinc [16-19], du nickel [5,6] etc... . Il semble donc très général, l'impédance inductive pouvant être toutefois caractérisée par une ou plusieurs constantes de temps. On comprend donc que les diverses approches théoriques se soient efforcées avant tout d'expliquer ce caractère inductif attribué au début à une pureté insuffisante de l'électrolyte [68]. Jusqu'à présent, les interprétations qui ont été proposées, font appel soit aux modalités de la cristallogénèse, soit à la cinétique réactionnelle, sans parvenir à concilier ces deux aspects de manière satisfaisante. Nous allons maintenant examiner les différents modèles proposés dans la littérature pour rendre compte de cet effet inductif.

La première interprétation repose sur la participation de la germination à l'édification du dépôt métallique. A mesure que les intermédiaires adsorbés s'incorporent le long d'une marche, celle-ci avance (fig.I.2a) jusqu'à atteindre la limite de la surface. Une couche de métal est alors formée et la marche disparaît (fig. I.2b). A titre d'exemple, dans le cas du zinc, il faut environ 0,5 s pour former une monocouche atomique à 1 mA cm^{-2} . Comment le processus de croissance peut-il alors se poursuivre sur la surface ? La présence de défauts sur la surface du métal peut être à l'origine d'un renouvellement constant des fronts de croissance. Ainsi, la dislocation vis (fig.I.3a) donne naissance à une marche qui avance en tournant à la manière d'une vis (mouvement hélicoïdal) et se renouvelle donc sans arrêt (fig. I.3b). Par contre, en absence de défauts, pour que la croissance se poursuive, il est nécessaire d'envisager un processus de germination qui crée de nouveaux fronts de croissance.

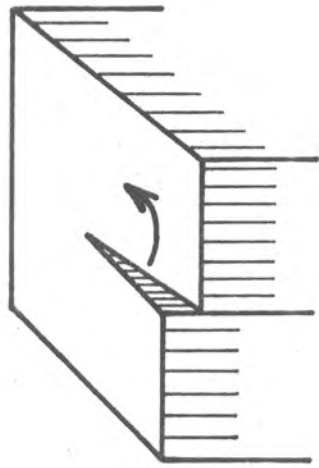
La vitesse de germination est une fonction croissante de la tension cathodique [9]. Il est en particulier possible de former un petit nombre de germes N sur une microélectrode, en appliquant une faible



(a)

(b)

Fig.I-2



(a)

(b)

Fig.I-3

impulsion de surtension de durée t_1 et d'amplitude η_1 , et d'observer ensuite la croissance cristalline en laissant croître ces N germes à une surtension $\eta_2 < \eta_1$, suffisamment faible pour ne pas donner naissance à d'autres germes [9,20]. Lorsqu'on applique un échelon de potentiel d'amplitude $\eta_1 - \eta_2$, la mesure de $i(t)$ (réponse indicielle) permet d'accéder à un temps de relaxation τ caractéristique de la germination. L'étude expérimentale de ce temps de relaxation a montré que τ décroît très vite lorsque η_1 augmente et que τ est fonction décroissante de η_2 [9]. Aucun de ces résultats ne peut être interprété par les théories thermodynamiques de germination proposées dans la littérature [9].

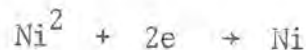
On peut considérer [21-26] la croissance tridimensionnelle comme la croissance simultanée de plusieurs couches sur lesquelles se reproduit la germination bidimensionnelle. Pour tenir compte du recouvrement des couches, ces auteurs utilisent l'équation d'Avrami qui donne la surface active réelle en fonction de la surface obtenue en absence de recouvrement si on suppose les germes complètement indépendants les uns des autres. Il a été aussi possible de calculer les régimes transitoires (réponse en courant à une impulsion de la vitesse de germination appliquée à l'état stationnaire) par des méthodes analytiques [21-26] aussi bien que par simulation [21-25]. Ces calculs prévoient une réponse capacitive qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Par contre, il a été montré récemment [26] que l'étude de la réponse de l'interface à une perturbation de la vitesse de germination combinée à une perturbation de la vitesse de propagation du front de croissance permet de prévoir une impédance inductive. Cependant celle-ci se traduit dans le plan complexe par un type de déformation de la boucle selfique qui n'a jamais été mis en évidence par l'expérience.

En conclusion, la germination combinée à la propagation du front de croissance apparaît comme une explication possible de l'existence du caractère inductif. Puisque cette germination crée de nouveaux sites de croissance, elle peut avoir pour conséquence une variation de la surface active de l'électrode avec la tension cathodique. On peut s'interroger sur la signification de cette surface active. Est-elle liée aux sites actifs où se déroulent les processus élémentaires ? Ou bien

correspond-t-elle simplement à l'aire géométrique de l'électrode qui dépend de la rugosité du dépôt et n'est pas liée de manière évidente aux réactions interfaciales décrivant le transfert de charge ?.

Certains auteurs [27,69] interprètent le caractère inductif de l'impédance par la variation de l'aire géométrique S de l'électrode avec le potentiel. En effet, on comprend que pour atteindre un nouvel état stationnaire lors d'une perturbation imposée ΔV , l'évolution de S c'est-à-dire de la rugosité de l'électrode nécessite la croissance ou la disparition d'un grand nombre de couches atomiques du métal (il faut environ 0,5 s pour former une monocouche de métal à 1 mA cm^{-2}). Elle pourrait donc être à l'origine de temps de relaxation relativement longs. Nous allons montrer, en prenant pour exemple le cas du nickel, que cette hypothèse n'est pas satisfaisante.

Supposons que le transfert des deux électrons s'effectue pratiquement en une seule étape



Le courant d'électrolyse I sera lié à la densité du courant J , qui dépend de la tension cathodique V et de la concentration c des ions Ni^{2+} par :

$$I = SJ(V,c) \quad (1)$$

où S est la superficie de l'électrode. D'après [27], on peut envisager que le caractère inductif de l'impédance puisse être dû à une variation de S avec le potentiel. En effet, à l'abri de l'influence du transport de matière, c ne dépend pas de V et, lorsqu'on impose à V une perturbation sinusoïdale ΔV de faible amplitude, la réponse de l'électrode en courant est :

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_V \Delta S \quad (2)$$

L'équation (2) conduit à une impédance dont l'inverse est :

$$\Delta I / \Delta V = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_S + J \Delta S / \Delta V \quad (3)$$

Si la variation de S avec V était négligeable, cette impédance se réduirait à la résistance de transfert $R_t = 1/(\partial I/\partial V)_S$. L'existence du deuxième terme de (3) correspond par contre au fait que l'ajustement de S à une nouvelle valeur lors d'une perturbation ΔV s'effectue avec un certain retard. Si la superficie S de l'électrode augmente avec la polarisation cathodique [$(\frac{\Delta S}{\Delta V})_{sta} > 0$] dans les conditions stationnaires, l'impédance de l'électrode donnée par l'équation (3) peut avoir un caractère inductif en basse fréquence.

En particulier, dans les conditions stationnaires, pour lesquelles la fréquence $f \rightarrow 0$, on déduit de (3) que :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_t} + J \left(\frac{\Delta S}{\Delta V} \right)_{sta} \quad (4)$$

où R_p est la résistance de polarisation.

D'où la variation relative de l'aire de l'électrode avec le potentiel :

$$\frac{1}{S} \left(\frac{\Delta S}{\Delta V} \right)_{sta} = \frac{1}{I} \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_t} \right) \quad (5)$$

A titre d'exemple, l'application de cette équation à certains diagrammes d'impédance obtenus au cours de l'électrocrystallisation du nickel à partir de l'électrolyte de Watts additionné de butyne 2 diol 1.4, conduit à une variation relative d'aire de 1% par mV. Avec cet électrolyte, on observe une impédance inductive entre 10 et 250 mA cm⁻² environ [5], soit sur un domaine de tension de 200 mV. A la variation relative d'aire de 1% par mV, supposée constante dans ce domaine de tension, il devrait correspondre une augmentation absolue de l'aire S voisine de 25, c'est-à-dire que S devrait être triplée quand on passe de 10 à 250 mA cm⁻². Or l'observation "in-situ" de la surface de l'électrode avec un objectif immergé dans l'électrolyte et muni d'un dispositif à contraste différentiel, ainsi que les mesures "ex-situ" de la rugosité du dépôt, n'ont jamais révélé une aussi grande variation de la surface avec le potentiel. Ceci permet de penser que la superficie de l'électrode est pratiquement indépendante de la densité de courant, ou que sa variation est beaucoup trop faible pour pouvoir être à l'origine du caractère inductif de l'impédance.

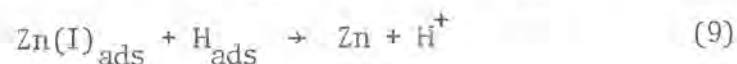
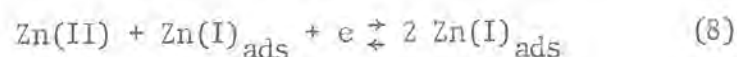
L'étude des dépôts de nickel mats, obtenus en absence de composé organique, ne permet pas non plus de relier l'aire géométrique de l'électrode à l'impédance inductive. En effet, pour rendre compte de cet effet inductif, mis en évidence aux densités de courant comprises entre 10 et 150 mA cm⁻² environ [5], l'aire S de l'électrode devrait augmenter de façon monotone dans cette plage de densités de courant. Or, la variation de la rugosité du dépôt avec la densité de courant révèle, précisément dans cette plage, l'existence d'un minimum à 30 mA cm⁻² [7,28]. Bien que l'amplitude quadratique moyenne du microrelief σ ne soit pas une mesure directe de la superficie S de l'électrode, on peut raisonnablement penser que S passe aussi par un minimum à 30 mA cm⁻². En conséquence, puisque $(\Delta S/\Delta V)_{sta} \ll 0$ entre 10 et 30 mA cm⁻², on devrait observer dans cette plage de densité de courant non pas une réponse inductive de l'électrode mais une réponse capacitive, ce qui est en contradiction avec les données expérimentales.

Un autre fait observé au cours de l'électrocristallisation du nickel prouve également que l'évolution de S ne peut pas être à l'origine de l'impédance faradique inductive. L'expérience consiste à suivre au cours de l'électrolyse l'évolution de l'impédance cathodique à une fréquence donnée, en prenant comme substrat une face plane d'un monocristal de nickel préparée par polissage électrolytique. On constate que l'effet inductif apparaît dès les premiers instants de l'électrocristallisation, où le dépôt est monocristallin et présente une surface parfaitement lisse, sans aucune figure de croissance détectable au microscope électronique [7]. L'effet inductif se manifeste donc aussi bien avec la surface plane qu'avec la surface rugueuse du dépôt polycristallin qui se forme par la suite, et il ne semble donc pas lié à l'apparition des pyramides de croissance sur l'électrode.

Ces divers résultats concordent pour repousser l'hypothèse d'une éventuelle relaxation d'aire géométrique de l'électrode pouvant expliquer l'effet inductif observé en basse fréquence lors de l'électrocristallisation du nickel. Une conclusion analogue a été obtenue dans le cas de la dissolution anodique du cuivre [29].

Par contre, il est concevable qu'il soit nécessaire de tenir compte de la variation avec la tension cathodique du nombre de sites (tels les sites de croissance) concernés par les étapes élémentaires de l'électrocrystallisation, pour rendre compte de l'impédance inductive. La surface active à considérer apparaît alors indissociable des processus faradiques qui décrivent le transfert de charges à l'interface.

De tels processus peuvent eux-mêmes être à l'origine d'une impédance inductive. Par exemple dans le cas de l'électrocrystallisation du nickel, il est connu qu'un couplage simple de deux réactions hétérogènes permet d'expliquer l'impédance inductive : celle-ci traduit alors la relaxation du recouvrement partiel de l'électrode par l'adion intermédiaire [5,6]. Le présent mémoire portant en grande partie sur l'étude de l'électrocrystallisation du zinc, nous allons montrer dans ce cas précis, qu'un couplage de plusieurs réactions hétérogènes permet de calculer une impédance inductive caractérisée par plusieurs constantes de temps. Les réactions interfaciales envisagées [16,19,30-32] décrivent l'adsorption de l'hydrogène et la décharge progressive des cations par l'intermédiaire d'un adion $Zn(I)_{ads}$ de la manière suivante :



La dernière réaction décrit l'adsorption d'un anion A^- dont la nature peut dépendre de l'électrolyte considéré.

Soit θ_i le taux de recouvrement instantané de la surface cathodique par l'intermédiaire adsorbé i . Le courant I traversant l'interface pour une tension V est obtenu en écrivant le bilan d'électrons :

$$I = g(V, \theta_i) \quad (13)$$

La relation (13) conduit à la caractéristique courant-tension.

Les équations différentielles décrivant l'évolution des taux de recouvrement θ_i sont obtenues en écrivant les bilans de matière à l'interface :

$$\frac{d\theta_i}{dt} = f(V, \theta_i) \quad (14)$$

Si l'on superpose une perturbation de faible amplitude à la tension continue V , on détermine une impédance électrochimique Z_F qui, d'après le concept des taux de recouvrement, s'exprime par :

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I}{\Delta V} = \left(\frac{\partial g}{\partial V}\right)_{\theta_i} + \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial \theta_i}\right)_{V, \theta_{j \neq i}} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \quad (15)$$

Dans cette expression, le premier terme définit la résistance de transfert $R_t = 1 / (\partial g / \partial V)_{\theta_i}$, les termes $\frac{\Delta \theta_i}{\Delta V}$ sont calculés à partir de (14) et correspondent aux termes de relaxation.

La résolution du système d'équations 13, 14 et 15 conduit dans le cas de l'électrocristallisation du zinc à une caractéristique courant-tension en forme de S, et à une impédance inductive caractérisée par trois constantes de temps en basses fréquences. Par conséquent, le concept des taux de recouvrement de la surface par des intermédiaires adsorbés permet d'expliquer l'effet inductif observé sur l'impédance en basse fréquence et également l'existence de plusieurs constantes de temps.

Dans le cas particulier du zinc, l'analyse conjuguée des impédances et des courbes courant-tension a permis de mettre en évidence le rôle primordial joué par la réaction autocatalytique dans le mécanisme réactionnel [16,19,30-32] car celle-ci est à l'origine des états stationnaires multiples. De plus, son couplage avec la diffusion superficielle des adions permet de prévoir des surintensités locales capables d'amorcer la croissance des dépôts non réguliers aux faibles et aux fortes densités de courant.

Cependant, cette première tentative de modélisation laisse subsister des points obscurs en partie signalés par ailleurs [16,19] et que nous allons examiner successivement.

1. Nous avons montré [16,19], et nous le confirmons au ch. III que la concentration de Zn(II) au sein de l'électrolyte a un effet très net sur les courbes courant-tension :

Une diminution de la concentration de Zn(II) rend la courbe univoque et la déplace vers les polarisations cathodiques plus élevées. Cet effet est d'autant plus significatif qu'il est général puisqu'on le retrouve aussi bien en milieu acide que basique. Il est important que le modèle puisse simuler de tels effets. Dans le cas du couplage des réactions 6 à 12, la simulation d'une diminution de la concentration de Zn(II) a bien pour effet de déplacer la courbe courant-tension vers les polarisations cathodiques plus élevées, mais au lieu de la rendre univoque, elle élargit la plage de potentiels où on observe des états stationnaires multiples. Ce désaccord entre modèle et résultats trouve certainement son origine dans le fait que les réactions hétérogènes ne correspondent pas bien à la réalité et il s'avère donc nécessaire d'améliorer le modèle.

2. L'idée de la présence d'un intermédiaire du type anion $Zn A_{ads}$ à l'interface n'est pas non plus satisfaisante. En effet, cet anion devrait se désorber aux fortes polarisations cathodiques, et on ne devrait plus observer sur l'impédance que les relaxations des recouvrements de H_{ads} et $Zn(I)_{ads}$. En fait, il n'en est pas ainsi car les trois processus de relaxation subsistent dans une large plage de sur-tension cathodique.

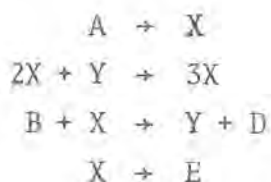
3. La troisième critique porte sur la forte valeur de la concentration superficielle maximale β_1 de H_{ads} qu'il a été nécessaire d'adopter pour rendre compte de l'ordre de grandeur de la plus longue des constantes de temps de l'impédance. En effet β_1 est environ 100 fois plus grand que la densité superficielle $\beta_0 = 2,72 \cdot 10^{-9} M cm^{-2}$ des atomes de zinc dans le plan compact (0001) où la distance interatomique vaut $2,659 \text{ \AA}$. En fait, même si l'on tient compte d'une pénétration de

l'hydrogène dans le métal, et de la rugosité de l'électrode qui à l'échelle atomique doit être assez élevée à cause de la croissance tridimensionnelle du réseau métallique, cette valeur de β_1 est difficile à concilier avec l'hypothèse d'une adsorption mettant en jeu une seule couche atomique.

4. La quatrième critique est relative à l'apparition des dépôts dendritiques. En effet, le modèle prévoit l'apparition de dendrites à des densités de courant trop basses par rapport à celles où on les observe effectivement. On peut alors se demander si le couplage entre la diffusion superficielle des adions et les réactions interfaciales suffit pour expliquer l'apparition des dendrites. En outre, la raison pour laquelle des distributions non uniformes de la densité de courant peuvent s'établir à partir d'un état de référence uniforme n'est pas évidente. C'est pour permettre d'approfondir ces questions relatives à l'établissement des surintensités locales et à l'origine du déclenchement du dépôt à structure non compacte que nous examinons maintenant les conditions d'établissement des structures dites dissipatives en cinétique homogène.

Il est connu en cinétique homogène [33-41], que les systèmes mettant en jeu un couplage entre le transport de matière et plusieurs réactions chimiques dont une est du type autocatalytique, peuvent être le siège d'organisations spatio-temporelles. De telles organisations, appelées structures dissipatives, sont entretenues par les flux d'énergie et de matière que le système échange avec l'extérieur [33-43].

Un exemple typique de modèle de réactions homogènes conduisant à des structures dissipatives, très étudié actuellement, est le modèle dit trimoléculaire [36-40]. Ce modèle suppose que le mécanisme global $A + B \rightarrow D + E$ s'effectue en plusieurs étapes élémentaires mettant en jeu deux espèces intermédiaires X et Y. Le mécanisme réactionnel est le suivant



La réaction $2X + Y \rightarrow 3X$ est du type autocatalytique. D'après cette réaction une inhomogénéité de la concentration de X dans le système est amplifiée. La diffusion de X tend à détruire cette inhomogénéité, et la compétition entre les effets de la diffusion et de la réaction autocatalytique peut conduire à une auto-organisation spatio-temporelle du système.

L'écriture des bilans locaux de matière conduit à un système d'équations différentielles permettant de prévoir l'existence d'états stationnaires uniformes et de structures dissipatives. L'étude de la stabilité de l'état stationnaire uniforme peut être abordée à partir de ces mêmes équations de bilan de matière par la méthode classique des modes normaux pour des perturbations petites autour de l'état stationnaire uniforme. Par contre, la mise en évidence de taille critique de perturbation au-delà de laquelle l'état uniforme n'est plus stable et bifurque vers une structure dissipative, nécessite une description plus fine en particulier tenant compte des non linéarités du système. Ce dernier est alors décrit à l'aide de la fonction $P(X,Y,t)$ qui donne la probabilité d'observer dans l'élément de volume dV , les valeurs X et Y à l'instant t. L'équation d'évolution $\frac{dP(X,Y,t)}{dt}$ du système, établie aisément en utilisant la théorie des processus markoviens [42,43] est appelée l'équation maîtresse ou équation de Kolmogorov du système. A partir de celle-ci, on exprime les moments des différents ordres des variables aléatoires $X(t)$, $Y(t)$ [42,43]. On retrouve en particulier les équations déterministes du bilan de matière à partir de l'expression du moment du premier ordre. L'étude des moments du second ordre met en évidence l'existence d'une taille critique de fluctuation au-delà de laquelle le système se déstabilise et donne naissance à des structures [38-40,42,43]. Les structures dissipatives se manifestent dans les systèmes chimiques homogènes à deux intermédiaires, par des ondes de concentrations constituées d'une succession de zones où domine alternativement l'un ou l'autre des intermédiaires de réaction [44 - 47]. La réaction de Belousov-Zhabotinski [44 - 46] et les anneaux de Liesegang [47] sont deux exemples de systèmes chimiques homogènes donnant lieu à ces phénomènes.

Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc où on a mis en évidence l'existence de distributions périodiques de la densité de courant à la surface de l'électrode, on peut se demander s'il est possible de mettre en évidence une taille critique des fluctuations, au-delà de laquelle les structures dissipatives s'établissent d'une manière définitive. Nous apporterons une réponse à cette question dans le 4ème chapitre.

Dans l'exposé qui précède, nous venons de voir que l'impédance attachée à l'électrocristallisation peut s'expliquer par un couplage de réactions hétérogènes se déroulant à l'interface, et qu'elle n'est pas liée de manière directe à la rugosité macroscopique du dépôt. De ce fait il est évident qu'on ne peut observer expérimentalement une corrélation directe entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'organisation structurale du dépôt. Si corrélation il y a, comme dans le cas du zinc, celle-ci est en fait indirecte et passe par un modèle décrivant des processus interfaciaux relativement complexes. On peut alors se demander si cette absence de corrélation ne serait pas due au fait qu'en mesurant l'impédance, de même qu'en observant le courant continu d'électrolyse, on considère la réponse du système en valeur moyenne (comportement déterministe) à des perturbations extérieures. Par contre l'analyse des fluctuations spontanées du système (comportement stochastique) devrait être beaucoup plus sensible à la structure des dépôts. On conçoit en effet que celle-ci résulte de la croissance et de la coalescence des cristallites dont la naissance et probablement la mort ou la fin de croissance sont des événements aléatoires. Il nous apparaît donc particulièrement intéressant, dans la recherche de corrélations entre les deux aspects cinétique et structure, d'étudier le bruit électrochimique au cours de l'électrocristallisation des métaux. Jusqu'à présent, les seules mesures de bruit d'électrocristallisation effectuées concernent des microélectrodes où le nombre de cristallites qui se forment est très réduit [9]. A notre connaissance, aucune mesure n'a été faite dans le cas d'une surface où de nombreux cristallites croissent simultanément assurant une vitesse stationnaire de cristallogénèse. Des résultats fructueux sont d'autant plus à espérer des mesures du bruit électrochimique que dans d'autres domaines de la physico-chimie, il a déjà été montré que le bruit est apte à caractériser l'état de surface de films minces [10], ou l'état

de certaines interfaces comme les jonctions métal-oxyde-semi conducteur (M.O.S.) [11]. En électrochimie, il a également été montré que le bruit électrochimique est lié à l'état de surface d'une électrode de fer où le claquage de la couche passivante engendre une corrosion par piqûres [66].

Avec différents systèmes électrochimiques, il a été possible d'interpréter les mesures du bruit électrochimique par un modèle qui rend également compte de l'impédance [12]. En particulier, dans le cas de la dissolution anodique du fer, ainsi que lors d'un processus de transfert de charge limité par le transport de matière, on rend compte du bruit électrochimique mesuré, en tenant compte uniquement des fluctuations des flux de matière échangée à l'interface et en supposant ces fluctuations dérivées d'un comptage poissonien [12]. On peut se demander si ce genre de concepts suffit à interpréter les fluctuations dans le cas de l'électrocristallisation où il y a formation d'un édifice constitué d'un assemblage de cristallites. C'est un point que l'on se propose d'éclaircir dans ce mémoire.

La méthode d'analyse que nous avons adoptée dans notre travail peut se représenter schématiquement sous la forme donnée sur la fig. I.4. Deux démarches, l'une expérimentale, l'autre théorique, seront suivies :

- Au cours de la démarche expérimentale, on commence par tracer la caractéristique courant-tension stationnaire $f_1(I,V) = 0$. Ensuite, en chaque point de cette caractéristique, on mesure d'une part l'impédance de l'interface $Z_1(f)$, d'autre part le bruit électrochimique de l'interface. De plus, les dépôts préparés en chaque point de la caractéristique sont étudiés soit au microscope électronique à balayage (MEB) pour définir la morphologie, soit aux rayons X pour déterminer la texture.

- La démarche théorique consiste à calculer à partir d'un modèle des expressions analytiques ($f_2(I,V) = 0$; $Z_2(f)$; fonction de corrélations ...) et à les confronter aux résultats expérimentaux. On choisit alors le modèle minimal qui pour un nombre minimum de paramètres rend compte des faits expérimentaux.

Il est évident qu'en pratique les deux démarches ne sont pas indépendantes, et des renseignements tirés de l'une permettront souvent d'accélérer le développement de l'autre.

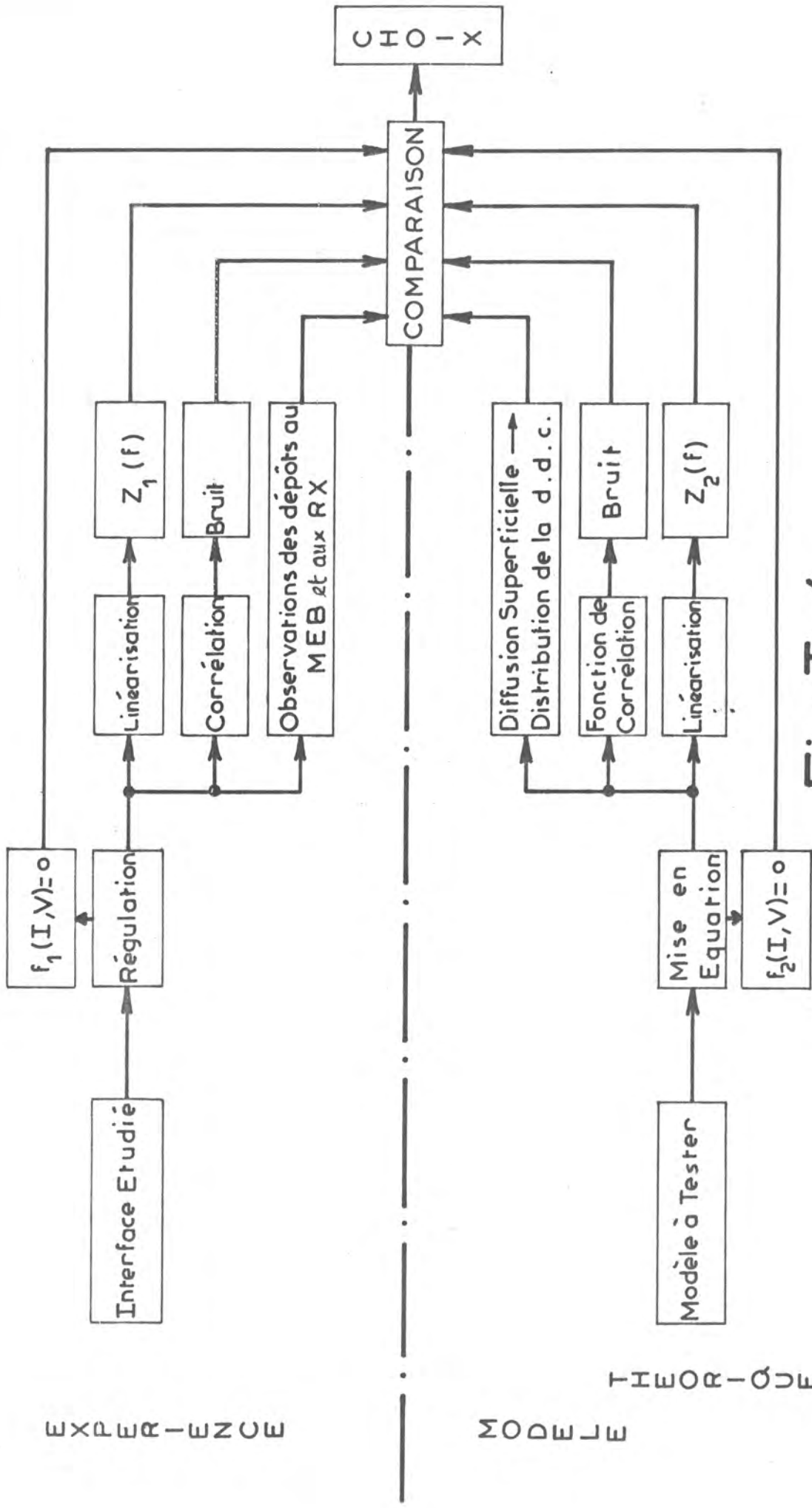


Fig.I-4

EXPER-ENCE

MODELE

TIWOR-02W

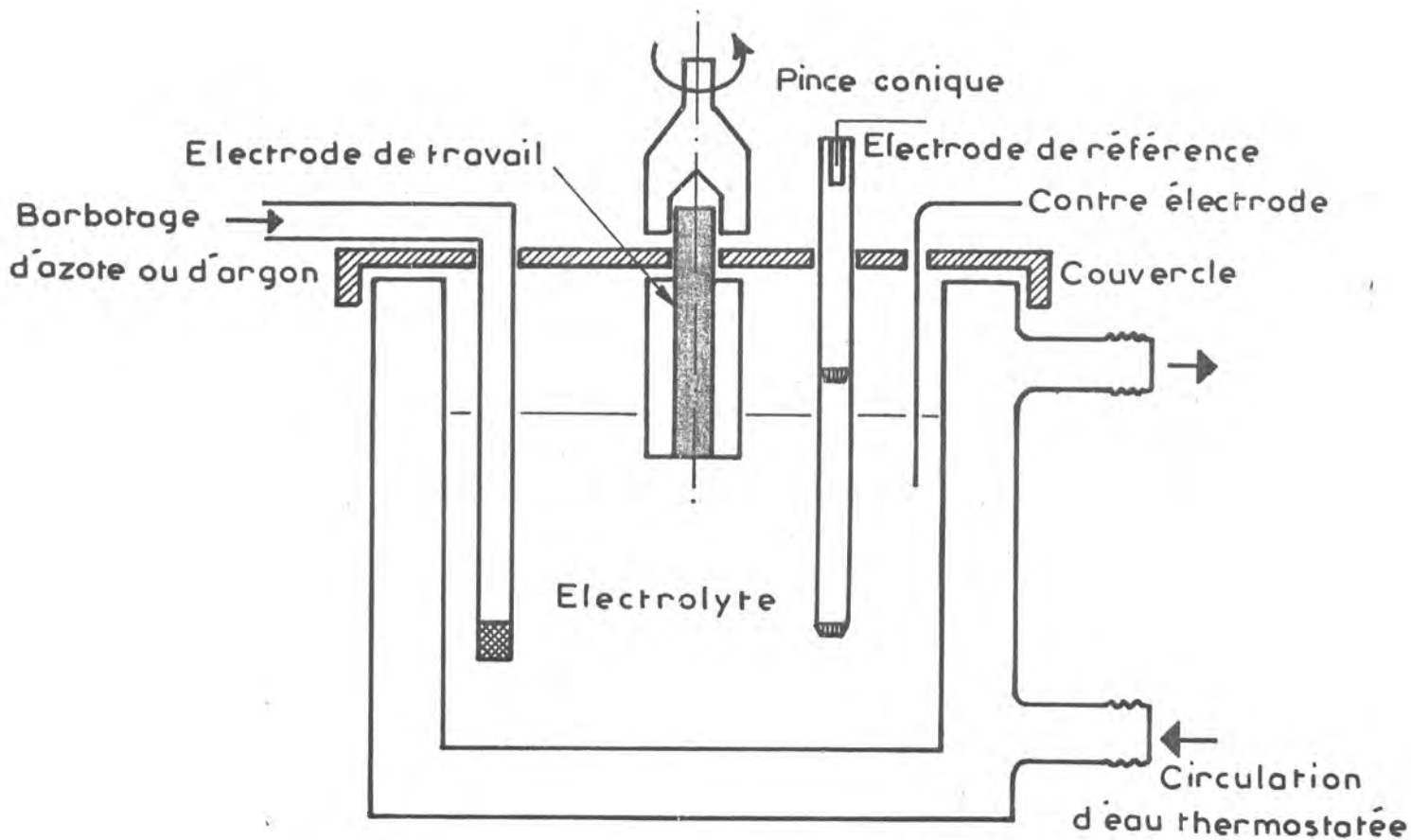
CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

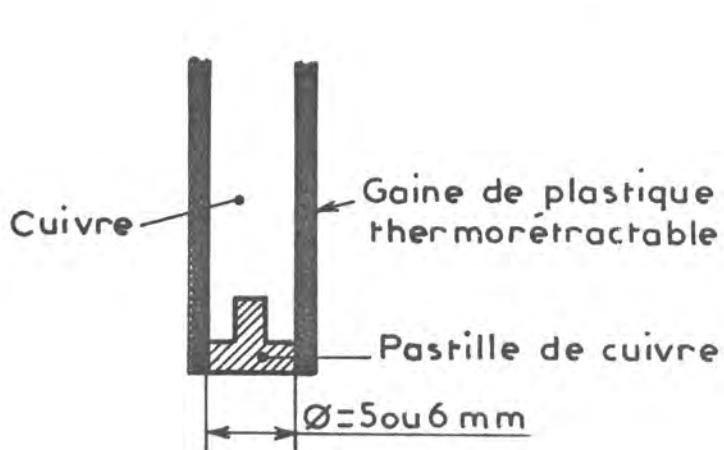
II - 1 CELLULE D'ELECTROLYSE - ELECTROLYTES

La cellule d'électrolyse utilisée (fig.II.1a) est un cylindre de verre d'axe vertical, formé de deux parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée. Ce système permet de réguler la température de l'électrolyte à $\pm 0,2^\circ$ près. Dans le cas de l'électrocristallisation du nickel, la température de l'électrolyte est régulée à 50°C , elle est maintenue à 25°C dans le cas du zinc, du plomb et de l'étain. L'atmosphère de la cellule est contrôlée par le barbotage d'un gaz inerte (azote ou argon).

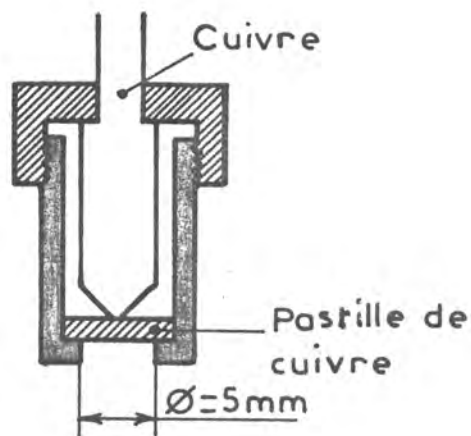
L'électrode de travail sur laquelle est effectué le dépôt est la section droite d'un cylindre. Celui-ci est en cuivre dans le cas de l'électrocristallisation du plomb, de l'étain ou du zinc ; il est en laiton dans le cas du nickel. La surface latérale de ce cylindre (fig.II.1b) est isolée de l'électrolyte par un enrobage de résine acrylique (type spécifique) ou de plastique thermorétractable. La partie supérieure du cylindre est maintenue dans une pince conique solidaire d'un système de transmission entraîné par un moteur. L'électrode prend ainsi un mouvement de rotation uniforme autour de son axe et constitue un disque tournant de surface $0,2\text{ cm}^2$ (cas de l'étain), $0,28\text{ cm}^2$ (cas du zinc et du plomb) ou $6,6\text{ cm}^2$ (cas du nickel). La vitesse de rotation Ω de cette électrode peut varier de 0 à $5\,000\text{ tr.mn}^{-1}$; à ces vitesses, l'écoulement reste laminaire car le nombre de Reynolds ne dépasse pas 10^4 . L'utilisation d'un tel dispositif permet de préparer des dépôts électrolytiques dans des conditions hydrodynamiques bien contrôlées. Sauf cas exceptionnel, la vitesse de rotation est toujours assez élevée pour que la courbe courant-tension soit indépendante de cette vitesse, c'est-à-dire du transport par diffusion convective des espèces chimiques vers la cathode. Le contact électrique entre l'électrode de travail et le circuit de mesure est réalisé par un contacteur au mercure.



(a)



(b)



(c)

Fig. II-1

(a) CELLULE D'ELECTROLYSE

(b) et (c) ELECTRODES UTILISEES POUR LA PREPARATION DES DEPOTS. Le type (c) permet d'éliminer les effets de bord.

La contre électrode est généralement du type anode soluble :

- Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc en milieu basique, elle est constituée d'une plaque cylindrique de zinc Johnson de pureté 99,999%. En milieu très acide ($\text{pH} < 4$), afin d'éviter une attaque chimique, cette anode de zinc est remplacée par une anode en platine.
- Dans le cas de l'étain, l'anode est constituée d'une plaque cylindrique d'étain de pureté 99,9%.
- Dans le cas du plomb, elle est constituée d'un barreau de plomb de pureté 99,999%. Ce barreau, recourbé en arc de cercle, est posé au fond de la cellule.
- Enfin dans le cas du nickel, l'anode est constituée d'un disque de nickel de pureté 99,925%. Ce disque de surface 7 cm^2 environ est posé au fond de la cellule.

Le potentiel V de l'électrode de travail (reliée à la masse) est reporté par rapport à une électrode de référence. La tension U mesurée contient un terme de chute ohmique $R_e I$ et elle est donnée par la relation

$$U = V + R_e I$$

où I est le courant traversant l'interface et R_e la résistance d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La valeur de cette résistance d'électrolyte R_e dépend de la résistivité ρ de l'électrolyte, du diamètre ϕ de l'électrode de travail, et de la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [48]. Dans le cas idéal où l'électrode de référence est infiniment éloignée de l'électrode de travail [48], R_e est donné par

$$R_e = \frac{\rho}{2 \phi}$$

Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes au calomel en solution saturée de KCl , et à deux compartiments intermédiaires séparés par des frittés. Afin d'éviter la pollution de l'élément de référence et celle de l'électrolyte, le compartiment intermédiaire en contact avec l'électrolyte

est rempli de ce même électrolyte tandis que l'autre compartiment contient une solution saturée de KCl. Dans le cas du plomb, où l'électrolyte contient $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, les deux compartiments sont remplis d'une solution saturée de KNO_3 , afin d'éviter la formation de PbCl_2 qui obstrue les frittés

Dans le cas de l'électrocrystallisation de l'étain, nous avons choisi un électrolyte utilisé industriellement dans les bains d'étamage. Il a été préparé à partir de produits de pureté technique et a pour composition : 0,25 M de cations $\text{Sn}(\text{II})$ et 0,32 M d'acide phénolsulfonique.

Les solutions électrolytiques utilisées pour étudier l'électrocrystallisation du nickel, du zinc et du plomb ont été préparées au laboratoire à partir de produits purs pour analyse et d'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions.

Dans le cas du zinc, les solutions électrolytiques, préparées à partir de produits d'origine Merck, sont de type industriel. Le premier électrolyte de composition 1M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x\text{M ZnSO}_4$ (x variable jusqu'à 1,5M) est utilisé en métallurgie du zinc ; son pH est ajusté avec quelques gouttes de H_2SO_4 (d = 1,84). Le deuxième type d'électrolyte est celui de la Pile Leclanché de composition 2,67M de $\text{NH}_4\text{Cl} + x\text{M de ZnCl}_2$ (x variable jusqu'à 0,72), son pH est ajusté avec quelques gouttes de NH_4OH (d = 0,92) ou d' HCl (d = 1,15). Enfin le troisième type d'électrolyte, employé dans les accumulateurs a pour composition 7M $\text{KOH} + x\text{M ZnO}$ (x varie jusqu'à 1,24). Les solutions les plus concentrées sont sursaturées en ZnO et sont obtenues de la manière suivante : Dans une solution 21M en KOH portée à l'ébullition, on fait dissoudre progressivement la quantité voulue de ZnO , ensuite la solution est ramenée à 7M KOH par dilution progressive au cours du refroidissement [49].

Dans le cas du plomb, les électrolytes préparés à partir de produits Merck pur pour analyse sont des solutions de nitrate de plomb de concentration variable (0,1 M à 1,7 M environ). Nous avons ajouté du nitrate de sodium dans les électrolytes faiblement concentrés afin que la résistance d'électrolyte R_e ne devienne pas trop grande.

Enfin dans le cas du nickel, la solution préparée à partir de produits Prolabo (purs pour Analyse) est du type Watts, contenant par litre :

300 g (1,07 M) de sulfate $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 35 g (0,15 M) de chlorure $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 et 40 g (0,65 M) d'acide borique H_3BO_3

Le pH est ajusté à la valeur désirée à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque ($d = 0,92$) ou d'acide sulfurique ($d = 1,84$). Les valeurs indiquées du pH sont mesurées à 50°C .

II - 2 PREPARATION ET OBSERVATION DES DEPOTS

Avant chaque dépôt la surface de l'électrode est polie au papier émeri (grade 600) puis rincée à l'eau permutée. Dans le cas de l'étain, afin d'obtenir un dépôt adhérent sur toute la surface de l'électrode, avant chaque série de mesure, on dépose une couche d'étain sur l'électrode au cours d'une impulsion potentiostatique (potentiel $U = - 720 \text{ mV E.C.S.}$; durée = 7s)

Les épaisseurs de dépôt, quelques dizaines de μm , sont suffisantes pour éviter l'épitaxie [8] et la morphologie de dépôt ne dépend plus de l'épaisseur. Si d est la densité du métal déposé, S la section de l'électrode de travail et l l'épaisseur, la masse m de dépôt est donnée par $m = d S l$ d'où l'épaisseur moyenne $l = \frac{m}{d S}$. D'autre part m est donnée par la loi de Faraday, qui dans le cas d'un rendement d'électro-cristallisation égal à l'unité, est $m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} q$. Dans cette relation, F est la constante de Faraday ($F = 96\ 500 \text{ C}$), A la masse atomique du métal déposé, n sa valence et q la quantité d'électricité égale au produit du courant traversant l'interface par la durée de l'électrolyse. L'épaisseur l est alors donnée par $l = \frac{1}{d S} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot q$. Dans le cas du zinc cette épaisseur vaut $l \approx 1,7 \cdot 10^{-3} q$ où l est exprimé en μm et q en mC . Elle est donnée par $l \approx 2,5 \cdot 10^{-3} q$ dans le cas du plomb, par $l \approx 4 \cdot 10^{-3} q$ dans le cas de l'étain et par $l \approx 5,4 \cdot 10^{-3} q$ dans le cas du nickel.

Le calcul présenté ci-dessus ne tient pas compte de l'effet de la distribution de la densité de courant (champ primaire) due à la forme géométrique particulière de l'électrode de travail [50,51]. Si cet effet est négligeable aux faibles densités de courant, il devient assez important aux fortes densités de courant où on observe un développement préférentiel des dépôts sur le pourtour de l'électrode. Ainsi dans le cas du plomb et de l'étain, aux fortes densités de courant, les dendrites se développent davantage sur la périphérie de l'électrode au détriment de la formation du dépôt dans la partie centrale. Aussi, dans le but de pallier cet inconvénient, et afin d'obtenir des dépôts métalliques uniformes sur toute la surface de l'électrode, nous avons dû modifier légèrement la géométrie de l'électrode de façon à uniformiser la distribution primaire de la densité de courant. On sait [51] en effet, que dans le cas où l'isolant dépasse la surface métallique (fig.II.1b), les conditions électriques aux bords sont changées et la distribution primaire de la densité de courant devient uniforme sur toute la surface de l'électrode.

Afin de permettre l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), les dépôts de zinc, de plomb et d'étain sont effectués sur des pastilles cylindriques de cuivre (fig.II.1b) juxtaposées à la base d'un cylindre du même métal. Les surfaces latérales du cylindre et de la pastille sont isolées de la solution par une gaine en plastique thermorétractable. Afin de pouvoir contrôler au diffractomètre la texture du dépôt de nickel, ce dernier est effectué sur une grande surface (35 à 6,6 cm²) constituée par la section droite d'un cylindre de laiton dont la paroi latérale est isolée de la solution par un enrobage de résine acrylique.

II - 3 TRACE DE COURBES COURANT-TENSION ET DE DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

II - 3 - 1 Tracé de courbes courant-tension

La cellule d'électrolyse peut être considérée comme un tripôle (trois bornes voir fig. II.2.) : l'électrode de travail E.T., la contre-électrode C.E. et l'électrode de référence E.R. Un courant I circule entre la C.E. et l'E.T. . Le potentiel U mesuré sur la référence conduit au potentiel de l'interface par la relation $V = U - R_e I$.

Nous avons utilisé deux types de régulations. D'une part une régulation potentiostatique qui impose un potentiel $U = \text{cst}$ à l'E.R. . D'autre part une régulation galvanostatique qui impose le courant I qui traverse la cellule. Il est évident que le choix de la régulation est tributaire de la forme de la courbe courant-tension à étudier. Dans la suite, on utilisera souvent une régulation galvanostatique. Ce choix est justifié par les faibles valeurs de la résistance de polarisation observées sur les courbes courant-tension stationnaires relevées dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, du plomb et de l'étain.

Le galvanostat (G) permet d'imposer le courant I qui traverse l'interface. Sa fonction de transfert est donnée par $I = -kE$, où E est une tension de consigne variable délivrée par le pilote (P) (voir fig. II.2), et k est le gain du galvanostat. Un milliampèremètre inséré dans le circuit de la contre électrode permet la mesure du courant I imposé. La valeur de la tension U de l'E.R. est mesurée à l'aide d'un voltmètre numérique (sensibilité 0.1 mV). Le tracé d'une caractéristique ($U-I$) s'effectue de la manière suivante : on impose I , et on mesure U après avoir attendu que l'état stationnaire soit atteint. L'observation de U en fonction du temps montre qu'après une variation rapide aux premiers instants, le potentiel se stabilise à une valeur qui définit les conditions stationnaires . Ce plateau est d'autant plus long que la densité de courant est faible. En particulier aux densités de courant inférieures à 30 mA cm^{-2} , la durée du plateau dépasse 15 mn.

Pour accéder au potentiel V de l'interface, il faut mesurer la résistance d'électrolyte R_e ($V = U - R_e I$). On utilise pour cela la méthode de coupure (fig. II.3), dont le principe est le suivant [52]: en série avec le circuit de la C.E. est inséré un relais qui en position repos correspond à la fermeture du circuit et au passage du courant I . La commande du relais par un signal carré de fréquence égale à quelques dizaines de Hz, permet l'ouverture du circuit (c'est-à-dire $I = 0$) pendant un temps très court (voisin de 2 ms pour les relais que nous utilisons). On observe le potentiel U sur un oscilloscope large bande passante (quelques MHz à 3 dB). A l'ouverture du circuit, le courant I s'annule et le potentiel U passe instantanément à $U - \Delta U$, cette chute de potentiel ΔU (fig. II.3) est en

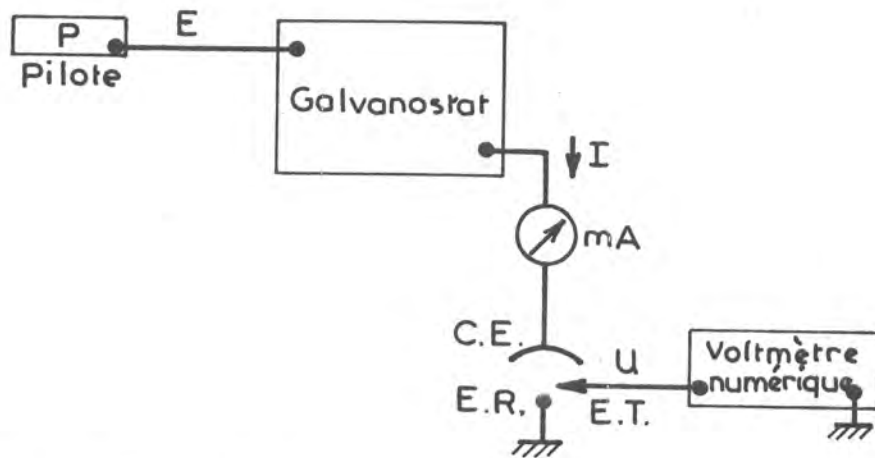


Fig.II - 2: *DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE TRACE DE LA CARACTERISTIQUE (U-I).*

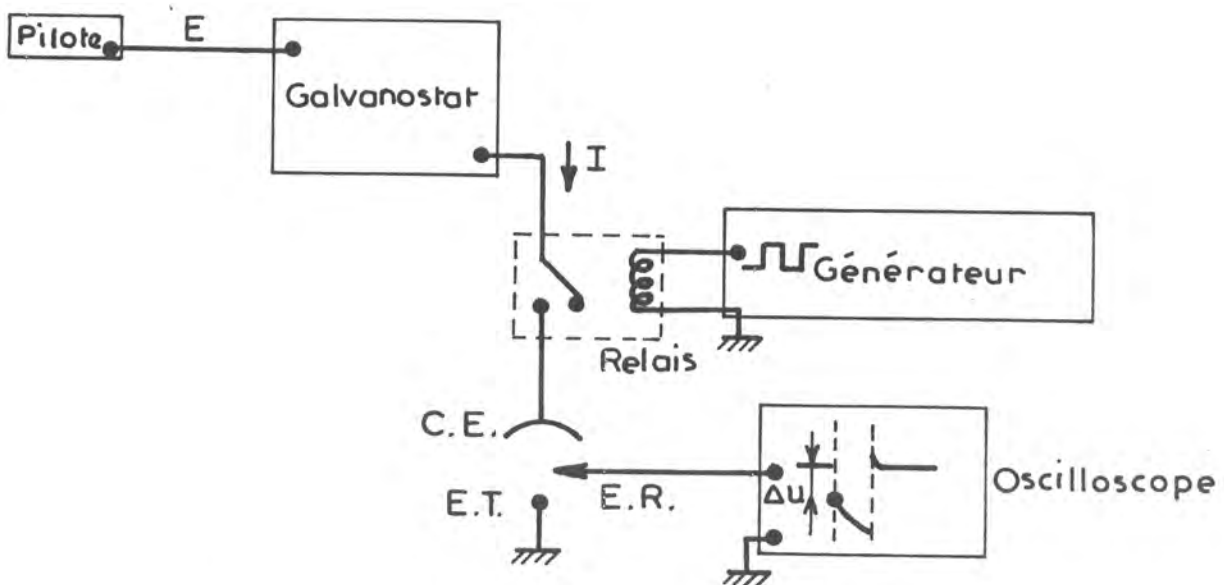


Fig.II - 3: *DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE.*

phase avec le courant. Elle correspond au produit $R_e I$ [52]. Par sa mesure, on accède à $R_e = \frac{\Delta U}{I}$. Cette méthode offre une précision de 2 à 3% sur la mesure de R_e . La connaissance de R_e permet de déduire la courbe (V - I) de la courbe (U - I).

Dans le but d'améliorer la reproductibilité des mesures, il est possible d'effectuer automatiquement des tracés galvanocinétiques. À la tension pilote E, on superpose grâce à un sommateur (fig. II.4) un signal en dent de scie qui module le courant I. Aux variations linéaires I(t) correspondent des variations de U(t). Le courant I, prélevé par l'intermédiaire d'une résistance, ainsi que le potentiel U sont envoyés aux entrées X et Y d'une table traçante. Si la période de la dent de scie est assez longue, un tracé (U - I) reproductible et ne présentant pas d'hystérésis peut être obtenu : il correspond au tracé de la caractéristique stationnaire.

Il est souvent intéressant d'avoir un tracé direct de la courbe corrigée (V - I). Pour cela, nous utilisons la méthode analogique de compensation de la résistance d'électrolyte que nous avons mise au point [53]. Le principe de la méthode consiste à retrancher au potentiel U de l'électrode de référence la quantité $R_e I$ prélevée sur le circuit de la contre électrode. Les amplificateurs différentiels D_1 et D_2 de la figure II.4 réalisent cette opération pourvu que la résistance R_1 soit égale à la résistance de l'électrolyte R_e .

II - 3 - 2 Mesure de l'impédance de l'interface

La méthode utilisée pour mesurer l'impédance de l'interface métal-électrolyte repose sur l'analyse de la réponse de cet interface à des signaux sinusoïdaux de faibles amplitudes. À la tension pilote E est superposé un signal sinusoïdal ΔE d'amplitude assez faible pour rester dans le domaine de linéarité du système. Le courant stationnaire I est modulé par $i = -k \Delta E$ en opposition de phase avec ΔE . Supposons en représentation complexe $i = |i| \times \exp(j\omega t)$ où t représente le temps, et ω la pulsation. La réponse en tension v de l'interface est alors de la forme $v = |v| \exp[j(\omega t + \phi)]$.

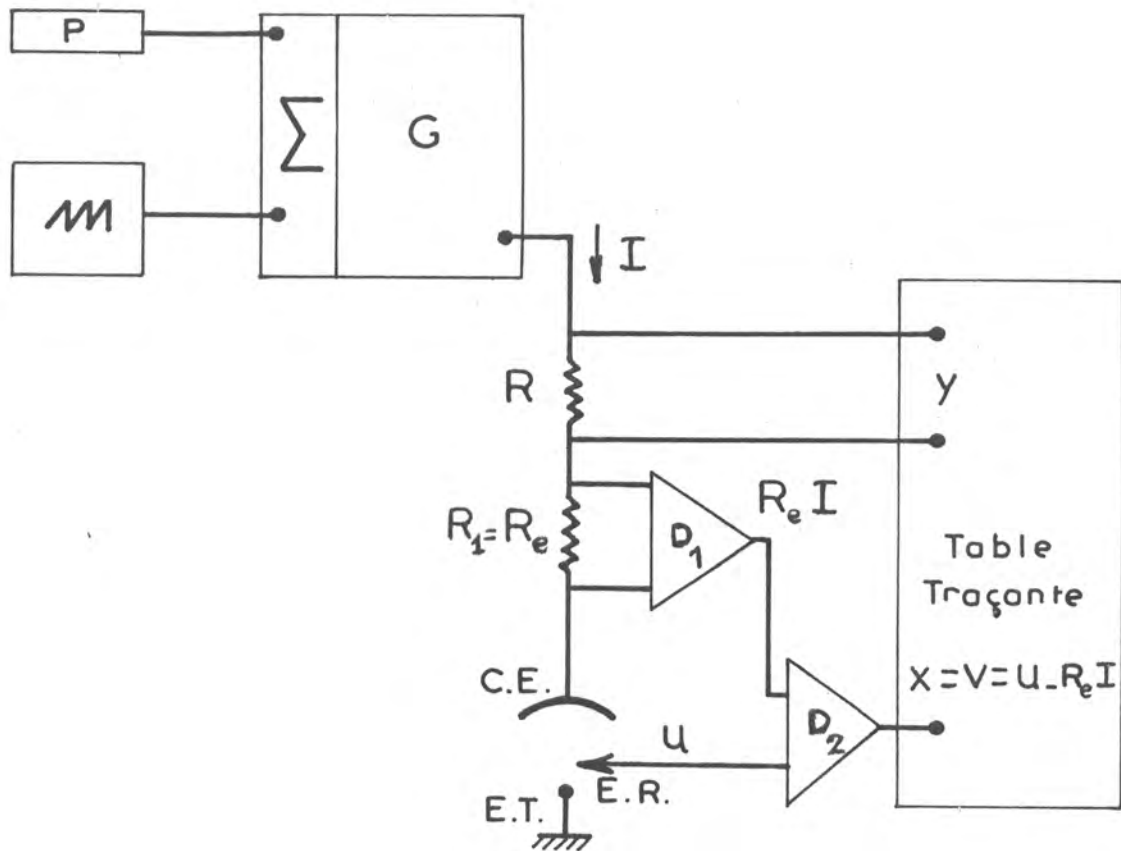


Fig.II.4

DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE TRACE CONTINU DES CARACTERISTIQUES (V-I). Le gain des amplificateurs différentiels D_1 et D_2 est égal à 1.

L'impédance complexe Z de l'interface est définie par

$$Z = \frac{V}{i} = \left| \frac{V}{i} \right| \exp(j\phi)$$

Le traitement imposé à v pour mesurer Z est effectué par un analyseur de fonction de transfert (AFT) dont le principe consiste à traiter la sortie v par deux voies différentes. Sur la première voie, le signal v est corrélé à $\cos \omega t$ en phase avec l'excitation i , ce qui permet d'atteindre la partie réelle de l'impédance $R(Z)$. Sur la deuxième voie, le signal v est corrélé à $\sin \omega t$ en quadrature avance sur le signal i : on obtient alors la partie imaginaire $I(Z)$.

En fait, à cause de la présence de R_e , la réponse du système est $u = v + R_e i$, et l'impédance effectivement mesurée (fig II.5b) est alors :

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

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

Souvent la résistance d'électrolyte R_e est élevée devant l'impédance de l'interface Z et la mesure de cette dernière devient imprécise. Ce cas se rencontre avec des électrolytes faiblement conducteurs ou lors de mesures à forte densité de courant. Il est alors intéressant de compenser la résistance d'électrolyte. La méthode que nous avons mise au point [19,53] permet la compensation partielle, la compensation totale et même la sur-compensation de R_e . Elle consiste à retrancher à la tension mesurée u une grandeur proportionnelle à i soit $R_c i$, on mesure alors

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

La fig. II.5 montre la réalisation pratique d'une telle compensation. Les performances obtenues permettent une résolution de 1/300, ce qui correspond à des variations de l'impédance de 0,01 Ω en série avec une résistance d'électrolyte de 3 Ω [19,53].

Notons enfin que l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert programmable tel que Solartron Schlumberger 1170 permet un gain de temps appréciable sur le tracé des diagrammes d'impédance. Sur cet

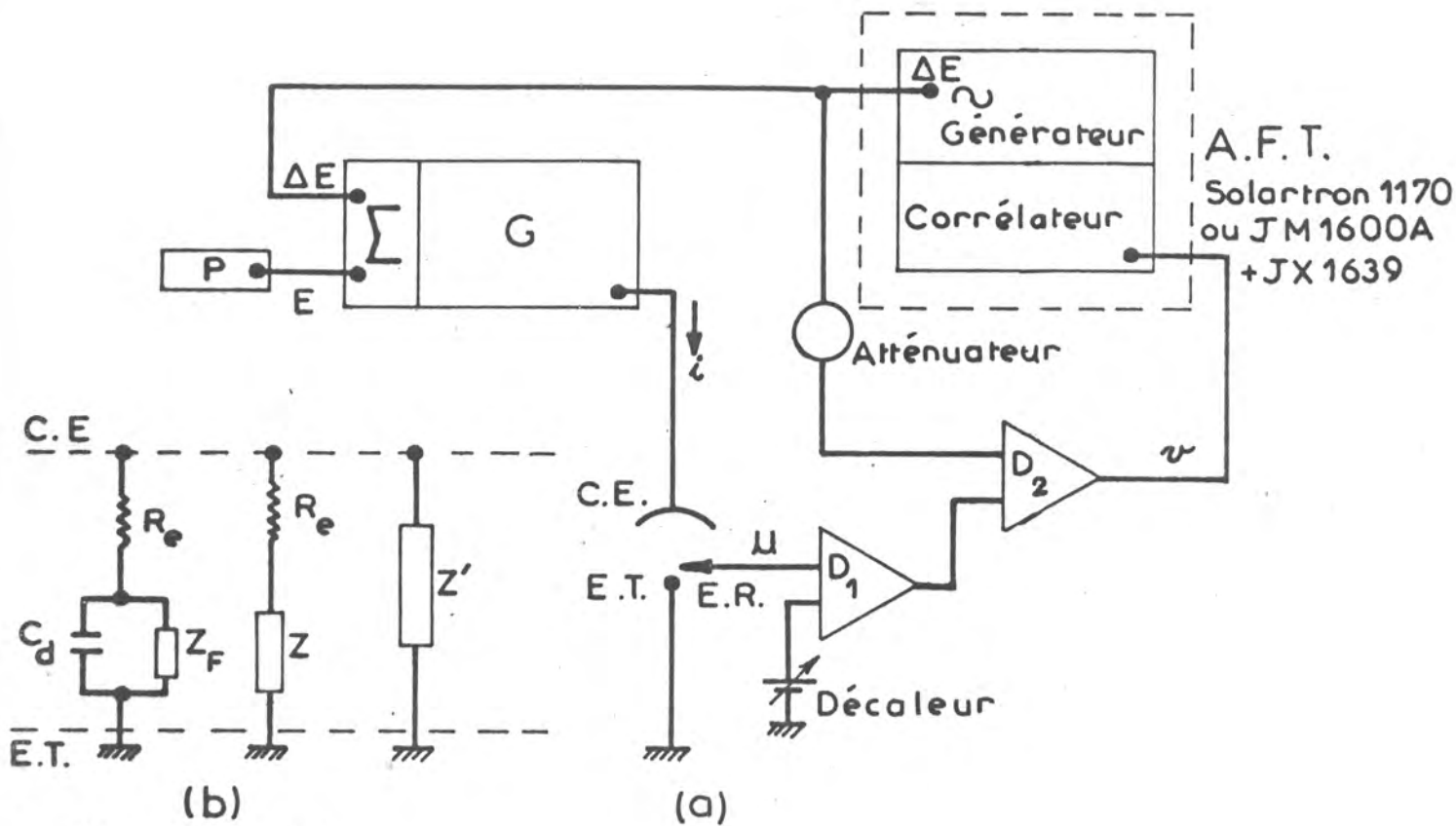


Fig. II-5:

(a) DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE L'IMPEDANCE DE L'INTERFACE AVEC COMPENSATION DE LA RESISTANCE D'ELECTROLYTE.

(b) SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT AU DIPOLE E.T.-E.R.

AFT, il suffit de choisir la plage de fréquence à analyser (f_{\max} , f_{\min}) et le pas d'analyse (Δf), pour déclencher automatiquement les mesures. Les résultats expérimentaux sont d'une part imprimés grâce à un imprimant, d'autre part enregistrés sous la forme de diagramme d'impédance à l'aide d'une table traçante XY.

II - 4 MESURE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE

Lorsque l'électrode est maintenue à potentiel constant, le bruit électrochimique se manifeste par des fluctuations du courant I qui traverse l'interface [12,54]. Celui-ci peut se décomposer en deux parties $I = \bar{I} + i$: la première, \bar{I} caractérise le courant moyen, c'est ce courant que nous avons étudié lors du tracé des courbes courant-tension. La deuxième partie du courant I est la fluctuation $i(t)$, à valeur moyenne nulle : son étude, comme celle des grandeurs aléatoires, se fait par l'intermédiaire de ses différents moments. Nous nous restreindrons ici à la mesure du moment de second ordre, qui, dans la plupart des cas (processus stationnaires et ergodiques) est égal à la fonction d'autocorrélation de $i(t)$ soit $\psi_{ii}(\tau)$ définie par :

$$\psi_{ii}(\tau) = E [i(t) i(t+\tau)] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T i(t) i(t+\tau) dt$$

où le symbole $E [\]$ désigne l'espérance mathématique. C'est cette formule qui sera utilisée pour le calcul de $\psi_{ii}(\tau)$ par le corrélateur.

Sur la figure II.6, nous avons représenté le schéma du montage permettant la mesure de $\psi_{ii}(\tau)$. Pour suivre les fluctuations $i(t)$, on prélève le courant qui traverse une résistance de faible valeur ($R = 10\Omega$). La grandeur $i(t)$ étant très faible, plusieurs précautions sont à prendre :

- Dans le but d'éliminer le bruit parasite introduit par la chaîne de mesure, deux chaînes d'amplifications identiques et indépendantes sont utilisées [12,54]. Ainsi comme on le voit sur la fig. II.6, le courant $i(t)$ est prélevé sur deux résistances de même valeur. Après amplification, on récupère sur une première voie, le signal $RG_1G_2 i(t) + n_1(t)$ où $n_1(t)$ est le bruit parasite de la 1ère chaîne de mesure et où G_1 et G_2 désignent respectivement les gains des préamplificateurs (P_1, P_2) et des amplificateurs (A_1, A_2).

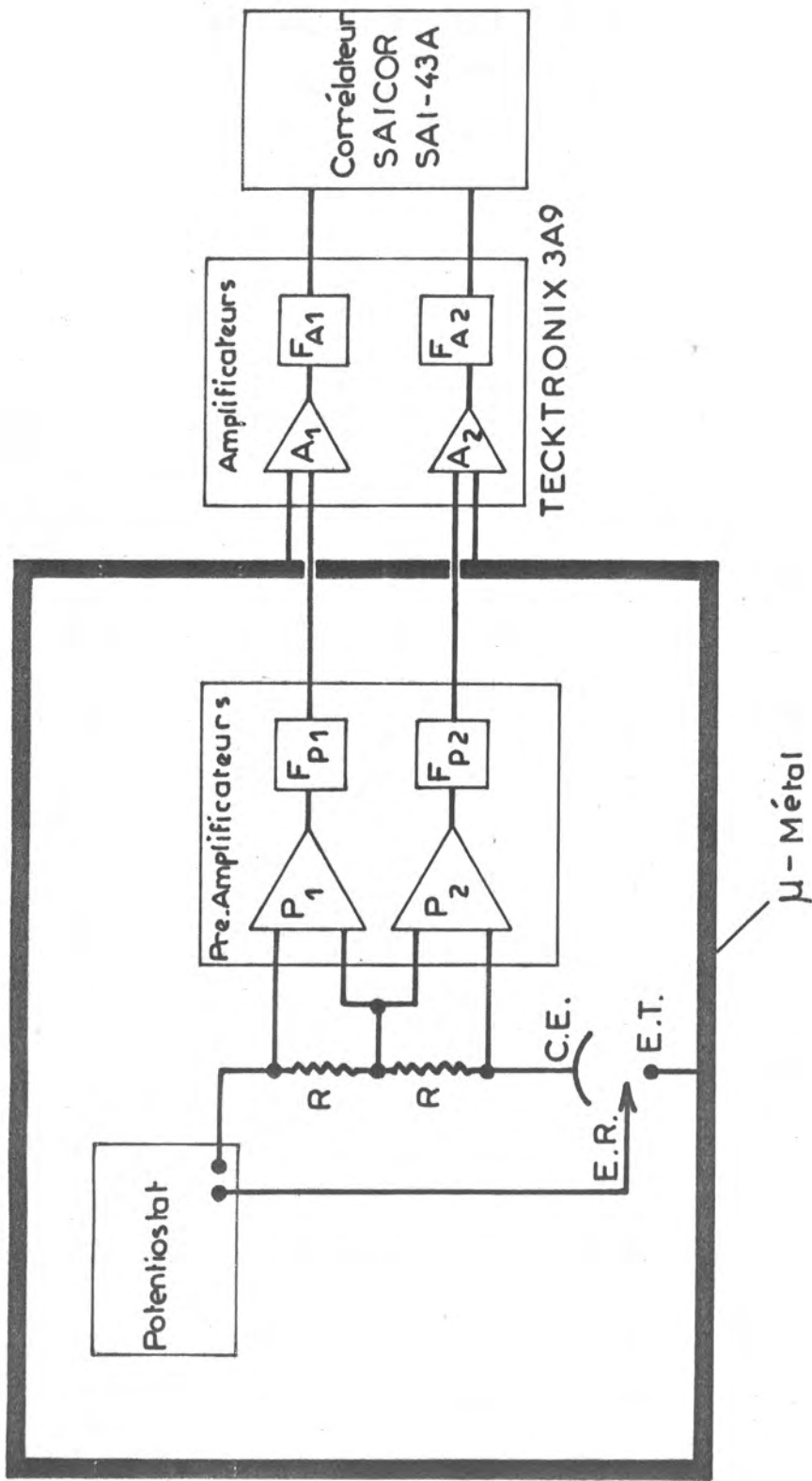


Fig.II-6:

DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE
 F_{P1} , F_{P2} , F_{A1} et F_{A2} désignent des filtres.

- De même sur la deuxième voie, on récupère le signal $R G_1 G_2 i(t) + n_2(t)$. Les bruits parasites $n_1(t)$ et $n_2(t)$ étant non corrélés entre eux ($E [n_1(t) n_1(t+\tau)] = 0$) et non corrélés avec $i(t)$ ($E [n_1(t) i(t+\tau)] = 0$, $E [n_2(t) i(t+\tau)] = 0$), l'intercorrélacion des signaux des deux voies conduit à $\Psi_{ji}(\tau)$.

- Dans le but d'améliorer le rapport signal sur bruit, on élimine le bruit induit (bruit 50 Hz rayonné, fréquences des horloges des appareils de mesure ...), en placant l'ensemble de la cellule et de la régulation dans une boîte blindée en μ -métal formant cage de Faraday et portée à un potentiel constant [12,54]. Un tel matériau permet en effet d'annuler aussi bien l'influence des bruits basse fréquence que celle des bruits haute fréquence. Une préamplification des signaux de mesure effectuée à l'intérieur de la cage par l'intermédiaire de P_1 et P_2 , permet d'avoir à l'entrée des amplificateurs A_1 et A_2 un rapport signal sur bruit élevé.

- Dans le but d'éliminer le bruit parasite pouvant être introduit par le secteur, l'ensemble régulation et préamplificateurs est alimenté par des accumulateurs cadmium - nickel [12,54].

- Pour réduire le bruit introduit par la chaîne de régulation, nous avons utilisé des potentiostats performants, à faible bruit. Dans ces conditions, la puissance de bruit parasite introduit par la régulation électronique est évaluée à $10^{-17} A^2$, ce qui est parfaitement négligeable devant $10^{-12} A^2$ ordre de grandeur de la puissance de bruit mesurée au cours de l'électrocristallisation (voir ch. V).

Si on tient compte du facteur d'atténuation k du corrélateur, on a à l'entrée des deux voies A et B de celui-ci les signaux : $R G_1 G_2 k i(t) + k n_1(t)$ et $R G_1 G_2 k i(t) + k n_2(t)$. Après intercorrélacion de ces deux signaux, on obtient la fonction

$$\Psi_{AB}(\tau) = R^2 G_1^2 G_2^2 k^2 \Psi_{ii}(\tau)$$

à partir de laquelle on déduit

$$\Psi_{ii}(\tau) = \frac{\Psi_{AB}(\tau)}{R^2 G_1^2 G_2^2 k^2}$$

Le corrélateur utilisé (Saicor SAI - 43A) est un appareil numérique : il traite les signaux après échantillonnage. De ce fait, il y a deux précautions à prendre en ce qui concerne la bande passante des deux chaînes d'amplification.

- D'une part la largeur du spectre du signal à étudier impose un filtrage des hautes fréquences. En effet, le théorème de Shannon impose le temps d'échantillonnage $\Delta\tau$ maximum admissible pour qu'il n'y ait pas de perte d'information lors de l'échantillonnage du signal :

$$\Delta\tau < \frac{1}{2F_{\max}}$$

où F_{\max} désigne la fréquence à partir de laquelle le spectre du signal à analyser est nul. Ceci nous impose de filtrer préalablement les signaux à corrélérer. Cette fonction de filtre passe bas est réalisée en modifiant la bande passante des amplificateurs A_1 , A_2 et ou celle de préamplificateurs très bas bruit (P_1, P_2) réalisés au laboratoire [12].

- D'autre part, la durée finie de la fonction de corrélation impose le filtrage des basses fréquences. En effet dans le cas du corrélateur utilisé, cette fonction est calculée uniquement en 400 points espacés de $\Delta\tau$. Sa durée est donc $400 \Delta\tau$. Dans le cas où la fonction de corrélation à mesurer n'est pas identiquement nulle pour $\tau > 400 \Delta\tau$, il apparaît une erreur due à la troncature temporelle imposée par le corrélateur. Dans le but d'éviter cette troncature, il est impératif de filtrer les basses fréquences des signaux étudiés afin que la fonction de corrélation soit pratiquement nulle pour les temps supérieurs à $400 \Delta\tau$. De manière équivalente, cela signifie que $F_{\min} = \frac{1}{800\Delta\tau}$, F_{\min} est la fréquence en-dessous de laquelle le signal à analyser doit être nul. La fonction de filtre passe haut est réalisée en réduisant la bande passante des amplificateurs (Tektronix 3A9).

CHAPITRE III

CORRELATION ENTRE LES CARACTERISTIQUES DE POLARISATION ET
LA MORPHOLOGIE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE ZINC, DE PLOMB ET D'ETAIN

III - 1 ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

III - 1 - 1 Courbes courant-tension et diagrammes d'impédances

Les caractéristiques de polarisation stationnaires ainsi que les diagrammes d'impédances ont été mesurés pour différentes valeurs de la concentration du zinc en solution et du pH de l'électrolyte.

Aux fortes concentrations de zinc et à pH élevé, nous avons mis en évidence dans les différents milieux étudiés l'existence d'états stationnaires multiples (ESM). Les ESM sont caractérisés par trois densités de courant à un potentiel donné (courbe courant-tension en forme de S). Sur la figure III.1a, nous avons représenté, à titre d'exemple, la courbe courant-tension obtenue à l'abri de l'influence du transport de matière avec l'électrolyte sulfurique (Na_2SO_4 1M + ZnSO_4 1,5M ; pH = 4,3). Cette courbe a la forme d'un S et on constate l'existence d'ESM pour des potentiels compris entre - 1,048 et - 1,052 V/ECS. Sur la même figure sont représentés les diagrammes d'impédance (A), (B) et (C) relevés respectivement aux points A, B et C de la courbe courant-tension. La résistance d'électrolyte vaut ici $9,0 \pm 0,1 \Omega$. L'impédance est caractérisée en haute fréquence par une boucle capacitive attribuée à la capacité de double couche dont la valeur calculée à partir des diagrammes (A), (B) et (C) est voisine de $40 \mu\text{F cm}^{-2}$. En basse fréquence, on constate l'existence de trois boucles inductives qui apparaissent plus ou moins nettement selon la valeur du courant. Par exemple, sur le diagramme (B), les trois boucles se situent respectivement dans les gammes de fréquence 0-1 Hz, 1-10 Hz et 10-40 Hz environ. On vérifie enfin qu'en extrapolant chaque diagramme à fréquence nulle on retrouve la résistance de polarisation définie par la pente de la courbe courant-tension : en particulier, l'extrapolation de (B) conduit bien à une résistance négative.

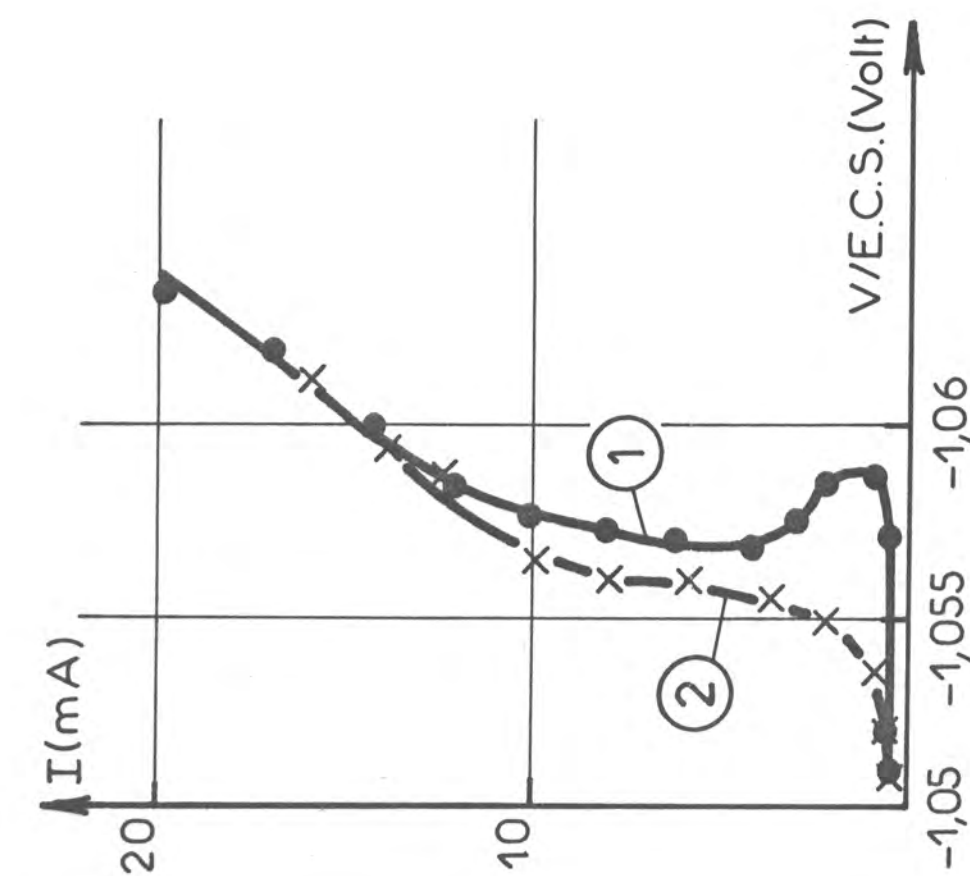
Avec l'électrolyte de la Pile Leclanché aussi bien qu'avec l'électrolyte basique, on retrouve des caractéristiques de polarisation révélant des états stationnaires multiples, ainsi qu'une impédance caracté-

risée par trois boucles inductives [16,19]. Cependant, dans le cas de l'électrolyte basique le mécanisme de l'électrocristallisation est certainement plus complexe car on observe une 4ème constante de temps [16,19].

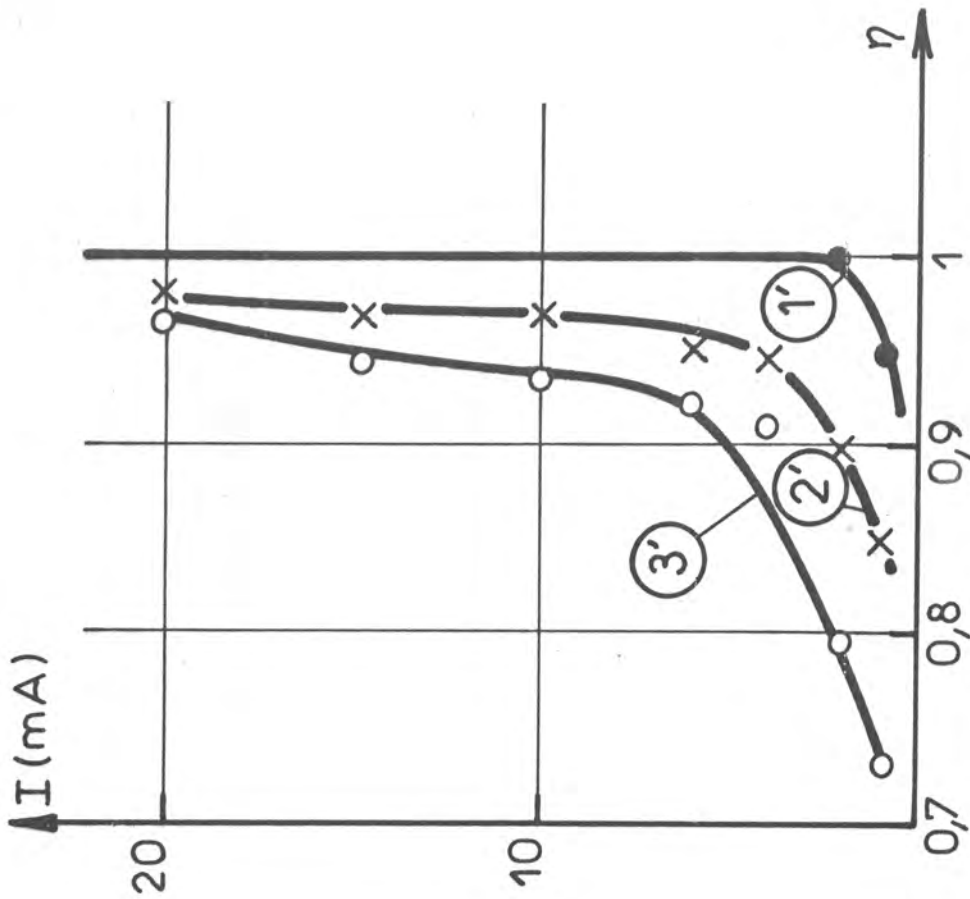
La variation des conditions expérimentales (concentration de Zn(II), pH) modifie les caractéristiques de polarisation ainsi que les diagrammes d'impédance. En milieu acide l'action du pH sur la courbe courant-tension dépend fortement de l'électrolyte considéré. Avec l'électrolyte de la Pile Leclanché, une diminution du pH rend la courbe univoque et la déplace vers les polarisations cathodiques plus faibles (Fig. III.2a). Par contre, avec l'électrolyte sulfurique la courbe devient aussi univoque mais cette fois-ci elle est déplacée vers les polarisations cathodiques plus élevées [16,19], ce qui confirme l'action inhibitrice de l'hydrogène sur l'électrocristallisation du zinc [55]. Cette action, différente du pH sur la courbe courant-tension, témoigne de la complexité du mode d'intervention de l'hydrogène dans le mécanisme de l'électrocristallisation du zinc ; la concentration des cations métalliques plus ou moins complexés, à partir desquels le dépôt s'effectue, pouvant dépendre elle-même du pH de l'électrolyte [56].

L'intervention de l'hydrogène dans les réactions cathodiques est également mise en évidence par les mesures de rendement. En effet, aux faibles densités de courant le rendement est inférieur à l'unité et une partie du courant d'électrolyse est consommée par le dégagement de l'hydrogène [57]. A pH donné le rendement η est une fonction croissante du courant (Fig. III.2b). De plus, à courant constant lorsque le pH diminue, le dégagement d'hydrogène devient important et η diminue. A 1 mA par exemple on voit sur la figure III.2b que le rendement passe de 0,95 à 0,73 lorsque le pH passe de 5,2 à 0,5.

La variation de la concentration de zinc au sein de l'électrolyte se traduit sur la courbe courant-tension par le même effet en milieu acide qu'en milieu basique. Une diminution de la concentration a pour conséquence d'effacer progressivement les états stationnaires multiples jusqu'à ce que la courbe courant-tension devienne univoque. En outre, la courbe se déplace vers les polarisations cathodiques plus élevées. La figure III.3a présente un tel effet observé en milieu sulfurique (pH = 4,3). Dans ce milieu une diminution de la concentration modifie aussi l'allure des diagrammes d'impé-



(a)



(b)

Fig. III-2

ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC : INFLUENCE DU pH

NH_4Cl 2,67M + $ZnCl_2$ 0,72M ; $\Omega = 3000 \text{ tr. mm}^{-1}$; $T = 26^\circ C$; $\phi = 6 \text{ mm}$

(a) Courbes courant-tension, courbe 1 : pH = 5,2 ; courbe 2 : pH = 2

(b) Rendement η de l'électrocrystallisation, courbe 1' : pH = 5,2 ; courbe 2' : pH = 2 ; courbe 3' : pH = 0,5

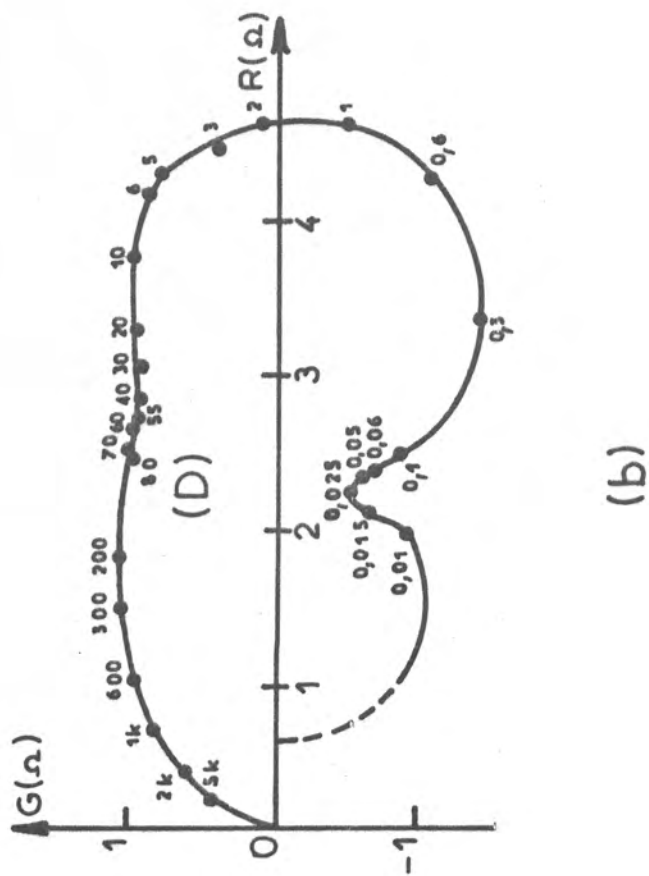
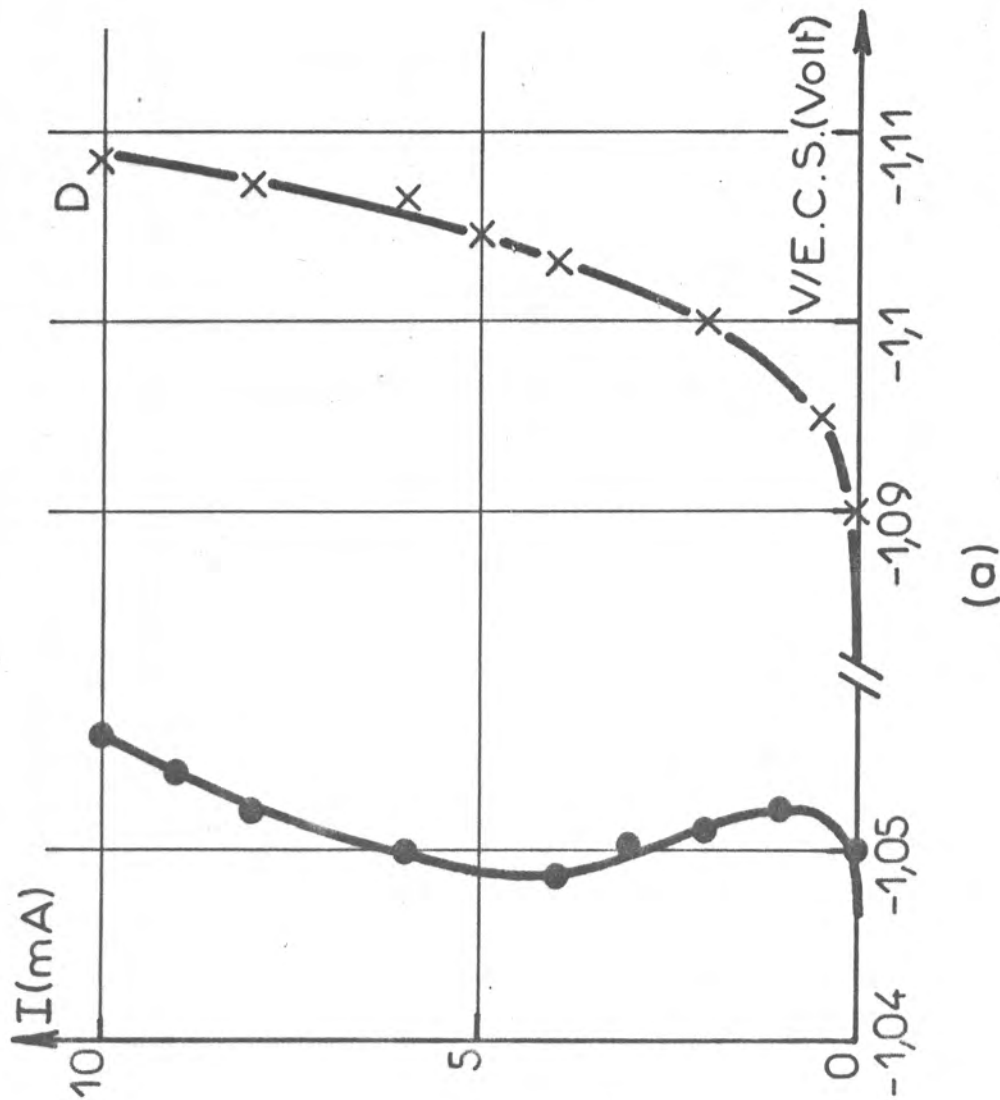


Fig. III-3

ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE $Zn(II)$

Na_2SO_4 $1M$ + mSO_4 xM ; mêmes conditions que Fig. III.1a

(a) Courbe 1 : $x = 1,5$; Courbe 2 : $x = 0,2$

(b) Diagramme d'impédance obtenu au point D, paramétré en Hz

dance. Sur la figure III.3b est représenté un diagramme d'impédance obtenu dans les conditions de polarisation du point D de la figure III.3a. On constate que parmi les boucles inductives des diagrammes (A), (B) ou (C) de la figure III.1b, celle qui correspond à la fréquence de relaxation la plus élevée devient capacitive. En effet, la partie du diagramme (D) obtenue aux fréquences supérieures à 2 Hz met en évidence deux processus de relaxation, l'un à 10 Hz environ, l'autre à 500 Hz et correspondant à la capacité de la double couche électrochimique en parallèle sur la résistance de transfert.

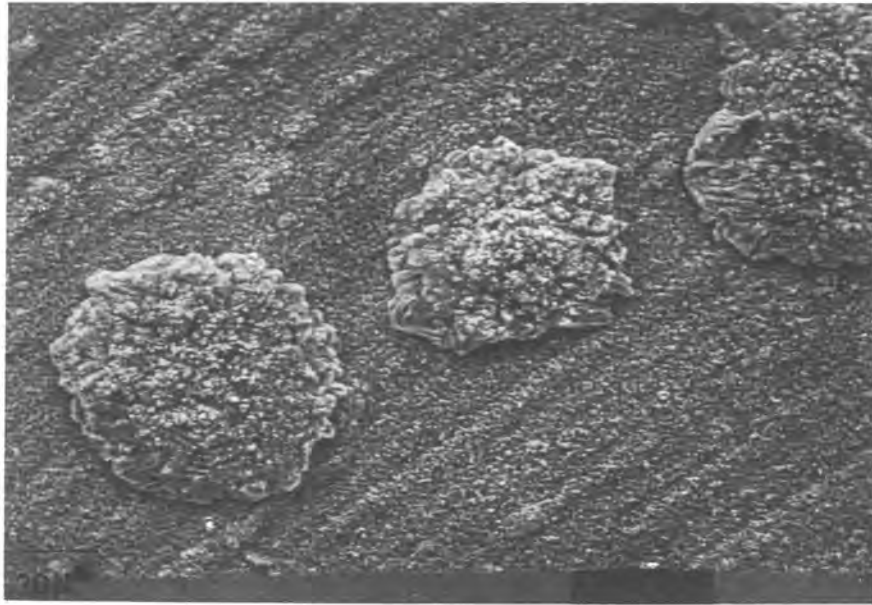
III - 1 - 2 Morphologie des dépôts électrolytiques

Plusieurs résultats bibliographiques [58-60], ainsi que nos propres observations [17,19,30], ont établi l'existence de trois types de dépôts de zinc : spongieux, compact ou dendritique. La morphologie de chaque dépôt dépend des conditions d'électrolyse (agitation, concentration ...), et en particulier de la densité de courant. Ainsi, le dépôt est spongieux aux faibles densités de courant (2 à 10 mA cm⁻² environ), il est compact aux densités de courant moyennes (20 à 100 mA cm⁻²) et dendritique aux fortes densités de courant (supérieures à 100 mA cm⁻²).

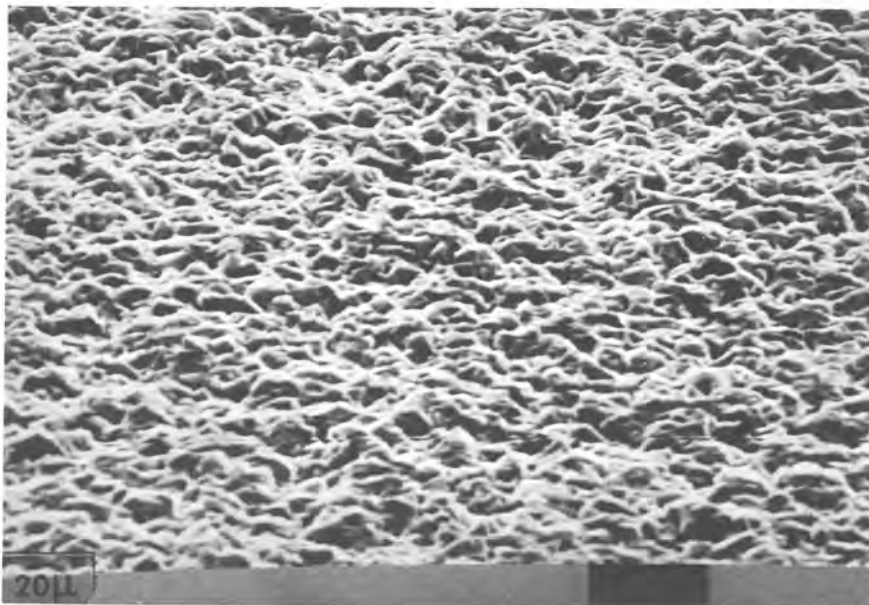
III - 1 - 2 - 1 Dépôts spongieux

Les dépôts spongieux, d'aspect gris foncé, sont constitués de blocs nettement séparés, approximativement hémisphériques, disséminés sur une base de dépôt compact. A titre d'exemple, la micrographie (a) de la figure III.4, obtenue au microscope électronique à balayage (MEB), représente l'aspect d'un tel dépôt préparé à une vitesse de rotation suffisante pour éliminer l'influence sur la courbe courant-tension, du transport de matière par diffusion convective.

Les dépôts spongieux présentent sous le microscope optique le même aspect, qu'ils proviennent d'électrolytes acides ou alcalins. Au contraire, l'observation au MEB montre qu'en fait ces dépôts sont constitués de trichites de zinc dans le cas de l'électrolyte alcalin, et de microdendrites tridimensionnelles dans le cas des électrolytes acides [60]. Dans tous les cas, ce sont les défauts du dépôt compact sous-jacent (surtout les dislocations vis) qui paraissent engendrer le dépôt spongieux [60].



- (a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc spongieux préparé à $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, avec une électrode à disque tournant (3000 tr. mn^{-1}) et l'électrolyte ZnSO_4 $1,5\text{M}$ + Na_2SO_4 1M ($\text{pH} = 5,2$). Quantité d'électricité : 21 C cm^{-2} .



- (b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc compact préparé à 52 mA cm^{-2} , avec une électrode à disque tournant (1500 tr. mn^{-1}) et l'électrolyte ZnSO_4 $1,5\text{M}$ + Na_2SO_4 1M ($\text{pH} = 5,2$). Quantité d'électricité : 21 C cm^{-2} .

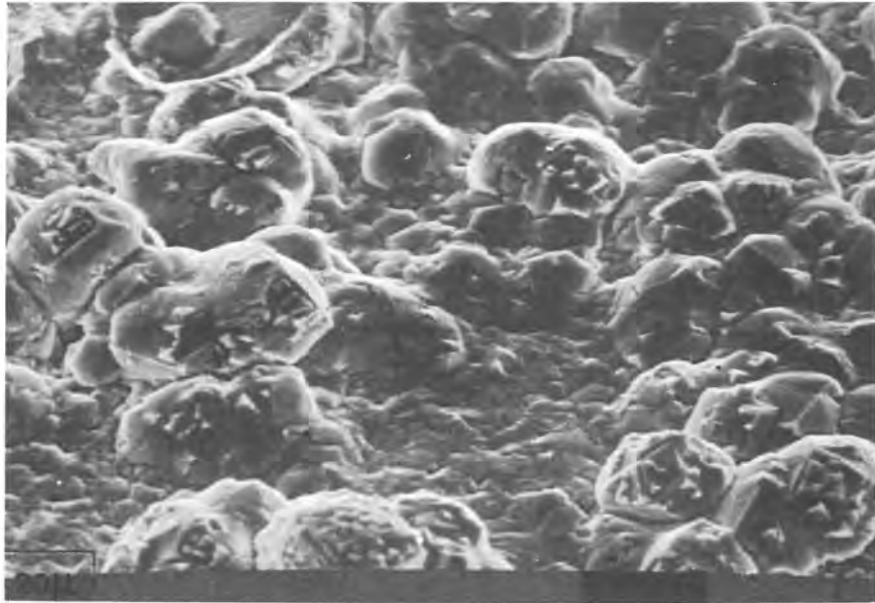
FIG. III. 4

III - 1 - 2 - 2 Dépôts compacts

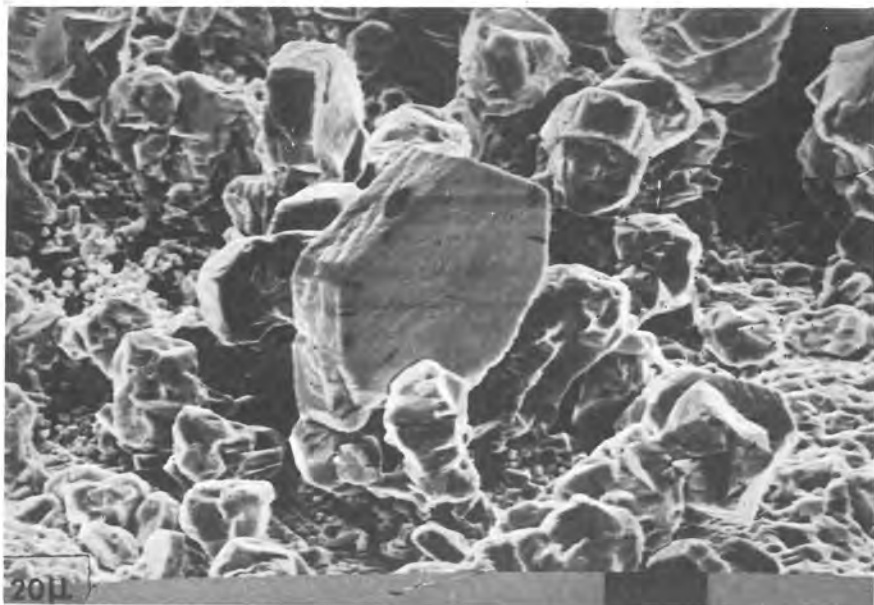
Aux densités de courant plus élevées, le dépôt devient compact, d'aspect gris clair, avec une surface relativement plane. L'aspect typique d'un dépôt compact est présenté sur la micrographie (b) de la figure III.4. Ce dépôt a été préparé à une vitesse de rotation suffisante pour que l'influence du transport de matière sur la courbe courant-tension soit éliminée. Aux vitesses de rotation plus élevées, l'aspect du dépôt compact se conserve, mais le métal se dépose préférentiellement selon des spirales partant du centre de l'électrode. Ces spirales, qu'on n'observe pas lorsque l'électrode tourne à 1500 tr.mn^{-1} , apparaissent nettement à une vitesse de rotation de 3000 tr.mn^{-1} , et semblent donc essentiellement liées aux conditions hydrodynamiques de transport de matière. En comparant les micrographies (a) et (b) de la figure III.4, on constate que la rugosité d'un dépôt compact, de l'ordre du micron, est considérablement plus faible que celle du dépôt spongieux. Par conséquent, le dépôt compact peut être, dans l'ensemble, considéré comme pratiquement plat par rapport au dépôt spongieux.

III - 1 - 2 - 3 Dépôts dendritiques

A l'abri de l'influence du transport de matière, nous avons mis en évidence aux densités de courant suffisamment élevées, l'apparition de protubérances à la surface des dépôts. A titre d'exemple, la micrographie (a) de la figure III.5 montre la répartition de ces protubérances sur l'électrode. Lorsqu'on réduit la vitesse de l'électrode les dépôts obtenus gardent le même aspect tant que cette vitesse reste supérieure à 500 tr.mn^{-1} environ. Par contre, à des vitesses de rotation plus faibles, c'est-à-dire dans des conditions où la diffusion influence considérablement la caractéristique de polarisation, les protubérances se développent en accord avec les modèles théoriques de l'amplification du relief d'un dépôt sous l'influence de la diffusion [61]. Une telle amplification des protubérances conduit à des excroissances dendritiques plates qui apparaissent sur la micrographie b de la figure III.5 relative à un dépôt préparé à la même densité de courant que celui de la figure III.5a, mais cette fois sur une électrode tournant à 250 tr.mn^{-1} .



(a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à 350 mA cm^{-2} , à l'abri de l'influence du transport de matière avec une électrode à disque tournant (3000 tr. mn^{-1}) et l'électrolyte donné Fig. III.4. Quantité d'électricité : 84 C cm^{-2} .



(b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 64°) d'un dépôt de zinc préparé à 35 mA cm^{-2} sous l'influence du transport de matière, avec une électrode à disque tournant (250 tr. mn^{-1}) et l'électrolyte donné Fig. III.4. Quantité d'électricité : 42 C cm^{-2} .

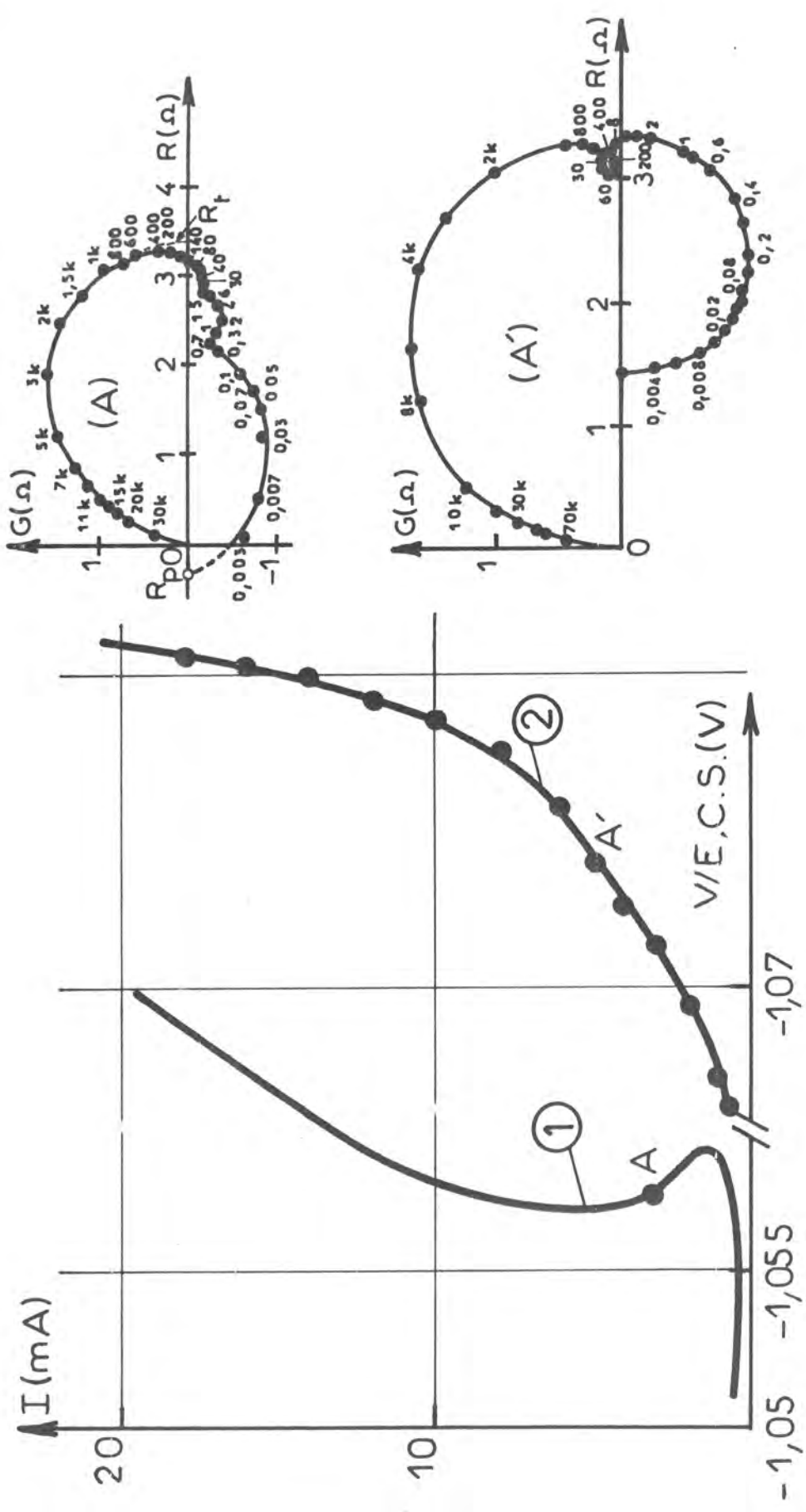
FIG. III.5

Tous ces résultats concernant la morphologie des dépôts confirment ceux que nous avons obtenus antérieurement avec l'électrolyte de la Pile Leclanché [30] et sont en accord avec les résultats relatifs au milieu basique [58-60]. Il est évident qu'aux fortes densités de courant une limitation du courant par la diffusion est un facteur favorable au développement des dendrites [61]. Cependant, l'effet de la diffusion ne peut être tenu pour seul responsable de la formation des protubérances aussi bien spongieuses que dendritiques. En effet :

- d'une part les excroissances dendritiques observées aux fortes densités de courant, aussi bien en milieux acides qu'en milieux alcalins, n'ont pas la même direction de croissance que les dépôts compacts sous-jacents. Ces excroissances ne sont donc pas le résultat d'un prolongement local du réseau mais ont été initiées par la formation de nombreux germes d'un certain type [60]. Il faut faire une distinction entre la naissance des dendrites et leur développement sur l'électrode qui est favorisé par le transport par diffusion des cations vers les aspérités de la surface.

- d'autre part, aux faibles densités de courant, là où le transport de matière ne peut limiter le courant, on observe encore la formation d'excroissances qui constituent les dépôts spongieux.

La succession des dépôts spongieux, compacts et dendritiques, observée lorsque la densité de courant augmente, semble liée à la forme de la caractéristique courant-tension. Des travaux récents effectués au laboratoire et relatifs à l'inhibition de la croissance irrégulière des dépôts de zinc confirment ce lien [62]. En effet, l'acétate de plomb ajouté en très faible quantité à l'électrolyte de la Pile Leclanché rend la courbe courant-tension univoque ; corrélativement il élargit le domaine d'existence des dépôts compacts en inhibant la croissance des dépôts spongieux et dendritiques de zinc. A titre d'exemple, sur la figure III.6a, nous avons représenté les courbes courant-tension obtenues avec l'électrolyte de la Pile Leclanché. La courbe 1 en forme de S est obtenue en absence d'inhibiteur, la courbe 2 est obtenue en présence de $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d'acétate de plomb. On voit que la courbe 2 est univoque et qu'elle est située vers les polarisations cathodiques plus élevées, ce qui révèle des modifications importantes de la



(a) (b)

Fig.III - 6

ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC : EFFET INHIBITEUR
 NH_4Cl 2, 57M + $ZnCl_2$ 0,75M (pH = 5,2) ; $\Omega = 2500$ $cm^2 \cdot mm^{-1}$; $T = 26^\circ C$; $\phi = 6$ mm
 (a) Courbe 1 : électrolyte sans inhibiteur ; Courbe 2 : électrolyte + $3 \cdot 10^{-4}$ M d'acétate de Pb
 (b) Diagrammes d'impédances dans les conditions des points A (courbe 1) et A' (courbe 2), paramétrés en Hz

cinétique de l'électrocristallisation par l'inhibiteur.

L'étude de l'impédance permet de préciser les modifications apportées à la cinétique. En effet, les diagrammes d'impédance représentés sur la figure III.6b mettent en évidence une influence de l'inhibiteur sur l'impédance en basse fréquence : alors que le diagramme (A) révèle trois boucles selfiques en basse fréquence, le diagramme (A') met en évidence une boucle capacitive et deux boucles inductives. Ceci établit que non seulement la vitesse globale de réaction est réduite, mais que certains processus semblent plus ralentis que d'autres.

En conclusion de ce paragraphe, l'étude de l'électrocristallisation du zinc a mis en évidence :

- Premièrement, l'existence de caractéristiques courant-tension présentant des états stationnaires multiples.
- Deuxièmement, l'existence de plusieurs processus de relaxation en basse fréquence (au moins trois).
- Et troisièmement, une morphologie de dépôt qui présente des excroissances spongieuses aux faibles densités de courant et dendritiques aux fortes densités de courant.

Ceci nous a permis d'établir dans le cas du zinc des corrélations expérimentales entre les caractéristiques de polarisation et la morphologie des dépôts. Il est maintenant intéressant de tester avec d'autres métaux la portée générale de ces corrélations.

III - 2 ELECTROCRISTALLISATION DU PLOMB ET DE L'ETAIN

III - 2 - 1 Caractéristiques courant-tension

Sur la figure III.7a sont représentées les courbes courant-tension stationnaires enregistrées lors de l'électrocristallisation du plomb à partir d'électrolytes contenant NaNO_3 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et dont la composition est indiquée dans la légende de la figure III.7. Ces courbes sont obtenues à l'abri de l'influence du transport de matière et corrigées du terme de chute ohmique correspondant à la résistance d'électrolyte qui vaut $(80 \pm 0,3)\Omega$

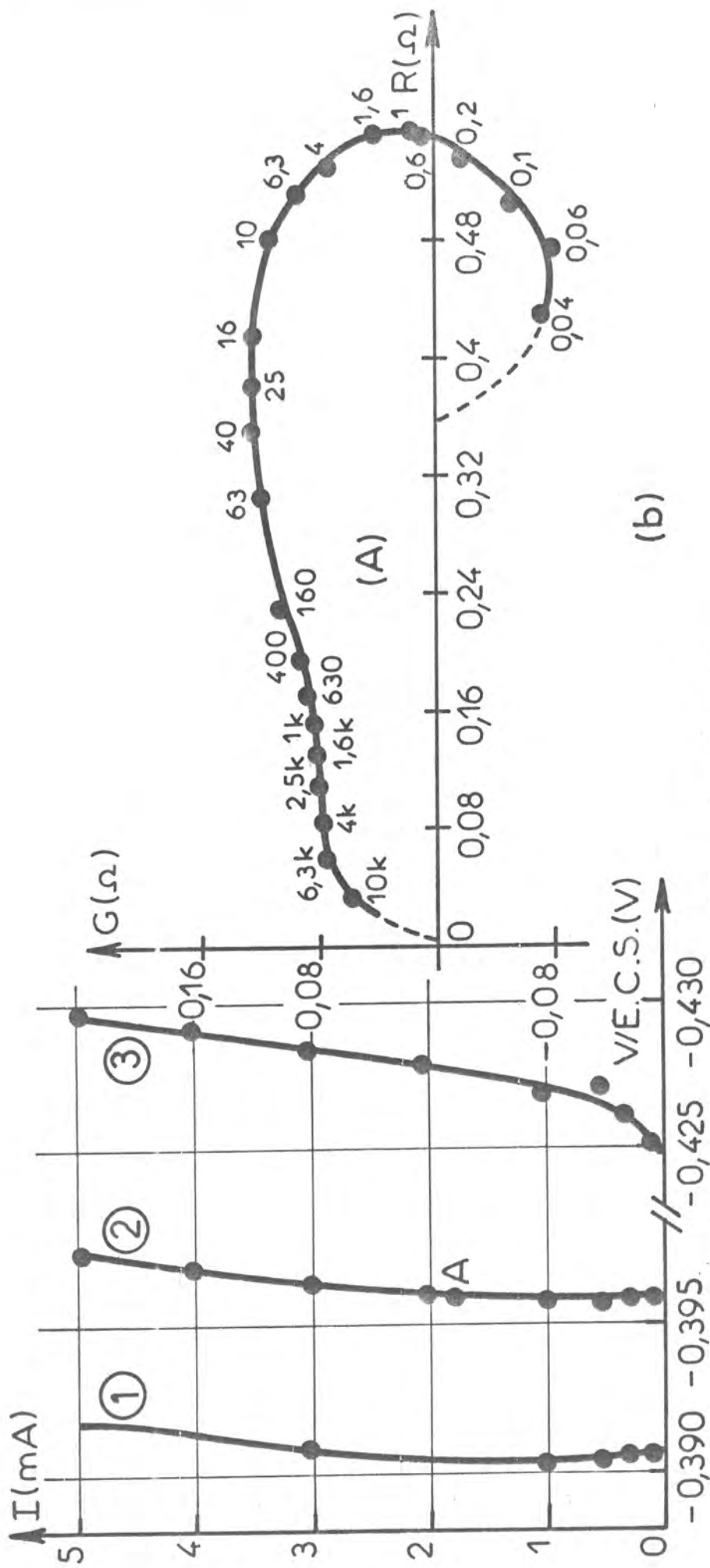


Fig. III-7

ELECTROCRISTALLISATION DU PLOMB

(a) Influence de la concentration de $Pb(II)$ sur la caractéristique $I(V)$

$NaNO_3$ yM + $Pb(NO_3)_2$ xM ; $\Omega = 2000$ tr/min (courbes 1 et 2), $\Omega = 2700$ tr/min (courbe 3) ;

$\phi = 6$ mm

1 : $y = 0$; $x = 1,7$ = saturation ; 2 : $y = 0$, $x = 1$; 3 : $y = 1$, $x = 0,1$

(b) Diagramme d'impédance dans les conditions du point A (courbe 2) paramétré en Hz

dans le cas des courbes 1 et 3, et $(10,0 \pm 0,4)\Omega$ dans le cas de la courbe 2. On constate qu'une diminution de la concentration en Pb(II) provoque un déplacement des courbes courant-tension vers les surtensions cathodiques plus élevées. Simultanément, la pente de la courbe courant-tension qui est infinie sur la courbe 1 entre 0 et 2 mA, devient de plus en plus faible. Cet effet est analogue à celui déjà observé dans le cas du zinc. Cette analogie conduit à penser que le mécanisme de l'électrocristallisation du plomb ressemble à celui du zinc.

Dans le cas de l'étain aussi, des caractéristiques courant-tension à pente infinie ont été mises en évidence [65]. Nous avons porté sur la figure III.8a une courbe de polarisation stationnaire obtenue à l'abri de l'influence du transport de matière et corrigée du terme de chute ohmique ($R_e = (3,9 \pm 0,1)\Omega$). On voit qu'au-dessus de 1 mA le courant croît très vite en fonction du potentiel et la pente de la courbe devient infinie, ce qui correspond à une résistance de polarisation nulle.

III - 2 - 2 Diagrammes d'impédance

La mesure de l'impédance de l'interface dans le cas de l'électrocristallisation du plomb et de l'étain révèle comme dans le cas du zinc l'existence de plusieurs constantes de temps. A titre d'exemple sur les figures III.7a et III.8a, nous avons représenté des diagrammes d'impédance relatifs à l'électrocristallisation du plomb et de l'étain respectivement. Dans le cas du plomb, le diagramme d'impédance (Fig. III.7b) présente une impédance inductive en basse fréquence caractérisée par une constante de temps. Aux fréquences intermédiaires (autour de 25 Hz), le diagramme révèle une boucle capacitive correspondant à au moins un processus de relaxation. Sur la figure III.8b, le diagramme d'impédance relatif à l'électrocristallisation de l'étain présente aussi une impédance inductive en basse fréquence, caractérisée par au moins deux constantes de temps. En outre, l'allure de l'arc capacitif qu'on observe, ainsi que l'ordre de grandeur des fréquences le long de cet arc, laissent penser que ce dernier ne correspond pas uniquement au transfert d'électrons mais qu'il résulte également de processus faradiques capables de donner une contribution capacitive. En effet, si on considère que cet arc capacitif est lié uniquement à la capa-

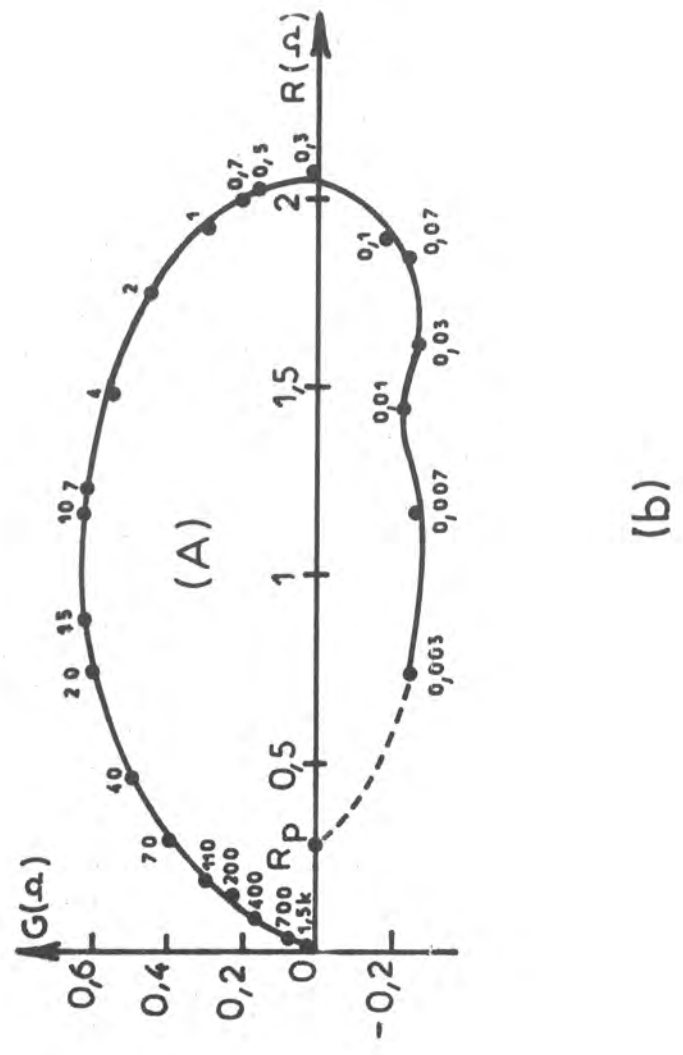
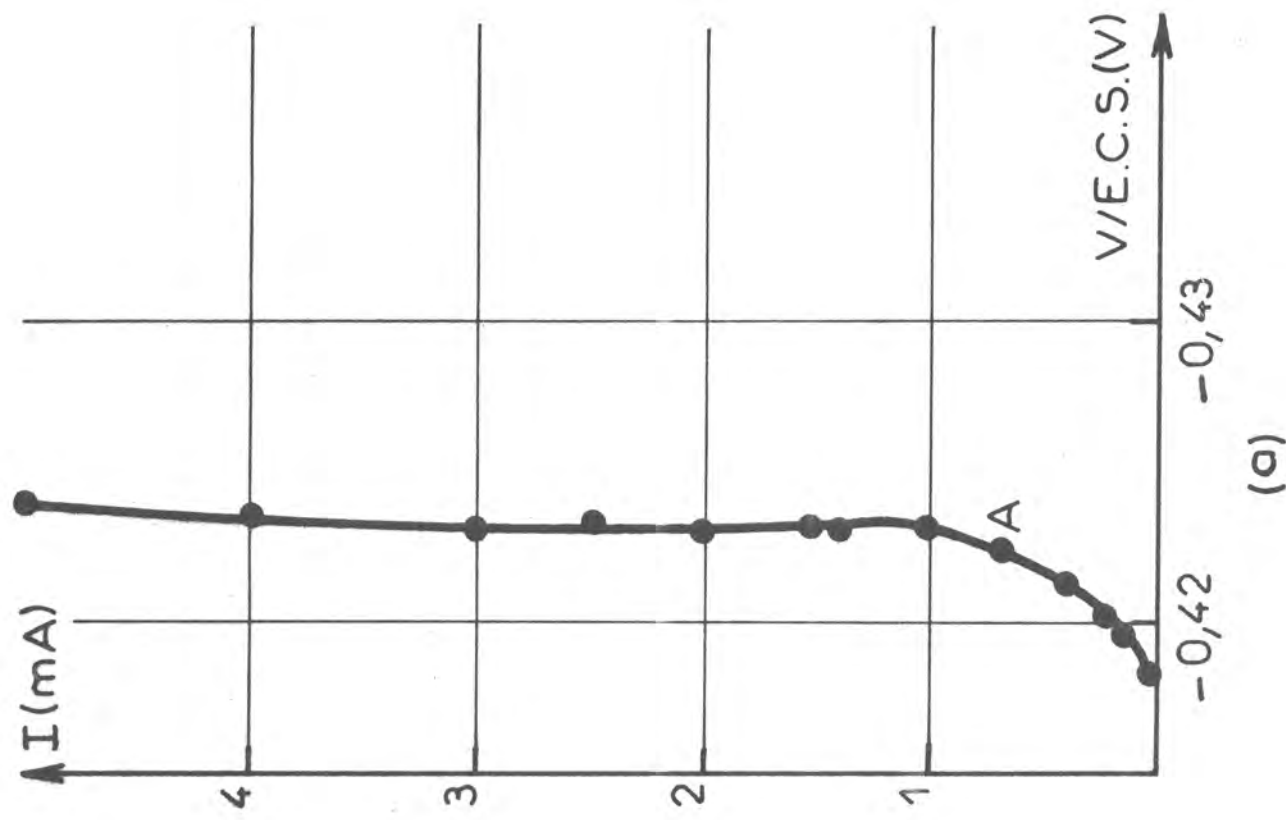


Fig. III-8

ELECTROCRYSTALLISATION DE L'ETAIN

Electrolyte d'étain contenant 0,25M Sn(II) et 0,32M d'acide phénolsulfonique, $\Omega = 2000 \text{ tr. mm}^{-1}$, $\phi = 5 \text{ mm}$

(a) Courbe courant-tension
 (b) Diagramme d'impédance obtenu dans les conditions du point A. Les fréquences sont indiquées en Hz.

cité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert R_t , on calcule une valeur de la capacité de double couche qui est 1000 fois l'ordre de grandeur admis dans la littérature.

En conclusion, comme dans le cas du zinc, les impédances mesurées au cours de l'électrocrystallisation du plomb qui révèlent l'existence d'au moins deux constantes de temps, ainsi que celles mesurées au cours de l'électrocrystallisation de l'étain qui révèlent l'existence de probablement trois constantes de temps, prouvent l'intervention à l'interface de plusieurs intermédiaires de réaction.

III - 2 - 3 Morphologie des dépôts électrolytiques de plomb et d'étain

Les dépôts de plomb et d'étain présentent de grandes analogies avec les dépôts de zinc [63,65]. En effet, on observe trois types de morphologie : le dépôt est compact aux densités de courant moyennes, dendritique aux fortes densités de courant et spongieux ou en blocs isolés aux faibles densités de courant.

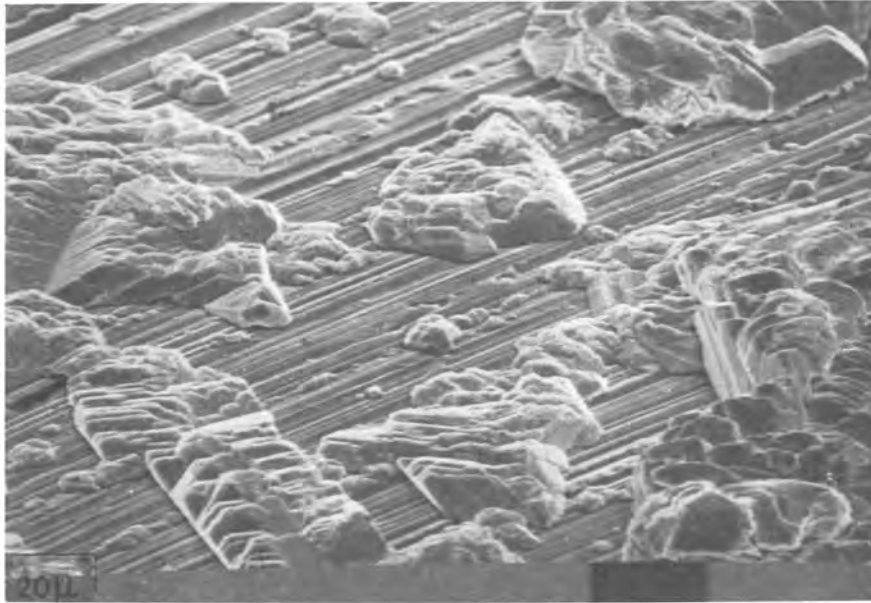
III - 2 - 3 - 1 Dépôts spongieux ou par blocs isolés

La figure III,9a donne à titre d'exemple l'aspect observé au MEB d'un dépôt de plomb par blocs compacts isolés. Ce type de dépôt est caractéristique des faibles densités de courant (de 0,35   3,5 mA cm⁻²).

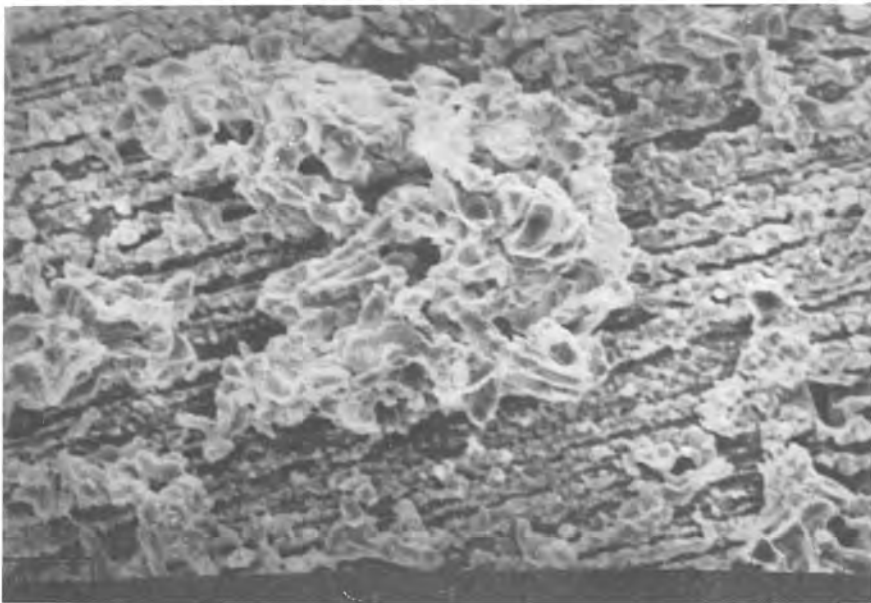
Aux faibles densités de courant, on observe également un développement préférentiel du dépôt d'étain en certaines zones de l'électrode (Fig. III.9b) mais cette fois sous la forme de paquets disséminés à structure spongieuse, comme dans le cas du zinc.

III - 2 - 3 - 2 Dépôts compacts

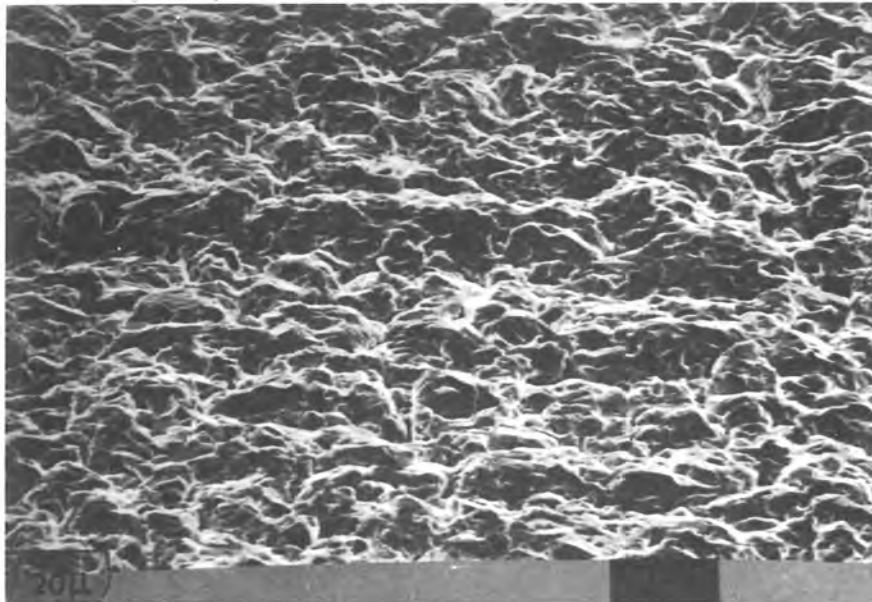
Aux densités de courant plus élevées, les dépôts deviennent de plus en plus réguliers et compacts. La micrographie (a) de la figure III,10 correspond à un dépôt de plomb obtenu à 35 mA cm⁻² pour une vitesse de



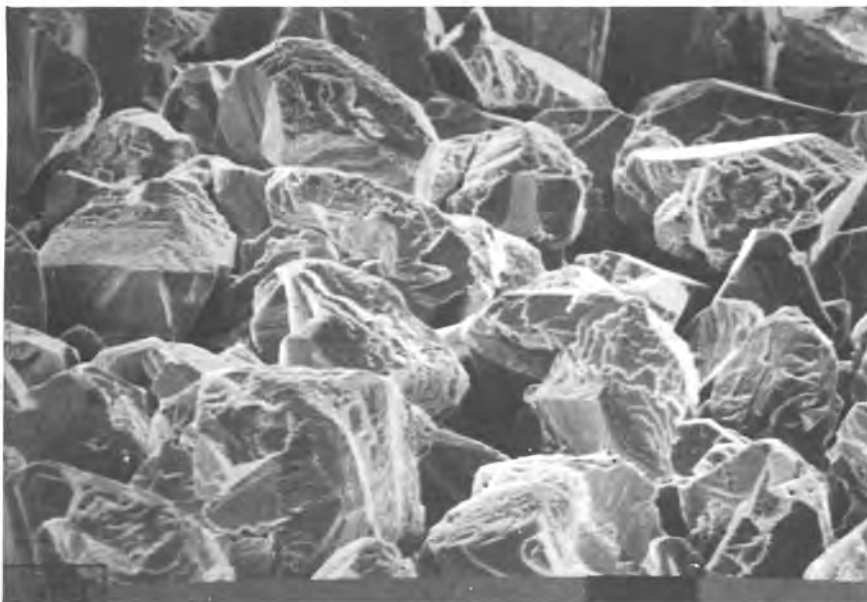
(a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 60°) d'un dépôt de plomb préparé à $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ sur un disque tournant à 2000 tr. mn^{-1} avec l'électrolyte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M. Quantité d'électricité : 21 C cm^{-2} .



(b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 60°) d'un dépôt d'étain préparé à $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ sur un disque tournant à 2000 tr. mn^{-1} à partir du bain d'étamage $\text{Sn}(\text{II}) = 0,25\text{M}$. Quantité d'électricité : $12,5 \text{ C cm}^{-2}$.



(a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 60°) d'un dépôt de plomb préparé à 35 mA cm^{-2} dans les mêmes conditions que le dépôt représenté à la figure III.9a.



(b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 60°) d'un dépôt d'étain préparé à 35 mA cm^{-2} dans les mêmes conditions que le dépôt représenté à la figure III.9b. Quantité d'électricité : 75 C cm^{-2} .

rotation de l'électrode de 2000 tr mm^{-1} . La comparaison des micrographies (a) des figures III.9 et III.10 montre qu'à la même échelle le dépôt obtenu à 35 mA cm^{-2} peut être considéré comme plat par rapport à celui observé à $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$.

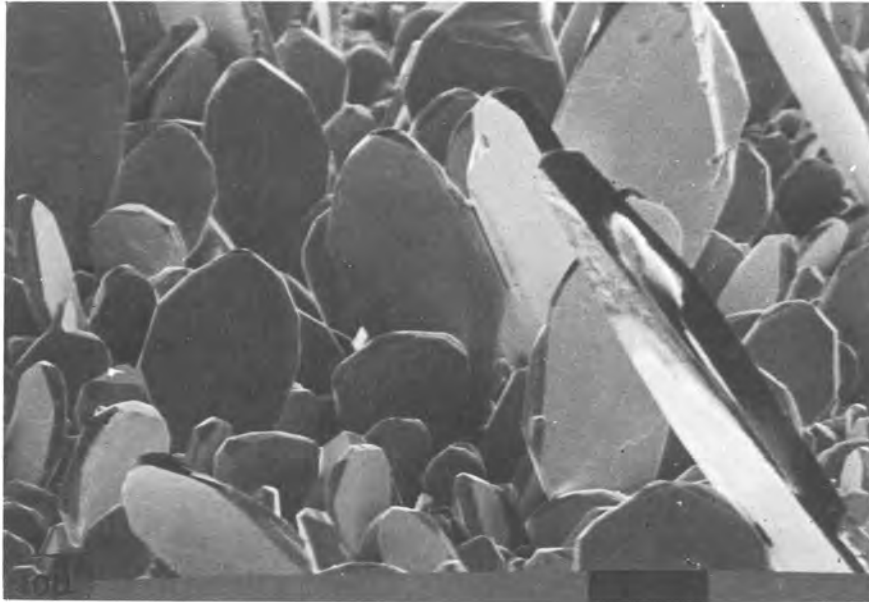
Dans le cas de l'étain, le dépôt devient compact aux densités de courant moyennes comme le montre la micrographie b de la figure III.10.

III - 2 - 3 - 3 Dépôts dendritiques

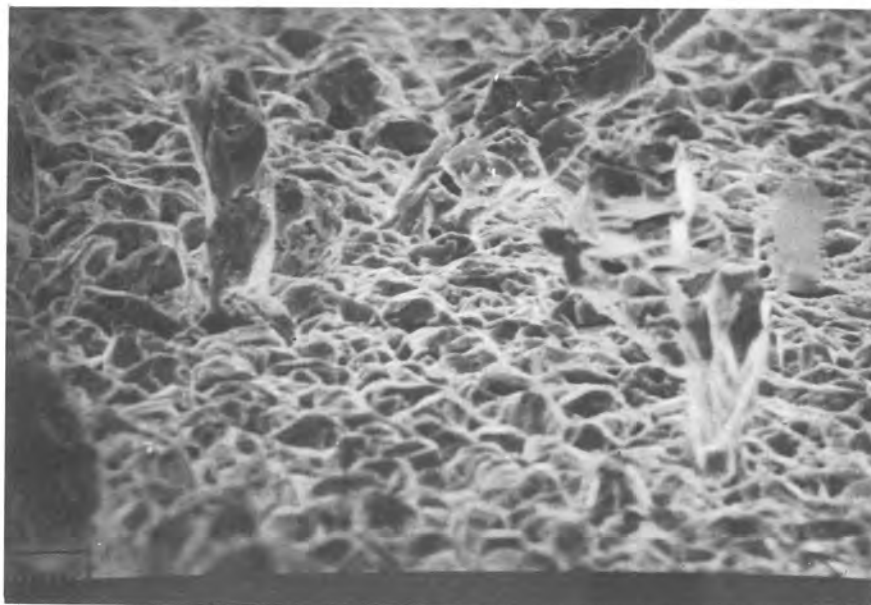
Aux densités de courant encore plus élevées (une centaine de mA cm^{-2}), on constate l'apparition d'amorces de dendrites sur le dépôt compact sous-jacent. Ces amorces de dendrites peuvent se présenter sous des formes variées, et à titre d'exemple nous avons représenté sur la figure III.11 les micrographies de dépôts électrolytiques présentant diverses excroissances dendritiques. On observe des dendrites plates dans le cas du plomb (micrographie (a)), et des excroissances filamenteuses dans le cas de l'étain (micrographie (b)). Comme dans le cas du zinc une étude détaillée des caractéristiques morphologiques et structurales des dépôts électrolytiques de plomb a montré que les dendrites sont initiées par un processus de nucléation [64]. Cela signifie qu'elles sont formées d'emblée et non pas par la seule amplification du microrelief d'un dépôt compact favorisée par le transport de matière.

En conclusion, l'analyse stationnaire et dynamique (courbes courant-tension, diagrammes d'impédance) et l'examen au MEB des dépôts a permis de mettre en évidence aussi bien dans le cas du zinc, du plomb ou de l'étain :

1) Une corrélation entre la forme particulière de la caractéristique courant-tension et la morphologie des dépôts. En effet, à des caractéristiques courant-tension à résistance de polarisation pouvant être nulle ou négative, peuvent être associés des dépôts de type : (i) spongieux ou recouvrant partiellement la cathode aux faibles densités de courant, (ii) compact aux densités de courant moyennes, (iii) dendritique aux fortes densités de courant.



(a) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 60°) d'un dépôt de plomb préparé à 175 mA cm^{-2} dans les mêmes conditions que le dépôt représenté sur la figure III.9.a.



(b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (angle d'incidence 79°) d'un dépôt d'étain préparé à 125 mA cm^{-2} dans les mêmes conditions que le dépôt présenté à la figure III.9.b. Quantité d'électricité : 25 C cm^{-2} .

2) Un mécanisme de transfert de charge en plusieurs étapes mettant en jeu des intermédiaires de réaction.

La corrélation apparaît plus clairement dans le cas du zinc où la courbe courant-tension révèle nettement une pente négative. C'est pourquoi, afin d'expliquer cette corrélation, nous nous sommes efforcés d'élaborer un modèle particulièrement adapté à l'électrocristallisation du zinc. Il pourrait cependant avoir une portée plus générale et inspirer les modèles d'électrocristallisation du plomb et de l'étain.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES CORRELATIONS CINETIQUE-MORPHOLOGIE

ETABLIES DANS LE CAS DU ZINC

Nous allons maintenant élaborer un modèle de l'électrocristallisation du zinc. Le but de cette modélisation est d'essayer d'interpréter les corrélations établies entre la cinétique de l'électrocristallisation et la morphologie des dépôts électrolytiques de zinc. Pour atteindre ce résultat nous avons été conduits à effectuer une description plus fine des réactions interfaciales en introduisant l'idée de localisation de certaines d'entre elles sur des sites particuliers. Le modèle sera tout d'abord confronté avec les résultats expérimentaux relatifs aux courbes courant-tension et aux diagrammes d'impédance. Dans une deuxième partie, nous verrons que ce modèle rend bien compte des corrélations observées entre la cinétique et la morphologie.

IV - 1 COUPLAGE DES REACTIONS INTERFACIALES

Les théories de l'électrocristallisation distinguent plusieurs types de sites où l'adion est plus ou moins lié au réseau métallique. Dans notre modèle nous allons distinguer essentiellement deux types d'entre eux :

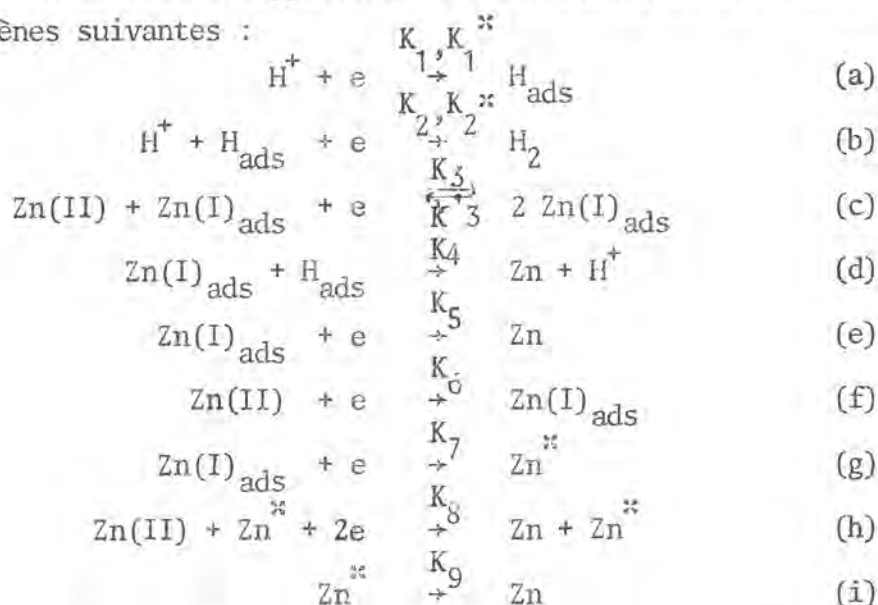
- Des sites (appelés sites I) appartenant aux surfaces planes (gradins) qui limitent les facettes du dépôt ou bien résultant de la présence de défauts dans le réseau du métal (émergences de dislocation, plans de macles, joints de grain, inclusion d'impureté comme l'hydrogène ...). Sur ces sites, la liaison $Zn - Zn(I)_{ads}$ est encore faible et autorise une diffusion superficielle de $Zn(I)_{ads}$ vers les sites d'incorporation. Sur ces sites d'incorporation, qui ne nécessitent pas de renouvellement dans les zones defectueuses (ex. dislocation vis), les adions $Zn(I)_{ads}$ subissent une réduction.

- Des sites (appelés sites II) appartenant aux fronts de croissance du réseau supposé parfait où l'intermédiaire de réaction est déjà lié plus solidement au réseau et ne peut donc plus diffuser en surface. De tels sites nécessitent d'être renouvelés par un processus de germination pour assurer une croissance continue du métal.

L'importance du processus de germination et l'influence des défauts du réseau métallique sur l'organisation structurale des dépôts de zinc a été mise en évidence [60]. Ainsi les dépôts spongieux se forment à partir

d'émergences de défauts tels que les dislocations vis du dépôt compact et ils croissent dans la même direction que l'axe de texture de ce dépôt compact, ce qui les fait apparaître en continuité avec le métal compact sous-jacent. Par contre, dans le cas des dépôts dendritiques, c'est un processus de nucléation qui est à l'origine des dendrites dont l'axe de croissance est distinct de celui du dépôt compact dès le début de la croissance dendritique.

Nous allons supposer qu'à l'interface, se déroulent les réactions hétérogènes suivantes :

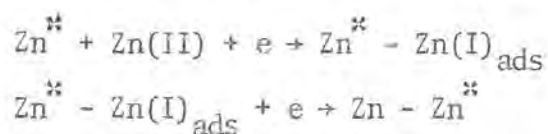


Le fait d'avoir envisagé deux types de sites nous amène à une localisation des réactions interfaciales. Alors que les réactions (c), (d), (e) et (f) se déroulent sur les sites I, les réactions (h) et (i) se déroulent sur les sites II. Les autres réactions (a), (b) et (g) traduisent le couplage entre les deux catégories de sites. L'hydrogène peut s'adsorber aussi bien sur les sites I que sur les sites II, la vitesse d'adsorption et celle de désorption pouvant dépendre du type de site. Dans cette approche, nous considérons ces vitesses indépendantes des deux types de sites. Nous supposons que le dégagement d'hydrogène se déroule selon (b) qui ne doit être considérée que comme un chemin possible. En effet, ce dégagement pourrait également s'effectuer selon la recombinaison $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ que nous négligerons.

L'ion Zn(II) qui peut être plus ou moins complexé ou solvaté, s'adsorbe par la réaction autocatalytique (c) et aussi par la réaction (f). Ces deux réactions conduisent alors à l'intermédiaire $Zn(I)_{ads}$ qui peut être encore partiellement solvaté ou complexé. A partir de cet intermédiaire, on aboutit au métal par l'étape chimique (d) et l'étape électrochimique (e).

Dans le but de simplifier les calculs, les réactions inverses de (a), (e) et (f) qui ont probablement lieu aux faibles surtensions cathodiques ont été négligées.

Pour tenir compte de la germination, nous avons introduit la réaction (g) dans laquelle Zn^{**} représente les sites actifs de croissance (coins) formés par décharge des adions. Certes, la réaction (g) ne décrit pas complètement la germination puisqu'elle ne rend pas compte du fait que les sites Zn^{**} naissent en réalité par paquets, lorsque la taille des agrégats d'adions dépasse une certaine taille critique. Sur ces sites actifs qui occupent une fraction des sites II, la croissance cristalline se poursuit. La réaction (h) du type Heusler [72], traduit la croissance du métal par décharge d'un cation Zn(II) s'adsorbant directement sur un site de croissance actif. Elle a pour résultat de redonner un nouveau site actif qui s'est déplacé d'un rang sur le front de croissance par rapport au site actif précédent. Il est probable que cette réaction diélectronique, se décompose en réalité en plusieurs étapes monoélectroniques telles que :



Nous négligerons cette décomposition, et ne considérons que le processus global (h) qui a lieu entièrement sur le site actif de croissance.

Enfin la réaction (i) traduit la disparition (ou "mort") des sites actifs Zn^{**} sous l'effet de la croissance et de la coalescence des cristallites.

IV - 2 ETUDE DES COURBES COURANT-TENSION ET DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE

IV.2.1. Equations du système

Soit θ_1 la fraction de la surface occupée par H_{ads} , θ_2 la fraction des sites I occupée par $Zn(I)_{ads}$ et θ_3 la fraction des sites II occupée par Zn^{**} . La fraction de surface libre des sites I est alors $(1 - \theta_1 - \theta_2)$, celle des sites II est $(1 - \theta_1 - \theta_3)$. Si β_1 , β_2 et β_3 désignent les concentrations superficielles maximales par unité de surface respectivement de H_{ads} , $Zn(I)_{ads}$ et Zn^{**} , les bilans de matières s'écrivent

$$\beta_i \frac{d\theta_i}{dt} = v_{f_i} - v_{d_i} \quad i = 1 \text{ à } 3$$

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

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) + A_1(1-\theta_1-\theta_3) - A_2\theta_1 - A_4\theta_1\theta_2 \quad (16)$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_6(1-\theta_1-\theta_2) + (A_3 - A_5 - A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 - A_4\theta_1\theta_2 \quad (17)$$

$$\beta_3 \frac{d\theta_3}{dt} = A_7\theta_2 - A_9\theta_3 \quad (18)$$

De la même manière, on écrit le bilan d'électrons à l'interface, ce qui conduit à l'expression de la densité de courant J :

$$\frac{J}{F} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) + A_1(1-\theta_1-\theta_3) + A_2\theta_1 + (A_3 + A_5 + A_7)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 + A_6(1-\theta_1-\theta_2) + 2A_8\theta_3 \quad (19)$$

où les paramètres réduits A_i sont définis par

$$\begin{aligned} A_1 &= K_1 [H^+] ; A_2 = K_2 [H^+] \beta_1 ; A_3 = K_3 [Zn(II)] \beta_2 ; A'_3 = K'_3 \beta_2^2 \\ A_4 &= K_4 \beta_1 \beta_2 ; A_5 = K_5 \beta_2 ; A_6 = K_6 [Zn(II)] ; A_7 = K_7 \beta_2 ; \\ A_8 &= K_8 [Zn(II)] \beta_3 ; A_9 = K_9 \beta_3 \end{aligned} \quad (20)$$

IV.2.2. Courbes densité de courant-tension stationnaires

Dans les conditions stationnaires

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

L'élimination de θ_1 et θ_3 des équations 16, 17 et 18 conduit à une équation du 3e degré en θ_2 :

$$\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0 \quad (21)$$

où les coefficients B, C et D sont donnés par

$$B = \frac{A_6 - A_3 + A_5 + A_7 - A_1(1+\alpha)}{A_3} + \frac{2A_1 + A_2}{A_4} \quad (22)$$

$$C = \frac{2A_1 - A_6}{A_3} + \frac{A_6(A_1(1-\alpha) + A_2) - (A_3 - A_5 - A_7)(2A_1 + A_2)}{A_3 A_4} \quad (23)$$

$$D = -\frac{A_2 A_6}{A_3 A_4} \quad (24)$$

$$\text{en ayant posé } \alpha = A_7 / A_9 \quad (25)$$

A partir de θ_2 , on calcule θ_1 et θ_3 par

$$\theta_3 = \alpha \theta_2 \quad (26)$$

$$\text{et } \theta_1 = \frac{A_1(1-\theta_2) + A_1(1-\alpha\theta_2)}{2A_1 + A_2 + A_4\theta_2} \quad (27)$$

Dans ces conditions la densité de courant stationnaire J_s est donnée par

$$J_s = 2F [A_2\theta_1 + A_4\theta_1\theta_2 + (A_5 + A_7)\theta_2 + A_8\theta_3] \quad (28)$$

et le rendement d'électrocrystallisation η par

$$\eta = \frac{A_4\theta_1\theta_2 + (A_5 + A_7)\theta_2 + A_8\theta_3}{A_2\theta_1 + A_4\theta_1\theta_2 + (A_5 + A_7)\theta_2 + A_8\theta_3} \quad (29)$$

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

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

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

Pour des valeurs adéquates des paramètres A_i et b_i , il est possible de trouver une plage de potentiel V dans laquelle l'équation (21) admet trois racines réelles comprises entre 0 et 1. A ces trois valeurs de θ_2 correspondent trois valeurs de θ_1 et θ_3 d'après 27 et 26 comprises entre 0 et 1, et trois valeurs de J_s d'après 28. On obtient ainsi une courbe densité de courant-tension en forme de S analogue à celle représentée sur la fig. IV.1a et qui a été calculée à partir des valeurs des paramètres A_i et b_i indiquées dans la légende.

IV.2.3. Calcul de l'impédance

L'impédance faradique Z_F est définie par

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{dJ}{dV} \quad (30)$$

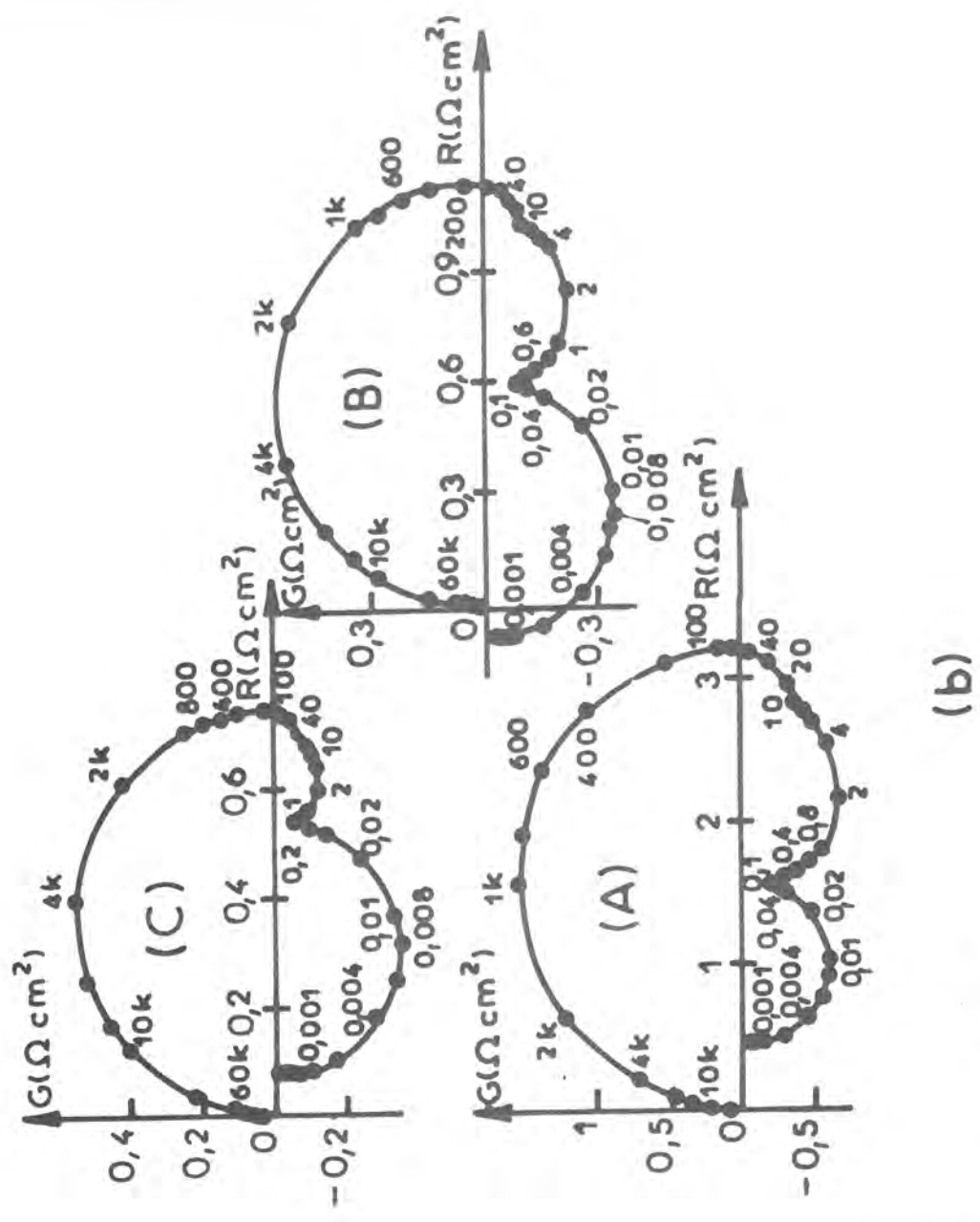
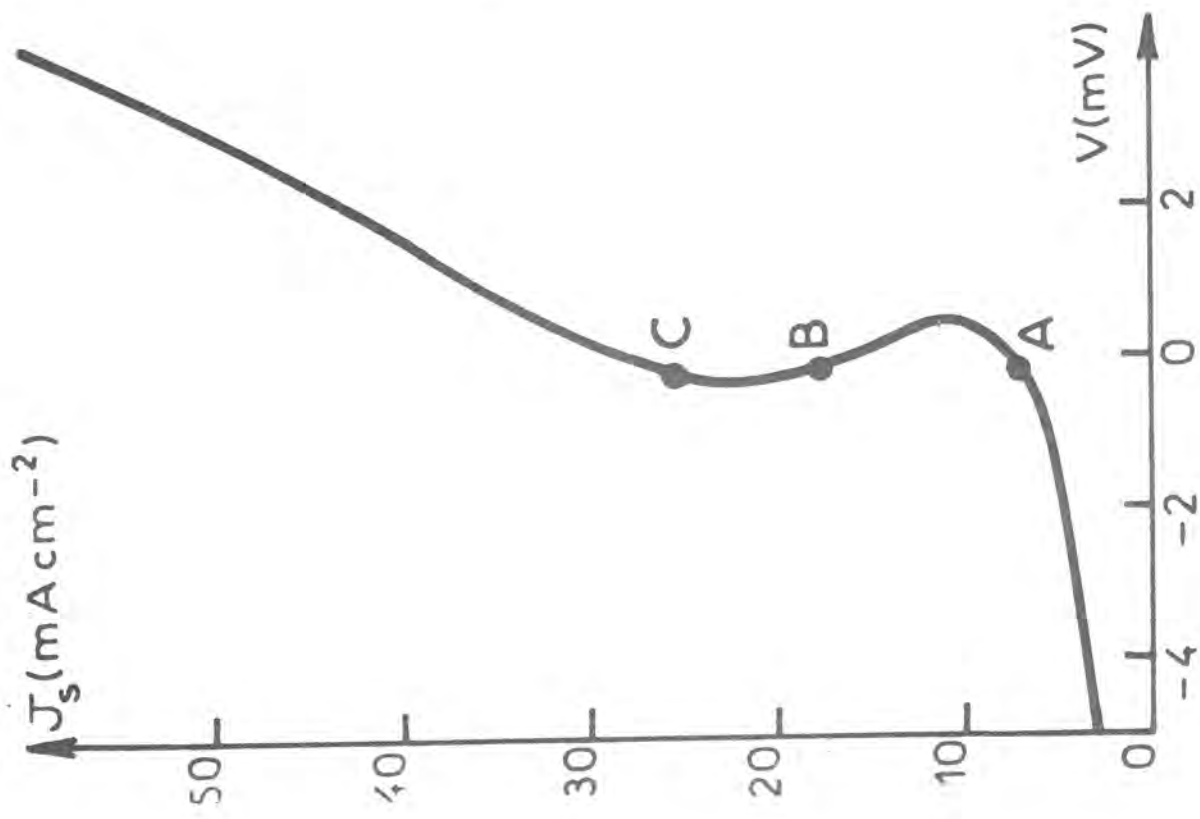


Fig.IV.1

(a) Caractéristique $J_S(V)$ calculée avec les coefficients b_i (en V^{-1}): $b_1=5; b_2=35; b_3=33; b_4=8; b_5=38; b_6=19; b_7=29; b_8=64$; et avec pour $V=0$ les paramètres A_i ($10^{-8} cm^{-2} s^{-1}$) suivants : $A_1=2,3686; A_2=0,7723; A_3=11,86; A_4=8,25; A_5=7,9448; A_6=0,9992; A_7=0,91754 10^{-2}; A_8=16,298; A_9=0,01$.

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

Comme d'après (19), $J = J(V, \theta_i)$, (30) devient :

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_i} + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \right)_{V, \theta_{j \neq i}} \cdot \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \quad (31)$$

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_i} = F [& A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + A_2 b_2 \theta_1 + A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_3) + A_6 b_6 (1 - \theta_1 - \theta_2) \\ & + (A_3 b_3 + A_5 b_5 + A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2 + 2A_8 b_8 \theta_3] \end{aligned} \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_1} \right)_{\theta_2, \theta_3, V} = F [-2A_1 + A_2 - A_6] \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_2} \right)_{\theta_1, \theta_3, V} = F [-A_1 + A_3 + A_5 - 2A'_3 \theta_2 - A_6 + A_7] \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \theta_3} \right)_{\theta_1, \theta_2, V} = F [-A_1 + 2A_8] \quad (35)$$

Le calcul de $\frac{\Delta \theta_i}{\Delta V}$ est effectué à partir des équations 16, 17 et 18 par linéarisation autour du point de fonctionnement considéré. On suppose une variation $\Delta V = |\Delta V| \exp(j\omega t)$ de la polarisation à laquelle correspond une réponse $\Delta \theta_i = |\Delta \theta_i| \exp[j(\omega t + \phi)]$ du type oscillation forcée. Dans ces conditions

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

et le système d'équations 16, 17 et 18 devient

$$(j\omega \beta_1 + 2A_1 + A_2 + A_4 \theta_2) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (A_1 + A_4 \theta_1) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} + A_1 \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_3) - A_2 b_2 \theta_1 \quad (36)$$

$$(A_6 + A_4 \theta_2) \frac{\Delta \theta_1}{\Delta V} + (j\omega \beta_2 + A_6 - A_3 + A_7 + A_5 + 2A'_3 \theta_2 + A_4 \theta_1) \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} = A_6 b_6 (1 - \theta_1 - \theta_2) + (A_3 b_3 - A_5 b_5 - A_7 b_7) \theta_2 + A'_3 b'_3 \theta_2^2$$

$$- A_7 \frac{\Delta \theta_2}{\Delta V} + (j\omega \beta_3 + A_9) \frac{\Delta \theta_3}{\Delta V} = A_7 b_7 \theta_2 \quad (37)$$

(38)

La résolution par la méthode de Cramer du système d'équations linéaires formées par les équations 36,37 et 38 donne les valeurs des $\frac{\Delta\theta}{\Delta V}i$. En tenant compte de la capacité de double couche C_d considérée en parallèle sur Z_F , on obtient finalement l'impédance de l'interface Z

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_F} + j C_d \omega \quad (39)$$

Nous avons calculé Z en différents points de polarisation de la courbe $J_s(V)$ simulée (fig.IV.1a). A titre d'exemple, nous avons représenté sur la fig.IV.1b) les diagrammes d'impédance $Z = R - jG$ calculés aux points A, B et C de la courbe $J_s(V)$. Sur chaque diagramme paramétré en Hz, le demi-cercle capacitif correspond au circuit formé par la capacité C_d en parallèle avec la résistance de transfert R_t . En basse fréquence, l'impédance Z_F qui est inductive prédomine et on observe les trois constantes de temps correspondant à la relaxation des taux de recouvrement θ_1 , θ_2 et θ_3 . Ces diagrammes ont été simulés avec $\beta_1 = \beta_3 = \beta_0$ et $\beta_2 = 1/10 \beta_0$, où $\beta_0 = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ at.g.cm}^{-2}$ est la concentration superficielle des atomes de zinc dans le plan compact (0001). On voit donc qu'avec des valeurs de β_1 , β_2 et β_3 ne dépassant pas le nombre d'atomes compris dans une monocouche métallique ($\beta_i \leq \beta_0$ $i = 1$ à 3), nous pouvons rendre compte des trois constantes de temps observées expérimentalement dans l'impédance inductive.

IV.2.4. Influence de la concentration en Zn(II)

La diminution de la concentration de Zn(II) au sein de l'électrolyte correspond d'après les équations 20 à la diminution des paramètres A_3 , A_6 et A_8 . La simulation d'une telle diminution conduit à une courbe courant-tension univoque et située à des polarisations plus cathodiques par rapport à la courbe en S. Un tel effet correspond bien à ce qui a été observé expérimentalement avec différents électrolytes acides et basiques.

Supposer que la constante de vitesse K_7 de la réaction de germination suit la loi de Tafel constitue une approximation grossière. En effet, si on conçoit que la germination puisse s'activer quand on augmente la surtension cathodique, on comprend mal pourquoi elle doit croître quand la courbe courant-tension est dans son ensemble décalée vers les tensions plus cathodiques. Aussi pour simuler l'influence de la dilution en Zn(II), nous avons été amenés à réduire en plus de A_3 , A_6 et A_8 , la constante de vitesse K_7 de la réaction (g).

Sur la fig. IV.2, nous avons donné un exemple de simulation de cette influence de la concentration. On voit qu'une diminution de la concentration rend la courbe (J - V) univoque et la déplace vers les polarisations plus cathodiques. Corrélativement, on observe sur les diagrammes d'impédance que l'impédance faradique est modifiée car on obtient maintenant une boucle capacitive entre 20 et 100 Hz environ (fig. IV.2b). Cet effet, ainsi que les valeurs des constantes de temps de relaxation, sont en accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec l'électrolyte sulfurique.

IV - 3 PROCESSUS INTERFACIAUX ET MORPHOLOGIE DES DEPOTS

Nous allons maintenant montrer que le modèle de réactions interfaciales envisagé au § IV.1, est capable de prévoir la formation de surintensités locales. Le couplage entre ces réactions et la diffusion superficielle des adions $Zn(I)_{ads}$ est à l'origine des dépôts spongieux qui apparaissent aux faibles densités de courant. En outre, ce couplage concourt avec une accélération de la germination pour expliquer l'origine des dendrites aux densités de courant élevées.

IV.3.1. Structures dissipatives

Il est connu en cinétique homogène [33-40] que le couplage d'une réaction autocatalytique ($A + x \rightarrow 2x$) à la diffusion de x peut conduire à des structurations spatio-temporelles du système : à l'effet d'accélération de la réaction autocatalytique, la diffusion oppose un effet uniformisant. Un équilibre dynamique entre les deux actions peut s'établir et donner naissance à des répartitions souvent périodiques de la matière dans l'espace ou le temps. Ces distributions qui n'apparaissent que pour des systèmes physicochimiques maintenus loin de l'équilibre sont appelés structures dissipatives.

Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, la réaction autocatalytique intervient justement sur les sites de faible énergie (sites I), où l'adion $Zn(I)_{ads}$, encore faiblement lié à la surface, peut diffuser vers les sites de croissance.

Nous allons maintenant montrer qu'un couplage entre la réaction autocatalytique et la diffusion superficielle de $Zn_{ads}(I)$ est à l'origine d'une structuration spatiale de l'électrode. Dans un but de simplification, nous ne tiendrons pas compte des sites II et nous ne considérons que les réactions (a) à (f), ce qui n'enlève rien à la généralité des résultats obtenus.

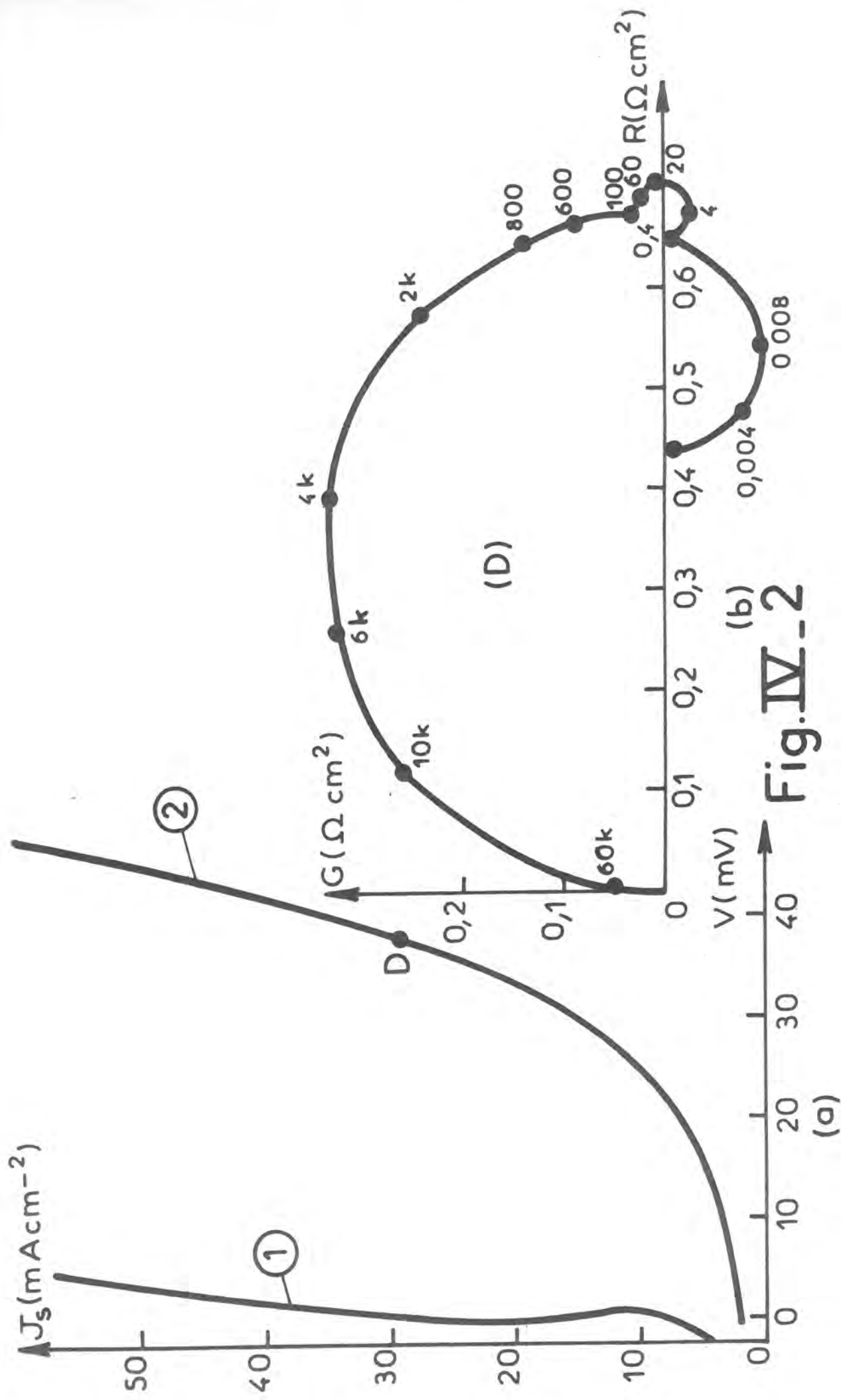


Fig.IV.-2

SIMULATION DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE Zn(II)

- (a) La courbe (2) a été obtenue à partir de la courbe (1) (fig. IV.1a) en multipliant A_3, A_6 et A_8 par 0,8 et A_7 par 0,2.
- (b) Diagramme d'impédance calculé dans les conditions du point D (courbe 2) et avec les valeurs de $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ et C_d indiquées dans la légende de la fig. IV.1b. Les fréquences sont indiquées en Hz.

IV.3.1.1. Equations du système

Nous supposons pour simplifier que la diffusion superficielle est unidirectionnelle et qu'elle obéit à la loi de Fick. Dans l'élément de surface $dS = 1 \times dr$, soit θ_{11} et θ_{21} les taux de recouvrement relatifs à H_{ads} et $Zn(I)_{ads}$. L'écriture des bilans locaux de matière (dans l'élément dS) conduit à

$$\beta_1 \frac{\partial \theta_{11}}{\partial t} = A_1 (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) - A_2 \theta_{11} - A_4 \theta_{11} \theta_{21} \quad (40)$$

$$\beta_2 \frac{\partial \theta_{21}}{\partial t} = A_6 (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) - A_4 \theta_{11} \theta_{21} + (A_3 - A_5) \theta_{21} - A'_3 \theta_{21}^2 + \beta_2 D_s \frac{\partial^2 \theta_{21}}{\partial r^2} \quad (41)$$

où D_s désigne le coefficient de diffusion superficielle des adions $Zn(I)_{ads}$. Le bilan local d'électrons permet de calculer la densité de courant locale $J(r)$.

$$\frac{J(r)}{F} = (A_1 + A_6) (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) + A_2 \theta_{11} + (A_3 + A_5) \theta_{21} - A'_3 \theta_{21}^2 \quad (42)$$

Dans les conditions stationnaires $\partial \theta_{11} / \partial t = \partial \theta_{21} / \partial t = 0$ et les équations 40 et 41 deviennent :

$$\theta_{11} = \frac{A_1 (1 - \theta_{21})}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_{21}} \quad (43)$$

$$\frac{d^2 \theta_{21}}{dr^2} = - \frac{1}{\beta_2 D_s} [A_6 (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) - A_4 \theta_{11} \theta_{21} + (A_3 - A_5) \theta_{21} - A'_3 \theta_{21}^2] \quad (44)$$

On en déduit

$$\frac{d^2 \theta_{21}}{dr^2} = \frac{A'_3 \theta_{21}^3 + B \theta_{21}^2 + C \theta_{21} + D}{\beta_2 D_s \left(\theta_{21} + \frac{A_1 + A_2}{A_4} \right)} = f(\theta_{21}) \quad (45)$$

où B, C et D sont fonctions de V et s'expriment par

$$B = \frac{A_1 + A_2}{A_4} - \frac{A_1 - A_6 - A_5 + A_3}{A_3}$$

$$C = \frac{A_1 - A_6}{A_3} - \frac{(A_3 - A_5)(A_1 + A_2)}{A_3 A_4} - D \quad (46)$$

$$D = - A_2 A_6 / A'_3 A_4$$

L'équation 45 a comme solution évidente la solution uniforme

$$\frac{d^2\theta_{21}}{dr^2} = 0$$

qui correspond à la solution de l'équation du troisième degré.

$$\theta_{21}^3 + B\theta_{21}^2 + C\theta_{21} + D = 0 \quad (47)$$

Celle-ci admet par exemple 3 racines distinctes comprises entre 0 et 1 dans la plage de potentiels (- 1mV, + 1mV) pour le jeu de paramètres donné dans la légende de la fig. IV.5.

IV.3.1.2. Solutions des équations du système

L'équation (45) est du type autonome puisque son second membre ne contient pas de termes en r. Elle n'a pas de solutions analytiques évidentes, c'est pour cela qu'on se propose d'abord de l'étudier par une méthode utilisée de façon classique pour ce type d'équation différentielle non linéaire : la méthode du plan de phase [70,71].

IV.3.1.2.1. Etude sur plan de phase

Cette méthode consiste à étudier la variation de $\frac{d\theta_{21}}{dr}$ en fonction de θ_{21} , r étant un paramètre.

$$\text{Soit } p = \frac{d\theta_{21}}{dr} \quad (48)$$

$$\text{d'où } \frac{d^2\theta_{21}}{dr^2} = \frac{dp}{dr} = \frac{dp}{d\theta_{21}} \cdot \frac{d\theta_{21}}{dr} = \frac{dp}{d\theta_{21}} \times p = \frac{1}{2} \frac{dp^2}{d\theta_{21}} \quad (49)$$

Si F (θ_{21}) désigne une primitive de f(θ_{21}), l'équation 45 devient

$$\frac{1}{2} \frac{d p^2}{d\theta_{21}} = \frac{d}{d\theta_{21}} F (\theta_{21})$$

soit encore

$$\frac{p^2}{2} + C_1 = F (\theta_{21}) \quad (50)$$

où C₁ est une constante d'intégration. Pour déterminer F(θ_{21}), il suffit à partir de l'équation 45 d'effectuer une division polynomiale ce qui conduit à :

$$f(\theta_{21}) = \frac{A_3}{\beta_2 D_S} \left[\theta_{21}^2 + \alpha' \theta_{21} + \beta + \frac{\gamma}{\theta_{21} + \delta} \right] \quad (51)$$

où

$$\begin{aligned} \alpha' &= B - \delta \\ \beta &= C - \delta\alpha' \\ \gamma &= D - \delta\beta \\ \delta &= \frac{A_1 + A_2}{A_4} \end{aligned} \tag{52}$$

Une primitive de $f(\theta_{21})$ est alors :

$$F(\theta_{21}) = \frac{A_3}{\beta_2 D_S} \left[\frac{\theta_{21}^3}{3} + \frac{\alpha'}{2} \theta_{21}^2 + \beta \theta_{21} + \gamma \text{Log} |\theta_{21} + \delta| \right] \tag{53}$$

Pour chaque valeur de V comprise entre -1 et $+1$ mV, $f(\theta_{21})$ a trois racines θ_{21} , θ_{22} et θ_{23} qui par exemple valent respectivement $0,1$; $0,3$ et $0,6$ pour $V = 0$ mV dans le cas du jeu de paramètres donné dans la légende de la fig. IV.5. Le tableau de variation de $F(\theta_{21})$ en fonction de θ_{21} est le suivant

θ_{21}	0	θ_{21}	θ_{22}	θ_{23}	1
$f(\theta_{21})$	-	0	+	0	-
$F(\theta_{21})$					

On déduit $p(\theta_{21})$ à partir de $F(\theta_{21})$ en tenant compte de la relation 50 qui s'écrit encore

$$p(\theta_{21}) = \pm \sqrt{2F(\theta_{21}) - C_1}$$

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la fig. IV.3, les courbes $p(\theta_{21})$ calculées au potentiel $V = 0$ et pour différentes valeurs de la constante C_1 . On note l'existence de 3 points singuliers correspondant à θ_{21} , θ_{22} et θ_{23} . Le premier et le dernier sont des selles, le deuxième est un centre. Ce résultat est confirmé par une analyse de ces singularités à partir du signe des fonctions F_1 , F_2 et F_3 [70], définies de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_1(\theta_{21}, p) &= b + c \\ F_2(\theta_{21}, p) &= ad - bc \\ \text{et } F_3(\theta_{21}, p) &= (b+c)^2 + 4(ad-bc) \end{aligned} \tag{54}$$

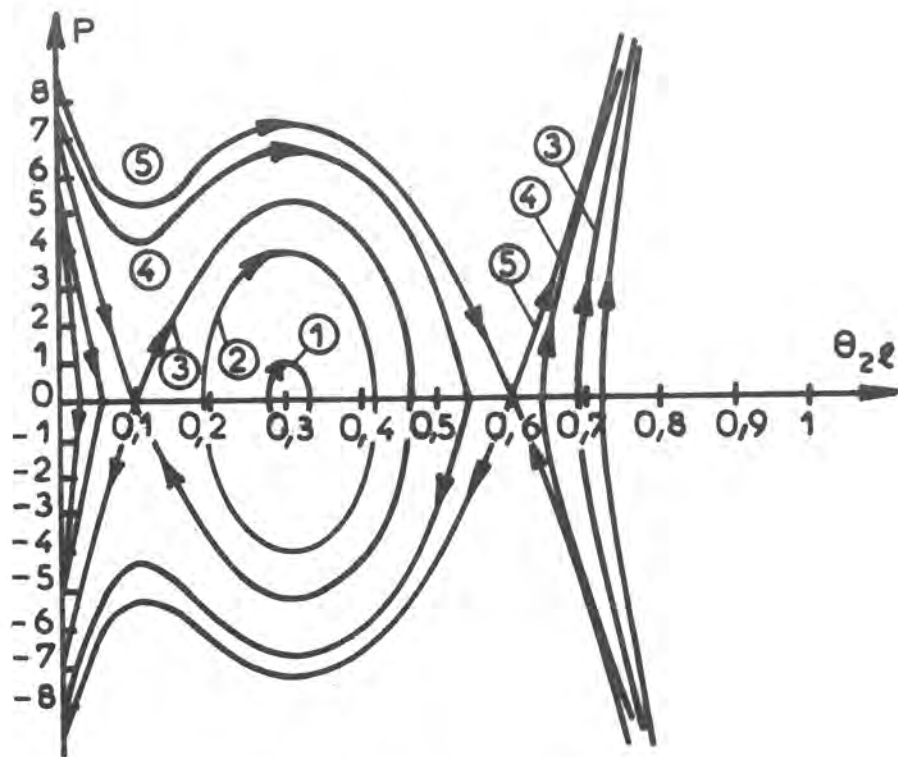


Fig.IV_3

Représentation sur le plan de phase de l'équation (45) résolue au potentiel $V_2 = 0$ (les valeurs des A_i sont données fig. IV.5) avec $\beta_2 D_2 = 10^{-16}$ at.g.s $^{-1}$ et pour différentes valeurs de la constante d'intégration C_1 :

- 9,9444 10^8 courbe 1
- 9,9357 10^8 courbe 2
- 9,9284 10^8 courbe 3
- 9,9171 10^8 courbe 4
- 9,9119 10^8 courbe 5

Le sens des flèches sur les courbes indiquent les valeurs croissantes du paramètre r .

où a, b, c et d sont donnés par

$$a = \frac{\partial f(\theta_{21})}{\partial \theta_2}, \quad b = \frac{\partial f(\theta_{21})}{\partial p} = 0$$

$$c = \frac{\partial p}{\partial \theta_2} = 0, \quad d = \frac{\partial p}{\partial p} = 1$$

Ceci conduit pour $V = 0$, aux relations :

$$a = 1,310^9 \left[2\theta_2 - 1,65 + \frac{0,89}{(\theta_2 + 0,65)^2} \right]$$

$$b = c = 0$$

$$d = 1$$

$$\text{d'où } F_1 = 0 \text{ et } F_2 = F_3 = 1,3 \cdot 10^9 \left[2\theta_2 - 1,65 + \frac{0,89}{(\theta_2 + 0,65)^2} \right]$$

Le type de singularité en un point du plan de phase est alors déterminé selon le signe des 3 fonctions F_1 , F_2 et F_3 en ce point [70].

Ainsi au point A : $\theta_{21} = 0,1$; $F_1 = 0$; $F_2 = F_3 = 0,17 \cdot 10^9 > 0$

A est une selle

au point B : $\theta_{21} = 0,3$; $F_1 = 0$; $F_2 = F_3 = -0,018 \cdot 10^9 < 0$

B est un centre

et au point C : $\theta_{21} = 0,6$; $F_1 = 0$; $F_2 = F_3 = 0,2 \cdot 10^9 > 0$

C est une selle

En choisissant au point $r = 0$, les valeurs de la fonction et de sa dérivée (soit $\theta_{21}(0)$ et $p(0)$), la résolution de l'équation 45 conduit à une solution $\theta_{21}(r)$ qui correspond sur le plan de phase à une trajectoire donnée. La constante d'intégration C_1 se déduit de la valeur de $\theta_{21}(0)$ et de $p(0)$ par la formule 50

$$C_1 = f(\theta_{21}(0)) - \frac{1}{2} p^2(0)$$

Par exemple au voisinage de la première singularité ($\theta_{21} = 0,1$) et avec les conditions initiales suivantes

$$\theta_{21}(0) = 0,1 + 10^{-10}$$

$$\text{et } p(0) = 0$$

on décrit sur le plan de phase (fig. IV.3) une orbite fermée (courbe 3) : $\theta_{21}(r)$ est alors une solution périodique dont l'amplitude est voisine de $0,46 - 0,1 = 0,36$. La courbe 3 délimite dans le plan de phase une zone à l'intérieur de laquelle, quelque soit les conditions de départ ($\theta_{21}(0)$ et $p(0)$), on décrit une orbite fermée (solution périodique) [70,71]. En particulier au voisinage de la deuxième singularité ($\theta_{21} = 0,3$), la solution est périodique mais d'amplitude faible. Ce résultat est évident

analytiquement. En effet, l'équation 45 s'écrit, après le changement de variable $\theta_{21} = \bar{\theta}_2 + T_2$ (55)

$$\frac{d^2 T_2}{dr^2} = \frac{1}{\beta_2 D_S} \frac{A'_3}{\frac{A_1+A_2}{A_4} + \bar{\theta}_2 + T_2} T_2 [T_2^2 + (3\bar{\theta}_2+B)T_2 + 3\bar{\theta}_2^2 + 2B\bar{\theta}_2 + C] \quad (56)$$

Au voisinage de $\theta_{21} = 0,3$, où T reste toujours voisin de zéro, on peut négliger les termes d'ordre supérieur à un (en T_2^2 et T_2^3 , et 56 devient

$$\frac{d^2 T_2}{dr^2} = \frac{A'_3(3\bar{\theta}_2^2 + 2B\bar{\theta}_2 + C)}{\beta_2 D_S (\frac{A_1+A_2}{A_4} + \bar{\theta}_2)} T_2 \neq -18 \cdot 10^8 T_2 \quad (57)$$

qui admet une solution sinusoidale

$$T_2 = 2 \cos (4 \cdot 10^4 r)$$

dont l'amplitude ϵ reste faible comme nous l'avons montré précédemment.

Enfin, avec les conditions initiales suivantes :

$$\theta_{21}(0) = 0,6 + 10^{-10}$$

$$p(0) = 0$$

on décrit sur le plan de phase une branche infinie, telle que la courbe 5 ; la solution de l'équation 45 ne présente alors pas de périodicité.

En conclusion l'étude sur le plan de phase nous a permis de montrer l'existence de solutions non uniformes de l'équation 45, nous allons maintenant calculer ces solutions par des méthodes numériques.

IV.3.1.2.2. Résolution numérique

L'équation (56) est équivalente au système

$$\begin{cases} \frac{dT_2}{dr} = p \\ \frac{dp}{dr} = \frac{1}{\beta_2 D_S} \frac{A'_3}{\frac{A_1+A_2}{A_4} + \bar{\theta}_2 + T_2} T_2 [T_2^2 + (3\bar{\theta}_2+B)T_2 + 3\bar{\theta}_2^2 + 2B\bar{\theta}_2 + C] \end{cases} \quad (58)$$

.../...

Ce système est de la forme $\frac{d\vec{w}}{dr} = f(\vec{w}, r)$ où $\vec{w} = \begin{pmatrix} T_2 \\ y \end{pmatrix}$. Plusieurs méthodes d'intégration numériques avec conditions initiales sont proposées dans la littérature pour résoudre de tels systèmes.

Dans le cas du système 58, nous allons supposer les conditions initiales suivantes

- $p(0) = 0$ ce qui revient à supposer que l'origine ($r=0$) correspond au bord de l'électrode et qu'en ce point la paroi est étanche à la diffusion superficielle ($\frac{dT_2}{dr} = 0$).

- $T_2(0) = \varepsilon$, ε est très faible ($\varepsilon \approx 10^{-10}$).

Dans ces conditions l'intégration du système effectuée d'une part par une méthode de Runge Kutta, d'autre part par une méthode de prédiction correction [73] conduit pour la première branche ($R_p > 0$) et la deuxième branche ($R_p < 0$) à des distributions périodiques $T_2(r)$.

Sur la fig. IV.4 sont représentés les profils $\theta_2(r)$ calculés pour un coefficient $\beta_2 D_S = 1,36 \cdot 10^{-17} \text{ at.g.s}^{-1}$. La courbe 1 a été obtenue avec comme condition de départ

$$\begin{aligned} \theta_{2I}(0) &= 0,1 + 10^{-10} \\ p(0) &= 0 \end{aligned}$$

On vérifie qu'elle est bien périodique, et que l'amplitude d profil est voisine de 0,35 comme nous l'avons prévu par l'étude sur le plan de phase. L'amplitude du profil ne dépend pas du coefficient de diffusion D_S . Par contre, lorsque D_S croît, on constate une augmentation de la longueur d'onde.

Le profil 2 obtenu avec

$$\begin{aligned} \theta_{2I}(0) &= 0,3 + 10^{-10} \\ p(0) &= 0 \end{aligned}$$

est aussi périodique mais d'amplitude si faible ($= 10^{-10}$) qu'on peut le considérer comme uniforme.

Enfin, le profil 3 obtenu avec

$$\begin{aligned} \theta_{2I}(0) &= 0,6 + 10^{-10} \\ p(0) &= 0 \end{aligned}$$

confirme aussi les résultats prédits par l'étude sur le plan de phase et met en évidence des profils très aigus de θ_2 où θ_2 atteint la saturation ($\theta_2 \approx 1$). Si la petite perturbation existant pour $r = 0$ se reproduit çà et

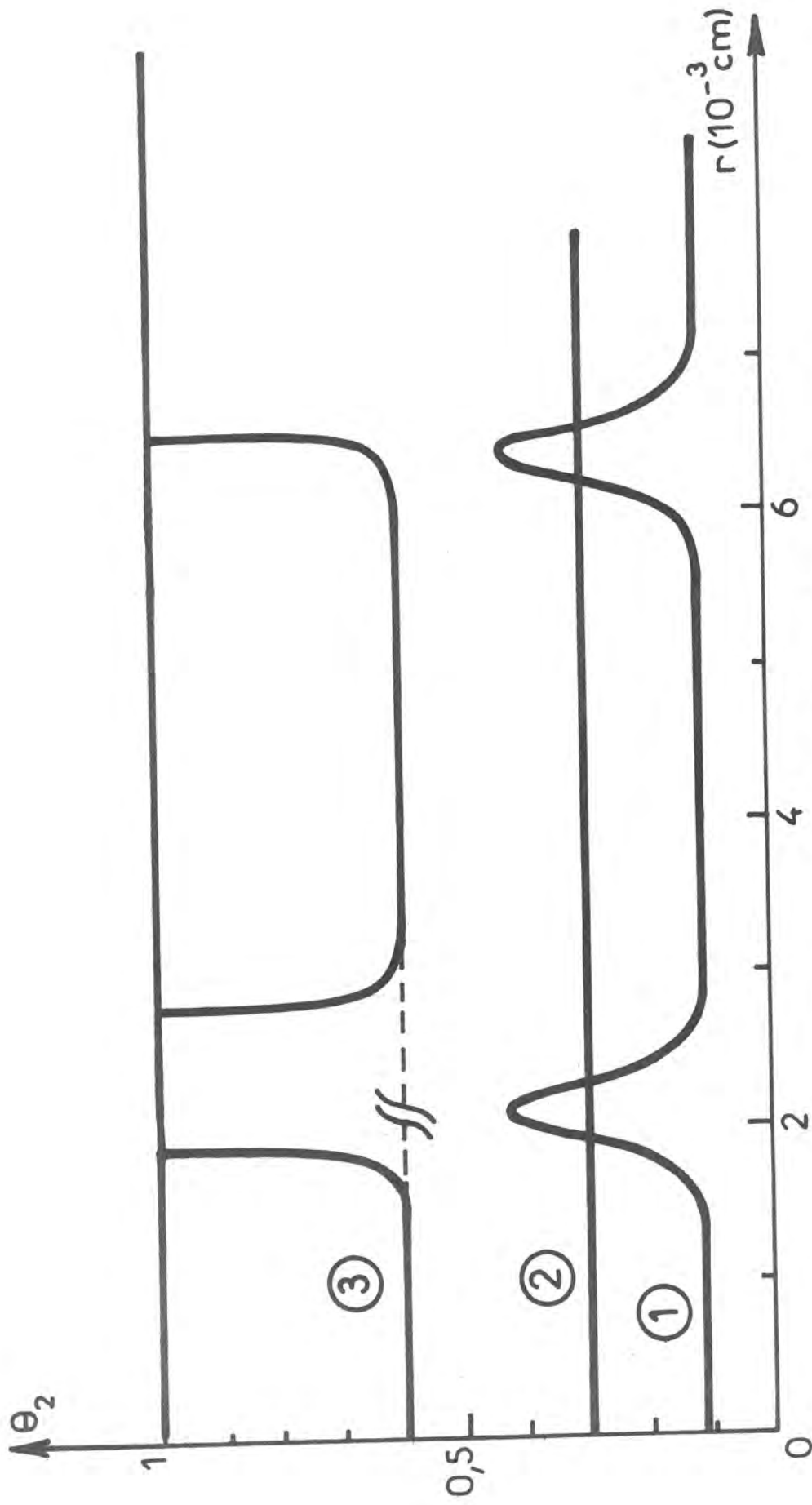


Fig.IV - 4

Profils $\theta_{2l}(r)$ calculés numériquement par une méthode de Runge Kutta au potentiel $V=0$ et avec les paramètres indiqués dans la légende de la fig. IV.5. $\Gamma_2(0) = 10^{-10}$, $\frac{d\Gamma_2}{dr}(0) = 0$.

Courbe 1 : $\bar{\theta}_2 = 0,1$; Courbe 2 : $\bar{\theta}_2 = 0,3$ et Courbe 3 : $\bar{\theta}_2 = 0,6$

là en divers points de l'électrode, elle entraînera une répétition du profil que l'on retrouvera donc en diverses zones de l'électrode.

A partir de $T_2(r)$, et d'après les équations 55 et 43, on est conduit à des distributions θ_{11} et θ_{21} caractéristiques de chaque point de polarisation de la courbe $J_S(V)$. L'équation 42 permet de calculer une distribution non uniforme de la densité de courant. Afin de faciliter la comparaison de différents profils obtenus, il est commode de prendre, pour le paramètre d'espace r , une unité correspondant à la longueur d'onde λ_0 obtenue en un point particulier choisi arbitrairement sur la courbe $J_S(V)$. On pose donc $r = \lambda_0 x$, où x est un paramètre sans dimension, et un profil $J(x)$ se calcule alors comme $J(r)$, simplement en remplaçant D_S par D_S/λ_0^2 dans le système 58. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la fig. IV.5 les distributions de courant calculées aux points A, B et C de la caractéristique densité de courant-tension. Ces profils ont été calculés en choisissant une valeur du coefficient $\frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0^2}$ égale à $0,85 \cdot 10^{-11} \text{ at.g.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ telle que la normalisation soit effectuée par rapport au profil caractéristique du point A.

Ces distributions de la densité de courant, entretenues par les échanges de matière et d'énergie entre l'interface et son environnement sont susceptibles d'engendrer une croissance inhomogène des dépôts électrolytiques à faible et à forte densité de courant et de faire apparaître des protubérances. Ces protubérances correspondent dans le cas du dépôt spongieux de zinc (fig.III.4a) à des paquets distants de $40 \mu\text{m}$ environ. A une telle valeur adoptée comme longueur d'onde λ_0 , on peut faire correspondre un coefficient de diffusion superficielle D_S proche de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette structuration expliquerait la succession des dépôts électrolytiques de zinc spongieux, compacts et dendritiques que l'on observe lorsque la densité de courant augmente. Dans le cas du plomb et de l'étain où nous avons mis en évidence des analogies avec le zinc aussi bien du point de vue cinétique que morphologique, on peut penser que le modèle d'électrocrystallisation doit faire aussi intervenir une étape autocatalytique.

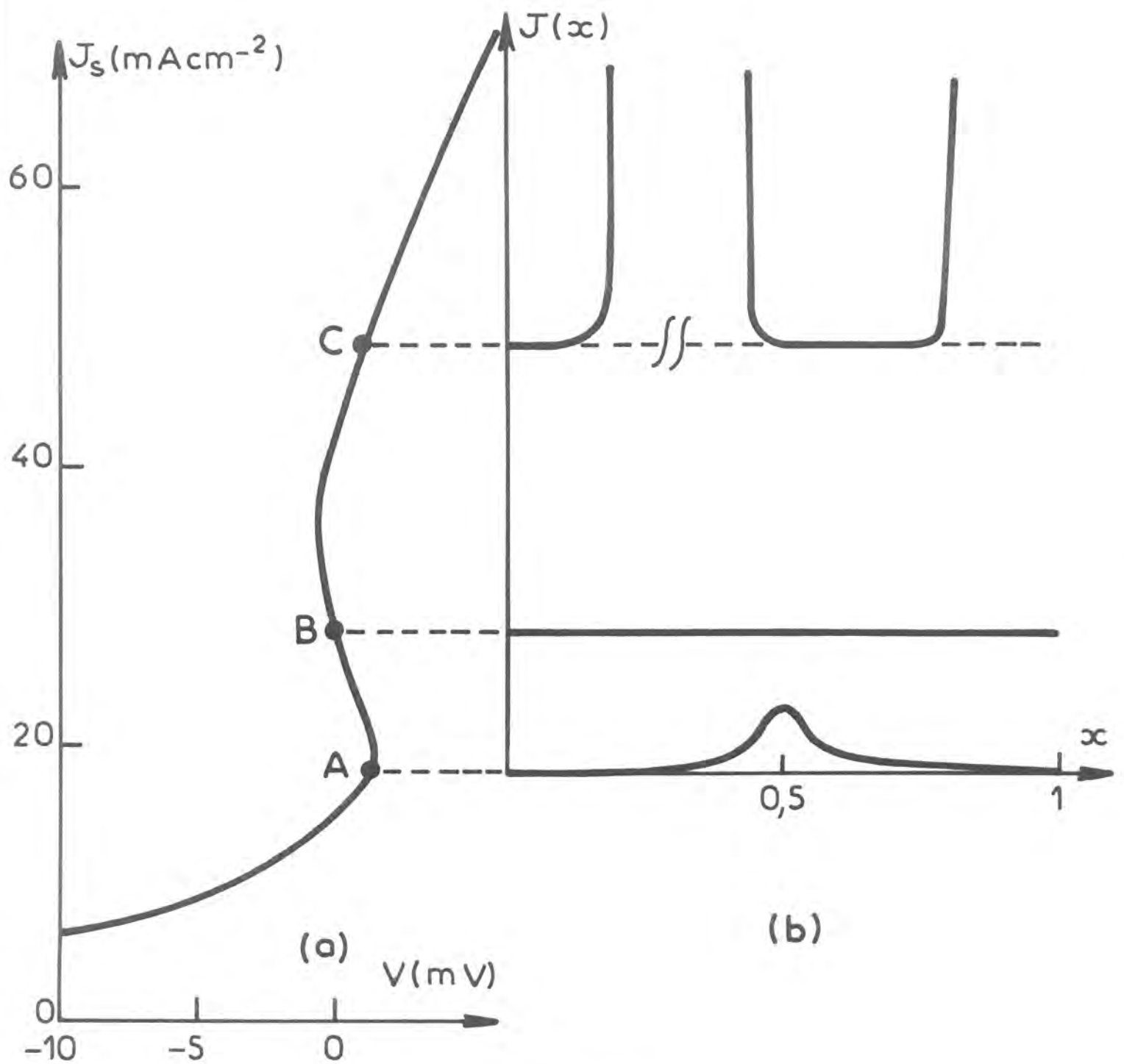


Fig. IV.5

(a) Caractéristiques densité de courant-tension $J_S(V)$ calculées avec les coefficients b_i (en V^{-1}) suivants : $b_1=19,3; b_2=29,3; b_3=33,8; b'_3=4,8; b_5=38,6; b_6=19,3$ et avec pour $V=0$, les paramètres A_i ($10^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) suivants : $A_1=1,8587; A_2=0,3; A_3=4,5864; A'_3=1,8; A_4=3,3; A_5=3,0576; A_6=0,39204$.

(b) Distributions spatiales $J(x)$ calculées aux points A, B et C de la courbe $J_S(V)$ avec

$$\frac{\beta_2^D S}{\lambda_0^2} = 0,85 \cdot 10^{-11} \text{ At.g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

En chaque point de la courbe courant-tension nous avons mis en évidence 2 types de solutions de l'équation 45 : la solution uniforme et la solution profilée. Si ces deux solutions sont pratiquement confondues aux densités de courant moyennes correspondent à Rp négatif, elles sont distinctes ailleurs. On se propose maintenant d'étudier la stabilité de ces deux états.

IV.3.2. Stabilité des états uniformes et profilés

La comparaison de la stabilité des états uniformes à celle des états profilés paraît intéressante à effectuer au point A, pour lequel l'état profilé, distinct de l'état uniforme, présente une périodicité bien définie.

Pour étudier la stabilité de ces deux états uniforme et profilé vis à vis des petites perturbations, nous allons utiliser l'analyse des modes normaux. Le critère de stabilité de Nyquist appliqué aux impédances électrochimiques [74] permet alors de savoir si le système est stable ou non selon la forme des diagrammes d'impédance.

Pour le calcul de l'impédance sur une période λ_0 , la surface $S = l \times \lambda_0$ ($r = 1$ à λ_0) est divisée en n tranches de largeur $\Delta r = \lambda_0 \Delta x = \lambda_0 \frac{1}{n}$. Les taux de recouvrement θ_{11} et θ_{21} prennent les valeurs discrètes suivantes

$$\bar{\theta}_1(1), \bar{\theta}_1(2) \dots \dots \dots \bar{\theta}_1(n)$$

$$\bar{\theta}_2(1), \bar{\theta}_2(2) \dots \dots \dots \bar{\theta}_2(n).$$

On calcule l'impédance faradique de chaque tranche $Z_F(i)$ puis on déduit l'impédance totale

$$\frac{1}{Z} = jC_d \omega + \sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_F(i)}$$

$$\text{où } \frac{1}{Z_F(i)} = \frac{dJ(i)}{dV} = \frac{\partial J(i)}{\partial V} + \frac{\partial J(i)}{\partial \theta_1(i)} \frac{\Delta \theta_1(i)}{\Delta V} + \frac{\partial J(i)}{\partial \theta_2(i)} \frac{\Delta \theta_2(i)}{\Delta V}$$

Le terme $Z_F(i)$ est calculé à partir des équations 40, 41 et 42.

Il vient :

$$\frac{1}{F} \frac{\partial J(i)}{\partial V} = (1 - \bar{\theta}_1(i) - \bar{\theta}_2(i)) (A_6 b_6 + A_1 b_1) + (A_3 b_3 + A_5 b_5) \bar{\theta}_2(i) + A'_3 b'_3 \bar{\theta}_2^2(i)$$

$$\frac{1}{F} \frac{\partial J(i)}{\partial \theta_1(i)} = -A_6 - A_1 + A_2 b_2 \bar{\theta}_1(i)$$

$$\frac{1}{F} \frac{\partial J}{\partial \theta_2(i)} = A_3 - A_5 - A_1 - 2A'_3 \bar{\theta}_2(i) - A_6$$

et, en tenant compte de

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \theta_2}{\partial r^2} \right) (i) = \frac{\Delta \theta_2(i-1) - 2\Delta \theta_2(i) + \Delta \theta_2(i+1)}{\lambda_o^2 (\Delta x)^2}$$

$$[j\omega \beta_1 + A_1 + A_4 \bar{\theta}_2(i) + A_2] \frac{\Delta \theta_1(i)}{\Delta V} + [A_1 + A_4 \bar{\theta}_1(i)] \frac{\Delta \theta_2(i)}{\Delta V} =$$

$$A_1 b_1 (1 - \bar{\theta}_1(i) - \bar{\theta}_2(i)) - A_2 b_2 \bar{\theta}_1(i)$$

$$[A_6 + A_4 \bar{\theta}_2(i)] \frac{\Delta \theta_1(i)}{\Delta V} - \frac{\beta_2 D_S}{(\lambda_o \Delta x)^2} \frac{\Delta \theta_2(i-1)}{\Delta V} + (j\omega \beta_2 + A_6 + A_4 \bar{\theta}_1(i) - A_3 + A_5 + 2A'_3 \bar{\theta}_2(i) +$$

$$\frac{2\beta_2 D_S}{(\lambda_o \Delta x)^2}) \frac{\Delta \theta_2(i)}{\Delta V} - \frac{\beta_2 D_S}{(\lambda_o \Delta x)^2} \frac{\Delta \theta_2(i+1)}{\Delta V} = A_6 b_6 (1 - \bar{\theta}_1(i) - \bar{\theta}_2(i)) + (A_3 b_3 - A_6 b_6) \bar{\theta}_2(i) +$$

$$A'_3 b'_3 \bar{\theta}_2^2(i)$$

La résolution de ce système grâce à l'algorithme de Thomas (annexe 1) conduit aux expressions de $\frac{\Delta \theta_1(i)}{\Delta V}$ et $\frac{\Delta \theta_2(i)}{\Delta V}$.

Sur la fig. IV.6 nous avons représenté les diagrammes d'impédance simulés en tenant compte d'un profil de densité de courant (b) ou d'une distribution uniforme de densité de courant (a). La fig. IV.6_b révèle un processus de relaxation très basse fréquence ($f < 0,004$ Hz) attribué à la diffusion superficielle. Un tel effet n'a jamais été décelé. La comparaison des deux diagrammes d'impédance de la fig. IV.6, qui présentent une forme analogue, montre que les deux types de solutions de l'équation 45 (état uniforme et état profilé) sont toutes les deux stables [74].

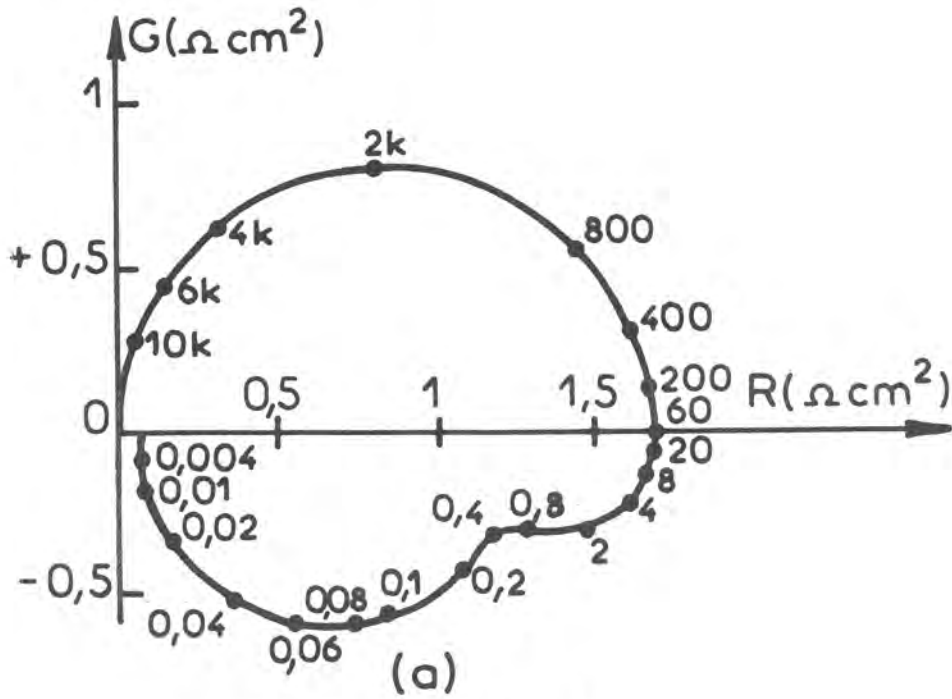
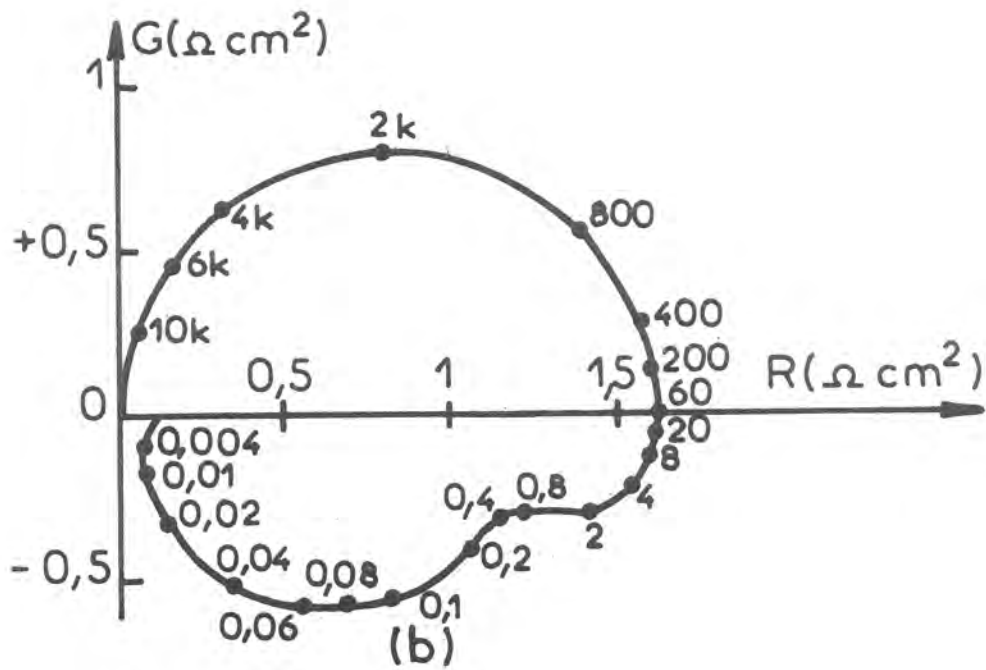


Fig.IV.6

Diagrammes d'impédance simulés dans les conditions du point A de la fig. IV.5 avec $\beta_1 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ at.g cm}^{-2}$, $\beta_2 = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ at.g cm}^{-2}$ et $C_d = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$

(b) état profilé

(a) état uniforme

Les fréquences sont indiquées en Hz.

IV.3.3. Etablissement des structures dissipatives

Nous avons montré que les 2 états uniforme et profilé obtenus au point A de la fig. IV.5a sont stables ; on peut donc se demander dans quelles conditions le système peut commuter d'un état à un autre. Il faudrait pour celà envisager des perturbations de forte taille (comportement non linéaire). Nous allons d'abord montrer que de telles perturbations peuvent exister avec un système à caractéristique courant-tension en forme de S.

Supposons qu'une des constantes de vitesse $A_1, A_2, A_3, A'_3, A_4, A_5$ et A_6 (définies équations 20) soit très légèrement perturbée, et étudions d'abord l'influence de telles perturbations sur les taux de recouvrement définissant l'état stationnaire uniforme. La différenciation de l'équation 47 conduit à

$$\left(\frac{\Delta\theta_2}{\theta_2}\right)_i = \frac{\Delta A_i}{A_i} \frac{A_i}{\theta_2} \frac{\frac{\partial B}{\partial A_i} \theta_2^2 + \frac{\partial C}{\partial A_i} \theta_2 + \frac{\partial D}{\partial A_i}}{3\theta_2^2 + 2B\theta_2 + C} \quad (59)$$

où A_i peut correspondre à $A_1, A_2, A_3, A'_3, A_4, A_5$ ou A_6 . Sur la fig. IV.7 nous avons représenté en fonction de la densité de courant J_s , les variations relatives $\left(\frac{\Delta\theta_2}{\theta_2}\right)_i$ qui résultent par exemple d'une perturbation de 1% des constantes des vitesses : A_1 (courbe 1), A_5 (courbe 2) et A_3 (courbe 3). Cette figure montre que $\frac{\Delta\theta_2}{\theta_2}$ peut être très important et dépasse même 100% au voisinage de 20 et 36 mAcm^{-2} ce qui correspond aux potentiels V où la pente de la courbe (J_s, V) devient infinie. On voit en outre que le système est particulièrement sensible au paramètre A_3 de la réaction autocatalytique.

Cette étude montre que de très faibles perturbations des constantes de vitesse peuvent engendrer de fortes perturbations des taux de recouvrement. Ce résultat est caractéristique du couplage de réaction envisagé. En effet, dans le cas des modèles simples du type Gerisher-Mehl [77] constitué uniquement par les réactions (e) et (f); ou du type Heusler [72] constitué uniquement par les réactions (g), (h) et (i); la courbe de polarisation est univoque, et on montre facilement que la variation relative du taux de recouvrement θ reste toujours inférieure à celle de la constante de vitesse réduite envisagée :

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} < \frac{\Delta A_i}{A_i}$$

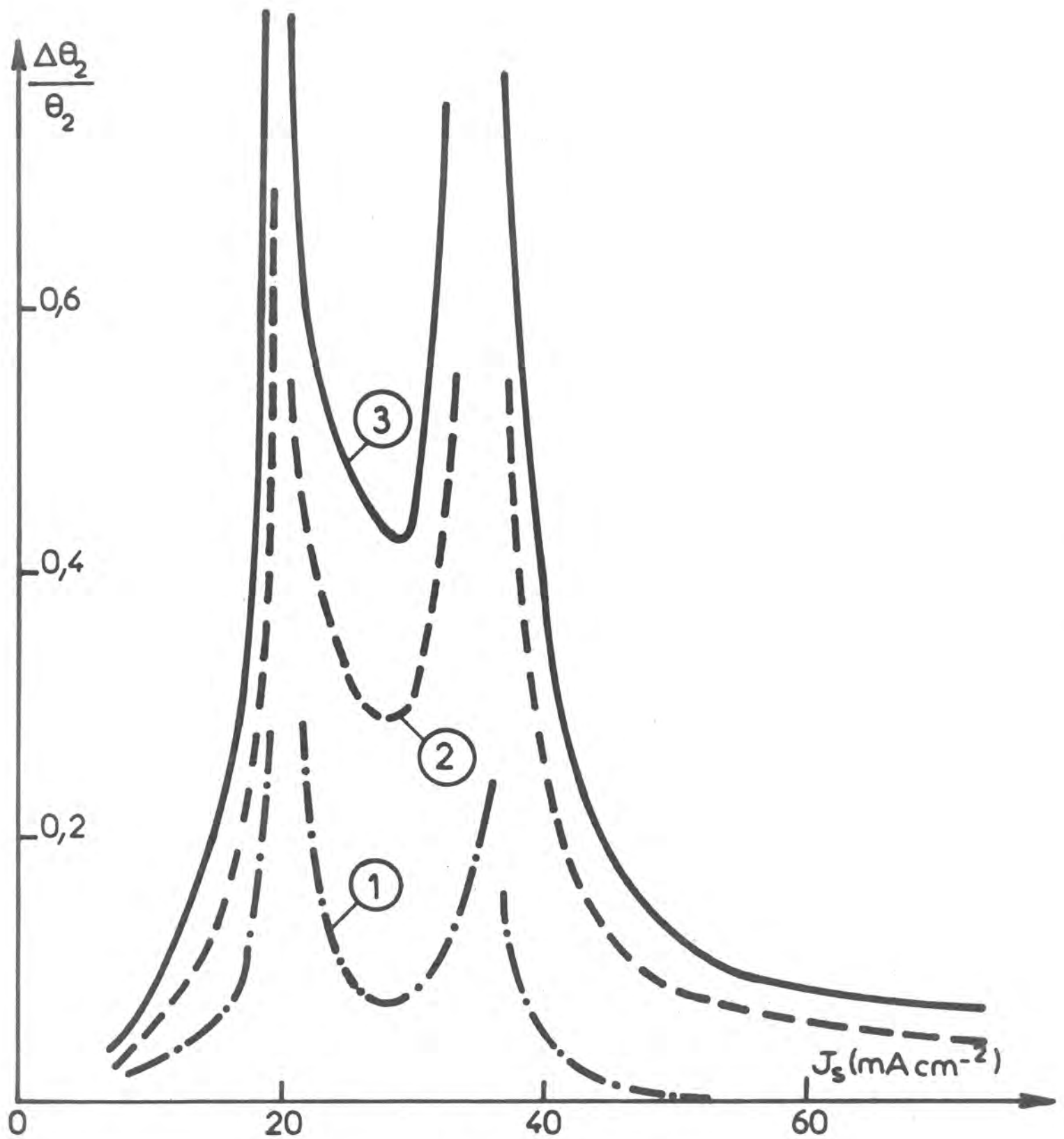


Fig.IV.7

Variation relative de θ_2 calculée en chaque point de la caractéristique $J_s(V)$ de la fig. IV.5 et pour une variation de 1% d'une des constantes de vitesse réduite A_1 : courbe (1), A_5 : courbe (2) et A_3 : courbe 3.

Ainsi une variation de 1% de l'une ou l'autre des vitesses de réaction ne pouvait induire qu'une variation de θ inférieure à 1%.

Il est donc clair qu'en raison de sa forte non linéarité, notre système peut subir des perturbations très fortes à la suite de variations faibles de l'une des constantes de vitesse des réactions élémentaires. Nous allons maintenant étudier les conséquences d'une telle variation supposée locale des constantes de vitesse (par exemple sous l'effet d'une impureté locale, d'une orientation particulière locale, ou d'une perturbation locale du potentiel) sur l'état général du système, c'est-à-dire étudier comment le système passe de l'état uniforme à l'état profilé.

Reprenons les équations 40 et 41 et posons $r = \lambda_0 x$, avec $x = (0,1)$ caractérisant l'élément de surface $1x\lambda_0$.

$$\beta_1 \frac{\partial \theta_{11}}{\partial t} = A_1 (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) - A_2 \theta_{11} - A_4 \theta_{11} \theta_{21} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \beta_2 \frac{\partial \theta_{21}}{\partial t} = & A_6 (1 - \theta_{11} - \theta_{21}) - A_4 \theta_{11} \theta_{21} + (A_3 - A_5) \theta_{21} - A'_3 \theta_{21}^2 \\ & + \frac{\beta_2 D}{\lambda_0^2} S \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (59)$$

Posons $\theta_{11} = \bar{\theta}_1 + T_1$ * $\theta_{21} = \bar{\theta}_2 + T_2$

40 et 59 deviennent

$$\beta_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha T_1 + \beta T_2 - A_4 T_1 T_2 \quad (60)$$

$$\beta_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \gamma T_1 + \delta T_2 - A_4 T_1 T_2 - A'_3 T_2^2 + \frac{\beta_2 D}{\lambda_0^2} S \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad (61)$$

avec $\alpha = - (A_1 + A_2 + A_4 \bar{\theta}_2)$

$\beta = - (A_1 + A_4 \bar{\theta}_1)$

$\gamma = - (A_6 + A_4 \bar{\theta}_2)$

$\delta = - (A_6 - A_3 + A_5 + A_4 \bar{\theta}_1 + 2A'_3 \bar{\theta}_2)$

Les équations 60 et 61 forment un système d'équations différentielles non linéaires du type parabolique où interviennent deux variables x et t . En effet, la forme générale de ce type d'équation donnée par

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = [a(\vec{u})] \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2} + [b(\vec{u})] \frac{\partial \vec{u}}{\partial x} + [c(\vec{u})] \vec{u} \quad (62)$$

conduit aux équations 60 et 61 si on pose

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \beta_1^T T_1 \\ \beta_2^T T_2 \end{pmatrix}, \quad a(\vec{u}) = \frac{\beta_2 D_S}{\lambda^2 \sigma} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad b(\vec{u}) = (0)$$

$$\text{et } c(\vec{u}) = \begin{pmatrix} \alpha - A_4^T T_2 & \beta \\ \gamma - A_4^T T_2 & \delta - A_3^T T_2 \end{pmatrix}$$

L'équation 62 qui n'admet généralement pas de solutions analytiques évidentes est intégrée numériquement. Dans ce but, l'espace de (x,t) est divisé de la manière suivante : le segment $x = (0,1)$ est divisée en N tranches de largeur $\Delta x = 1/N$ (voir fig IV.8b).

La variable \vec{u} supposée constante dans chaque tranche prend la valeur \vec{u}_i dans la $i^{\text{ème}}$ tranche. Le temps t croît sans limite à partir de zéro par incréments de taille Δt . A l'instant $t_n = n \Delta t$, la variable \vec{u} est fonction des deux indices i et n , soit $u_{i,n}$ la valeur de la variable \vec{u} à l'instant t_n et correspondant à la tranche $x_i = i \Delta x$. Lorsqu'on fixe les conditions initiales définies par $\vec{u}_{i,0}$ ($i = 1,N$), et les conditions aux limites définies par $\vec{u}_{0,n}$ et $\vec{u}_{N,n}$ pour tout n , on montre qu'il est possible de calculer à chaque instant t_{n+1} , toutes les valeurs $\vec{u}_{i,n+1}$ en fonction des valeurs $\vec{u}_{i,n}$ de l'instant antécédent t_n (voir annexe 1). La méthode de discrétisation utilisée dite méthode de Crank-Nicolson [30] repose sur l'utilisation des séries de Taylor écrites au point intermédiaire défini à l'instant $(n+\frac{1}{2}) \Delta t$. Ainsi, à partir de séries croissantes et décroissantes de Taylor, on déduit en négligeant les termes du second ordre en Δt^2 ou Δx^2 , les formules suivantes (voir annexe 1)

$$\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} = \frac{\vec{u}_{i,n+1} - \vec{u}_{i,n}}{\Delta t} \quad (63)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right)_{i, n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{u}_{i+1, n} - 2\vec{u}_{i, n} + \vec{u}_{i-1, n}}{(\Delta x)^2} + \frac{\vec{u}_{i+1, n+1} - 2\vec{u}_{i, n+1} + \vec{u}_{i-1, n+1}}{(\Delta x)^2} \right) \quad (64)$$

$$\vec{u}_{i, n+\frac{1}{2}} = \frac{\vec{u}_{i, n} + \vec{u}_{i, n+1}}{2} \quad (65)$$

D'autre part, les non-linéarités contenues dans le terme $[c(u)]\vec{u}$ et qui sont du type $\vec{u} \cdot \vec{u}$ dans notre cas (termes en $T_1 T_2$ ou T_2^2) sont évitées en utilisant des développements différents pour les deux termes du produit scalaire (linéarisation autour de $u_{i, n+1}$). Par exemple, pour le premier terme du produit scalaire $\vec{u} \cdot \vec{u}$, on utilisera le développement donné par 65 et pour le deuxième terme, on tiendra compte de l'expression de $u_{i, n+\frac{1}{2}}$ suivante

$$\vec{u}_{i, n+\frac{1}{2}} = \vec{u}_{i, n} + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i, n}$$

déduite de 63, $\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i, n}$ étant donné par 62.

On arrive ainsi à partir de l'équation 62 à un système d'équations linéaires, où les inconnues à l'instant $(n+1)\Delta t$ sont données en fonction des valeurs déjà calculées à l'instant $n \Delta t$.

Nous avons effectué les calculs dans le cas des équations 60 et 61 (voir annexe 1). On aboutit alors à un système linéaire de $(N-1)$ équations à $(N-1)$ inconnues

$$(T_2)_{1, n+1}, (T_2)_{2, n+1}, (T_2)_{3, n+1}, \dots, (T_2)_{N-1, n+1}$$

qui, étant donné sa forme particulière, a été résolu par l'algorithme de Thomas (voir annexe 1).

Les conditions aux limites que nous avons imposés sont celles qui correspondent à l'état uniforme

$$(T_2)_{0, n} = 0 \quad \forall n$$

$$(T_2)_{N, n} = 0 \quad \forall n$$

Les conditions initiales sont définies par la perturbation de forte amplitude que nous imposons à l'instant $t = 0$ au système. Nous avons envisagé une perturbation qui correspond à une forte variation locale de T_2 , d'amplitude ΔT_2 , de largeur $2\Delta x$ et centrée sur le segment $x = (0, 1)$.

c'est-à-dire située autour de $x = \frac{N}{2} \Delta x$. Cette perturbation de l'état uniforme est ensuite maintenue pendant $\Delta\tau$, ce qui correspond sur la largeur $2\Delta x$ au passage d'une quantité d'électricité supplémentaire reliée au produit $2\Delta\theta\Delta x\Delta\tau$. Après le temps $\Delta\tau$, on observe l'évolution du système livré à lui-même.

Les calculs numériques montrent que si le maintien $\Delta\tau$ d'une perturbation d'amplitude donnée (par ex. $\frac{\Delta T_2}{\theta_2} = 100\%$) est trop court, la solution profilée obtenue après $\Delta\tau$ régresse vers l'état stationnaire uniforme. Il faut un maintien suffisamment long (c'est-à-dire une perturbation supérieure à une certaine taille critique) pour que le système évolue et se stabilise sur la solution profilée stationnaire.

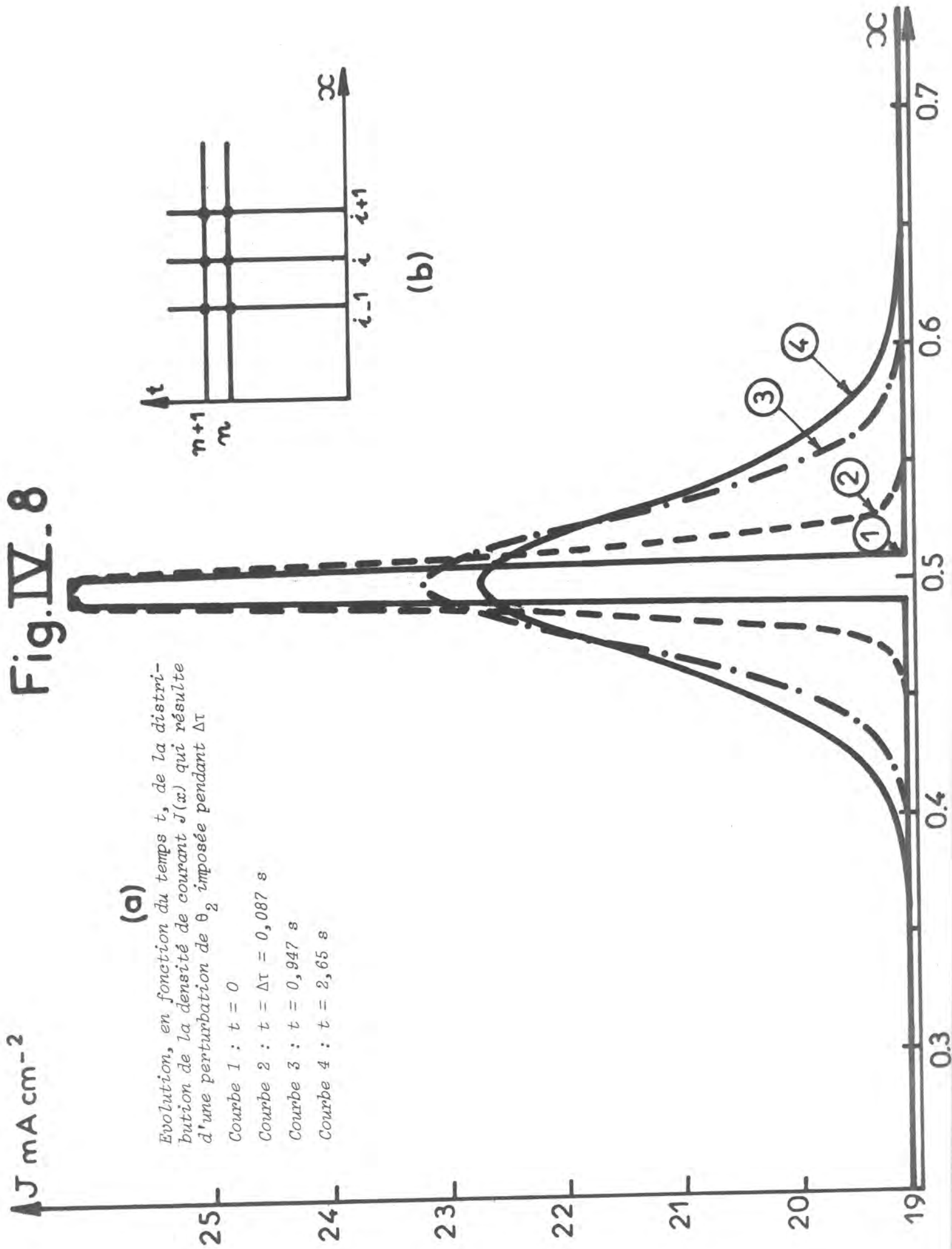
Sur la fig. IV.8a, la courbe 1 représente l'état du système après un maintien de $\Delta\tau = 0,087$ s. Durant ce maintien la quantité d'électricité supplémentaire apportée correspond approximativement à la formation d'une monocouche supplémentaire de métal sur la zone perturbée dont l'étendue est de 2% de la longueur d'onde λ_0 . Dès sa libération ($\Delta\tau = 0,087$ s) le système évolue vers la solution profilée stationnaire qu'il atteint au bout de 2,6 s environ.

On retrouve ainsi la notion d'une taille critique de perturbation au-delà de laquelle le système initialement à l'état uniforme peut passer à l'état profilé. Cela pourrait expliquer l'initiation de dépôts non homogènes sur un substrat compact, déclenchés par l'apparition de surintensités locales supérieures à la taille critique.

IV.3.4. Germination et croissance dendritique

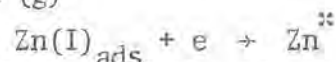
Nous avons démontré au §IV.3.1 que le couplage entre l'autocatalyse et la diffusion superficielle permet de prévoir en particulier, l'existence de surintensités locales aux fortes densités de courant ($J_s > 35 \text{ mAcm}^{-2}$), qui peuvent initier une croissance dendritique. Seulement en réalité on n'observe des amorces de dendrites qu'à des densités de courant relativement élevées ($J_s > 60 \text{ mAcm}^{-2}$). Ce désaccord entre modèle et expérience conduit à penser que le dépôt dendritique ne trouve pas son origine uniquement dans le couplage réaction autocatalytique - diffusion superficielle. Cette idée va dans le sens des conclusions des études de*

Fig. IV-8



structure qui ont révélé l'importance de la germination dans la formation des dendrites [60]. Nous allons maintenant montrer que la notion de vitesse de germination introduite dans le modèle permet de préciser pourquoi à forte densité de courant les conditions stationnaires cessent en même temps qu'apparaissent des rugosités à l'origine d'excroissances dendritiques.

Dans ce qui précède, nous avons considéré que la germination se traduit par la réaction (g)



dont la vitesse est de la forme $A_7\theta_2$. Si cette expression constitue une bonne approximation aux faibles valeurs de θ_2 , elle devient certainement erronée aux fortes valeurs de θ_2 ($\theta_2 \rightarrow 1$). En effet, à ces valeurs de θ_2 , la formation d'agrégats atomiques de taille importante est très facilitée en raison de la faible distance qui sépare les adions. La vitesse de germination augmente donc considérablement lorsque θ_2 se rapproche de 1. Cette multiplication des germes sur la surface est un fait observé aux fortes densités de courant. Par exemple sur la fig. IV.9 extraite de [60], on voit que la naissance d'une dendrite de zinc s'accompagne de la formation de nombreux germes.

C'est pour rendre compte d'un tel effet que nous avons choisi pour la vitesse de germination la loi simple suivante

$$A_7\theta_2 \quad \text{pour } \theta_2 \leq \theta_0$$

$$A_7\left(\theta_2 + \frac{\theta_2 - \theta_0}{1 - \theta_2}\right) \quad \text{pour } \theta_2 \geq \theta_0$$

On vérifie que pour $\theta_2 = \theta_0$, la loi est continue et on obtient $A_7\theta_0$. Sur la fig. IV.10, nous avons représenté la vitesse de germination v_g en fonction de θ_2 .

Aux valeurs de θ_2 inférieures à θ_0 , le système est toujours régi par les équations 16 à 19 qui traduisent les bilans de matière et d'électrons. La résolution de ces équations permet d'avoir les variations de θ_2 et θ_3 en fonction de V . Par exemple, sur les fig. IV.11 a et b, les courbes 1 représentent $\theta_2(V)$ et $\theta_3(V)$ obtenues avec les valeurs des paramètres indiqués sur la légende de la fig. IV.1.



FIG IV.9

*Nucléation secondaire sur une dendrite tridimensionnelle
Milieu alcalin KOH 7M + ZnO 0,5M (d'après [60]).*

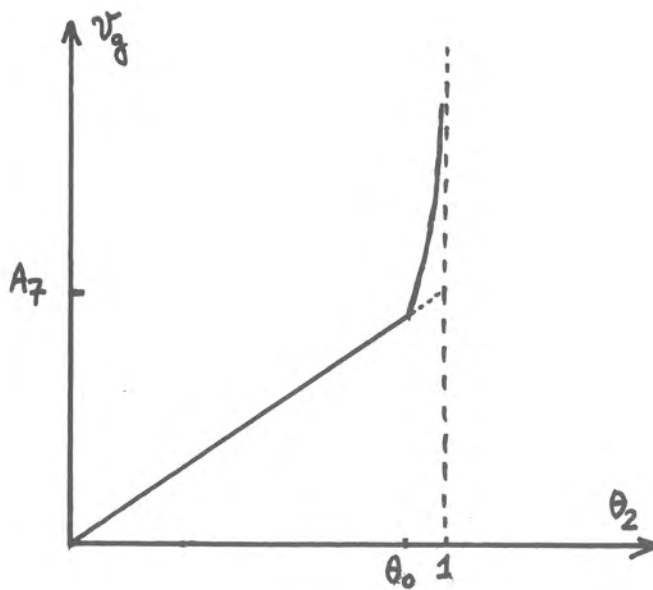
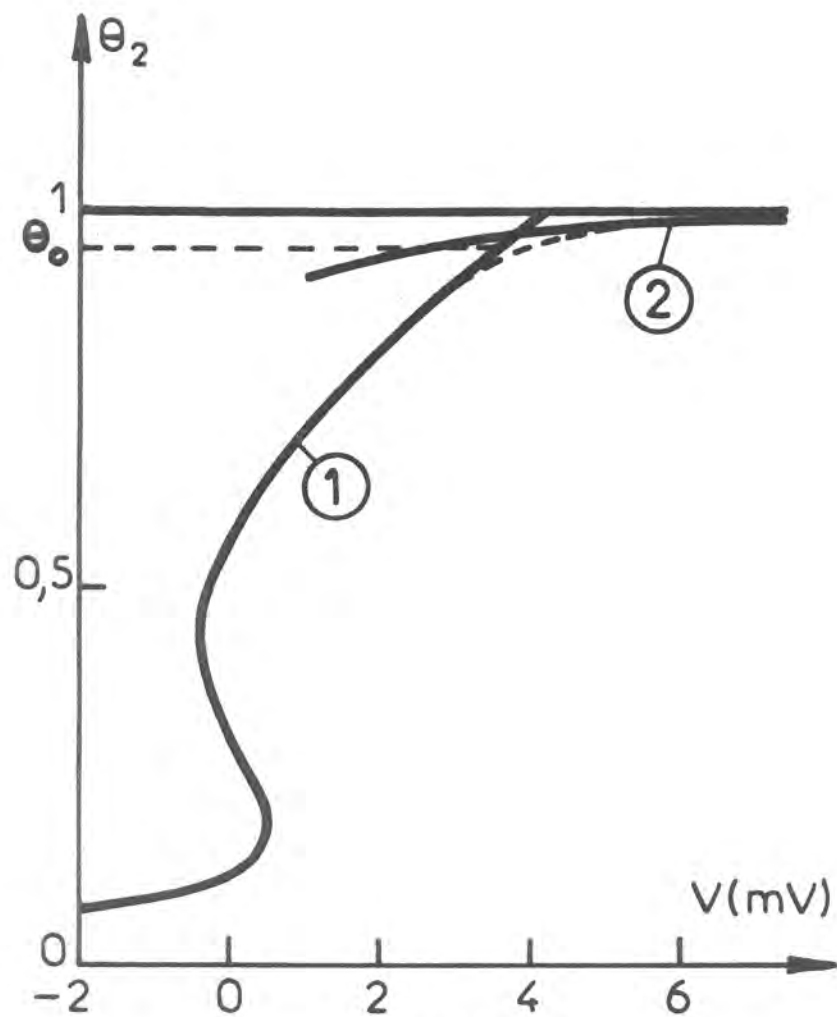
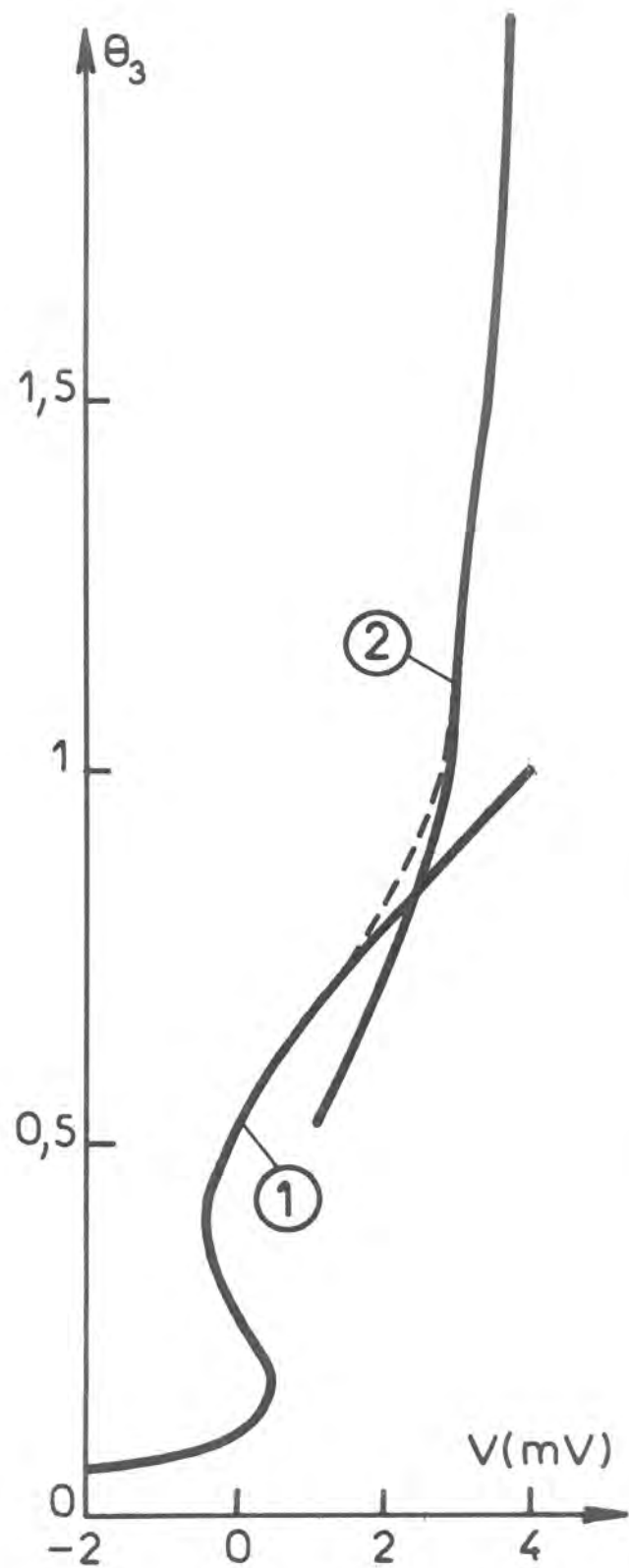


FIG IV.10

*Représentation de la vitesse de germination
 v_g en fonction de θ_2 à potentiel supposé
constant.*



(a)



(b)

Fig.IV_11

INFLUENCE DE L'ACCELERATION DE LA GERMINATION

Courbes $\theta_2(V)$ et $\theta_3(V)$ calculés avec les paramètres indiqués dans la légende de la fig. IV.1 et pour $\theta_0 = 0,95$.

Aux fortes valeurs de θ_2 ($\theta_2 \geq \theta_0$), on peut négliger la présence de H_{ads} à l'interface ($\theta_1 \sim 0$) et les équations des bilans de matières et d'électrons deviennent

$$\begin{cases} A_6(1-\theta_2) + (A_3 - A_5)\theta_2 - A'_3\theta_2^2 - A_7\left(\theta_2 + \frac{\theta_2 - \theta_0}{1 - \theta_2}\right) = 0 \\ A_7\left(\theta_2 + \frac{\theta_2 - \theta_0}{1 - \theta_2}\right) - A_9\theta_3 = 0 \end{cases} \quad (66)$$

La résolution numérique du système 66 permet d'obtenir les courbes $\theta_2(V)$ et $\theta_3(V)$ pour $\theta_2 > \theta_0$. Les courbes 2 des figures IV.11a et IV.11b ont été obtenues avec les valeurs des paramètres indiquées dans la légende de la fig. IV.1 et en choisissant $\theta_0 = 0,95$. Le passage des courbes (1) aux courbes (2) qui est certainement continu, est figuré en pointillés. La fig. IV.11 montre que :

- d'une part, θ_2 reste toujours inférieur à 1 (fig.11a, courbe 2).
- d'autre part, θ_3 croît plus vite et dépasse l'unité dès que $V = 2,4$ mV (fig. IV.11b, courbe 2). Ceci correspond à la fin des conditions stationnaires, la concentration des sites de croissance dépassant alors le nombre d'atomes superficiels pouvant être contenus dans une monocouche. La rugosité de la surface augmente et on comprend ainsi pourquoi les dendrites s'amorcent lorsque θ_2 devient proche de l'unité. Ce phénomène est entretenu par l'autocatalyse qui est capable de maintenir la population des adions à une valeur élevée ($\theta_2 \simeq 1$) pour une faible valeur de la surtension cathodique.

Cette forte multiplication des sites de croissance lorsque la population des adions se rapproche de la saturation concourt avec le couplage entre les réactions interfaciales et la diffusion superficielle des adions pour expliquer le déclenchement des dendrites aux densités de courant relativement élevées.

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons présenté un modèle de réactions hétérogènes qui rend bien compte du comportement déterministe de l'interface (courbes courant-tension, diagrammes d'impédance). Ce modèle qui explique également une structuration spatiale de la densité de courant sur la cathode, permet d'établir des corrélations entre la cinétique des processus interfaciaux et la morphologie des dépôts électrolytiques.

CHAPITRE V

CORRELATIONS ENTRE LE BRUIT ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE

ET LA STRUCTURE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES

L'analyse de la réponse du système électrochimique à une faible perturbation imposée au potentiel (ou au courant) régulé, nous a conduit à la mesure de l'impédance. On envisage maintenant d'étudier les fluctuations spontanées i du courant d'électrolyse (bruit électrochimique) autour de sa valeur stationnaire \bar{I} . Ces fluctuations donnent accès au comportement stochastique de l'interface. Elles peuvent, comme nous l'avons montré au premier chapitre, fournir des renseignements qui n'existent pas dans l'impédance du fait qu'elles sont liées à des variables non gouvernables du système. Les fluctuations i seront caractérisées par le moment du second ordre $\psi_{ii}(\tau)$ qui est la fonction d'autocorrélation de $i(t)$

$$\psi_{ii}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T i(t) i(t+\tau) dt$$

Dans le but de rechercher des corrélations entre ce bruit électrochimique et l'organisation structurale du dépôt, nous allons étudier deux cas d'électrocrystallisation aboutissant à des types de dépôt très différents du point de vue structural : d'abord l'électrocrystallisation du zinc où les dépôts peuvent être spongieux, compacts ou dendritiques selon la densité de courant, puis celle du nickel qui conduit dans une très large gamme de densité de courant à des dépôts compacts pouvant présenter plusieurs types de textures.

V.1 ELECTROCRISTALLISATION L'J ZINC

Nous avons montré au ch. III que l'électrocrystallisation du zinc met en jeu des processus très lents. C'est pour cette raison que le bruit électrochimique doit être étudié jusqu'à des temps de corrélation relativement longs correspondant aux très basses fréquences. Par exemple, pour étudier le bruit dans la bande de fréquence (0,006 - 2,5) Hz, il convient de choisir un temps d'échantillonnage $\Delta\tau$ voisin de 0,2 s (voir ch. II). Dans ce cas, $\psi_{ii}(\tau)$ est défini pour τ variant de 0 à 400 $\Delta\tau$ c'est-à-dire sur 80s. On comprend alors que le calcul de $\psi_{ii}(\tau)$, qui nécessite toujours un grand nombre d'échantillons, dure un temps relativement long (voisin de 5 mn). Pendant ce temps, le système peut évoluer et la fonction $\psi_{ii}(\tau)$ présente alors une mauvaise reproductibilité, surtout aux fortes densités de courant. Cependant les résultats expérimentaux restent reproductibles d'une manière satisfaisante aux faibles valeurs de τ (de l'ordre de quelques secondes). Ainsi, la puissance du bruit $\psi_{ii}(0)$, grandeur reproductible a été choisie pour caractériser le bruit électrochimique. Nous avons étudié cette puissance de bruit dans différentes conditions d'électrolyse.

V.1.1. Electrolyte de la Pile Leclanché

La fig. V.1 montre en fonction de la densité de courant, la puissance de bruit mesurée dans différentes bandes de fréquence. La courbe 1 relative à la bande de fréquences (12,5 Hz - 5 KHz) ainsi que la courbe 2 relative aux fréquences (0,125 - 50) Hz, montrent que $\psi_{ii}(o)$ est une fonction croissante de la densité de courant. Lorsque la densité de courant augmente, la morphologie du dépôt change et la puissance de bruit mesurée aux fréquences supérieures à 0,125 Hz ne révèle rien quant à ce changement de morphologie.

Au contraire, en allant vers les fréquences plus basses, là où l'impédance reflète la relaxation des sites actifs, on trouve une corrélation entre la puissance du bruit et la morphologie du dépôt. En effet, la courbe 3 de la fig. V.1 montre que $\psi_{ii}(o)$ mesurée dans la bande (0,006 - 2,5) Hz, n'est plus une fonction croissante de la densité de courant : Aux faibles densités de courant (inférieures à 10 mA cm^{-2} environ), $\psi_{ii}(o)$ est pratiquement constant et vaut $5 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$. Lorsqu'on augmente le courant, le dépôt devient compact et c'est dans ce domaine de densité de courant que $\psi_{ii}(o)$ présente un minimum ($\psi_{ii}(o) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$). Aux courants encore plus élevés, on commence à observer des amorces de dendrites et la puissance de bruit devient de plus en plus forte jusqu'à atteindre $60 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$ à 150 mA cm^{-2} environ.

V.1.2. Electrolyte basique

Avec l'électrolyte basique (KOH 7M ; ZnO 1,2 M), la mesure de $\psi_{ii}(o)$ montre un phénomène analogue à celui observé avec l'électrolyte de la Pile Leclanché. Sur la fig. V.2, nous avons représenté, en fonction de la densité de courant J traversant l'interface, la puissance de bruit mesurée dans la bande (0,006 - 2,5)Hz. Bien que le phénomène soit moins marqué avec l'électrolyte de la Pile Leclanché, la fig. V.2. montre nettement que $\psi_{ii}(o)$ n'est pas fonction croissante de J , mais qu'elle présente un minimum aux densités de courant moyennes précisément là où on observe des dépôts compacts.

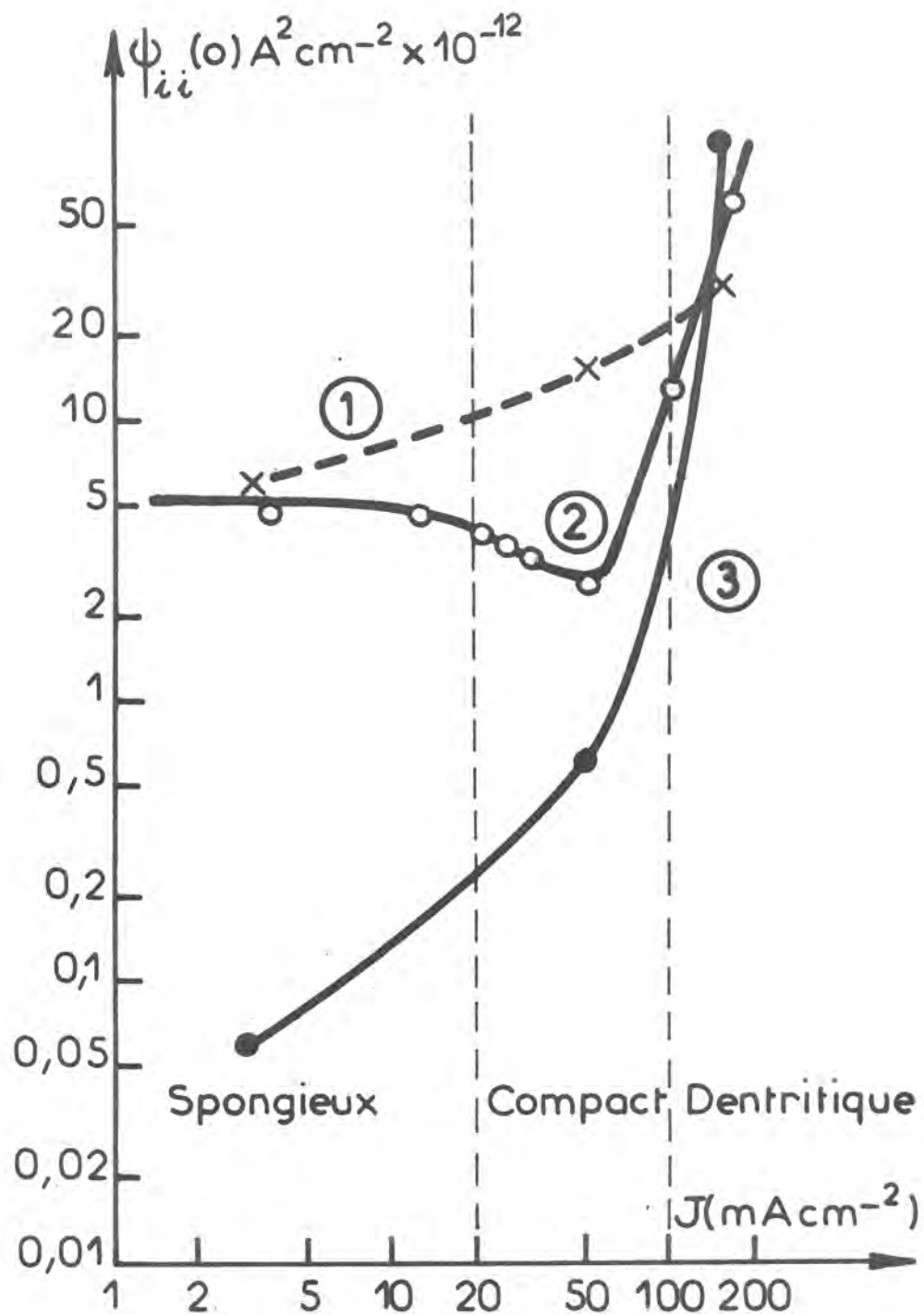


Fig.V_1

PUISSANCE $\Psi_{ii}(0)$ DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J

Interface zinc-électrolyte de la Pile Leclanché ;
 pH = 5,2 ; $\Omega = 3000 \text{ tr mm}^{-1}$; $T = 26^\circ C$; $\phi = 6 \text{ mm}$;
 bande de fréquence : 12,5 Hz - 5 KHz (courbe 1),
 0,125 Hz - 50 Hz (courbe 3) ; 0,006 Hz - 2,5 Hz (courbe 2).

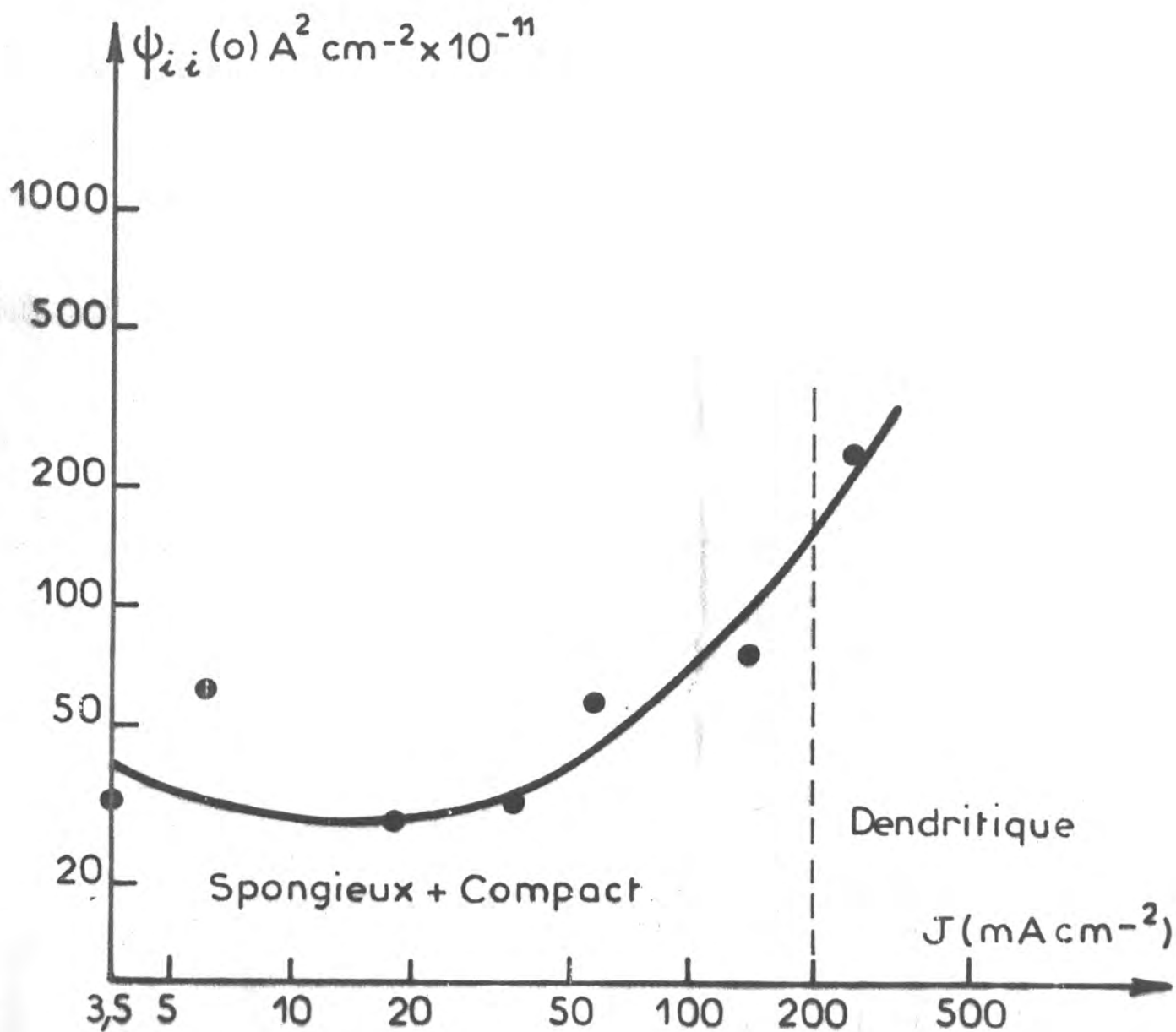


Fig.V_2

PUISSANCE $\Psi_{ii} (o)$ DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J

Interface zinc-électrolyte basique (KOH 7M + ZnO 1,2M) ;

$\Omega = 3000 tr mn^{-1}$; $T = 26^{\circ}C$; $\phi = 6 mm$;

Bande passante (0,006 Hz - 2,5 Hz).

On remarquera que $\psi_{ii}(o)$ est environ 100 fois plus forte en milieu basique qu'en milieu acide. En effet, à 40 mA cm^{-2} et dans la bande de fréquence (0,006 - 2,5)Hz, on mesure $3 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$ en milieu Leclanché (fig. V.1), par contre avec l'électrolyte basique on mesure $3 \cdot 10^{-10} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$ environ. Ce résultat peut être attribué au fait que les dépôts de zinc n'ont pas les mêmes caractéristiques structurales (texture des dépôts compacts, constitutions des proéminences spongieuses ou dendritiques) en milieu acide qu'en milieu alcalin [60]. Il peut être aussi lié à un mécanisme réactionnel plus complexe en milieu basique où l'impédance révèle un plus grand nombre de constantes de temps qu'en milieu acide [16,19].

V.1.3. Addition d'un inhibiteur dans l'électrolyte

Dans le chapitre III, nous avons vu que l'acétate de plomb inhibe la croissance spongieuse et dendritique du dépôt de zinc, et que cette inhibition va de pair avec une modification des vitesses relatives des différents processus interfaciaux. L'analyse du bruit électrochimique confirme cette corrélation entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'état de surface du dépôt. En effet, la puissance de bruit est encore étroitement liée à la morphologie des dépôts. Ce résultat apparaît sur la fig. V.3 qui illustre l'influence de l'addition de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ d'acétate de plomb sur la puissance de bruit $\psi_{ii}(o)$ mesurée avec l'électrolyte de la Pile Leclanché. La comparaison des courbes (1) et (2) montre qu'en présence d'inhibiteur $\psi_{ii}(o)$ diminue à faible densité de courant en même temps que le dépôt devient compact.

Aux fortes densités de courant, on sait que sous l'influence du transport de matière les dendrites se développent et envahissent toute la surface de l'électrode. Dans le cas des dépôts de zinc, cet effet s'accompagne d'une augmentation de la puissance de bruit. En effet, comme le montre la courbe (1) de la fig. V.4, $\psi_{ii}(o)$ augmente lorsque la vitesse de

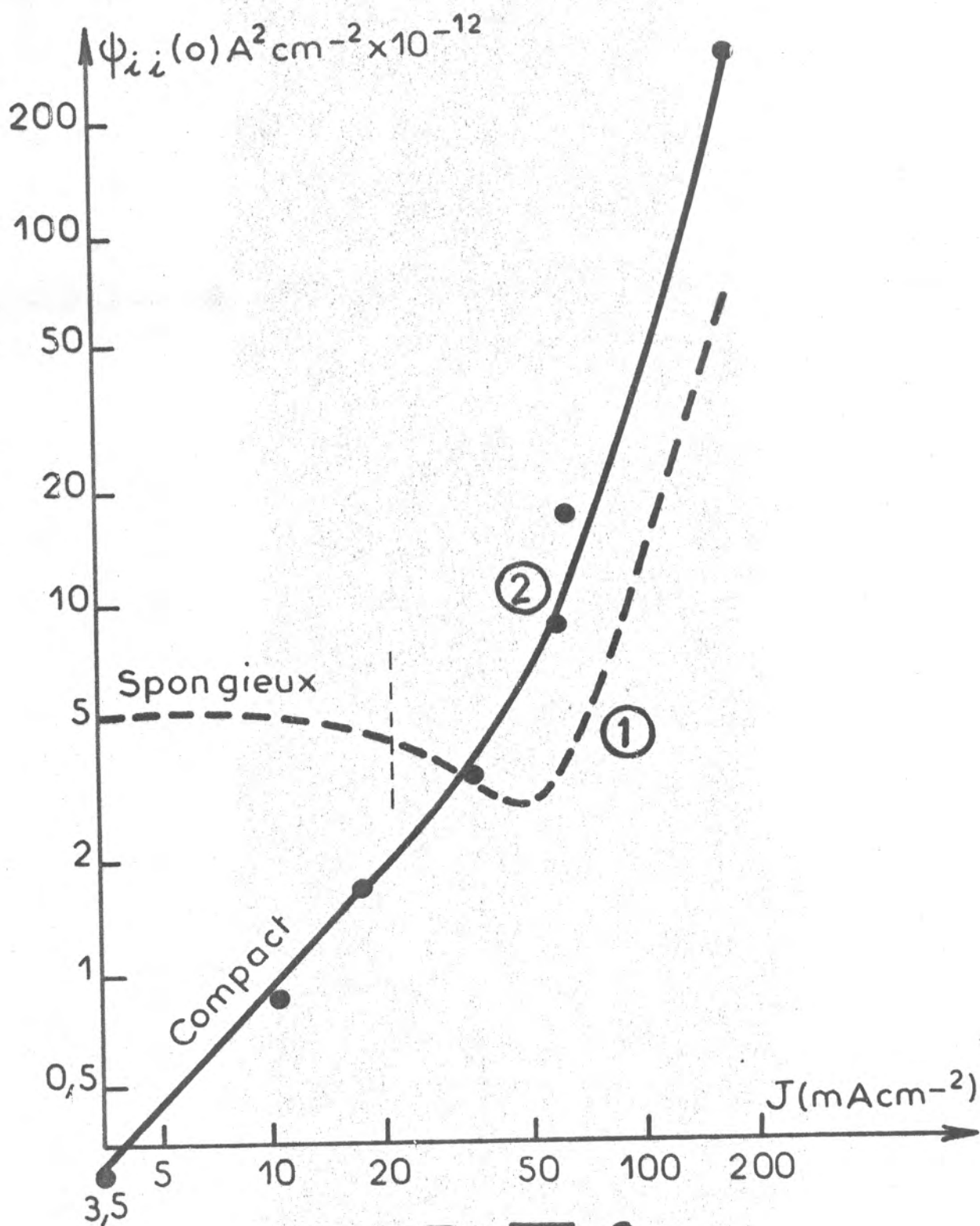


Fig.V-3

PUISSANCE $\Psi_{ii}(o)$ DU BRUIT ELECTROCHIMIQUE EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J

Electrolyte de la Pile Leclanché ; pH = 5,2 ; $\Omega = 2000 \text{ tr mn}^{-1}$;
 $T = 26^\circ\text{C}$; $\phi = 6 \text{ mm}$; Bande passante (0,006 Hz - 2,5 Hz)

Courbe 1 : sans inhibiteur

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

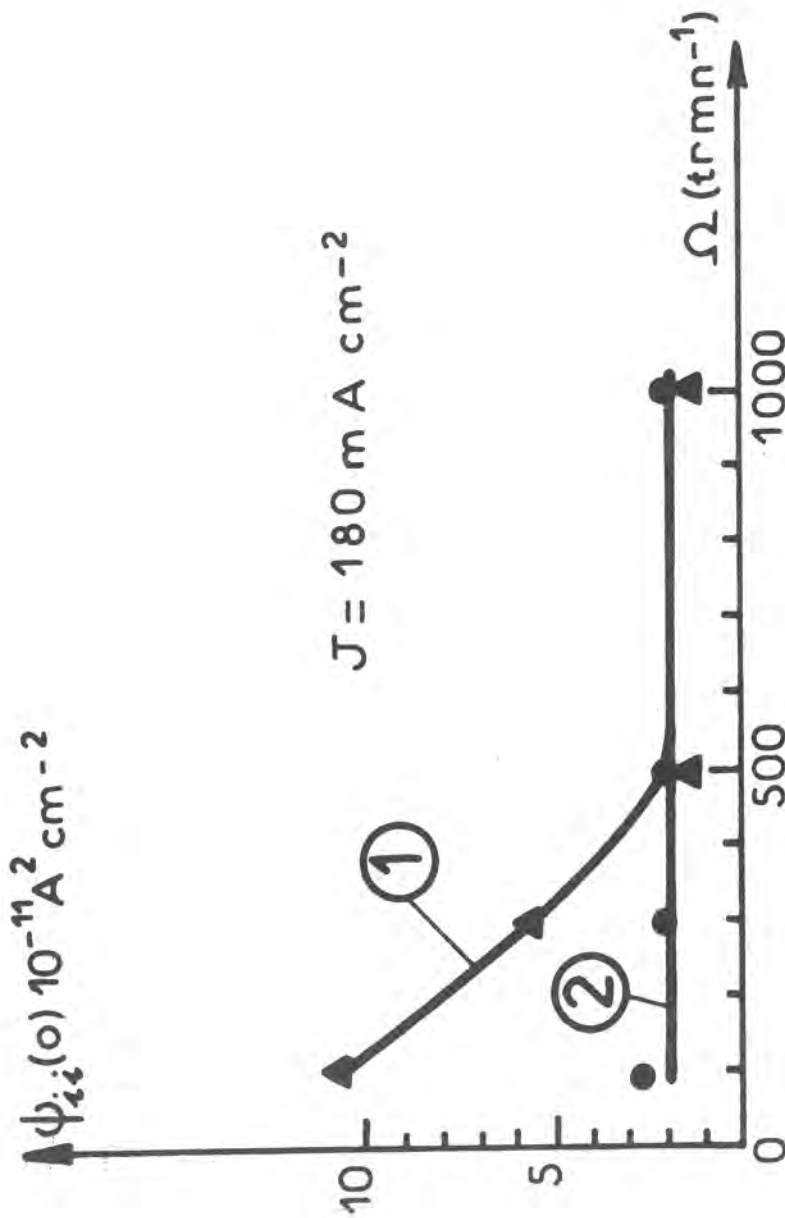


Fig.V-4

INFLUENCE DE L'INHIBITEUR SUR LA CROISSANCE DENDRITIQUE

Puissance du bruit électrochimique $\Psi_{i(o)}$ (\circ) de l'interface zinc-électrolyte de la Pile Leclanché (pH = 5,2; $T = 26^\circ$; $\phi \approx 6 \text{ mm}$) en fonction de la vitesse de rotation Ω de l'électrode.

(1) en absence d'inhibiteur (Δ)

(2) en présence de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ d'acétate de plomb (\circ)

Bande Passante étudiée (0,006 - 2,5) Hz.

rotation de la cathode diminue de 500 tr mm^{-1} à 100 tr mm^{-1} en même temps que la croissance des dendrites est facilitée.

Par contre, en présence d'acétate de plomb, les dendrites sont inhibées et le dépôt reste compact même aux faibles vitesses de rotation Ω de l'électrode. On observe corrélativement sur la courbe (2) fig. V.4 que la puissance de bruit reste indépendante de Ω .

L'addition d'un inhibiteur dans l'électrolyte confirme donc que la puissance de bruit est étroitement liée à la morphologie du dépôt électrolytique.

En conclusion, dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, nous avons montré que la puissance du bruit électrochimique est étroitement liée à la morphologie des dépôts.

Nous allons maintenant montrer, dans le cas du nickel que la puissance de bruit peut être aussi rattachée à une autre caractéristique structurale des dépôts, à savoir la texture des dépôts compacts.

V.2 ELECTROCRISTALLISATION DU NICKEL

Le dépôt de nickel est compact dans une large plage de densité de courant, et présente plusieurs types de texture selon la valeur de la densité de courant, du pH de l'électrolyte, et de la composition de l'électrolyte. Par exemple, avec l'électrolyte de type Watts, on observe différentes textures selon les valeurs de la densité de courant et du pH. Sur la fig. V.5, reproduite à partir de la thèse d'Amblard [75] sont délimitées les zones du plan (pH, J) où on observe les textures [110], [211], [100] et [210]. Cette figure montre qu'à pH 4,5 par exemple, on observe successivement lorsque J augmente les textures [110], [211] et [100]. La localisation de la frontière entre les textures [211] et [100] dépend de la manière dont le pH a été ajusté. En particulier en présence de faibles quantités de Ni_4^+ , cette frontière se déplace selon le sens indiqué par la flèche. Par exemple à 10 mA cm^{-2} , on obtient la texture [100] à pH 2,5, par contre, si le pH est amené à 4,5 avec de l'ammoniaque puis ramené à 2,5 avec de l'acide sulfurique, on n'observe plus la texture [100] mais la texture [211]. Pour savoir exactement sur quel type de texture ont été effectuées les mesures d'impédance et de bruit électrochimique, nous avons procédé à un contrôle systématique de la texture après chaque mesure.

Nous avons considéré différents pH de l'électrolyte de Watts :

- 1°) pH = 2,5
- 2°) pH = 4,5 qui est ajusté par addition de quelques gouttes de NH_4OH (d = 0,92) à l'électrolyte
- 3°) pH = 2,5 ajusté en ajoutant H_2SO_4 (d = 1,84) à l'électrolyte de pH 4,5.

Examinons maintenant comment varient l'impédance et le bruit électrochimique lorsque l'on passe d'un domaine de texture à un autre.

V.2.1. Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance

Etant donné la grande surface de la cathode et le débit maximum du galvanostat ($\sim 140 \text{ mA}$), la densité de courant d'électrolyse était limitée et nous a permis d'explorer uniquement la transition [110] - [211].

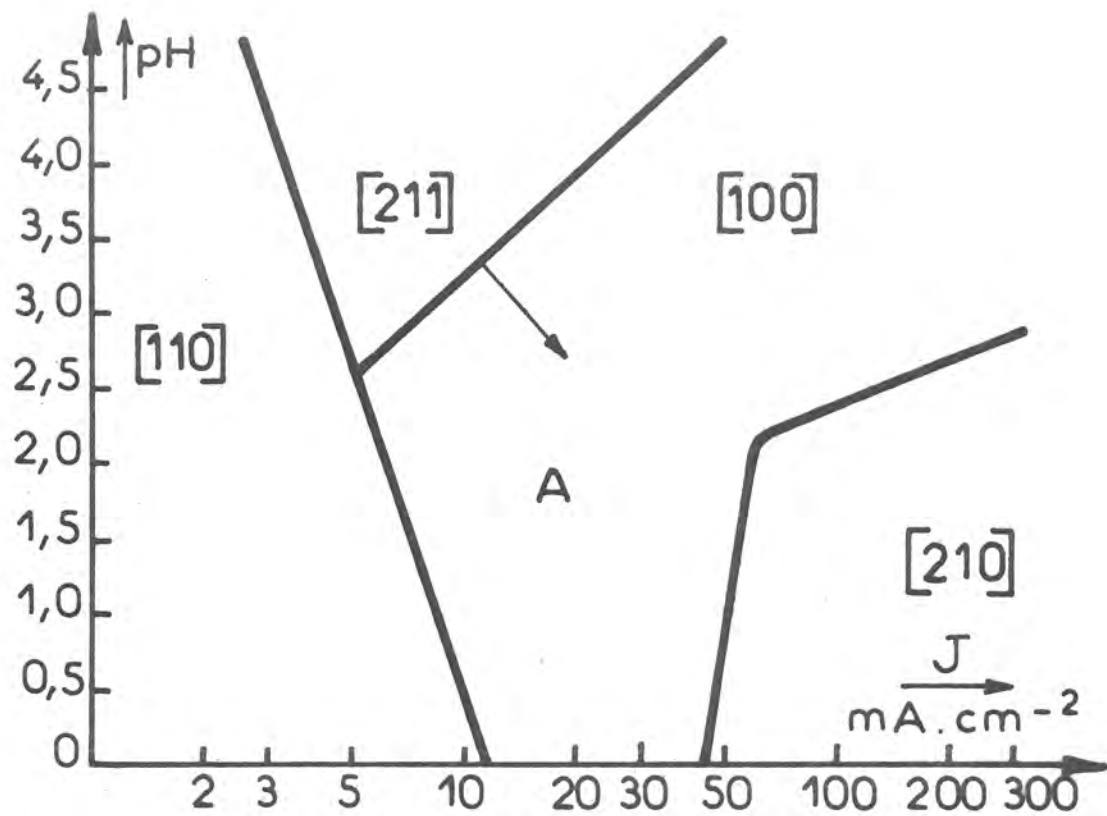


Fig.V_5

DIAGRAMMES DE TEXTURE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE NICKEL
OBTENUS AVEC UNE SOLUTION DE WATTS

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure V.6a en échelle logarithmique la courbe densité de courant-tension ($J - V$) caractéristique de l'électrocristallisation du nickel obtenue avec l'électrolyte de pH 4,5 ajusté à NH_4OH . La vitesse de rotation du disque tournant est suffisante pour être à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion convective dans le domaine des densités de courant étudiées. La courbe ($J - V$) obtenue dans des conditions stationnaires a été corrigée du terme de chute ohmique qui vaut $1,6 \Omega$ avec une électrode de diamètre $\phi = 2,9 \text{ cm}$.

En accord avec la littérature [5,6,76] la pente de la courbe courant-tension représentée sur la fig. V.6 vaut $0,1 \text{ V/unité logarithmique}$.

Sur cette figure, nous avons également représenté les diagrammes d'impédance correspondant aux points A et B de la courbe courant-tension. En accord, avec les travaux antérieurs [5,6]. Ces diagrammes obtenus à des densités de courant supérieures à 2 mA cm^{-2} révèlent en plus de la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert, l'existence d'une impédance inductive en basse fréquence caractérisée par une constante de temps. On retrouve également un bon accord en ce qui concerne les valeurs de C_d , de R_t et des fréquences caractéristiques.

Il est à noter qu'aux densités de courant plus faibles ($J < 1 \text{ mA cm}^{-2}$) nous avons observé que l'impédance inductive est caractérisée par deux constantes de temps, comme le montre la fig. V.7. La deuxième constante de temps mise en évidence correspond à la fréquence 10 mHz et peut être attribuée au recouvrement de l'électrode par l'hydrogène adsorbé. En effet, elle apparaît aux faibles densités de courant là où le rendement de l'électrocristallisation est inférieur à l'unité et où une partie du courant est consommée par le dégagement d'hydrogène [76]. Il apparaît donc que le mécanisme de l'électrocristallisation du nickel, doit faire intervenir plusieurs intermédiaires de réactions. Nous verrons par la suite que ce résultat est confirmé par les mesures de bruit électrochimique.

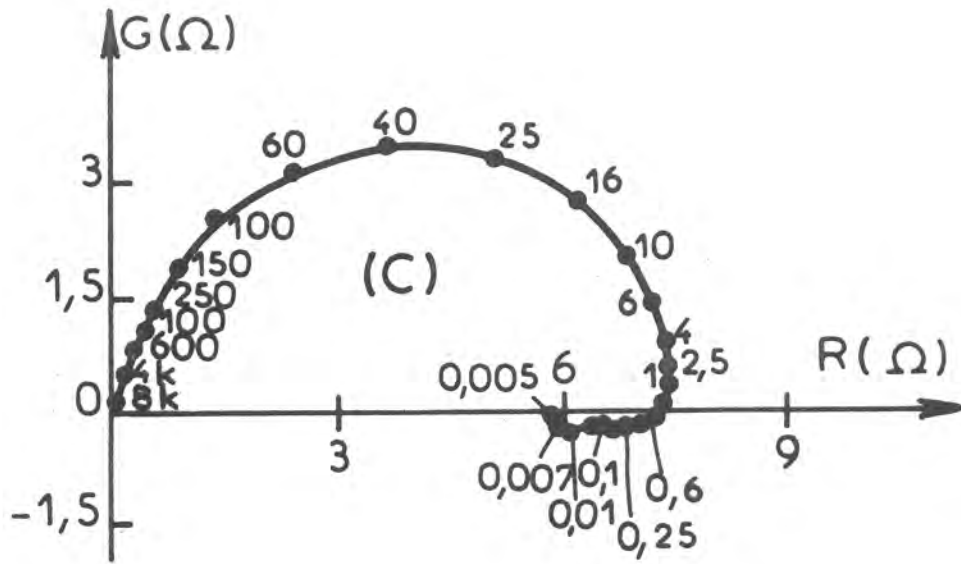


Fig. V-7

DIAGRAMME D'IMPEDANCE OBTENU DANS LES CONDITIONS DU POINT C

DE LA COURBE DE LA FIG. V.6a

Les diagrammes d'impédance, de même que les courbes courant-tension, ne reflètent pas d'une manière directe le changement de texture. En effet, malgré un tel changement de texture observé à 10 mA cm^{-2} environ, on voit sur la fig. V.6 que les deux diagrammes d'impédance (A) et (B) relevés de part et d'autre de ce changement de texture ont la même forme.

Nous allons montrer maintenant qu'au contraire le bruit électrochimique peut être relié directement à la texture du dépôt.

V.2.2. Bruit électrochimique

Sur la fig. V.8a, nous avons représenté un exemple de variation de la puissance du bruit $\psi_{ii}(\omega)$ en fonction de la densité de courant J . Cette courbe expérimentale, représentée en échelle Log-Log, peut être considérée comme formée de deux segments de droite. Chacun d'eux correspondant à chaque type d'orientation [110] ou [211]. Plus exactement, le résultat montre que $\psi_{ii}(\omega)$ est proportionnel à J^α , où l'exposant α est voisin de 2 pour la texture [110], et égal à 0,6 pour la texture [211]. A d'autres pH, nous avons obtenu des résultats analogues : l'exposant α encore voisin de 2 pour la texture [110], prend cependant différentes valeurs comprises entre 0,6 et 1,4 pour la texture [211], la relation entre la puissance du bruit et la densité de courant dépend fortement de la structure du nickel déposé.

Sur la fig.V.8 nous avons aussi représenté les fonctions d'auto-corrélations mesurées à deux densités de courant correspondant chacune à une orientation préférentielle du dépôt. Les deux courbes $\psi_{ii}(\tau)$ révèlent au moins trois constantes de temps. Comparée aux diagrammes d'impédance qui ne révèlent que deux constantes de temps aux mêmes densités de courant, la fonction $\psi_{ii}(\tau)$ prouve qu'au moins trois processus de relaxation ont lieu à l'interface. En plus de la capacité de double couche et de la variation de la concentration superficielle de $\text{Ni OH}_{\text{ads}}$ [5,6], interviennent à l'interface des processus de relaxation pouvant être liés à l'adsorption d'hydrogène ainsi qu'à la croissance cristalline.

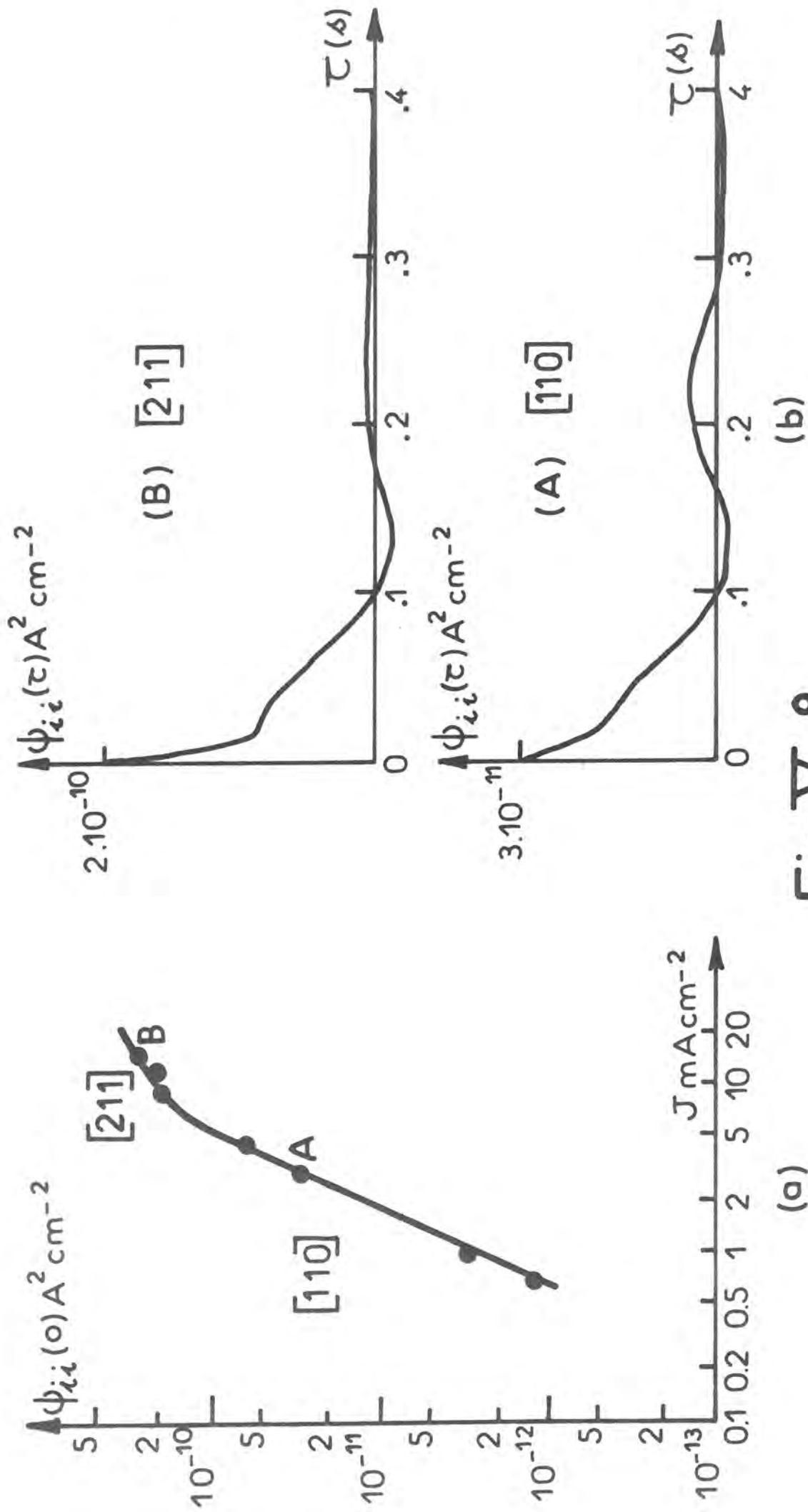


Fig.V-8

BRUIT ELECTROCHIMIQUE

Interface Ni-électrolyte de Watts; pH = 2,5; $\Omega = 2000 \text{ tr mm}^{-1}$; $T = 50^\circ C$; $\phi = 6,6 \text{ cm}^2$; Bande Passante [1,25 - 500] Hz
 (a) courbe puissance de bruit $\Psi_{ii}(0)$ en fonction de la densité de courant
 (b) évolution de $\Psi_{ii}(\tau)$ en fonction de τ (A) obtenue à 3 mA cm^{-2} , texture du dépôt [110]
 (B) obtenue à 15 mA cm^{-2} , texture du dépôt [211]

V - 3 DISCUSSION

Les résultats expérimentaux montrent qu'il existe des relations étroites entre la puissance de bruit mesuré et l'organisation structurale du dépôt. D'une part, dans le cas des dépôts compacts (cas du nickel), la loi qui relie la puissance de bruit à la densité de courant dépend de l'orientation préférentielle du dépôt. D'autre part, la puissance de bruit est fortement liée à la morphologie du dépôt et semble d'autant plus élevée que la surface est perturbée (cas du zinc). Il est permis de se demander si de telles relations entre la puissance de bruit et l'état de surface ne peuvent pas être attribuées au bruit hydrodynamique (cavitation, microturbulences) résultant d'une agitation de l'électrolyte due aux excroissances du dépôt. Dans le cas de l'électrocristallisation de telles fluctuations hydrodynamiques ne peuvent rendre compte de l'amplitude de la puissance de bruit et par conséquent de sa variation avec la densité de courant. En effet, dans le cas de la dissolution anodique du fer où la puissance du bruit est très faible comparée à celle mesurée durant l'électrocristallisation, la rugosité de l'électrode est comparable à celle des dépôts compacts (dans le cas des dépôts du nickel, la rugosité quadratique moyenne est voisine de 1500 \AA [7]).

Un autre résultat important révélé par cette étude expérimentale est le fort niveau de la puissance de bruit mesurée dans le cas de l'électrocristallisation ($\Psi_{ii}(0) \simeq 10^{-11} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$) comparé avec la puissance de bruit mesurée dans la même bande de fréquence au cours de la dissolution anodique du fer ($\Psi_{ii}(0) \simeq 10^{-16} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$) ou au cours d'un processus de transfert de charge contrôlé par la diffusion ($\Psi_{ii}(0) \simeq 10^{-15} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$).

Dans ces deux derniers cas, le bruit électrochimique a pu être expliqué à partir des modèles réactionnels qui rendent compte de l'impédance, en tenant compte des fluctuations des vitesses de formation et de disparition des intermédiaires de réactions adsorbés à l'interface [12,78]. En effet, les flux ϕ de formation et de disparition des particules intermédiaires sont des fonctions aléatoires pouvant se décomposer de la manière suivante

$$\begin{aligned} \phi &= \bar{\phi} + \Delta R(t) + d(t) \\ \text{où } \bar{\phi} &= \langle \phi(t) \rangle \\ \text{et } \langle \Delta R(t) \rangle &= \langle d(t) \rangle = 0 \end{aligned}$$

.../...

- $d(t)$ sont les fluctuations spontanées liées aux événements élémentaires "apparition, disparition" des particules. Les auteurs [12,78] supposent que la distribution des instants t_j d'apparition et de disparition de particules, est poissonnienne, et déduisent que $\bar{\phi} + d(t)$ est dérivé d'un couplage poissonnien, c'est à dire

$$E [d(t) d(t + \tau)] = \bar{\phi} \delta(\tau)$$

où $\delta(\tau)$ est l'impulsion de Dirac.

- $\Delta R(t)$ correspond aux fluctuations induites, c'est à dire celles qui résultent du couplage entre les divers flux $\phi(t)$ exprimé par les bilans de matière et d'électron.

Dans ces conditions, l'équation d'état de l'interface s'écrit sous la forme

$$\frac{d\vec{X}}{dt} = H\vec{X} + \vec{B}$$

où \vec{X} est le vecteur d'état défini par les taux de recouvrement et par le potentiel de l'interface, H est la matrice d'état qui correspond aux fluctuations induites $\Delta R(t)$, et \vec{B} est un vecteur qui caractérise les fluctuations $d(t)$. A partir de l'équation d'état et en tenant compte de l'équation d'observation en régime potentiostatique $i = \frac{-V}{R_e}$, on déduit la fonction d'autocorrélation $\Psi_{ii}(\tau) = E [i(t) i(t+\tau)]$.

Aussi bien dans le cas de la dissolution que dans celui du transfert de charge limité par le transport de matière, le calcul de $\Psi_{ii}(\tau)$ [12,78] aboutit à un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc et du nickel, nous avons calculé par la même méthode, la fonction d'autocorrélation à partir des réactions interfaciales qui rendent compte de l'impédance. De tels modèles ne nous ont pas permis d'expliquer la puissance du bruit. En effet, aussi bien dans le cas du zinc que celui du nickel, nous avons calculé des puissances de bruit $\Psi_{ii}(\omega)$ de l'ordre de 10^5 fois plus faibles que celles mesurées. Ce désaccord provient du fait que le bruit d'électrocristallisation résulte non seulement des fluctuations des vitesses des réactions interfaciales, mais aussi des fluctuations de courant résultant de la naissance et de la mort (correspondant à une fin de croissance) aléatoires des cristallites sur l'électrode. En effet, nous allons montrer que des considérations simples liées uniquement à la naissance et à la mort des cristallites, suffisent pour expliquer l'ordre de grandeur de la puissance de bruit.

Soit t_j l'instant de naissance d'un cristallite. Pendant sa durée de vie v , ce dernier croît et donne au courant global I une contribution I_G qui est fonction de t_j , de v et de l'instant d'observation t

$$I_G(t) = f(t - t_j, v) = f_v(t - t_j)$$

où $t - t_j$ représente l'âge du cristallite.

Le courant global I s'écrit

$$I(t) = \sum f_v(t - t_j)$$

Les processus de ce type (bruit de grenaille) ont fait l'objet de développements mathématiques approfondis [79]. Une approche qui a été déjà considérée dans la littérature [9] permet d'étudier les premières étapes de l'électrocristallisation et est parfaitement adaptée à des mesures statistiques effectuées sur des microélectrodes et pendant les premiers instants de croissance. Dans ce qui va suivre, nous allons considérer des temps d'observation beaucoup plus grands que la durée de vie v d'un cristallite. Cette approche est bien adaptée pour calculer les fonctions de corrélation $\Psi_{ii}(\tau)$ comparables à celles que nous mesurons avec un corrélateur après l'établissement de l'état stationnaire.

Si on suppose par exemple que la distribution des instants t_j est poissonnienne [9], la probabilité de voir naître un cristallite pendant un petit intervalle dt est $\rho_0 dt$ où le paramètre ρ_0 représente la vitesse de formation des cristallites, c'est à dire la vitesse de germination. Dans ces conditions, le courant moyen $\langle I \rangle$ et la fonction d'autocorrélation $\Psi_{ii}(\tau)$ sont donnés par (voir réf. [79])

$$\langle I \rangle = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} f_v(\theta) d\theta \quad (67)$$

$$\Psi_{ii}(\tau) = E [I(t) I(t+\tau)] = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} f_v(\theta) f_v(\theta+\tau) d\theta \quad (68)$$

En assimilant, comme l'ont fait certains auteurs [9], un cristallite à une demi-sphère dont la croissance est déterministe, on peut écrire

$$I_G = \begin{cases} 0 & \text{pour } t \leq t_j \\ K(t - t_j)^2 & \text{pour } t_j \leq t \leq t_j + v \\ 0 & t \geq t_j + v \end{cases} \quad (69)$$

La constante K est définie par la géométrie du cristallite et dépend de la constante de vitesse de la réaction globale qui entretient la croissance du cristallite. Nous avons supposé pour simplifier que la mort d'un cristallite est instantanée ($I_G = 0$ pour $t \geq t_j + v$) et que la durée de vie v est la même pour tous les cristallites. En fait, des calculs tenant compte d'une dispersion aléatoire de v , ou d'une extinction progressive des cristallites conduisent à des résultats comparables à ceux que nous allons présenter.

D'après (67) et en tenant compte de (69) il vient :

$$\langle I \rangle = \rho_0 \int_0^v K \theta^2 d\theta = \rho_0 K \frac{v^3}{3} \quad (70)$$

et

$$\psi_{ii}(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \tau \geq v \\ \rho_0 \int_0^{v-\tau} K^2 (\theta+\tau)^2 \theta^2 d\theta & \text{pour } 0 \leq \tau \leq v \end{cases}$$

d'où pour $0 \leq \tau \leq v$ $\psi_{ii}(\tau) = \rho_0 K^2 \left(\frac{(v-\tau)^5}{5} + \frac{(v-\tau)^4}{2} \tau + \frac{(v-\tau)^3}{3} \tau^2 \right)$ (71)

On constate que $\psi_{ii}(\tau)$ est fonction décroissante de τ et s'annule pour $\tau \geq v$.

La puissance de bruit est donnée par :

$$\psi_{ii}(0) = \rho_0 K^2 \frac{v^5}{5} \quad (72)$$

ou encore en tenant compte de (70)

$$\psi_{ii}(0) = \frac{9}{5} \frac{\langle I \rangle^2}{\rho_0 v} \quad (73)$$

$\rho_0 v$ représente dans les conditions stationnaires le nombre moyen G de cristallites présents par unité de surface. Dans le cas du dépôt compact du nickel, la taille des cristallites est voisine de 1μ , on calcule alors $G = 10^8$ cristallites/cm². A la densité de courant 10 mA cm^{-2} , on calcule par (73) la puissance de bruit

$$\psi_{ii}(0) \simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$$

Cette valeur correspond bien à l'ordre de grandeur de $\psi_{ii}(0)$ mesurée au cours de l'électrocristallisation. De plus la variation de $\psi_{ii}(0)$ avec $\langle I \rangle$ explique bien, si on suppose que G est indépendant de $\langle I \rangle$, la valeur de l'exposant $\alpha = 2$ observée pour la texture [110] du dépôt compact de nickel. Un exposant α différent de 2 pourrait s'expliquer par un nombre de cristallites G , ou encore une taille moyenne de cristallites, qui varie avec le courant.

La durée de vie ν des cristallites peut être calculée à partir de G et de ρ_0 par $\nu = \frac{G}{\rho_0}$. Dans le cas du nickel, en supposant les cristallites en forme de pyramide de base carrée et de dimension $1\mu\text{m}$ environ, le nombre d'atomes de nickel dans un cristallite est évalué à $\frac{1}{3} 10^{11}$ atomes. A la densité de courant 10 mA cm^{-2} , on forme $6 10^{16}$ atomes par seconde et par cm^2 . On déduit

$$\rho_0 = \frac{6 10^{16}}{\frac{1}{3} 10^{11}} = 1,8 10^6 \text{ cristallites s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

d'où

$$\nu = \frac{G}{\rho_0} = \frac{10^8}{1,8 10^6} \approx 55 \text{ s}$$

La durée de vie ν d'un cristallite est voisine de la minute.

La fonction $\Psi_{ii}(\tau)$ qui s'écrit aussi sous la forme

$$\Psi_{ii}(\tau) = \frac{9 \langle D \rangle^2}{5 \rho_0 \nu} \left(1 - \frac{\tau^3}{\nu} \right) \left(1 + \frac{\tau}{2\nu} + \frac{\tau^2}{6\nu^2} \right)$$

a été représentée sur la figure V.9. Cette figure montre que la fonction d'autocorrélation calculée fait intervenir des constantes de temps longues. De telles constantes de temps n'ont pas pu être mises en évidence expérimentalement du fait de la non reproductibilité de $\Psi_{ii}(\tau)$ pour des temps supérieurs à 0,2 s environ. Par contre, les fonctions d'autocorrélation mesurées révèlent des constantes de temps beaucoup plus courtes. Il est évident que le modèle de naissance et mort envisagé ne peut rendre compte de ces constantes de temps. En effet, un tel modèle ne considère que la réaction globale, et ne fait pas intervenir les diverses étapes interfaciales qui entretiennent en réalité la croissance des cristallites. En outre, il est possible que le bruit ne provienne pas uniquement des fluctuations dues à la naissance aléatoire de cristallites qui atteindront nécessairement une taille proche de la taille moyenne observée (environ $1\mu\text{m}$) et qu'il dépende considérablement de la naissance et de la mort relativement fréquentes de cristallites dont la taille restera petite. Il semble donc indispensable pour expliquer les constantes de temps observées sur $\Psi_{ii}(\tau)$, d'envisager également les fluctuations résultant de la formation de ces petits cristallites ainsi que celles des phénomènes (nucléation bidimensionnelle, déroulement des diverses réactions interfaciales) qui assurent la croissance des facettes des cristallites.

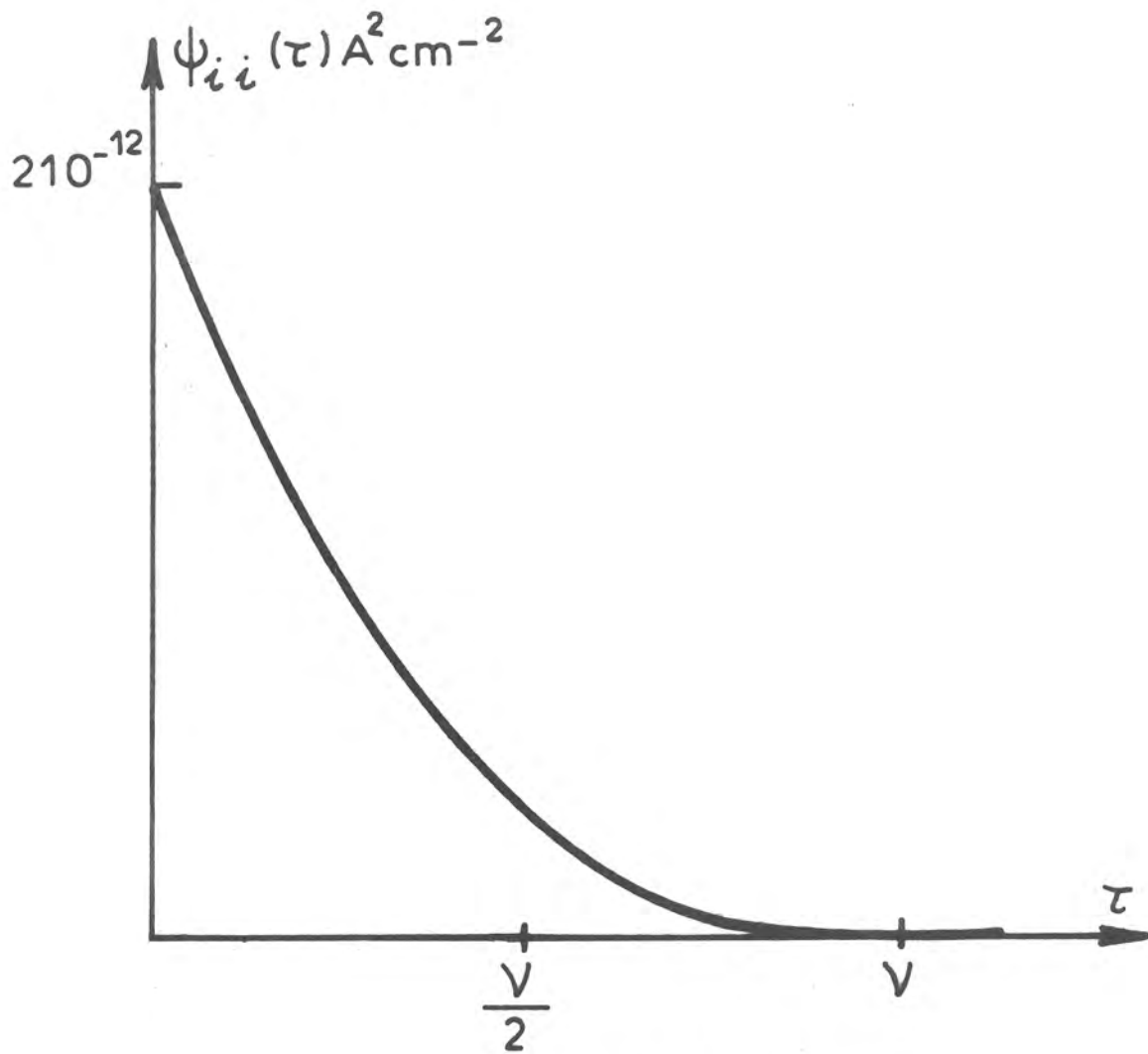


Fig. V. 9

FONCTION D'AUTOCORRELATION $\Psi_{ii}(\tau)$ CALCULEE

CONCLUSION

Dans ce mémoire nous avons établi des corrélations entre la cinétique de l'électrocristallisation et l'organisation structurale des dépôts métalliques de zinc, de plomb, d'étain et de nickel. A cette fin, nous avons mis en oeuvre des méthodes de mesure permettant de caractériser le comportement déterministe de l'interface (courbes courant-tension, diagrammes d'impédance), et son comportement stochastique (bruit électrochimique).

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus en étudiant l'électrocristallisation du zinc, du plomb et de l'étain dans différents électrolytes ont permis de démontrer la portée générale de la corrélation établie auparavant dans le cas particulier du zinc en milieu Leclanché. Il semble en effet qu'à une courbe courant-tension présentant une résistance de polarisation négative ou nulle dans un certain domaine de courant, on puisse associer une succession de dépôts spongieux (ou par paquets isolés), compacts ou dendritiques. De plus, l'analyse de l'impédance montre, aussi bien avec le zinc, le plomb et l'étain, que celle-ci présente un caractère inductif en basse fréquence et est caractérisée par plusieurs constantes de temps. Ceci prouve l'intervention à l'interface de plusieurs intermédiaires de réaction.

Pour expliquer la corrélation cinétique/morphologie établie au chapitre III, nous avons élaboré un modèle réactionnel particulièrement adapté au zinc et qui est décrit dans le chapitre IV. Dans ce modèle, nous avons distingué deux types de sites où se déroulent préférentiellement les réactions interfaciales :

1 - Les sites de croissance appartenant à un réseau supposé parfait, et dont le nombre est contrôlé par la vitesse de germination qui est associée à une certaine décharge des adions.

2 - Les sites qui appartiennent aux surfaces planes (gradins) ou bien à des zones perturbées de la surface où émergent les défauts du réseau métallique. Sur ces sites, se forment des adions intermédiaires encore peu liés au métal et capables de subir une diffusion superficielle avant de se réduire.

En considérant que les deux types de sites peuvent être bloqués par l'hydrogène adsorbé et que chacun d'eux est le siège d'une partie des réactions interfaciales traduisant le transfert successif des deux électrons à la cathode, nous interprétons un grand nombre de résultats expérimentaux. En effet, en plus de l'existence des états stationnaires multiples, le modèle rend compte de façon satisfaisante des trois constantes de temps de l'impédance faradique dont la plus longue correspond à la relaxation lente de la concentration superficielle des sites de croissance. Il explique également la déformation des diagrammes d'impédance que nous avons observée en diminuant la concentration des cations dans l'électrolyte.

L'accélération brutale de la naissance des sites de croissance lorsque la population des adions se rapproche de la saturation explique la formation de très nombreux germes qu'on observe lors de la croissance dendritique. Cette forte multiplication des germes concourt avec le couplage entre la diffusion superficielle des adions et les réactions interfaciales pour expliquer le déclenchement des dendrites aux densités de courant relativement élevées.

Par contre, aux faibles densités de courant, c'est le couplage diffusion superficielle/réactions, qui détermine la formation des dépôts spongieux. Dans ce dernier cas, nous avons montré qu'une légère variation locale des vitesses des réactions interfaciales, pouvant être due à une hétérogénéité locale du dépôt ou du substrat, suffit pour faire naître localement une surintensité supérieure à une certaine taille critique. Une telle perturbation est capable de déstabiliser l'état uniforme correspondant

à la croissance des dépôts compacts. L'apparition de surintensités locales distribuées périodiquement sur l'électrode fait alors bifurquer le système vers un état profilé qui se stabilise et engendre la formation de dépôts à structure non compacte.

Le modèle réactionnel qui décrit la cinétique de l'électrocristallisation du zinc et qui explique la formation des dépôts irréguliers pourrait inspirer les modèles de l'électrocristallisation du plomb et de l'étain. Il devrait en outre permettre maintenant de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la formation des dépôts spongieux et dendritiques de zinc.

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié le bruit électrochimique dans le cas de deux métaux, d'abord le zinc dont les dépôts sont spongieux, compacts ou dendritiques, puis le nickel qui conduit uniquement à des dépôts compacts et dont la texture varie avec les conditions d'électrolyse.

Dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, la mesure de la fonction d'autocorrélation a permis d'établir des corrélations étroites entre la morphologie du dépôt et la puissance de bruit mesurée en très basse fréquence. En effet, la puissance de bruit est d'autant plus importante que la surface est perturbée : ainsi elle présente un minimum aux densités de courant moyennes, précisément là où on observe des dépôts compacts. L'inhibition de la formation des dépôts spongieux à faibles densités de courant ainsi que celle de la croissance dendritique à fortes densités de courant vont de pair avec une diminution de cette puissance de bruit.

L'exemple du nickel nous a permis de montrer que le bruit électrochimique présente l'avantage sur l'impédance de donner des informations directement reliées à la texture du dépôt. En effet, nous montrons que la puissance de bruit est proportionnelle au courant d'électrolyse I élevé à une puissance α dont la valeur dépend de la texture : cet exposant est voisin de 2 pour la texture [110] et de 1 pour la texture [211].

Une caractéristique essentielle de cette étude expérimentale du bruit électrochimique est le niveau relativement élevé de la puissance de bruit obtenue lors de l'électrocristallisation ($\approx 10^{-11} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-2}$) comparé à celui mesuré pour d'autres systèmes électrochimiques. Pour expliquer un tel bruit électrochimique, nous montrons qu'il est nécessaire de considérer des paramètres rattachés au caractère stochastique de l'électrocristallisation. En effet, en tenant compte uniquement du caractère aléatoire lié à la formation des germes sur l'électrode, nous avons pu rendre compte de l'ordre de grandeur de la puissance du bruit rattachée à l'électrocristallisation.

Il est intéressant de tester la portée générale des corrélations bruit/structure aussi bien dans le cas de métaux conduisant à des dépôts plus ou moins réguliers, que dans celui de métaux conduisant uniquement à des dépôts compacts. D'après les résultats obtenus dans cette étude, l'analyse du bruit électrochimique apparaît comme une méthode efficace pour obtenir des renseignements nouveaux et indispensables à une meilleure compréhension des différents processus qui aboutissent à un dépôt métallique.

ANNEXE 1

1 - METHODE DE CRANK-NICOLSON

Il s'agit de résoudre par une méthode numérique [80] l'équation différentielle aux dérivées partielles suivante

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = f(\vec{u}) + a \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2} \quad (74)$$

dans laquelle \vec{u} est un vecteur de dimension L, et $f(\vec{u})$ est une fonction non linéaire de \vec{u} .

L'équation (74) est équivalente au système d'équations (60) et (61) si on pose

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \beta_1 T_1 \\ \beta_2 T_2 \end{pmatrix}$$

$$f(\vec{u}) = \begin{pmatrix} \alpha T_1 + \beta T_2 - A_4 T_1 T_2 \\ \gamma T_1 + \delta T_2 - A_4 T_1 T_2 - A'_3 T_2^2 \end{pmatrix}$$

et

$$a = \frac{\beta_2 D_S}{\lambda^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'espace (t,x) est divisé comme il est montré sur la fig. IV.8b. En chaque point de cet espace, \vec{u} est défini par 2 indices i et n ; le premier est relatif au partage en N segments de l'intervalle $x = (0,1)$, le deuxième est relatif au temps $t_n = n \Delta t$. $\vec{u}_{i,n}$ est donc la valeur que prend la variable \vec{u} au point $x_i = i \Delta x$, $t_n = n \Delta t$. Nous allons considérer les instants intermédiaires $t = (n + \frac{1}{2}) \Delta t$. L'équation (74) s'écrit

$$\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} = f(\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}) + a \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} \quad (75)$$

Pour la recherche des équivalents aux termes $\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}$, $\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}^2$, $(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t})_{i,n+\frac{1}{2}}$ et $(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2})_{i,n+\frac{1}{2}}$ nous considérons les développements en série de Taylor suivants :

$$\vec{u}_{j+1} = \vec{u}_j + \left(\frac{d\vec{u}}{dy}\right)_j \Delta y + \left(\frac{d^2\vec{u}}{dy^2}\right)_j \frac{\Delta y^2}{2!} + \left(\frac{d^3\vec{u}}{dy^3}\right)_j \frac{\Delta y^3}{3!} + \left(\frac{d^4\vec{u}}{dy^4}\right)_j \frac{\Delta y^4}{4!} + \dots \quad (76)$$

$$\vec{u}_{j-1} = \vec{u}_j - \left(\frac{d\vec{u}}{dy}\right)_j \Delta y + \left(\frac{d^2\vec{u}}{dy^2}\right)_j \frac{\Delta y^2}{2!} - \left(\frac{d^3\vec{u}}{dy^3}\right)_j \frac{\Delta y^3}{3!} + \left(\frac{d^4\vec{u}}{dy^4}\right)_j \frac{\Delta y^4}{4!} - \dots \quad (77)$$

où y désigne soit x soit t, et où j correspond à i ou à n.

- équivalent de $\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}$

La somme $\vec{u}_{j+1} + \vec{u}_{j-1}$ d'après 76 et 77, conduit à

$$\vec{u}_j = \frac{\vec{u}_{j+1} + \vec{u}_{j-1}}{2} - \left(\frac{d^2\vec{u}}{dy^2}\right)_j \frac{\Delta y^2}{4} \quad (78)$$

d'où en posant $\Delta y = \frac{\Delta t}{2}$

$$\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}} = \frac{\vec{u}_{i,n+1} + \vec{u}_{i,n-1}}{2} - \left(\frac{d^2\vec{u}}{dt^2}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t^2}{16} + \dots \quad (79)$$

En négligeant le terme en Δt^2 , on trouve l'équation 65.

- équivalent au terme $(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t})_{i,n+\frac{1}{2}}$

La différence $\vec{u}_{j+1} - \vec{u}_{j-1}$ est donnée par (76) et (77) :

$$\left(\frac{d\vec{u}}{dy}\right)_j = \frac{\vec{u}_{j+1} - \vec{u}_{j-1}}{2 \Delta y} - \left(\frac{d^3\vec{u}}{dy^3}\right)_j \frac{\Delta y^2}{6} + \dots \quad (80)$$

Soit encore en prenant $\Delta y = \frac{\Delta t}{2}$

$$\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} = \frac{\vec{u}_{i,n+1} - \vec{u}_{i,n}}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^3 \vec{u}}{\partial t^3}\right)_{i,n+\frac{1}{2}} \frac{(\Delta t)^2}{24} \quad (81)$$

En négligeant le terme en Δt^2 , on trouve l'équation 63

.../...

- équivalent au terme $\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2} i, n + \frac{1}{2}$

Le terme $\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2} i, n + \frac{1}{2}$ est calculé en remplaçant dans 79 \vec{u} par $\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}$:

$$\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n + 1 + \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n \right] - \left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial t^2 \partial x^2}\right) i, n + \frac{1}{2} \frac{\Delta t^2}{16} + \dots \quad (82)$$

Il faut calculer les équivalents aux termes $\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n + 1$ et $\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n$.

La somme $\vec{u}_{j+1} + \vec{u}_{j-1}$, donnée par 76 et 77, conduit à :

$$\left(\frac{d^2 \vec{u}}{dy^2}\right)_j = \frac{\vec{u}_{j+1} + \vec{u}_{j-1} - 2\vec{u}_j}{\Delta y^2} - \left(\frac{d^4 \vec{u}}{dy^4}\right)_j \frac{(\Delta y)^2}{12} \quad (83)$$

En posant $\Delta y = \Delta x$, on obtient à l'instant t_n l'équation

$$\left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n = \frac{\vec{u}_{i+1, n} + \vec{u}_{i-1, n} - 2\vec{u}_{i, n}}{(\Delta x)^2} - \left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial x^4}\right) i, n \frac{(\Delta x)^2}{12} \quad (84)$$

et une expression analogue à l'instant t_{n+1} .

En tenant compte de 84, l'équation 82 devient

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial x^2}\right) i, n + \frac{1}{2} &= \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{u}_{i+1, n+1} + \vec{u}_{i-1, n+1} - 2\vec{u}_{i, n+1}}{\Delta x^2} + \frac{\vec{u}_{i+1, n} + \vec{u}_{i-1, n} - 2\vec{u}_{i, n}}{\Delta x^2} \right] \\ &- \left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial t^2 \partial x^2}\right) i, n + \frac{1}{2} \frac{\Delta t^2}{16} - \left[\left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial x^4}\right) i, n + 1 + \left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial x^4}\right) i, n \right] \frac{\Delta x^2}{24} + \dots \quad (85) \end{aligned}$$

En négligeant les termes en Δt^2 et en Δx^2 , on aboutit à l'équation 64.

- équivalent aux termes non linéaires de $f(u)$ du type $\vec{u}_{i, n + \frac{1}{2}}^2$

Pour le calcul de $(\vec{u}^2)_{i, n + \frac{1}{2}}$, la linéarisation se fait de la manière suivante : on utilise des développements différents pour les deux termes du produit.

Le premier est donné par 79. Le deuxième est donné par 77, en posant $\Delta y = \Delta t/2$:

$$\vec{u}_{i,n} = \vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}} - \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i,n} \frac{\Delta t}{2} + \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right)_{i,n} \frac{\Delta t^2}{8} - \dots$$

Soit encore

$$\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}} = \vec{u}_{i,n} + \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right)_{i,n} \frac{\Delta t}{2} - \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right)_{i,n} \frac{\Delta t^2}{8} + \dots$$

ce qui donne, en tenant compte d'abord de 74 puis de 84,

$$\begin{aligned} \vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}} &= \vec{u}_{i,n} + [f(\vec{u}_{i,n}) + a \frac{\vec{u}_{i+1,n} - 2\vec{u}_{i,n} + \vec{u}_{i-1,n}}{(\Delta x)^2}] \frac{\Delta t}{2} \\ &- a \left(\frac{\partial^4 \vec{u}}{\partial x^4}\right)_{i,n} \frac{\Delta x^2}{12} \cdot \frac{\Delta t}{2} - \left(\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right)_{i,n} \frac{\Delta t^2}{8} + \dots \end{aligned} \quad (86)$$

Le produit $\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}^2$ devient donc en multipliant 79 par 86, et en négligeant les termes en Δt^2 et Δx^2 ,

$$\begin{aligned} \vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}^2 &= [\vec{u}_{i,n} + (f(\vec{u}_{i,n}) + a \frac{\vec{u}_{i+1,n} - 2\vec{u}_{i,n} + \vec{u}_{i-1,n}}{\Delta x^2}) \frac{\Delta t}{2}] \frac{\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}}{2} \\ &+ \frac{\vec{u}_{i,n}^2}{2} + \vec{u}_{i,n} (f(\vec{u}_{i,n}) + a \frac{\vec{u}_{i+1,n} - 2\vec{u}_{i,n} + \vec{u}_{i-1,n}}{\Delta x^2}) \frac{\Delta t}{2} \end{aligned} \quad (87)$$

L'équation (87) ne contient pas de non-linéarité en $\vec{u}_{i,n+\frac{1}{2}}$.

Maintenant à partir des expressions 79, 81, 85 et 87 et en négligeant les termes en Δt^2 et Δx^2 , l'équation 75 devient

$$\begin{aligned} \frac{\vec{u}_{i,n+1} - \vec{u}_{i,n}}{\Delta t} &= f(\vec{u}_{i,n+1}; \vec{u}_{i,n}; \vec{u}_{i-1,n}; \vec{u}_{i+1,n}) + \\ &\frac{a}{2\Delta x^2} [\vec{u}_{i+1,n+1} - 2\vec{u}_{i,n+1} + \vec{u}_{i-1,n+1} - 2\vec{u}_{i,n} + \vec{u}_{i-1,n} + \vec{u}_{i+1,n}] \end{aligned}$$

La fonction $f(\vec{u}_{i,n+1}; \dots)$ est linéaire en $\vec{u}_{i,n+1}$ et se met sous la forme $\mu_1 \vec{u}_{i,n+1} + \mu_2$ où μ_1 et μ_2 sont fonctions de l'instant t_n .

.../...

En remplaçant f par sa valeur dans 88 et en ordonnant les termes relatifs à l'instant t_{n+1} , on obtient

$$\frac{a}{2\Delta x^2} \vec{u}_{i+1,n+1} + \left[\mu_1 - \frac{1}{\Delta t} - \frac{a}{\Delta x^2} \right] \vec{u}_{i,n+1} + \frac{a}{2\Delta x^2} \vec{u}_{i-1,n+1} =$$

$$\frac{\vec{u}_{i,n}}{\Delta t} - \mu_2 - \frac{a}{2\Delta x^2} [\vec{u}_{i+1,n} - 2\vec{u}_{i,n} + \vec{u}_{i-1,n}]$$

Soit encore

$$a_i \vec{u}_{i+1,n+1} + b_i \vec{u}_{i,n+1} + c_i \vec{u}_{i-1,n+1} = \vec{d}_i \quad (89)$$

a_i, b_i, c_i sont des matrices carrées de dimension $L \times L$; \vec{d}_i est un vecteur de dimension L ; a_i, b_i, c_i et \vec{d}_i sont fonctions des valeurs de \vec{u} définies à l'instant n.

Dans le cas particulier du système d'équations 60 et 61 on a :

$$a_i = \frac{\beta_2 D_S}{2\lambda_0^2 \Delta x^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$b_i = \begin{pmatrix} \frac{\beta_1}{\Delta t} - \frac{\alpha}{2} + \frac{A_4}{2} \chi & -\frac{\beta}{2} \\ \frac{\gamma}{2} - \frac{A_4}{2} \chi & -\frac{\beta_2}{\Delta t} + \frac{\delta}{2} - \frac{A_3}{2} \chi - \frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0^2 \Delta x^2} \end{pmatrix}$$

$$c_i = \frac{\beta_2 D_S}{2\lambda_0^2 \Delta x^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$d_i = \begin{pmatrix} \left(\frac{\beta_1}{\Delta t} + \frac{\alpha}{2} - \frac{A_4}{2} \chi \right) T_{1i,n} + \frac{\beta}{2} T_{2i,n} \\ \frac{\beta_2 D_S}{2\lambda_0^2 \Delta x^2} (T_{2i-1,n} + T_{2i+1,n}) - \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{A_4}{2} \chi \right) T_{1i,n} \\ \left(\frac{\beta_2}{\Delta t} + \frac{\delta}{2} - \frac{A_3}{2} \chi - \frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0^2 \Delta x^2} \right) T_{2i,n} \end{pmatrix}$$

.../...

où χ est défini par :

$$\chi = T_{2,i,n} + \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0 \Delta x^2} T_{2,i-1,n} + \gamma T_{1,i,n} + \left(\delta - A_4 T_{1,i,n} - A_3 T_{2,i,n} - 2 \frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0 \Delta x^2} \right) T_{2,i,n} + \frac{\beta_2 D_S}{\lambda_0 \Delta x^2} T_{2,i+1,n} \right]$$

Pour résoudre le système, il faut imposer des conditions aux limites et des conditions initiales. Les conditions aux limites correspondent aux valeurs de \vec{u} aux points $x = 0$ et $x = N$, nous avons par exemple choisi dans le cas du système formé par les équations 60, 61

$$\vec{u}_{0,n} = \vec{u}_{N,n} = 0 \quad \forall n$$

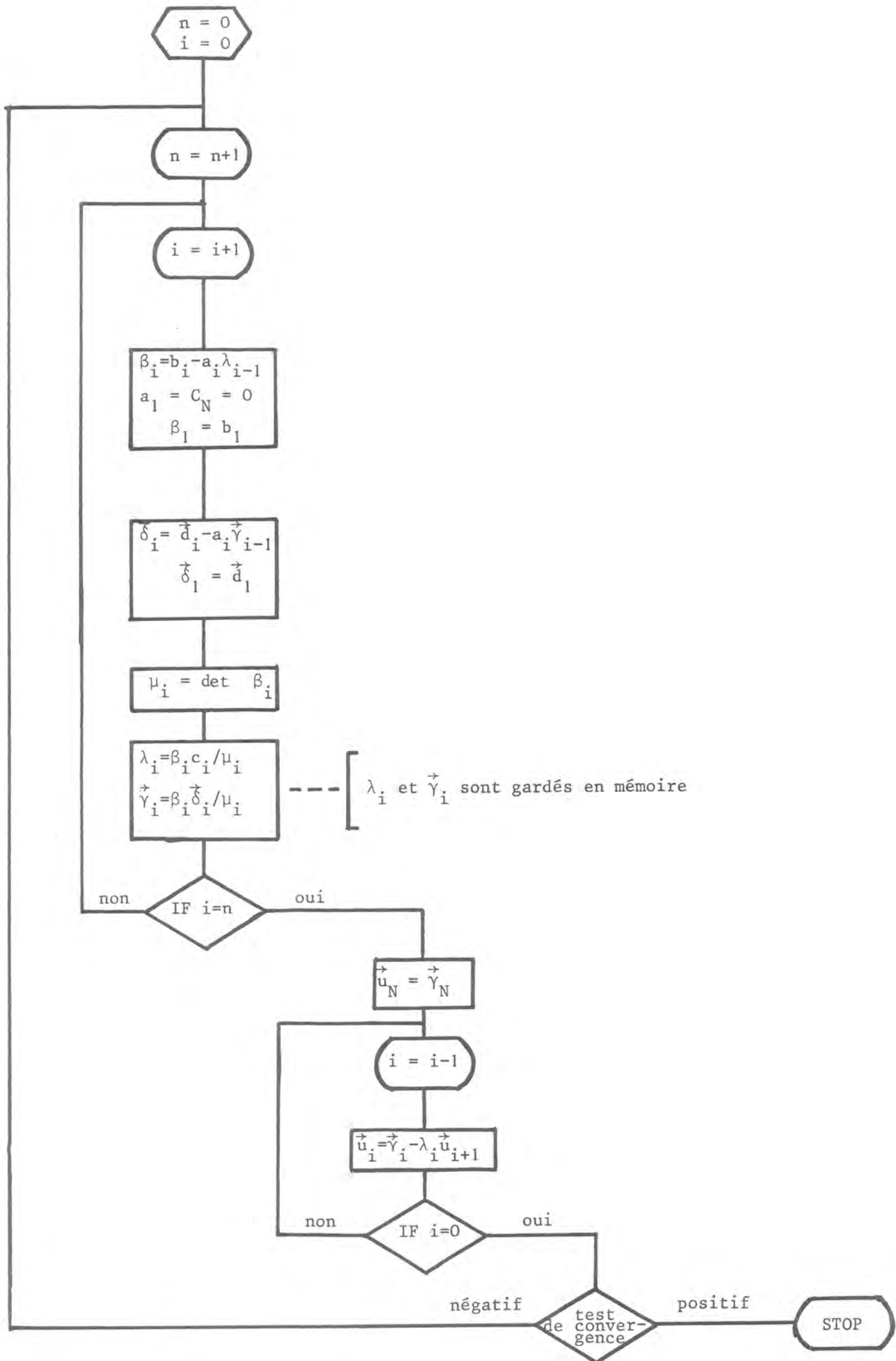
Les conditions initiales sont définies par les données des valeurs de \vec{u} à l'instant $t_0 = 0$.

- Algorithme de Thomas

Remarquons que $u_{N+1,n}$ et $u_{-1,n}$ n'existent pas, ce qui nous amène à considérer que

$$a_N u_{N+1,n} = c_0 u_{-1,n} = 0 \quad \text{ou encore} \quad a_N = c_0 = 0.$$

Dans ces conditions le système peut être résolu par l'algorithme de Thomas, dont le principe est donné sur l'organigramme suivant :



n = 0
i = 0

n = n+1

i = i+1

$\beta_i = b_i - a_i \lambda_{i-1}$
 $a_1 = C_N = 0$
 $\beta_1 = b_1$

$\delta_i = d_i - a_i \gamma_{i-1}$
 $\delta_1 = d_1$

$\mu_i = \det \beta_i$

$\lambda_i = \beta_i c_i / \mu_i$
 $\gamma_i = \beta_i \delta_i / \mu_i$

--- [λ_i et γ_i sont gardés en mémoire]

non IF i=n oui

$\vec{u}_N = \vec{\gamma}_N$

i = i-1

$\vec{u}_i = \vec{\gamma}_i - \lambda_i \vec{u}_{i+1}$

non IF i=0 oui

négatif test de convergence positif

STOP

REFERENCES CITEES

PAGES

- | [1] <i>"Intermediates in Electrochemical Reactions"</i>
<i>Faraday Discussions of the Chemical Society, n° 56 (1973).</i> | 2 |
|--|-------------------------|
| [2] J.O'M. BOCKRIS and N.K.N. REDDY
<i>"Modern Electrochemistry"</i>
<i>Plenum Press, New York 1970.</i> | 2 |
| [3] W. LORENZ

<i>Z. Naturforsch, 9a, 716 (1954).</i> | 2 |
| [4] J. AMBLARD, G. MAURIN et R. WIART
<i>"Aspects fondamentaux de l'électrocristallisation"</i>
<i>Techniques de l'Ingénieur, sous presse.</i> | 3 |
| [5] R. WIART
<i>"Contribution à l'étude cinétique de l'électrocristallisation
du nickel. Influence de quelques inhibiteurs organiques"</i>
<i>Thèse d'Etat, Paris 1968, N° d'enregistrement C.N.R.S. A.O.
2605 ; Oberfläche-Surface, 9, 213, 241, 275 (1968).</i> | 3,4,7,
8,9,
70,71 |
| [6] I. EPELBOIN et R. WIART
<i>"Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt
in Acidic Solution"</i>
<i>J. of Electrochem. Soc., 118, 10, 1577-1582 (1971).</i> | 3,4,9,
70,71 |
| [7] G. MAURIN
<i>"Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques texturés
de nickel et de cobalt"</i>
<i>Thèse d'Etat, Paris 1970, N° d'enregistrement C.N.R.S. A.O.
4073 ; Oberfläche Surface, 11, 297, 309 (1970) ; 8, 24, 47,
54 (1971).</i> | 3,8,
72 |
| [8] J. THEVENIN
<i>"Croissance homoépitaxique des dépôts électrolytiques de
Nickel. Application à l'étude de l'influence de quelques
adjuvants organiques sur le processus d'électrocristalli-
sation"</i>
<i>Thèse d'Etat, Paris 1974, N° d'enregistrement C.N.R.S. A.O.
10542.</i> | 3,20 |
| [9] P. BINDRA, M. FLEISCHMANN, J.W. OLDFIELD and D. SINGLETON
<i>"Nucleation"</i>
<i>Faraday Discussions of the Chemical Society, n° 56, 180-198
(1973).</i> | 4,5,14
74 |

- [32] I. EPELBOIN, M. KSOURI et R. WIART : 9,10
*"Etats stationnaires multiples et structuration spatiale
d'une électrode de zinc utilisée dans les convertisseurs
d'énergie"*
*Communication à la 4e conférence internationale de Thermody-
namique chimique, Montpellier, août 1975.*
- [33] P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE : 12,47
"Structure, stabilité et fluctuations"
Masson Ed. Paris 1971.
- [34] I. PRIGOGINE and G. NICOLIS : 12,47
"Fluctuation and the Mechanism of Instabilities"
*Proc. 3rd Int. Conf. "From theoretical Physics to Biology",
Versailles (1971).*
- [35] G. NICOLIS : 12,47
"Dissipative Instabilities, Structure and Evolution"
Advances in Chem. Phys., 29, 29-47 (1975).
- [36] A.S. SANFELD and A. SANFELD : 12,47
*"Chemical and hydrodynamic stability of an interface with an
autocatalytic reaction"*
Chemical Physics, 1, 156-160 (1973).
- [37] G. NICOLIS and J.F.G. AUCHMUTY : 12,47
*"Dissipative structures, catastrophes, and pattern formation :
A bifurcation analysis"*
Proc. Nat. Acad. Sc. USA, 71, 7 ; 2748-2751 (1974).
- [38] G. NICOLIS, M. MALEK-MANSOUR, A. VAN NYPELSEER and
K. KITAHARA : 12,13,
47
"The Onset of Instabilities in Nonequilibrium Systems"
J. Statistical Physics, 14, 5, 417-431 (1976).
- [39] M.H. KAUFMAN and G. NICOLIS : 12,13,
47
*"Localized spatial structures and non linear chemical waves
in dissipative systems"*
J. of Chem. Phys., 56, 5, 1890-1895 (1972).
- [40] M.P. HANSON : 12,13,
47
"Spatial structures in dissipative systems"
J. of Chem. Phys., 60, 8, 3210-3214 (1974).
- [41] H.G. OTHMER and L.E. SCRIVEN : 12
"Interaction of reaction and diffusion in open systems"
I. & E.C. Fundamentals, 8, 2, 302-313 (1969).
- [42] M.M. MANSOUR and G. NICOLIS : 12,13
"A master Equation Description of Local Fluctuations"
J. Statistical Phys., 13, 3, 197-217 (1975).
- [43] I. PRIGOGINE, G. NICOLIS, R. HERMAN and T. LAM : 12,13
"Stability, fluctuations and complexity"
Collective Phenomena, 2, 103-109 (1975).

[44]	G. WEISBUCH, J. SALOMON et H. ATLAN "Analyse algébrique de la stabilité d'un système à trois composants tiré de la réaction de Jabotinski" J. de Chim. Phys., 72, 1, 71-77 (1975).	: 13
[45]	A.N. ZAIKIN et A.M. ZHABOTINSKY "Concentration wave propagation in two-dimensional liquid- phase self-oscillating system" Nature, 225, 7, 535-537 (1970).	: 13
[46]	R.J. FIELD and R.M. NOYES "Oscillations in chemical systems. V. Quantitative explanation of band migration in the Belousov - Zhabotinsky reaction" J. Amer. Chem. Soc., 96, 7, 2001-2006 (1974).	: 13
[47]	M. FLICKER and J. ROSS "Mechanism of chemical instability for periodic precipitation phenomena" J. of Chem. Phys., 60, 9, 3458-3464 (1974).	: 13
[48]	J. NEWMAN "Resistance for flow of current to a disk" J. of Electrochem. Soc., 113, 12, 501-502 (1966).	: 18
[49]	N.A. HAMPSON, G.A. HERDMANN et T. TAYLOR "Cinétique et thermodynamique des systèmes Zn/Zn(II), OH ⁻ " J. of Electroanal. Chem., 25, 9 (1970)	: 19
[50]	J. NEWMAN "Current distribution on a rotating disk below the limiting current" J. of Electrochem. Soc., 113, 12, 1235-1241 (1966).	: 21
[51]	N. IBL "La distribution du courant dans l'électrolyse" Oberfläche-Surface, 2, 16, 23-32 (1975).	: 21
[52]	Ph. MOREL "Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome par l'analyse des courbes de polari- sation anodique" Thèse d'Etat, Paris 1968, N° d'enregistrement C.N.R.S. A.O. 2346. Traitement de Surface A.I.T.E. (1969) n° 89, 9 et n°91, 37.	: 22, 23
[53]	C. GABRIELLI, M. KSOURI et R. WIART "Compensation de la chute ohmique par une méthode analogique. Application à la mesure des impédances électrochimiques et à la détermination des courbes de polarisation" Electrochim. Acta, 22, 255-262 (1977).	: 23, 24
[54]	G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et M. KEDDAM "Etude des comportements déterministe et stochastique de l'interface électrochimique à l'aide de corrélateurs numériques" J. of Electroanal. Chem., 62, 59-94 (1975).	: 25, 26

- [55] V.N. TITOVA and A.T. VAGRAMYAN : 30
 "Action inhibitrice de l'hydrogène sur le dépôt électrolytique
 du zinc"
Electrokhimiya, 2, 10, 1149 (1966).
- [56] A. AGOPSOWICZ, J. HITCHCOCK and T.H. FRICKER : 30
 "A study of zinc complexes present in Leclanché cell
 electrolyte"
Society of Electrochemistry, Colloquium, Brighton (1973).
- [57] D.M. DRŽIĆ, S. HADŽI-JORDANOV and Z. NAGY : 30
 "The electrocrystallization of metal-investigation of zinc"
Croatica Chem. Acta, 45, 199 (1973).
- [58] R.V. BOBKER : 31, 33
 "Zinc-in-alkali batteries"
The society of Electrochemistry, U. of Southampton, août 1973.
- [59] R.D. NAYBOUR : 31, 33
 "Morphologies of zinc electrodeposited from zinc saturated
 aqueous alkaline solution"
Electrochim. Acta, 13, 763 (1968).
- [60] M. FROMENT et G. MAURIN : 31, 33
 "Etude en microscopie électronique de la morphologie des
 dépôts électrolytiques de zinc" : 40, 62
Electrodeposition and Surface Treatment, 3, 245-260 (1975). : 67
- [61] A. DESPIC et K. POPOV : 32, 33
 "Modern aspects of electrochemistry"
Vol. 7, Butterworth, London, 1972, p 199.
- [62] J. BRESSAN, P. GAILLOCHET et R. WIART : 33
 "Use of impedance measurements for the control of the
 dendritic growth of zinc electrodeposits"
Communication à la 27e réunion de l'I.S.E., Zürich, sept. 1976.
- [63] M. KSOURI et R. WIART : 36
 "Origine de la formation de certains dépôts électrolytiques
 spongieux ou dendritiques"
Communication au 9e Congrès Interfinish, Amsterdam, oct. 1976.
Oberfläche-Surface, sous presse.
- [64] G. MAURIN : 37
 "Structure des cristallites de plomb obtenus par électrocristallisation"
C.R. Acad. Sc., 282B, 99-102 (1976).
- [65] Ph. AUBRUN, F. WENGER et R. WIART : 4, 35,
 "Corrélation entre les courbes courant-tension et la morphologie des dépôts électrolytiques d'étain" : 36
J. of Appl. Electrochem., sous presse.

- [66] G. OKAMOTO, K. TACHIBANA, S. NISHIYAMA and T. SUGITO : 15
 "The analysis of passive current noise of stainless steels
 under potentiostatic conditions with and without chloride
 ions"
 Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys.
 Séminaire U.S.A.-Japon, Hawaï 1975, NACE.
- [67] W.A. ROTTER, E.S. POLUYAN et W.A. JUZA : 4
 "Electrochemical polarization of metallic electrodes.
 II. Polarization of the zinc electrode"
 Acta Physicochim. USSR, 10, (1939).
- [68] W. MEHL and J.O'M. BOCKRIS : 4
 "On the mechanism of electrolytic deposition and dissolution
 of silver"
 Canadian Journal of Chemistry, Vol 37, 190 (1959).
- [69] D.A. VERMILYEA : 5
 "On the theory of electrolytic crystal growth"
 J. of Chem. Phys., Vol 25, 6, 1254 (1956).
- [70] R. CLAY : 49, 50
 "Non linear networks and systems" : 51
 John Wiley & Son Inc., New York (1971) p 230.
- [71] N. ROUCHE et I. MAWHIN : 49, 51
 "Equations différentielles ordinaires"
 Masson et Cie, Paris 1973, T1, p 88.
- [72] W. ALLGAIER and K.E. HEUSLER : 42, 57
 "Morphology of {211} surfaces of Iron during anodic dissolution"
 Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 98, 161-178
 (1975).
- [73] M. BADDI : 53
 "Analyse et simulation de la dépassivation du fer après coupure
 du courant de polarisation".Thèse 3ème cycle, Paris (à soutenir
 en 1977)
- [74] C. GABRIELLI : 55, 56
 "Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires
 multiples. Application à l'identification des processus de pas-
 sivation électrochimique du fer".
 Thèse d'état, Paris 1973, n° d'enregistrement C.N.R.S.
 A.O. 8060 ; Métaux Corrosion Ind. 48, 171 , 223 , 309 , 356
 (1973).
- [75] J. AMBLARD : 69
 "Analyse des textures et mécanisme de l'électrocristallisation
 du nickel"
 Thèse d'état, Paris 1976, n° enregistrement C.N.R.S. A.O. 12387
- [76] O. VOLK et H. FISCHER : 70
 "Généralités et particularités dans l'inhibition des divers
 phénomènes sur une électrode de nickel II"
 Electrochimica Acta , 5, 112, (1961)

- [77] H. GERISHER et W. MEHL "Mécanisme du dégagement d'hydrogène sur Hg, Ag, Cu". *Z. Elektrochem.* 59, 1049 (1955). : 57
- [78] G. BLANC, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI and M. KEDDAM "Electrochemical noise generated by anodic dissolution or diffusion processes". *J. Electroanal. Chem.* 75, 97-124 (1977) : 72 : 73
- [79] A. BLANC-LAPIERRE "Modèles statistiques pour l'étude de phénomènes de fluctuations" Masson et Cie éditeurs, Paris (1963), p 48. : 74
- [80] D.U. Von Rosenberg "Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations" American Elsevier Publishing Company, Inc. New York 1969. :

LISTE DES SYMBOLES

- A Masse atomique
- A_i paramètres réduits liés aux constantes des vitesses des réactions
 $A_1 = K_1 [H^+]$ $A_2 = K_2 [H^+] \beta_1$ $A_3 = K_3 [Zn(II)] \beta_2$ $A'_3 = K'_3 \beta_2$
 $A_4 = K_4 \beta_1 \beta_2$ $A_5 = K_5 \beta_2$ $A_6 = K_6 [Zn(II)]$ $A_7 = K_7 \beta_2$
 $A_8 = K_8 [Zn(II)] \beta_3$ $A_9 = K_9 \beta_3$
- B Coefficient intervenant dans $\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0$
 $b_i = \alpha_i zF/RT$ $i = 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8$
 $b'_3 = -(1 - \alpha_3)zF/RT$
- c Concentration
- C_d capacité de double couche
- C coefficient intervenant dans $\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0$
- C_1 constante d'intégration
- d Densité
- D coefficient intervenant dans $\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0$
- D_S coefficient de diffusion superficielle de $Zn(I)_{ads}$
- $d(t)$ fluctuation spontanée des flux de matière à l'interface
- E tension de consigne
- F Constante de Faraday $F = 96500 C$
- $\left. \begin{matrix} F_{min} \\ F_{max} \\ f \end{matrix} \right\}$ fréquences
- G_1, G_2 Gain d'amplificateur
- G Inductance en Ω
- H Matrice d'état

- I Courant traversant l'interface
 \bar{I} Courant stationnaire $\langle I \rangle = \bar{I}$
i Perturbations ou fluctuations du courant I
- J Densité de courant
 J_S Densité de courant stationnaire
- k Gain du galvanostat
K Atténuation des entrées du corrélateur
 $K_i = k_i e^{b_i V} \quad i = 1 \text{ à } 3, 5 \text{ à } 9$ } Constantes de vitesses électrochimiques
 $K'_3 = k'_3 e^{-b'_3 V}$
- l Epaisseur du dépôt
- m Masse
- n Valence
 $n_1(t), n_2(t)$ Bruits parasites
- $p = d\theta_{21} / dx$
- q Quantité d'électricité
- R_e Résistance d'électrolyte
 R_c Résistance compensée
 \bar{R} Résistance en Ω
R Constante des gaz parfaits
 R_p Résistance de polarisation
 R_t Résistance de transfert
 $\Delta R(t)$ Fluctuations induites des flux de matière
- S Surface de l'électrode
- U Potentiel de la référence
u Perturbation de U

t	Temps
T_2	Faibles variations de θ_2
t_j	Instant de naissance d'un cristallite
T	Température absolue
V	Potentiel de l'interface
v	Variations de V
v_f, v_d	Vitesses de formation et de disparition
\vec{x}	Vecteur d'état
x	Variable sans dimension
y	Variable sans dimension
Z	Impédance entre E.R. - E.T.
Z_i	Impédance de l'interface
Z_f	Impédance faradique
Z''	Impédance
α_i	$i=1,2,3,5,6,7$ et 8 : Coefficients de transfert des réactions de décharge
β_0	Concentration superficielle des atomes de zinc dans le plan compact (0001) $\beta_0 = 2,7 \cdot 10^{-9}$ at.g.cm ⁻²
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	Concentrations superficielles maximales par unité de surface respectivement de H_{ads} , de $Zn(I)_{ads}$ et de Z_n
$\delta(\tau)$	Impulsion de Dirac
η	Rendement
η_1, η_2	Surtension cathodique
$\theta_1, \theta_2, \theta_3$	Taux de recouvrement θ_1 relatif à H_{ads} , θ_2 à $Zn(I)_{ads}$ et θ_3 à Z_n
$\theta_{11}, \theta_{21}, \theta_{31}$	Taux de recouvrement locaux
$\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2, \bar{\theta}_3$	Taux de recouvrement dans les conditions stationnaires
λ_0	Longueur d'onde
ϕ	Diamètre de l'électrode de travail
ρ	Résistivité
ρ_0	Paramètre de la loi de Poisson
Ω	Vitesse de rotation en tr mm ⁻¹
τ	Temps
$\Delta\tau$	Temps d'échantillonnage

- v Durée de vie d'un cristallite
- ϕ Flux de formation et de disparition des particules intermédiaires dans l'élément de surface.
- $\psi_{ii}(\tau)$ Fonction d'autocorrélation de $i(t)$ $\psi_{ii}(\tau) = E[i(t) i(t+\tau)]$
- $\psi_{ii}(0)$ Puissance de bruit électrochimique $\psi_{ii}(0) = E[i^2(t)]$
- ϕ Déphasage

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I

<i>Sur les corrélations entre les aspects cinétiques et structuraux</i>	1
---	---

CHAPITRE II

<i>Méthodes expérimentales</i>	16
II.1 <i>Cellule d'électrolyse - Electrolytes</i>	17
II.2 <i>Préparation et observation des dépôts</i>	20
II.3 <i>Tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance</i>	21
II.3.1. <i>Tracé des courbes courant-tension</i> ...	21
II.3.2. <i>Mesure de l'impédance de l'interface.</i>	23
II.4 <i>Mesure du bruit électrochimique</i>	25

CHAPITRE III

<i>Corrélation entre les caractéristiques de polarisation et la morphologie des dépôts électrolytiques de zinc, de plomb et d'étain</i>	28
III.1 <i>Electrocristallisation du zinc</i>	29
III.1.1. <i>Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance</i>	29
III.1.2. <i>Morphologie des dépôts électrolytiques</i>	31
III.1.2.1. <i>Dépôts spongieux</i>	31
III.1.2.2. <i>Dépôts compactes</i>	32
III.1.2.3. <i>Dépôts dendritiques</i>	32

III.2	<i>Electrocristallisation du plomb et de l'étain</i>	34
III.2.1.	<i>Caractéristiques courant-tension</i>	34
III.2.2.	<i>Diagrammes d'impédance</i>	35
III.2.3.	<i>Morphologie des dépôts électrolytiques de plomb et d'étain</i>	36
III.2.3.1.	<i>Dépôts spongieux ou par blocs isolés</i>	36
III.2.3.2.	<i>Dépôts compacts</i>	36
III.2.3.3.	<i>Dépôts dendritiques</i>	37

CHAPITRE IV

	<i>Interprétation des corrélations cinétique-morphologie établies dans le cas du zinc</i>	39
IV.1	<i>Couplage des réactions interfaciales</i>	40
IV.2	<i>Etude des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance</i>	43
IV.2.1.	<i>Equations du système</i>	43
IV.2.2.	<i>Courbes densité de courant-tension stationnaires</i>	43
IV.2.3.	<i>Calcul de l'impédance</i>	44
IV.2.4.	<i>Influence de la concentration en Zn(II)</i>	46
IV.3	<i>Processus interfaciaux et morphologie des dépôts</i>	47
IV.3.1.	<i>Structures dissipatives</i>	47
IV.3.1.1.	<i>Equations du système</i>	48
IV.3.1.2.	<i>Solution des équations du système</i>	49
IV.3.1.2.1.	<i>Etude sur plan de phase</i>	49
IV.3.1.2.2.	<i>Résolution numérique</i>	52
IV.3.2.	<i>Stabilité des états uniformes et profilés</i>	55
IV.3.3.	<i>Etablissement des structures dissipatives</i>	57
IV.3.4.	<i>Germination et croissance dendritique</i>	61

CHAPITRE V

<i>Corrélations entre le bruit électrochimique de l'interface et la structure des dépôts électrolytiques</i>	64
V.1 <i>Electrocristallisation du zinc</i>	65
V.1.1. <i>Electrolyte de la Pile Leclanché</i>	66
V.1.2. <i>Electrolyte basique</i>	66
V.1.3. <i>Addition d'un inhibiteur dans l'électrolyte</i>	67
V.2 <i>Electrocristallisation du nickel</i>	69
V.2.1. <i>Courbes courant-tension et diagrammes d'impédance</i>	69
V.2.2. <i>Bruit électrochimique</i>	71
V.3 <i>Discussion</i>	72
CONCLUSION	77
ANNEXE 1	81
BIBLIOGRAPHIE	88
LISTE DES SYMBOLES	96