



HAL
open science

Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation du zinc

Etienne Lejay

► **To cite this version:**

Etienne Lejay. Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation du zinc. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1973. Français. NNT : 1973PA066357 . tel-04784927

HAL Id: tel-04784927

<https://cnrs.hal.science/tel-04784927v1>

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

THESE présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE
à
L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Spécialité : *SCIENCES PHYSIQUES*

Mention : *SCIENCES DES MATERIAUX*

par Monsieur Etienne LEJAY

Sujet de la thèse : *Contribution à l'étude du mécanisme
de l'électrocristallisation du zinc.*

Soutenue le 16.11.73 devant la Commission composée de :

M	Président
M	Examineur
M	"
M	"
M	"
M	"
M	Invité

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 de Paris VI.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur A. AUTHIER qui a bien voulu m'accueillir dans le 3ème Cycle de Sciences des Matériaux.

Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, m'a proposé ce sujet et a dirigé mon travail avec bienveillance. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur R. WIART, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a constamment guidé avec compétence et amicalement encouragé tout au long de ce travail.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire pour leur aide et la sympathie dont ils m'ont entouré.

TABLE DES MATIERES

	<i>Page</i>
<i>INTRODUCTION</i>	1
 <u>CHAPITRE I</u> 	
<u><i>EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE ET POSITION DU PROBLEME</i></u>	2
 <u>CHAPITRE II</u> 	
<u><i>CONDITIONS EXPERIMENTALES</i></u>	
II.1 <i>Description de la cellule d'électrolyse</i>	15
II.2 <i>Détermination de la courbe courant-tension</i>	17
II.3 <i>Détermination du rendement de la réaction de dépôt</i>	18
II.4 <i>Détermination de l'impédance cathodique</i>	19
 <u>CHAPITRE III</u> 	
<u><i>CINETIQUE DE L'ELECTROCRISTALLISATION</i></u>	
III.1 <i>Milieu acide</i>	21
III.1.1. <i>Etude en solution de type Leclanché</i>	21
III.1.2. <i>Influence du pH</i>	24
III.1.3. <i>Influence de la concentration de Zn²⁺</i>	26
III.1.4. <i>Influence de l'anion</i>	27
III.1.5. <i>Influence d'un inhibiteur : la thiourée</i>	28
III.2 <i>Milieu basique</i>	30
III.2.1. <i>Courbe courant-tension stationnaire</i>	31
III.2.2. <i>Etude de l'impédance de l'électrode</i>	31
III.2.3. <i>Influence d'un inhibiteur : l'acétate de plomb</i>	32

CHAPITRE IV

<u>INTERPRETATION DES ETATS STATIONNAIRES MULTIPLES</u>	35
IV.1 <i>Modèle réactionnel</i>	35
IV.2 <i>Courbe courant-tension stationnaire simulée</i>	38
IV.3 <i>Calcul de l'impédance de l'électrode</i>	39
<u>CONCLUSION</u>	43
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	44

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'étude du mécanisme de l'électrocristallisation du zinc.

L'examen bibliographique auquel est consacré le premier chapitre révèle que l'on ne connaît pas encore le mécanisme de l'électrocristallisation du zinc, donc, à fortiori, le rôle sur ce mécanisme d'adjuvants organiques connus pour inhiber la croissance dendritique du métal. Par l'analyse conjuguée des courbes de polarisation stationnaires et de l'impédance cathodique, il est possible de mettre en évidence l'existence des intermédiaires de réaction et ainsi de préciser le nombre de processus élémentaires qui interviennent à l'interface métal-électrolyte. Nous nous proposons donc d'effectuer une étude du transfert de charge au cours de l'électrocristallisation du zinc, tant en milieu acide qu'en milieu basique, puis d'étudier l'influence de certains inhibiteurs organiques sur le mécanisme réactionnel.

Les méthodes expérimentales utilisées pour cette étude sont décrites dans le deuxième chapitre. En nous plaçant à l'abri de l'influence du transport de matière, grâce à l'utilisation d'une électrode à disque tournant suffisamment vite, nous tracerons les courbes de polarisation des systèmes étudiés, et en chaque point de ces courbes, nous analyserons l'impédance de l'électrode dans un très large domaine de fréquences.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus au cours de l'électrocristallisation du métal, d'une part en milieu acide, d'autre part dans un milieu très alcalin.

Enfin, dans le chapitre IV, nous présentons un modèle réactionnel en accord avec la plupart des résultats expérimentaux obtenus en milieu acide.

CHAPITRE I

EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE

ET

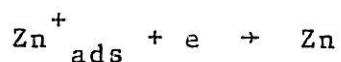
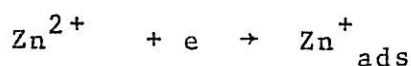
POSITION DU PROBLEME

Au cours des dernières années, l'intérêt pour l'étude électrochimique du zinc n'a cessé de croître. En effet, le dépôt cathodique et la dissolution anodique de ce métal interviennent au cours de nombreuses applications industrielles telles que la construction de générateurs électrochimiques (piles du type Leclanché, accumulateurs zinc-air ou zinc-argent), l'élaboration du métal lui-même, ou la protection d'autres métaux contre la corrosion. C'est pourquoi les travaux relatifs à la cristallogenèse et à l'étude des mécanismes réactionnels intervenant au cours de l'électro-cristallisation de ce métal sont nombreux tant en milieu acide qu'en milieu basique.

Dans ce chapitre, nous allons examiner les données de la littérature relatives à l'électrocristallisation du zinc, d'une part du point de vue de la cinétique électrochimique, et d'autre part du point de vue de la croissance cristalline.

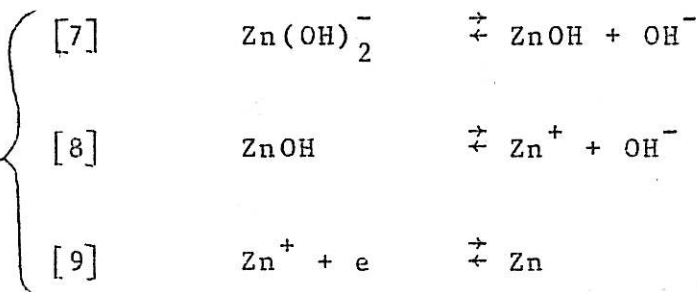
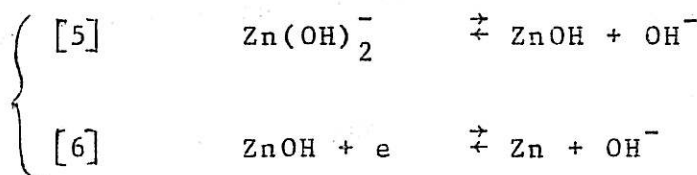
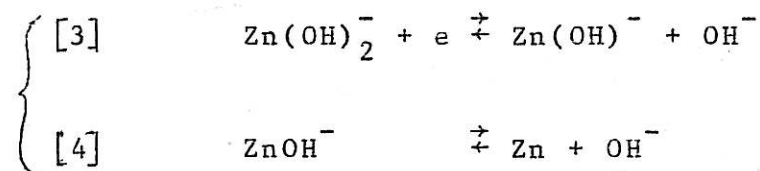
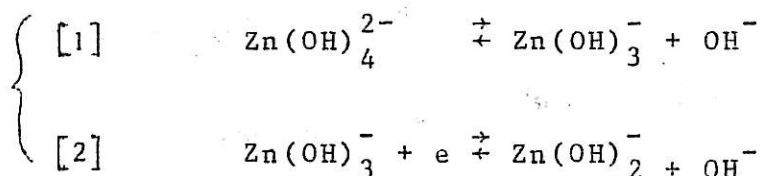
Si les auteurs sont nombreux à étudier l'électrocristallisation du zinc à partir de milieux acides ou basiques, le mécanisme réactionnel qui conduit au dépôt métallique n'est pas encore connu. Les mécanismes réactionnels proposés récemment dans la littérature sont différents, mais tous se déroulent en plusieurs étapes élémentaires en faisant intervenir des intermédiaires de réaction.

En milieu acide, GAISER et HEUSLER (1) proposent le mécanisme suivant pour interpréter les courbes de polarisation stationnaires obtenues en solution de perchlorate de zinc :



En milieu basique, la plupart des études ont été effectuées en solution de potasse très concentrées. A partir de mesures de pentes de Tafel, de courants d'échange et d'ordres de réactions, BOCKRIS et ses collaborateurs (2) proposent trois

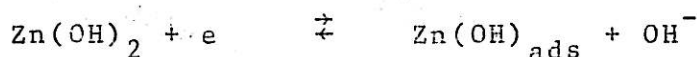
mécanismes susceptibles d'interpréter leurs résultats expérimentaux, mais sans pouvoir trancher de façon nette entre les trois. Le métal se dépose à partir de l'ion zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et chaque mécanisme comprend les réactions [1] et [2], suivies soit des réactions [3] et [4], soit des réactions [5] et [6], ou bien encore des réactions [7], [8] et [9] :



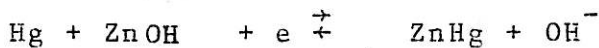
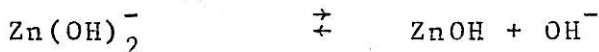
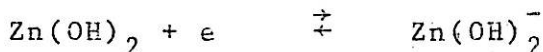
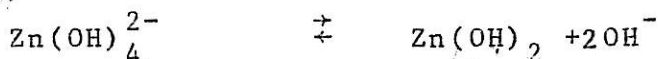
Ces mécanismes font intervenir des intermédiaires de réaction analogues à ceux introduits par DIRKSE et HAMPSON pour interpréter les courbes de polarisation obtenues lors de la dissolution du zinc dans le même milieu (3-5).

Par ailleurs, HAMPSON et ses collaborateurs (6) proposent un mécanisme en quatre étapes successives, différent

des précédents :



PAYNE et BARD (7) utilisant une électrode à goutte de mercure, arrivent à proposer un mécanisme encore différent des précédents :



On voit ainsi que de grandes divergences subsistent encore à propos des mécanismes de l'électrocrystallisation du zinc. Il semble que plusieurs raisons soient à l'origine de ce désaccord. D'abord, pour vérifier les modèles qu'ils proposent la plupart des auteurs imposent à priori à l'une des réactions d'être limitante (2) ou au contraire rapide (7) et c'est à partir de telles hypothèses formelles qu'ils déduisent les courbes de polarisation, les pentes de Tafel, les ordres de réaction (2-7). D'autre part, dans le cas du zinc, l'existence des intermédiaires de réaction n'a jamais été mise en évidence expérimentalement ; de ce fait, leur nombre varie d'un modèle à l'autre. Enfin, on sait que l'étude des courbes de polarisation sta-

tionnaires ne donne des informations que sur le processus le plus lent qui limite la vitesse globale de l'électrocristallisation et paraît donc insuffisante pour accéder aux différentes étapes de la réaction.

Si les auteurs précités ne sont pas d'accord sur le mécanisme de l'électrocristallisation du zinc, en revanche, il semble actuellement clair que l'hydrogène joue un rôle important dans ce mécanisme. En effet, BROUILLET et JOLAS (8) ont montré que dans le milieu des piles de type Leclanché, la décharge des ions aboutissant au dégagement d'hydrogène et au dépôt de zinc s'effectuent dans le même domaine de potentiel. Par ailleurs, VAGRAMYAN et JAMAGORTCIAN(9) ont étudié l'influence du pH sur les courbes de polarisation de dépôt de zinc en milieu chlorure, sulfate et perchlorure, sans toutefois avoir éliminé la polarisation de concentration. Ils ont alors trouvé un effet inhibiteur sur la réaction de dépôt.

Il apparaît donc clairement que les moyens mis en oeuvre jusqu'à présent pour comprendre le mécanisme de l'électrocristallisation du zinc ne sont pas suffisants.

Pour élucider le mécanisme d'une réaction électrochimique globale se déroulant en plusieurs étapes élémentaires, il est indispensable d'accéder aux intermédiaires de réaction à l'interface métal-électrolyte. On sait qu'il est possible de mettre en évidence l'existence de tels intermédiaires en déterminant l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences au cours du transfert de charge (10-14). En effet, pour un potentiel donné V de l'électrode, les vitesses des étapes élémentaires dépendent des valeurs instantanées des recouvrements θ_i et des concentrations C_i des différentes espèces présentes à l'interface. La vitesse globale des processus électrochimiques et par conséquent le courant I qui traverse l'électrode sont des fonctions de V , θ_i , C_i : $I = f(V, \theta_i, C_i)$.

En utilisant un très faible signal alternatif, on détermine une impédance électrochimique $Z = R - jG$, qui peut être représentée par la capacité de la double couche

électrochimique en parallèle sur une impédance dite faradique Z_f . La variation de Z_f en fonction de la fréquence peut être rattachée aux différents termes de la dérivée du courant I par rapport au potentiel V . En effet, elle est telle que :

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

Aux fréquences élevées, les valeurs de C_i et θ_i deviennent constantes et seuls les processus de transfert de charge suivent instantanément le potentiel. Le second membre de l'équation [1] se réduit alors au premier terme :

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{C_i, \theta_i}$$

où R_t est appelée résistance de transfert.

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

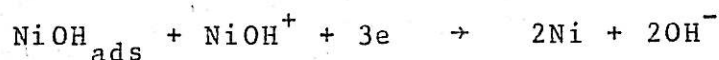
$$\phi = \frac{D^{2/3} C_\infty \nu^{-1/6}}{1,61} \Omega^{1/2}$$

où Ω est la vitesse angulaire de rotation de l'électrode, C_∞ la concentration au sein de l'électrolyte de l'espèce transportée, D son coefficient de diffusion et ν la viscosité cinématique (15). En outre, lorsque le flux de diffusion est suffisamment grand, par exemple, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est suffisamment élevée, les réactions à l'interface ne sont plus limitées par le transport de matière et les concentrations C_i deviennent constantes. Il

en résulte que les termes $\frac{dC_i}{dV}$ s'annulent et il ne reste alors dans l'expression de l'impédance faradique que le terme dû à la résistance de transfert et ceux dus aux processus de recouvrement :

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

Pour obtenir des informations sur les processus élémentaires qui se déroulent à l'interface métal-électrolyte au cours du transfert de charge, il est nécessaire, en se plaçant à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion convective, de mesurer l'impédance de l'électrode dans un domaine de fréquences descendant jusqu'à 10^{-3} Hz environ. C'est en effet aux basses fréquences que se manifestent les relaxations dues aux réactions de transfert de charge liées à l'adsorption et à la désorption des espèces intermédiaires. Cette méthode a déjà permis d'identifier certains processus intermédiaires au cours de la dissolution (10), la passivation (16), la corrosion (17) et l'électrocristallisation de certains métaux. Plus particulièrement dans le cas de l'électrocristallisation du nickel et du cobalt en milieu acide (12), les courbes de polarisation stationnaires et l'analyse de l'impédance cathodique sont en accord avec un mécanisme de décharge des ions métalliques comprenant deux réactions successives couplées par l'intermédiaire d'une espèce adsorbée telle que MeOH (où Me = Métal). De plus, cette méthode a permis de montrer, dans le cas particulier du nickel, que l'adsorbat NiOH joue le rôle d'un intermédiaire consommé à l'électrode selon le mécanisme suivant (11,12) :



Dans le cas du cuivre et de l'argent, l'analyse de l'impédance cathodique a permis de mettre en évidence

l'existence d'adsorbats intermédiaires qui pourraient être Cu_{ads}^+ , Cu_{ads} , Ag_{ads} (13, 14). Par conséquent, cette méthode paraît tout à fait adaptée à l'étude du mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation d'un métal.

Les mesures d'impédance relatives à l'électrocristallisation du zinc effectuées jusqu'à présent ont été accomplies à l'aide de ponts en alternatif à résistances et capacités, dans un domaine de fréquences dont la limite supérieure est 25 kHz environ et la limite inférieure varie généralement entre quelques centaines de Hertz (18-19) et quelques dizaines de Hertz (20-23). Or, dans un tel domaine de fréquences on ne peut mettre en évidence aucun processus de relaxation, mais seulement effectuer des mesures de la capacité de la double couche électrochimique. De plus, ces auteurs représentent à priori l'impédance faradique par un schéma électrique en aucun cas déduit des paramètres cinétiques du modèle réactionnel (constantes de vitesse, surtension, coefficients de transfert de charge...). Le pont de mesure est alors équilibré par une branche dont les éléments sont disposés comme sur le schéma électrique considéré, RC série ou RC parallèle. Un tel schéma de l'impédance posé à priori conditionne la méthode de mesure utilisée et par suite, l'interprétation des résultats. Aussi, conçoit-on qu'une telle méthode d'analyse de l'impédance puisse conduire à des erreurs même sur l'ordre de grandeur des paramètres cinétiques de la réaction cathodique. Par exemple, en mesurant l'impédance d'une électrode de zinc dans un domaine de fréquences situé au dessus de 160 Hz, LORENTZ en milieu chlorhydrique d'une part (18), CLARK et HAMPSON en milieu nitrique, sulfurique et perchlorique d'autre part (19), ont observé un processus de relaxation de fréquence caractéristique 1kHz. Alors qu'à de telles fréquences on atteint généralement la double couche électrochimique, ils ont pensé que ce processus de relaxation était dû à la relaxation du recouvrement de l'électrode par les adatoms de zinc et ils en ont déduit un mécanisme en deux étapes successives comprenant d'une part le transfert des deux charges, d'autre part l'incorporation de l'adatom de zinc dans le réseau cristallin de l'électrode.



Il est bien évident qu'une telle conclusion paraît hasardeuse et il apparaît clairement que les données expérimentales de la littérature relatives à l'impédance de l'électrode sont insuffisantes pour tester les mécanismes réactionnels envisagés.

En considérant maintenant le point de vue de la croissance cristalline du zinc, l'intérêt technologique du dépôt électrolytique de ce métal va évidemment de pair avec la qualité de la surface obtenue. C'est pourquoi les observations dans ce domaine se portent essentiellement sur deux points que nous examinerons : d'une part l'étude des textures des dépôts, d'autre part l'étude de la croissance dendritique et de son inhibition.

Les dépôts électrolytiques de la plupart des métaux possèdent une texture de fibre dont on peut donner deux définitions équivalentes :

a) Les microcristallites constitutifs du métal déposé ont tous un même axe cristallographique $[u \ v \ w]$ orienté suivant la normale à la surface du dépôt, c'est-à-dire parallèlement au champ électrique.

b) Les microcristallites ont tous un même plan réticulaire $(h \ k \ l)$ disposé parallèlement à la surface du dépôt.

La texture sera repérée par les indices $[u \ v \ w]$ si on adopte la première définition, par les indices $(h \ k \ l)$ si on adopte la seconde. La distinction entre ces deux définitions est superflue lorsqu'il s'agit d'un métal cristallisant dans une structure à maille cubique puisque l'axe $[u \ v \ w]$ est dans ce cas perpendiculaire au plan de même indice $(u \ v \ w)$. Par contre, la distinction devient nécessaire lorsque le métal appartient à un autre système cristallin. C'est en particulier le cas du zinc, métal à maille hexagonale, où les plans sont

repérés par une notation à quatre indices (h k i l), avec $i = - (h + k)$.

Nous emploierons ici la notation de plan qui physiquement a plus de sens.

A l'heure actuelle, deux théories tentent d'expliquer la formation des textures.

a) PANGAROV pense que les dépôts sont engendrés par des germes bidimensionnels dont l'orientation détermine celle du plan de texture (24). KAISHEV et BLIZNAKOV (25) ont calculé le travail W_{hkl} de formation d'un germe bidimensionnel de plan (hkl) dans le cas de la croissance à partir de la phase vapeur.

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN}(u - u_0) - A_{hkl}}$$

Dans cette expression, m est le nombre d'atomes dans la molécule du gaz, A_{hkl} et B_{hkl} sont des paramètres caractéristiques d'un germe de type (hkl) calculés à partir du travail d'extraction des atomes situés à la périphérie du germe. Le travail W_{hkl} est, d'après cette formule une fonction homographe de la différence entre le potentiel chimique u de la vapeur au voisinage du germe et u_0 le potentiel chimique de la vapeur au dessus d'un plan réticulaire (hkl) infini et parfait. Dans le cas de l'électrocristallisation, PANGAROV a modifié l'expression de W_{hkl} en y remplaçant le potentiel chimique u par le potentiel électrochimique $u' = u + zFV$, où z est la charge de l'ion, F le nombre de Faraday et V le potentiel électrique de l'électrode.

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{zF}{N}(V - V_0) - A_{hkl}}$$

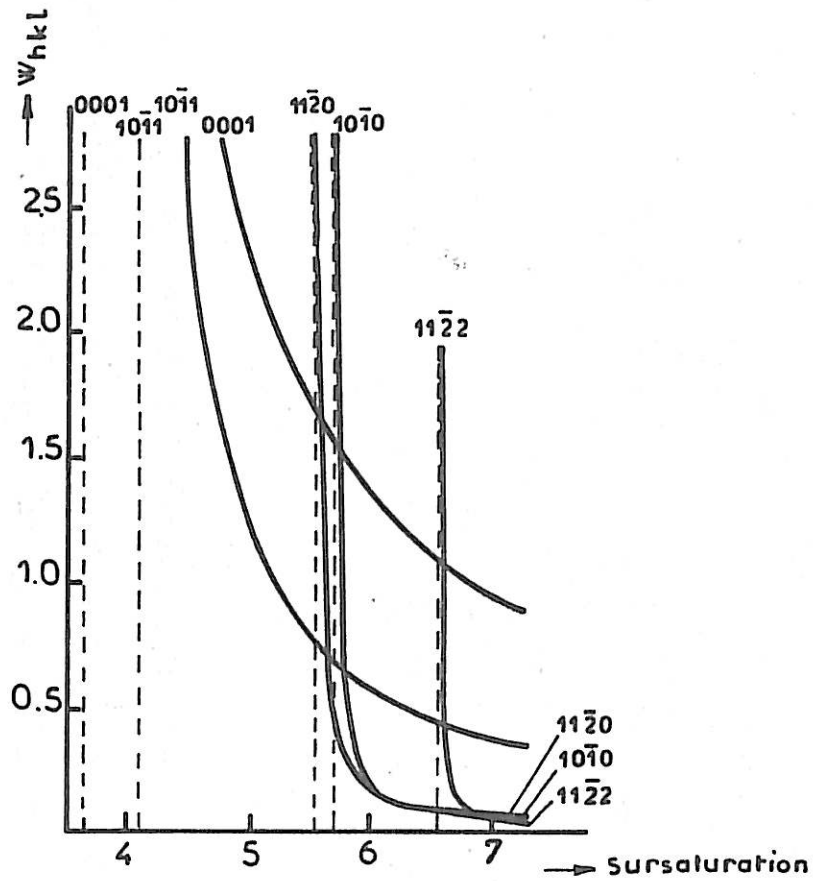


Fig. I-1

Le travail de formation d'un germe bidimensionnel de type hkl ne dépend donc que de la surtension cathodique $x = (V - V_0)$. En traçant les hyperboles, graphes des fonctions $W_{hkl} = f(x)$, pour divers types de germes, on détermine simplement le germe qui présente le travail de formation minimum dans une plage de surtension donnée et qui par suite, engendre la texture du dépôt.

Nous avons reproduit sur la figure (I-1), d'après PANGAROV et VITKOVA (26), le faisceau de courbes valables pour un métal de structure hexagonale compacte.

Selon cette théorie, lorsque la surtension cathodique croît, nous devons trouver successivement les textures (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 2)...

b) A l'encontre de la théorie préconisée par PANGAROV, vient celle de FINCH (27).

On sait que le faciès d'un cristal est déterminé par l'anisotropie des vitesses de croissance des différents plans réticulaires. Les plans de grande densité atomique ayant des vitesses de croissance normales lentes ont tendance à éliminer au cours de la croissance les faces à vitesse normale élevée

L'idée de FINCH, WILMAN et coll (27) est que parmi les grains de la couche polycristalline désorientée, certains sont disposés de telle manière que leur croissance se trouve favorisée. Ils se développent alors au détriment des autres. La disposition des plans cristallins à forte densité réticulaire est responsable de cette sélection parmi les grains. WILMAN (28) distingue ainsi deux modes de croissance :

Dans le mode de croissance latérale, les plans les plus denses sont orientés parallèlement au substrat. Leur faible vitesse de croissance normale coïncide avec le vecteur champ électrique et les cristallites ont une forme

lamellaire. Ceci correspondrait pour le zinc à une texture (0001), et dans une moindre mesure (10 $\bar{1}$ 1) et (11 $\bar{2}$ 0).

Dans le mode de croissance normale, les plans les plus denses sont perpendiculaires au substrat de telle sorte que la vitesse de croissance des cristallites dans la direction du champ soit supérieure à leur vitesse d'extension latérale. Les grains ont alors une forme aciculaire qui confère une structure fibreuse à l'ensemble du dépôt.

Selon FINCH, le choix entre ces deux modes de croissance est déterminé essentiellement par la compétition entre les vitesses de transport des cations au voisinage de la surface et leur vitesse de décharge. Lorsque la vitesse de transport est suffisante vis à vis de la vitesse de décharge, le dépôt croît suivant le mode latéral, au contraire lorsque la vitesse de transport limite le courant, l'appauvrissement des ions métalliques au voisinage de la surface favorise la croissance normale. Selon cette théorie, ce sont les textures (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 0) qui devraient apparaître.

Les données de la littérature concernant les textures du zinc sont peu nombreuses. En milieu sulfurique, SATO (29) trouve que pour un électrolyte de composition donnée, la texture ne varie pas avec la densité de courant. Par contre, elle varie avec la composition de l'électrolyte, suivant le rapport des concentrations relatives en zinc et en acide sulfurique. Lorsque le rapport $\frac{[\text{ZnSO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$ est de l'ordre de 1, SATO observe la texture (11 $\bar{2}$ 4); lorsque ce rapport est de l'ordre de 0,1, c'est la texture (10 $\bar{1}$ 1) qui apparaît. En ajoutant à l'électrolyte divers colloïdes (glue, gélatine, albumine, gomme arabique, dextrine), la texture varie quand la concentration de colloïdes croît et passe par les orientations successives : (11 $\bar{2}$ 4), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0).

Beaucoup plus récemment, HIGUSHI et MIYAKE (30) ont étudié par diffractométrie des rayons X, les dépôts de zinc obtenus sur différents substrats en solution de KOH 8M + ZnO 0,5M. Ils ont mesuré l'intensité I des raies (0002) et (10 $\bar{1}$ 1) et ont calculé le rapport $\frac{I(0002)}{I(10\bar{1}1)}$. Ils ont trouvé que

ce rapport varie en fonction de la densité de courant et du substrat. Ce rapport est grand pour des densités de courant moyennes (20 à 50 mA/cm²), surtout lorsque le dépôt a été effectué sur des substrats de nickel ou de laiton. Aux autres densités de courant, ce rapport prend une faible valeur qui s'explique soit par la formation de zinc spongieux aux faibles densités de courant, soit par la formation de dendrites aux fortes densités de courant. Selon HIGUCHI et MIYAKE, une forte valeur du rapport $\frac{I(0002)}{I(1011)}$ correspondrait à une texture du type (0001). Ceci n'est pas nécessairement vrai. En effet, il a été montré que pour déterminer avec précision une texture, il est indispensable d'observer la plus grande partie possible des anneaux de diffraction (31). Or la méthode employée par HIGUCHI et MIYAKE ne permet que l'exploration d'une faible portion de ces anneaux.

La plupart des autres travaux concernant la croissance du zinc sont relatifs à la croissance dendritique. Ces recherches sont suscitées par les problèmes que pose l'apparition des dendrites au sein des piles et accumulateurs (court-circuits, consommation excessive de métal). C'est pourquoi ces études ne sont pas orientées vers la connaissance des caractéristiques cristallographiques des dendrites, mais vers leurs conditions de formation et le moyen de les inhiber.

NAYBOUR (32) a montré que les dendrites de zinc se forment d'autant plus facilement que la réaction d'électrocrystallisation est limitée par le flux de diffusion vers l'électrode des cations métalliques. D'autres auteurs (33-36) inhibent la croissance dendritique en ajoutant en faibles quantités à l'électrolyte des produits organiques. Par exemple, en milieu acide, la présence de thiourée a permis à NICOLAEVA et coll (33) d'obtenir des dépôts compacts et à grains fins. En milieu basique, les ions Pb²⁺, Sn²⁺ et les sels d'ammonium quaternaires sont connus pour être des inhibiteurs de la croissance dendritique du zinc (34-36).

Cependant, si l'effet d'inhibition de ces adjuvants sur la croissance dendritique est connu, leur influence sur les différentes étapes de l'électrocristallisation reste totalement obscure.

Cet examen bibliographique révèle le peu de données que l'on possède actuellement sur l'électrocristallisation du zinc. Dans le domaine de la cinétique électrochimique, le mécanisme réactionnel est encore inconnu et on ignore à fortiori le rôle des inhibiteurs de dendrites sur ce mécanisme. Par ailleurs, on ne possède que très peu d'informations sur les textures susceptibles de se former au cours de la croissance des dépôts électrolytiques.

Il serait donc intéressant d'étudier l'électrocristallisation du zinc ; d'une part, du point de vue de la cinétique électrochimique, d'autre part du point de vue de la croissance cristalline. Nous nous limiterons dans ce travail à l'étude cinétique de l'électrocristallisation du zinc. Pour cela, à l'abri de l'influence du transport de matière, nous étudierons le transfert de charge, tant en milieu acide qu'en milieu basique, par l'analyse conjuguée de la courbe de polarisation et de l'impédance cathodique. Puis, dans des conditions où le dépôt métallique croît sans dendrite, nous étudierons l'influence de certains inhibiteurs organiques sur le mécanisme réactionnel.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1 - DESCRIPTION DE LA CELLULE D'ELECTROLYSE

- La cellule d'électrolyse, représentée sur la figure II-1 est un cylindre de verre d'axe vertical, de contenance 300 cm^3 et formé de deux parois entre lesquelles est établie une circulation d'eau thermostatée. Ce système permet de réguler la température de l'électrolyte à $\pm 0,2^\circ$ près.

L'atmosphère de la cellule est contrôlée par le barbotage d'un gaz inerte (Azote ou Argon).

- L'électrode de travail est la section droite d'un cylindre de zinc, d'axe vertical et de surface $0,28 \text{ cm}^2$ ($\phi = 6 \text{ mm}$). La surface latérale du cylindre est isolée de l'électrolyte par un enrobage dans une matière plastique (résine Spécifix). La partie supérieure du cylindre est maintenue dans une pince conique solidaire d'un système de poulies entraînées par un moteur à l'aide d'une courroie. L'électrode est ainsi entraînée dans un mouvement de rotation uniforme autour de son axe et constitue un disque tournant. Le contact électrique entre l'électrode de travail et le circuit de mesure est réalisé par un contacteur à mercure (37) qui assure un bon contact et a l'avantage sur les frotteurs au graphite de ne pas provoquer de parasites. Un tel ensemble permet de travailler avec des vitesses de rotation comprises entre 100 et 6000 tmn^{-1} environ.

Afin d'obtenir un tracé reproductible de la courbe courant-tension, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sur du papier 600, puis plongée quelques secondes dans une solution d'acide chlorhydrique à 50 % environ. Elle est alors rincée à l'eau permutée et utilisée immédiatement.

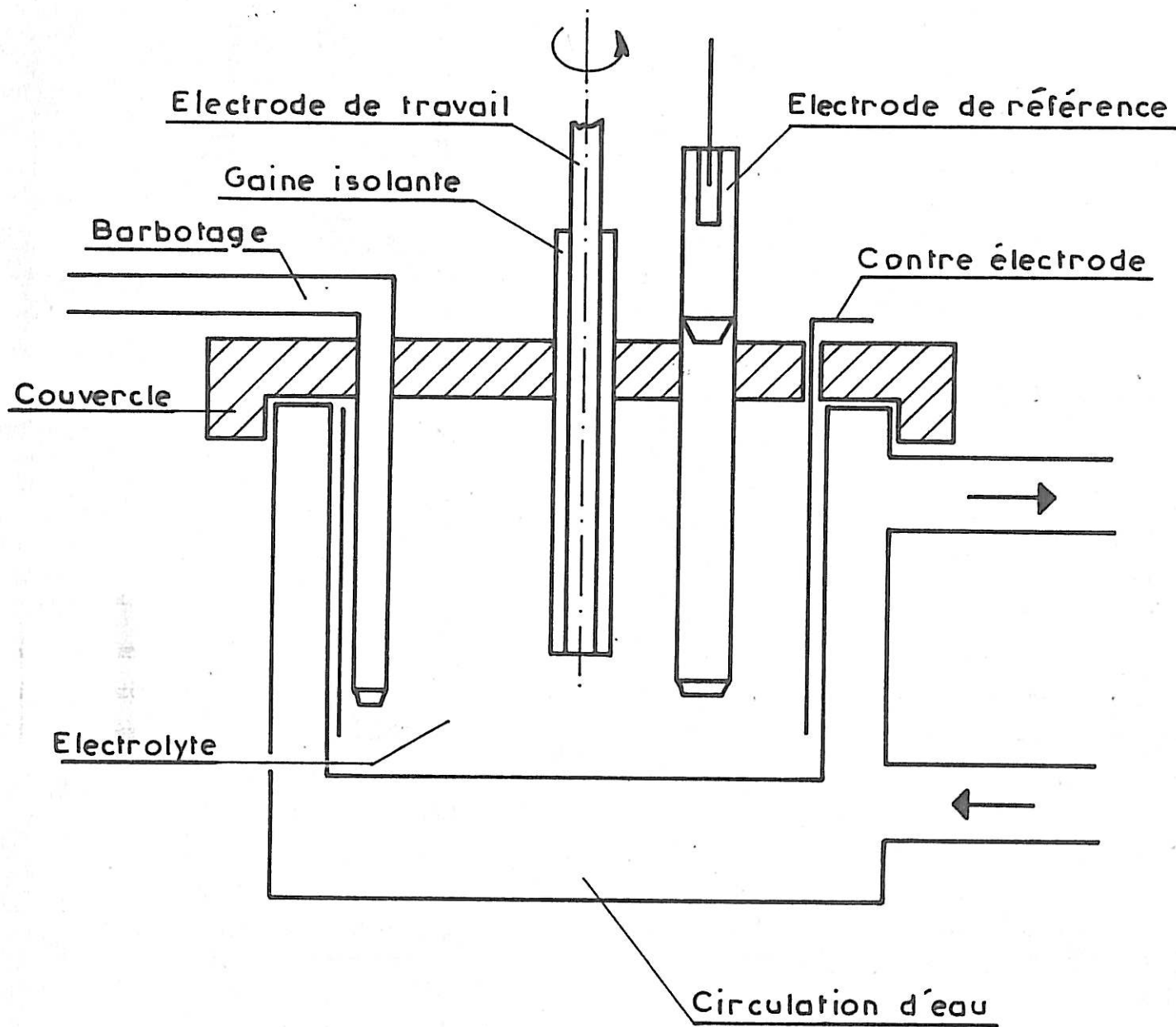
Comme nous le verrons au chapitre III, une des constantes de temps de relaxation mise en évidence par l'analyse de l'impédance est grande (de l'ordre de 100 s) tant dans le domaine du dépôt cathodique que dans celui de la dissolution anodique. Ceci permet de penser que le processus

de relaxation lié à une telle constante de temps dépend d'un paramètre qui évolue lentement avec le temps, donc qui nécessite le dépôt d'un grand nombre de couches atomiques pour évoluer. On peut donc se demander si le phénomène qui est à l'origine de ce processus ne pourrait pas être influencé par le changement d'un paramètre structural tel que la structure cristalline de l'électrode de travail. En comparant la dissolution de deux électrodes de même pureté (5N), l'une monocristalline d'orientation [0001], l'autre polycristalline, nous n'avons relevé aucune différence ni sur la courbe de polarisation, ni sur l'évolution de l'impédance avec la fréquence. Cette comparaison ne révèle donc aucun lien évident entre les processus de relaxation observés et la structure cristalline de l'électrode. C'est pourquoi, pour effectuer notre étude, nous emploierons une électrode polycristalline.

La contre-électrode est constituée d'une grille de platine de forme cylindrique qui tapisse la paroi intérieure de la cellule et dont la surface est grande devant celle de l'électrode de travail. Lors de l'étude de l'électrocristallisation, la contre-électrode est l'anode. L'électrolyte étant brassé énergiquement par la rotation rapide de l'électrode de travail (cathode), on peut envisager l'hypothèse d'une influence éventuelle, sur la réaction cathodique, de produits formés à l'anode.

En remplaçant la contre-électrode de platine par un cylindre de zinc de pureté 5N, de telle sorte que la réaction anodique devienne une simple dissolution de la contre-électrode, nous n'avons constaté aucun changement ni sur les courbes de polarisation, ni sur l'impédance. Avec ce dispositif expérimental, il n'y a donc pas d'influence de la nature de la contre-électrode sur la réaction cathodique.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel en solution saturée de KCl(ECS) à deux compartiments séparés par un fritté ; le compartiment supérieur contient une solution saturée en KCl, le compartiment inférieur contient l'électrolyte utilisé.



CELLULE DE MESURE

Fig. II-1

Les solutions électrolytiques utilisées sont préparées à partir de produits purs pour analyse d'origine Merck et d'eau permutée sur résines échangeuses d'ions. Les adjuvants organiques (Thiourée d'origine Touzart et Matignon, ou acétate de plomb d'origine Merck) sont éventuellement ajoutés à l'électrolyte sous forme de solutions diluées. La mesure du pH de l'électrolyte est effectuée à 0,1 unité près à l'aide d'un pHmètre. En milieu chlorhydrique, le pH est ajusté par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique.

II.2 - DETERMINATION DE LA COURBE COURANT-TENSION

La tension qui détermine la courbe de polarisation est la surtension, c'est-à-dire la différence de potentiel existant entre l'électrode de travail et la solution électrolytique. Cette grandeur, localisée à l'interface métal-électrolyte n'est pas directement accessible, et l'on mesure seulement la tension de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Cette tension U comprend un terme de chute ohmique égal au produit de courant I par la résistance R_e de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce terme peut être mesuré par une méthode de coupure mise au point au laboratoire et déduit de la tension U (38) : un relai électromécanique, alimenté par un générateur de tension carrée et inséré en série avec la contre-électrode coupe le courant I en quelques nanosecondes. La tension d'origine ohmique disparaît beaucoup plus rapidement que la tension d'origine électrochimique et peut ainsi être observée et mesurée sur un oscilloscope. Après correction du terme de chute ohmique, on obtient une tension V , égale à une constante près à la surtension.

La détermination de la courbe courant-tension peut s'effectuer, soit en imposant la tension et en mesurant le courant (méthode potentiostatique), soit en imposant le courant et en mesurant la tension (méthode galvanostatique). Chacune de ces deux méthodes nécessite un système de régulation soit de la tension (potentiostat), soit du courant (galvanostat).

Lorsque le courant évolue peu avec la surtension, on emploie la méthode potentiostatique. Par contre, lorsque le système s'active rapidement avec la surtension, il est préférable de réguler le courant (méthode galvanostatique).

Dans le cas du zinc où le courant évolue très rapidement avec la surtension, nous déterminerons les courbes courant-tension à l'aide d'un galvanostat.

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

Le rendement η est égal au rapport $\frac{m_1}{m_2}$, où m_1 est la masse de métal déposée sur l'électrode au cours de l'expérience et m_2 la masse de métal déposée théoriquement, calculée d'après la loi de Faraday :

$$m_2 = \frac{1}{F} \frac{A}{n} It.$$

Dans l'expression ci-dessus, F est la constante de Faraday, A la masse atomique du zinc et n sa valence. Le courant I , régulé par le galvanostat est mesuré sous forme d'une différence de potentiel aux bornes d'une résistance de valeur $10,00 \pm 0,01 \Omega$ et enregistré sur un graphispot SEFRAM. Le temps t , toujours supérieur à dix minutes est mesuré à l'aide d'un chronomètre.

Le zinc ne se déposant bien que sur une surface fraîchement polie, il n'est pas possible d'obtenir des dépôts reproductibles en séchant et en pesant l'électrode avant d'effectuer le dépôt. Aussi, pour obtenir des dépôts reproductibles, nous avons procédé de la façon suivante : le dépôt est effectué sur une pastille de cuivre juxtaposée à la base d'un cylindre du même métal (fig. II-2). Les surfaces latérales du cylindre et de la pastille sont isolées de la solution par une gaine en matière plastique thermorétractable. Cette technique assure en outre un bon contact électrique entre la pastille et le cylindre de cuivre. La masse m_1 est déterminée par la différence entre la masse de la pastille revêtue du dépôt de zinc et la masse de

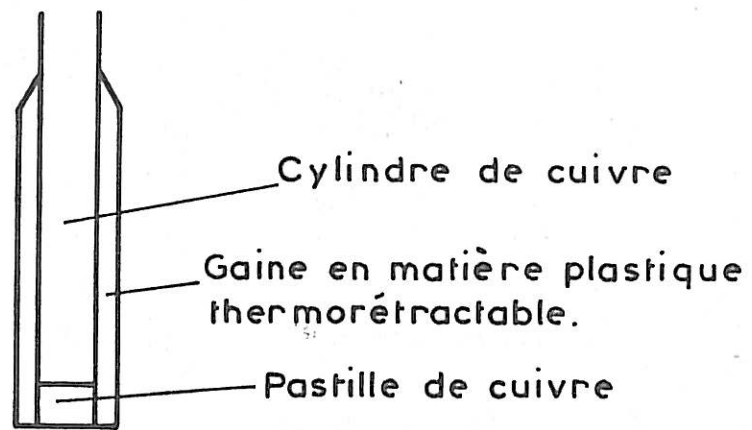


Fig. II-2

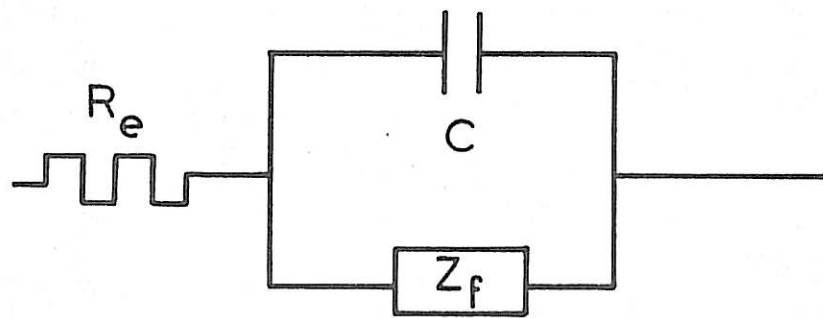


Fig. II-3

cette pastille après dissolution du dépôt dans l'acide chlorhydrique à 50 %. La pastille est lavée à l'acétate d'éthyle, puis séchée sous vide avant chaque pesée. Les pesées sont effectuées sur une électrobalance "Cahn Division".

Avec une telle méthode, l'erreur faite sur le temps est négligeable et la précision sur la mesure du rendement est environ 1.5 %.

II.4 - DETERMINATION DE L'IMPEDANCE CATHODIQUE

En superposant au courant continu imposé un courant sinusoïdal δI , on obtient une réponse en tension de la cellule de mesure δU , qui est également sinusoïdale si l'amplitude de la perturbation δI est suffisamment faible. On définit alors l'impédance complexe $Z = R - jG$ de l'électrode par le rapport $\frac{\delta U}{\delta I}$. Elle correspond au schéma de la figure II-3 où R_e représente la résistance de l'électrolyte, C la capacité de la double couche électrochimique et Z_f l'impédance faradique.

En représentant dans le plan complexe (R, jG) la variation de l'impédance en fonction de la fréquence du courant, l'axe imaginaire étant orienté dans le sens capacitif, on obtient le diagramme d'impédance en un point de la caractéristique courant-tension.

Aux fréquences élevées, la capacité C court-circuite l'impédance faradique et l'impédance se réduit à la résistance R_e de l'électrolyte.

Lorsque la fréquence tend vers 0, le courant est assimilable à un courant continu et l'extrapolation du diagramme donne un point situé sur l'axe réel et correspondant à la résistance de polarisation.

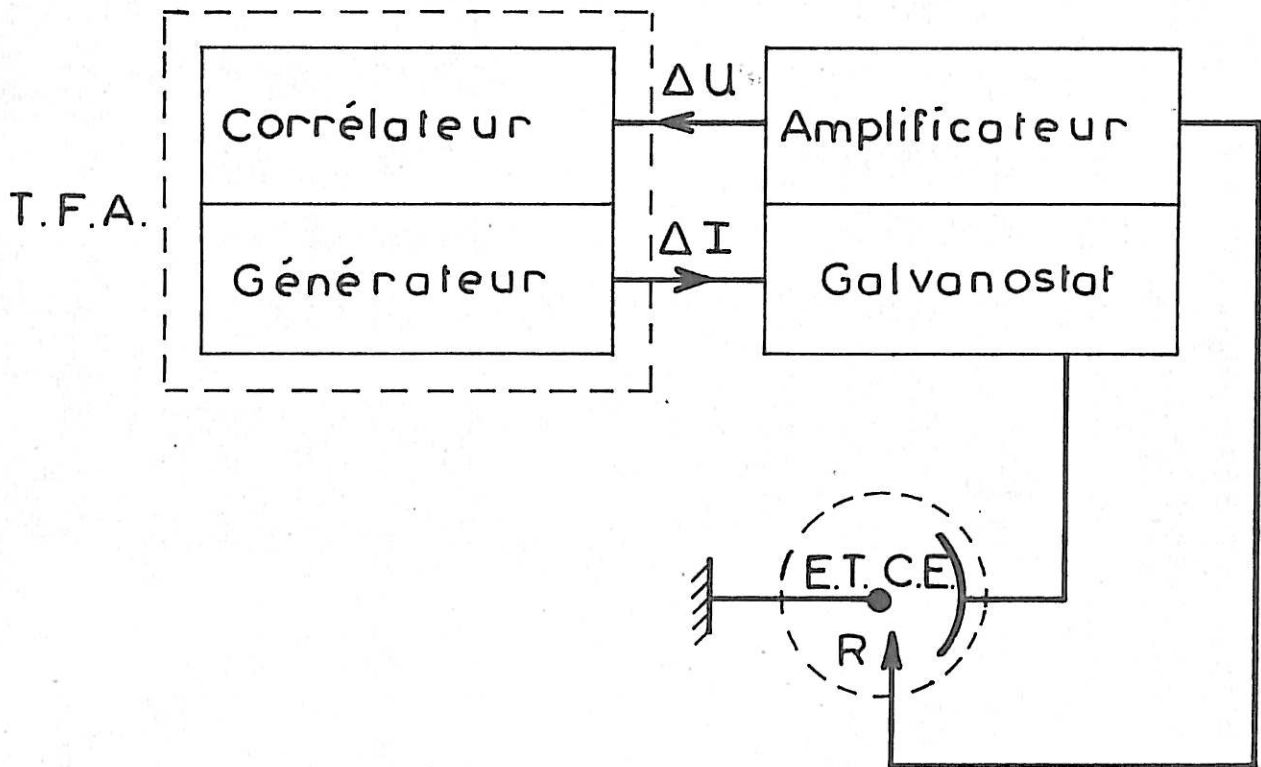
Le dispositif expérimental est donné sur la figure II-4. Les deux appareils essentiels sont le galvanostat réalisé au laboratoire (16) et l'analyseur de fonction de transfert (TFA : appareil Solartron JM.1600 et extension

hautes fréquences JX 1639), qui comprend un générateur, source d'excitation du système à analyser et un corrélateur qui calcule la réponse dynamique et l'affiche sous forme numérique. Le courant sinusoïdal δI fourni par le générateur est superposé sans être déphasé au courant continu. Son niveau efficace étant fixé à 0,5 mA, les conditions de linéarité sont satisfaites. La réponse de la cellule, c'est-à-dire la tension sinusoïdale δU prise par rapport à l'électrode de référence est amplifiée, également sans déphasage à l'aide d'un amplificateur de gain g , à large bande passante. La tension amplifiée $\delta U'$ est injectée dans le corrélateur qui calcule les parties réelles et imaginaires A et B de la fonction de transfert de la chaîne de mesure. L'impédance Z cherchée, égale à $\frac{\delta U}{\delta I}$ est obtenue à partir de A et B par le calcul suivant :

$$A + jB = \frac{\delta U'}{\delta I}$$

$$Z = \frac{\delta U}{\delta I} = \frac{A + jB}{g} = R - jG.$$

Fig. II-4



CHAPITRE III

CINETIQUE DE

L'ELECTROCRISTALLISATION

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'adsorption des ions métalliques et le transfert de charge intervenant au cours de l'électrocristallisation du zinc. Pour obtenir des informations sur ces processus, nous analyserons essentiellement l'impédance cathodique au cours même de l'électrocristallisation du métal.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'électrocristallisation du zinc en milieu acide. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à l'électrocristallisation de ce métal à partir d'un milieu très basique.

III.1 - MILIEU ACIDE

III.1.1 - Etude en solution de type Leclanché

La solution électrolytique choisie pour cette étude est une solution usuelle de type Leclanché de composition ZnCl_2 0,72 M + NH_4Cl 2,67 M (20). Son pH est ajusté à $5,2 \pm 0,1$ par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

a) Courbe courant-tension stationnaire

Pour éliminer l'influence du transport de matière par diffusion convective, nous avons d'abord étudié l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la courbe courant-tension.

Sur la figure III-1, nous avons représenté les courbes courant-tension stationnaires $I = f(U)$ obtenues dans le domaine du dépôt cathodique pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Nous avons limité le domaine d'étude à 20 mA, limite au-delà de laquelle les conditions ne sont plus stationnaires. En effet, à potentiel constant, le courant croît avec le temps par suite d'une évolution de la surface. Aux faibles vitesses de rotation Ω de l'électrode, la courbe courant-tension dépend de Ω . Par contre, elle en devient indépendante lorsque Ω est supérieure à 900 t mn^{-1} .

Sur la figure III-2, nous avons tracé la courbe courant-tension stationnaire $I = f(U)$ (courbe 1) relative à l'électrocristallisation et à la dissolution anodique du métal. Cette courbe a été obtenue avec une régulation galvanostatique et à une vitesse de rotation de l'électrode de 3000 tmn^{-1} . Cette vitesse est suffisamment élevée pour que la partie anodique de la courbe ne dépende pas non plus de la vitesse de rotation de l'électrode. Entre $-1,03$ et $-1,05$ V/ECS, le courant évolue peu en fonction de la tension et la courbe n'a pas été tracée. La courbe 2, $I = f(V)$, se déduit de la courbe 1 après correction du terme de chute ohmique $R_e I$, obtenu en mesurant la résistance de l'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Cette résistance est indépendante du sens et de la valeur du courant et est égale à $2,8 \pm 0,2 \Omega$. La courbe 2 montre tant dans le domaine de l'électrocristallisation que dans celui de la dissolution que le courant croît très vite avec la polarisation de l'électrode. De plus, dans le domaine cathodique, entre $-1,057$ et $-1,059$ V/ECS, la courbe courant-tension prend une forme de S, c'est-à-dire que l'électrode présente trois états stationnaires à une tension donnée.

b) Rendement de la réaction de dépôt

En accord avec la littérature (8), les mesures de rendement confirment que dans le domaine cathodique, il y a à la fois dépôt électrolytique de zinc et dégagement d'hydrogène. Le rendement a été mesuré à l'abri de l'influence du transport de matière, avec une électrode à disque tournant à la vitesse de 3000 tmn^{-1} . On constate (fig. III-3, courbe 1) que le rendement est de 1 entre 2 et 20 mA. Par contre, pour les courants inférieurs à 2mA, le rendement est inférieur à 1. Par conséquent, dans ce domaine de courant, l'hydrogène quitte l'électrode sous forme gazeuse.

c) Etude de l'impédance de l'électrode

En chaque point de la courbe courant-tension

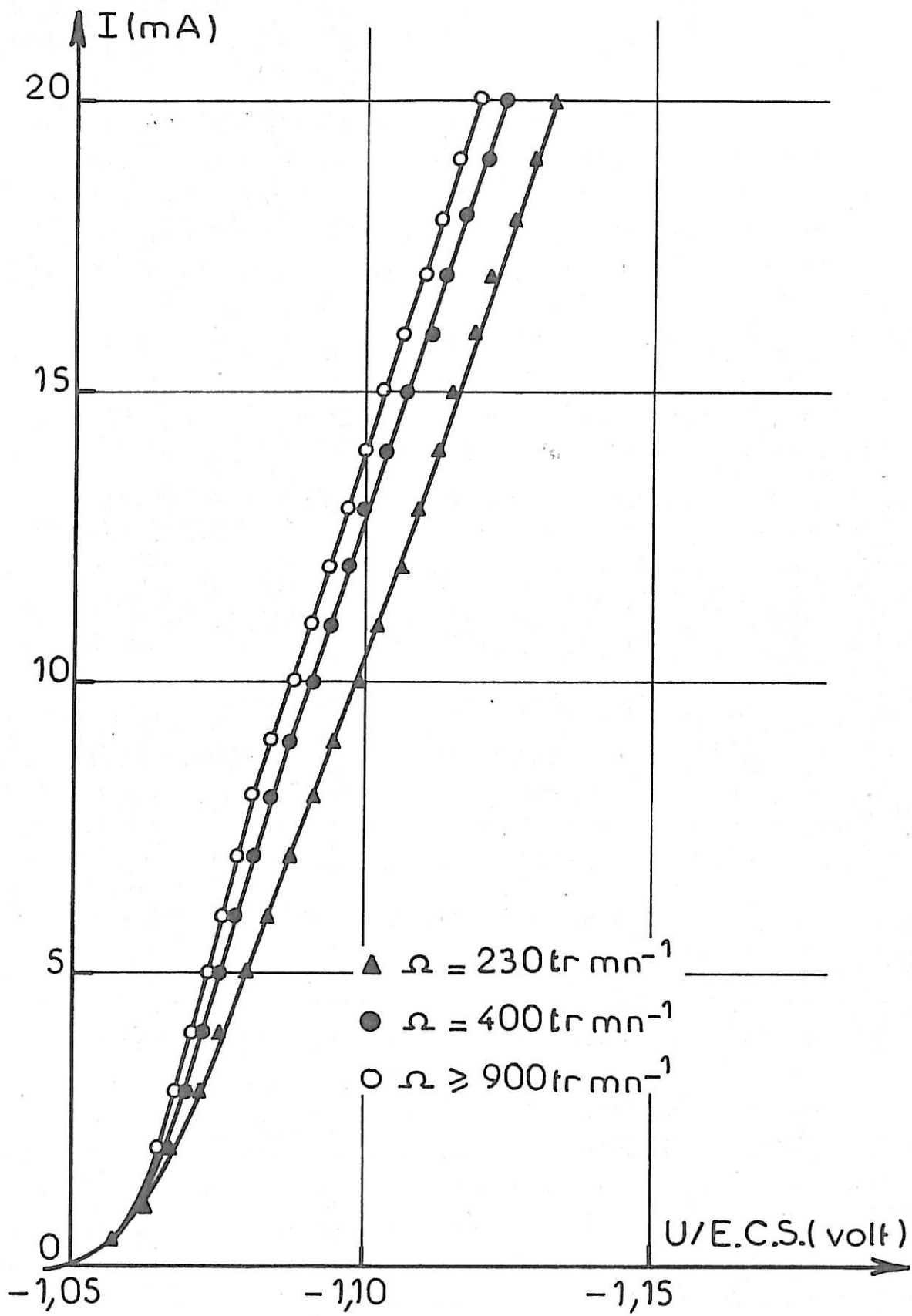


Fig. III-1

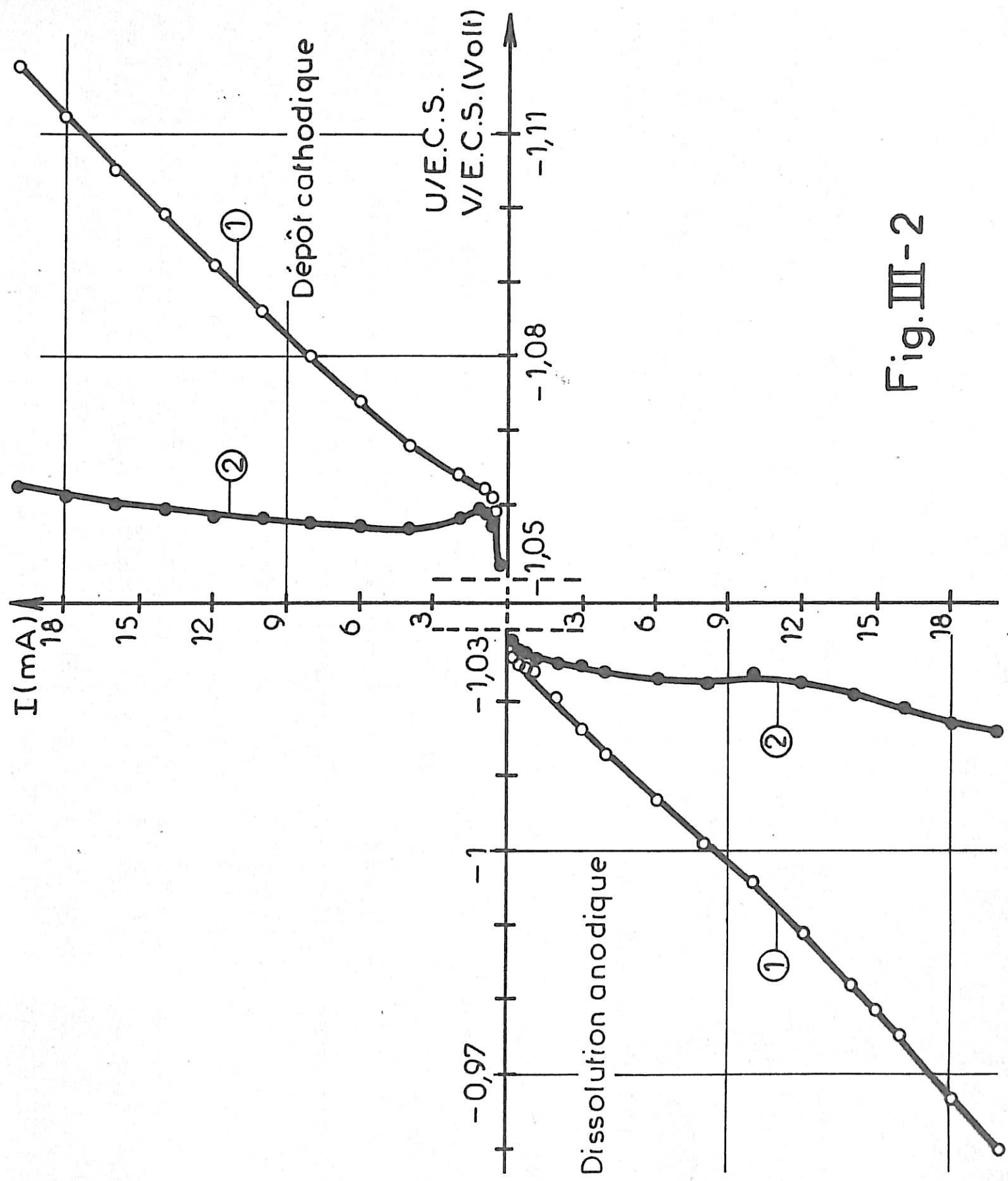


Fig. III-2

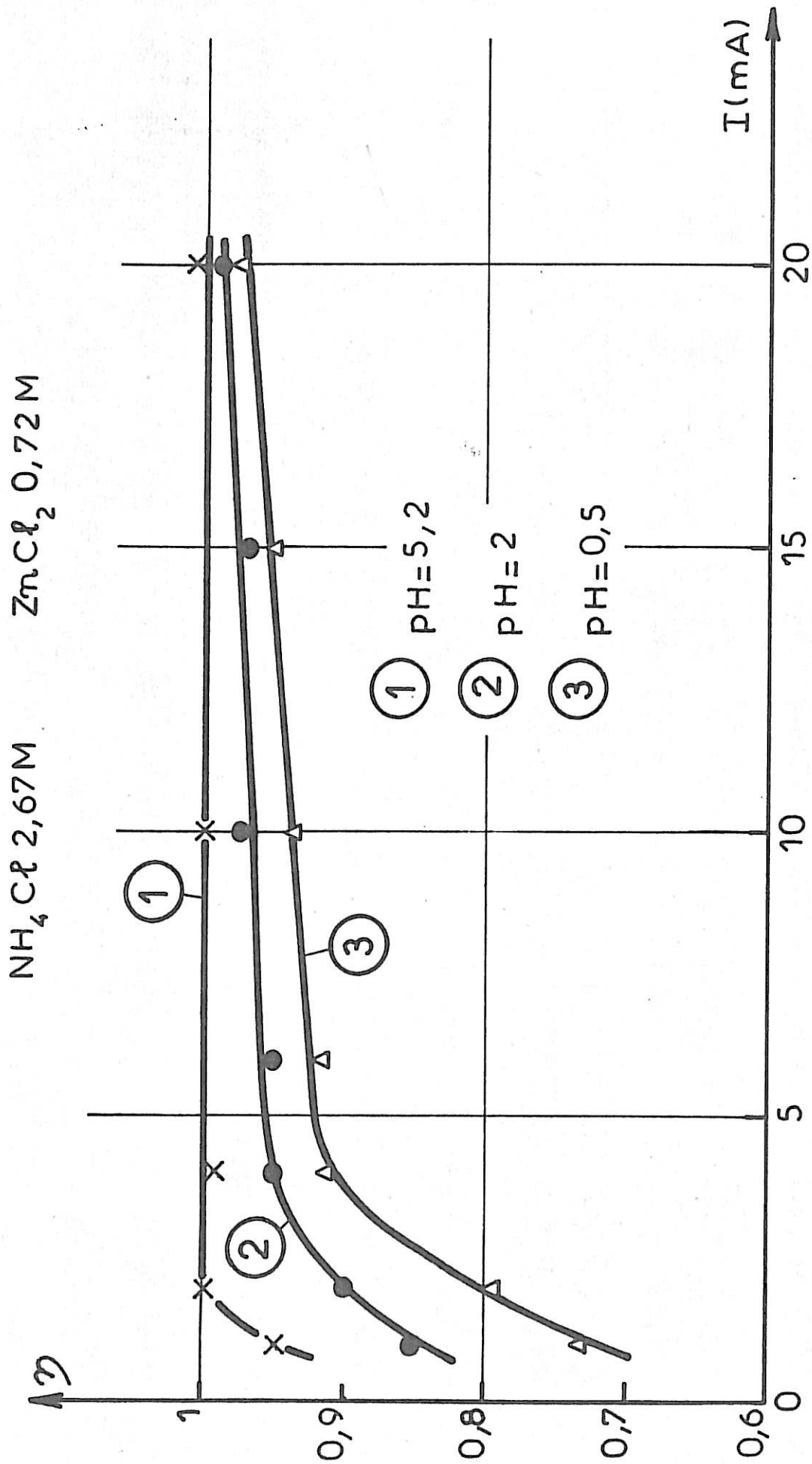


Fig. III-3

stationnaire, nous avons mesuré l'impédance de l'électrode au cours de l'électrocristallisation (39). A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III-4 en (A), le diagramme d'impédance tracé dans le plan complexe (R, jG) et paramétré en Hertz, correspondant au point A ($I = 10 \text{ mA}$) de la courbe courant-tension située dans le domaine du dépôt cathodique. En haute fréquence, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de la double couche électrochimique, et la partie réelle R de l'impédance tend vers la résistance R_e de l'électrolyte. Entre 15 kHz et 300 Hz environ, le diagramme est un arc de cercle dont l'intersection en basse fréquence avec l'axe réel donne la résistance de transfert R_t , voisine de $0,8 \Omega$. La capacité considérée en parallèle sur l'impédance faradique diminue quand la fréquence croît : elle vaut, par exemple, $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 10kHz et $190 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 2kHz. Aux fréquences inférieures à 300 Hz, le diagramme s'écarte de l'arc de cercle, puis au-dessous de 140 Hz, l'impédance devient inductive ($G < 0$) et on met en évidence deux processus de relaxation. Le diagramme présente une première boucle inductive entre 110 et 1 Hz environ, et une deuxième en-dessous de 1 Hz. L'extrapolation du diagramme à fréquence nulle conduit à la résistance de polarisation R_p ($0,2 \Omega$), très inférieure à la résistance de transfert R_t .

Lorsque le courant varie entre 0,5 et 15mA, la séparation des deux constantes de temps de relaxation est plus ou moins nette. Dans certaines conditions, on peut même distinguer, non seulement deux, mais trois processus de relaxation. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III-4 en (B), le diagramme d'impédance obtenu au point B de la courbe courant-tension où le courant est de 3mA. Ce diagramme présente, en basse fréquence, trois boucles inductives : une première entre 140 Hz et 20 Hz, une deuxième entre 15 Hz et 0,7 Hz environ, et une troisième en-dessous de 0,7 Hz, les deux premières étant mal séparées (40). En outre, on observe que la capacité considérée en parallèle sur l'impédance faradique, tout en dispersant toujours avec la fréquence, croît avec le courant. Elle vaut par exemple dans les conditions

correspondant au diagramme (B) de la figure III-4, $30\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 11kHz et $50\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 2kHz.

L'existence de deux boucles inductives persiste aux faibles polarisations anodiques comme le montre la figure III-5 où nous avons représenté en (C) le diagramme d'impédance obtenu au point C ($I = 3\text{mA}$) de la courbe de polarisation dans le domaine de la dissolution (39).

Ces résultats mettent donc en évidence trois processus de relaxation au cours du mécanisme réactionnel. Ces processus peuvent s'expliquer par la relaxation des taux de recouvrement de l'électrode par trois substances intermédiaires adsorbées à l'interface métal-électrolyte (41).

L'hydrogène, comme l'a révélé l'étude du rendement, constitue clairement une de ces substances adsorbées. Un autre adsorbat pourrait être, comme l'ont suggéré GAISER et HEUSLER (1), l'ion monovalent Zn^+ , intermédiaire de réaction au cours de la décharge des ions Zn^{2+} .

Afin de préciser le mécanisme des réactions qui se déroulent à l'électrode, il paraît intéressant de modifier le rapport des concentrations $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]}$ dans l'électrolyte.

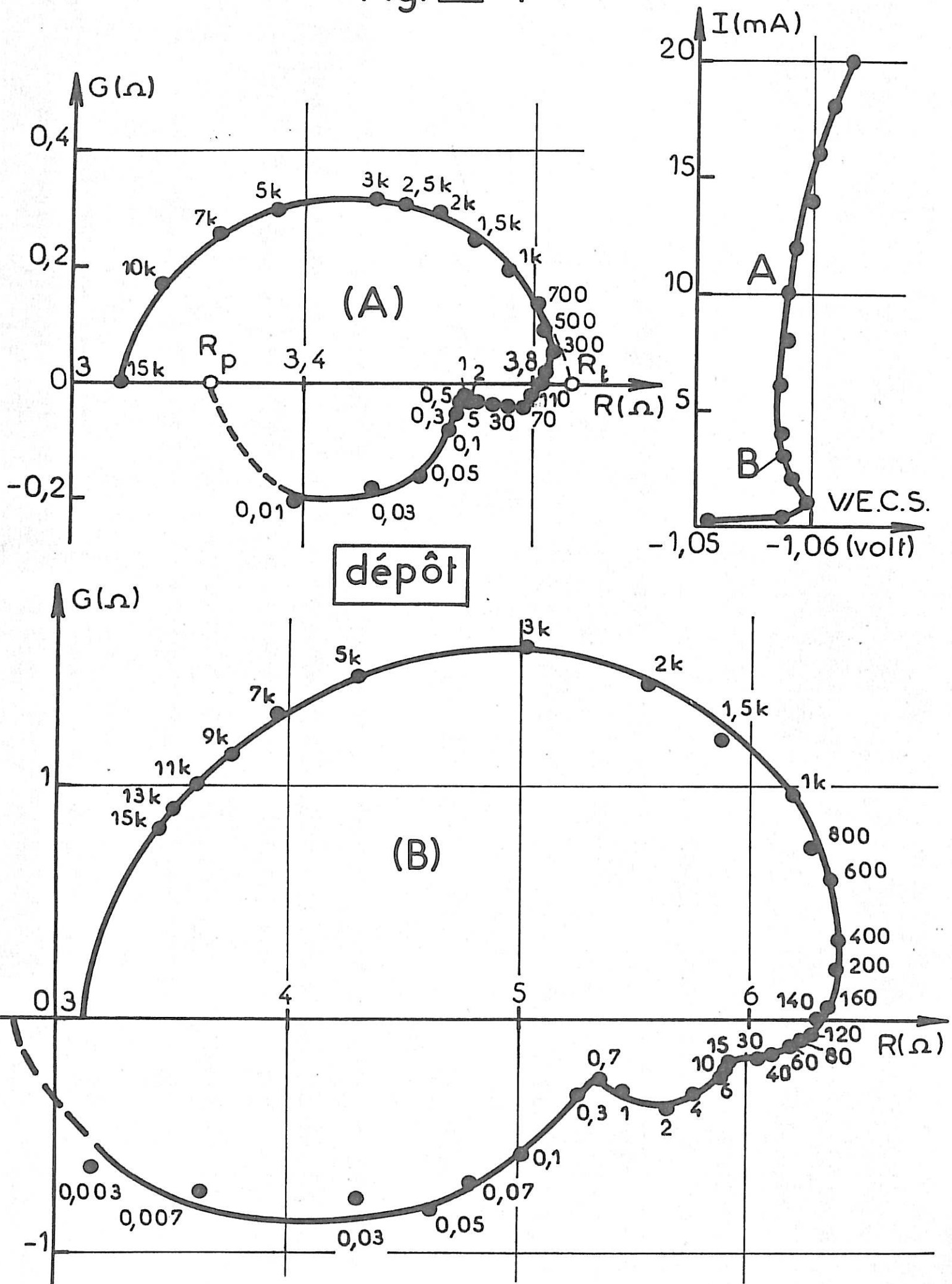
III.1.2 - Influence du pH

D'abord, tout en maintenant constantes les concentrations en ZnCl_2 et NH_4Cl (respectivement 0,72 M et 2,67 M), nous avons fait varier la concentration des ions H^+ en solution en modifiant le pH de l'électrolyte.

Quand le pH varie de 5,2 à 0,5, la résistance d'électrolyte diminue de $2,8\Omega$ à $2,3\Omega$.

Sur la figure III-6, nous avons représenté les courbes courant-tension corrigées du terme de chute ohmique et obtenues à l'abri de l'influence du transport de matière dans des électrolytes dont le pH a été ajusté respectivement à 5,2 (courbe 1), 4 (courbe 2) et 2 (courbe 3).

Fig. III-4



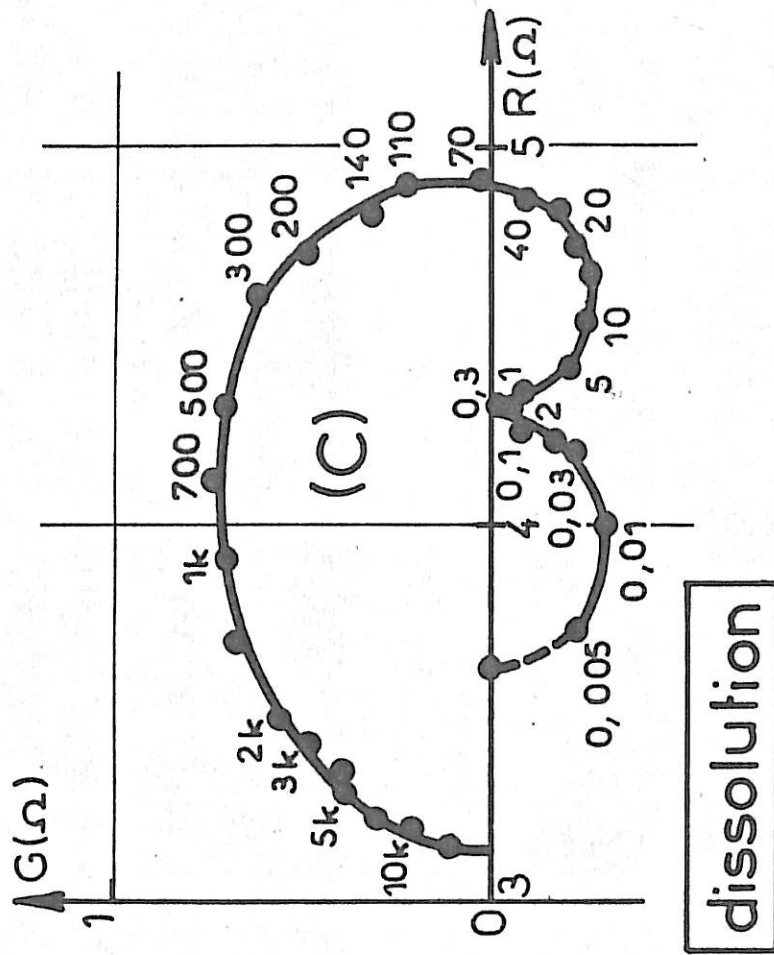
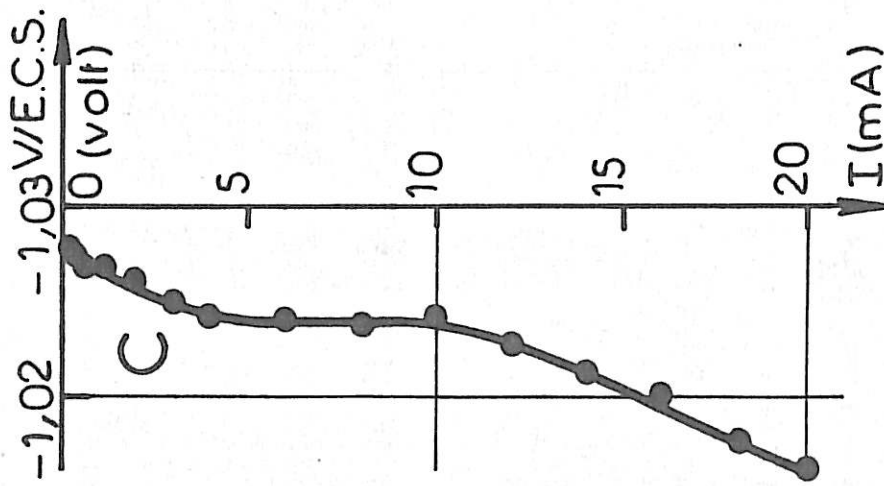


Fig. III-5

- ① pH = 5,2
- ② pH = 4
- ③ pH = 2

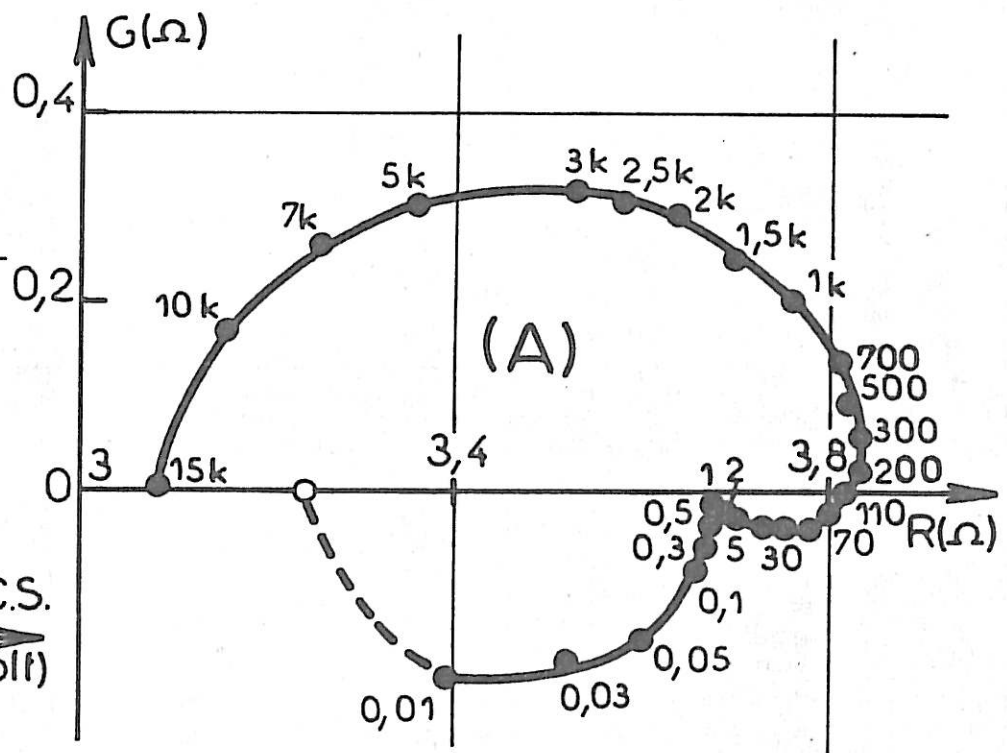
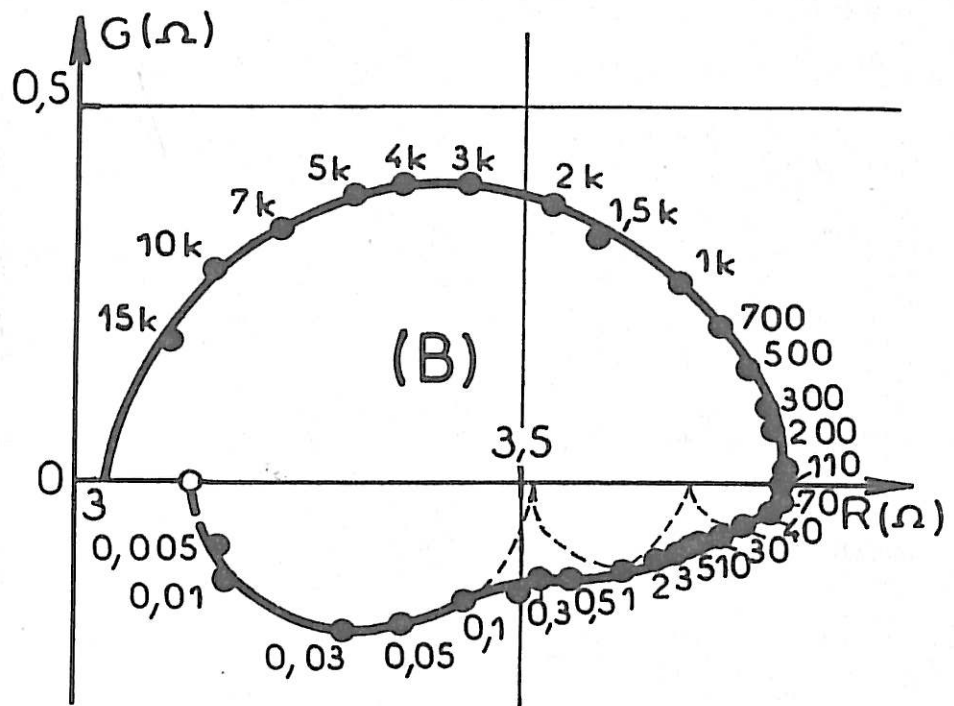
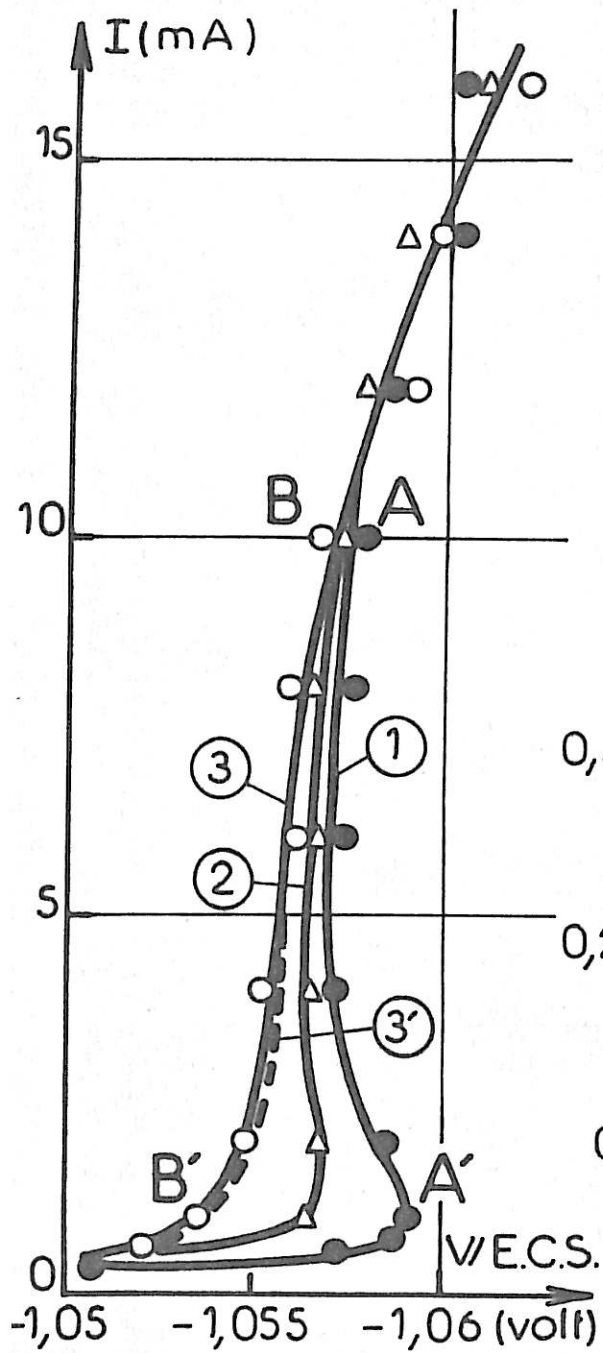


Fig. III-6

On constate que le tracé de la courbe de polarisation dépend du pH aux faibles courants. Le pH influence aussi le rendement de la réaction de dépôt comme le montre la figure III-3 : les courbes 1, 2 et 3 sont respectivement relatives aux pH 5,2, 2 et 0,5. Ces courbes montrent, à courant constant, une nette diminution du rendement lorsque le pH diminue. En corrigeant du rendement la courbe de polarisation relative à l'électrolyte de pH 2 (courbe 3, fig. III-6), on obtient la courbe 3' tracée en pointillé sur la figure III-6. En comparant la courbe 1 relative à l'électrolyte de pH 5,2 et la courbe 3', on constate qu'une diminution du pH entraîne une augmentation du courant de dépôt du zinc, contrairement à l'effet inhibiteur signalé par VAGRAMYAN et JAMAGORTCIAN (9). Cette contradiction pourrait provenir du fait que ces auteurs, comme nous l'avons déjà signalé au cours de l'examen bibliographique (chap. I), n'éliminent pas la polarisation de concentration pour tracer leurs courbes courant-tension. De plus, on remarque qu'entre 0,5 et 10mA, la diminution du pH, tout en lui gardant une pente très élevée rend la courbe de polarisation univoque, c'est-à-dire qu'à un potentiel donné, il ne correspond plus qu'un seul état stationnaire de l'électrode, donc une seule valeur du courant.

L'influence de la concentration en ions H^+ se retrouve sur l'évolution avec la fréquence de l'impédance de l'électrode, dans tout le domaine de courant étudié (entre 0,5 et 20 mA). Quand le pH diminue, les diagrammes d'impédance permettent de mettre nettement en évidence trois processus de relaxation (41). A titre d'exemple, nous donnons sur la figure III-6 en B, le diagramme d'impédance obtenu au point B de la courbe courant-tension dans l'électrolyte de pH 2. On voit entre 3Hz et 0,3Hz une troisième boucle inductive qui n'apparaissait pas sur le diagramme A relevé au même point de la courbe de polarisation dans l'électrolyte de pH 5,2.

III.1.3 - Influence de la concentration de Zn^{2+}

D'autre part, nous avons fait varier le rapport $\frac{[H^+]}{[Zn^{2+}]}$ en modifiant la concentration de $ZnCl_2$ tout en maintenant, cette fois, le pH de l'électrolyte à 5,2.

La figure III-7 montre l'influence de la concentration en $ZnCl_2$ sur la courbe courant-tension relative à l'électrocrystallisation du zinc. La courbe 2 représente la courbe courant-tension corrigée du terme de chute ohmique relative à un électrolyte où la concentration en $ZnCl_2$ est 0,24 M ; elle a été tracée à une vitesse de rotation de l'électrode de 4000 tmn^{-1} où il n'y a plus d'influence du transport de matière. On constate que cette courbe ne présente plus d'états stationnaires multiples contrairement à la courbe 1 relative à l'électrolyte de concentration 0,72 M en $ZnCl_2$. Cependant, sa pente reste très élevée (notamment au potentiel - 1,082 V) ce qui témoigne d'une activation encore très rapide du système.

L'étude de l'impédance de l'électrode montre que les diagrammes d'impédance présentent en basse fréquence trois boucles inductives analogues à celles obtenues lors d'une diminution de pH. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III-7 en (B) le diagramme d'impédance obtenu au point B de la courbe 2 ($I = 10 \text{ mA}$). Ce diagramme présente, en basse fréquence, trois boucles inductives alors qu'on n'en distinguait que deux sur le diagramme (A) relevé au point A ($I = 10 \text{ mA}$) de la courbe 1 où la concentration en $ZnCl_2$ est trois fois plus élevée.

Corrélativement, lorsque la concentration de $ZnCl_2$ diminue, le rendement de la réaction de dépôt diminue à courant donné. Sur la figure III-8, les courbes 1 et 2 sont relatives à des concentrations respectivement de 0,72 M et 0,24 M ; on constate qu'à la concentration de 0,24 M, le rendement de la réaction de dépôt du zinc n'atteint sa valeur limite que pour des intensités dépassant 20mA.

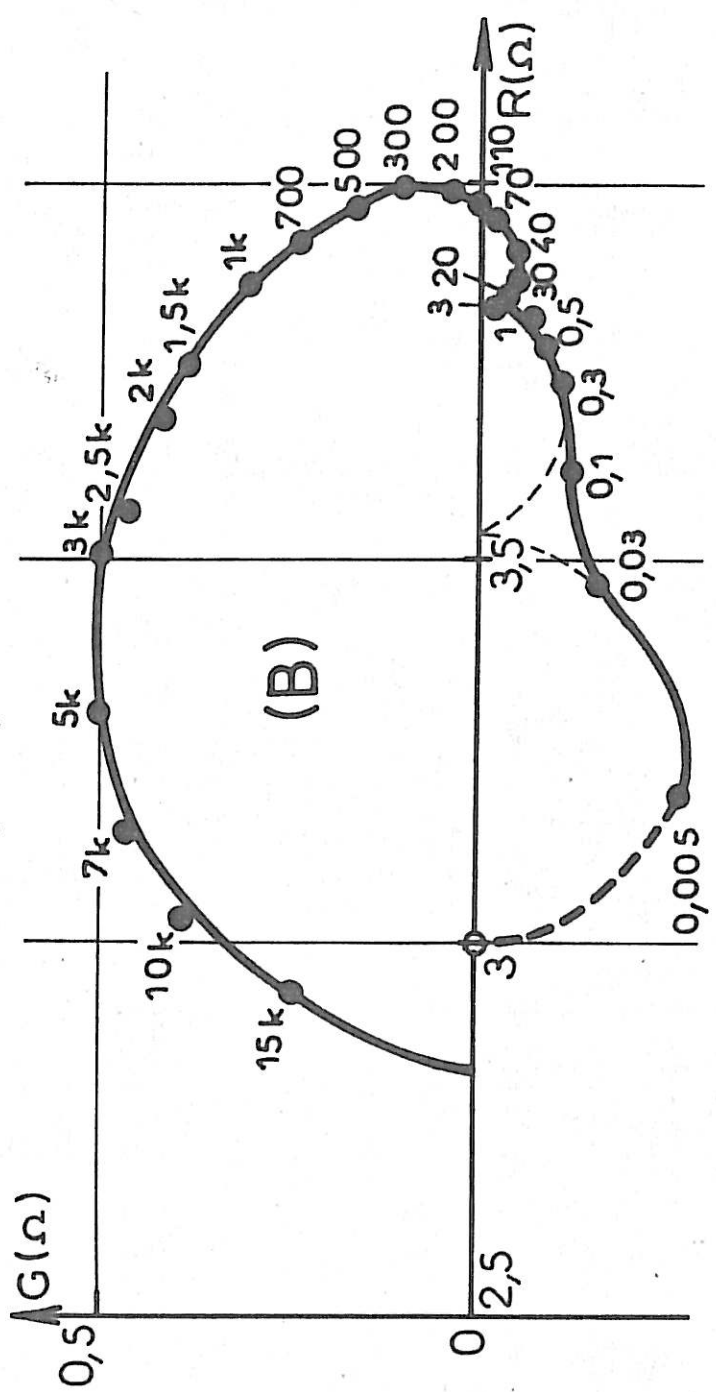
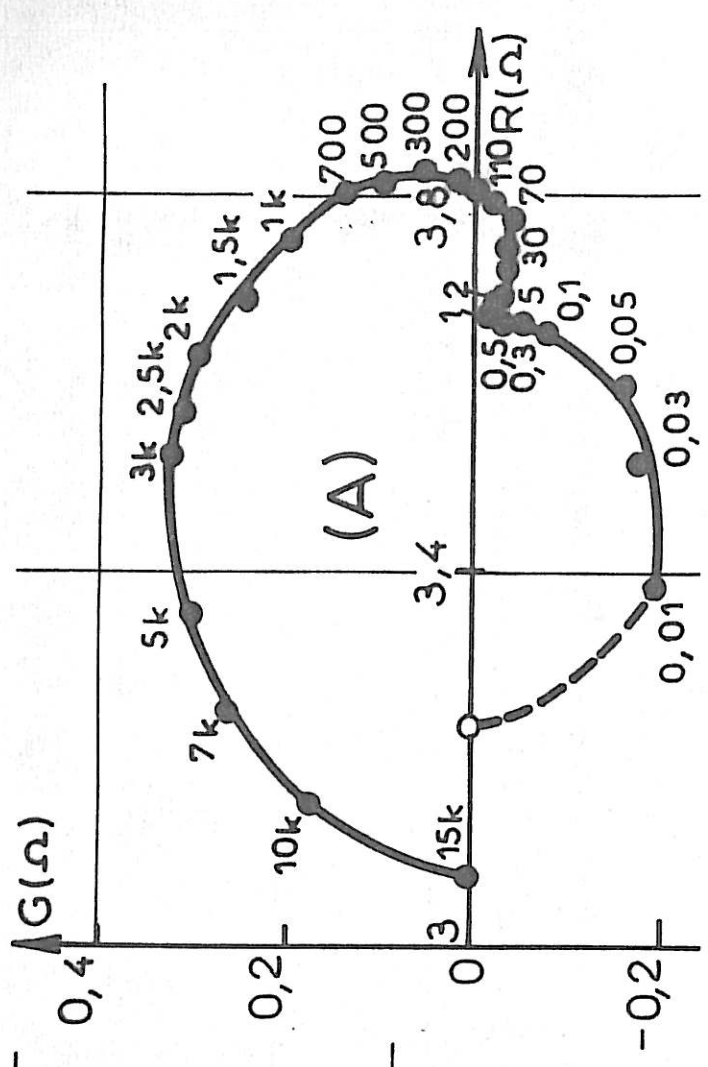
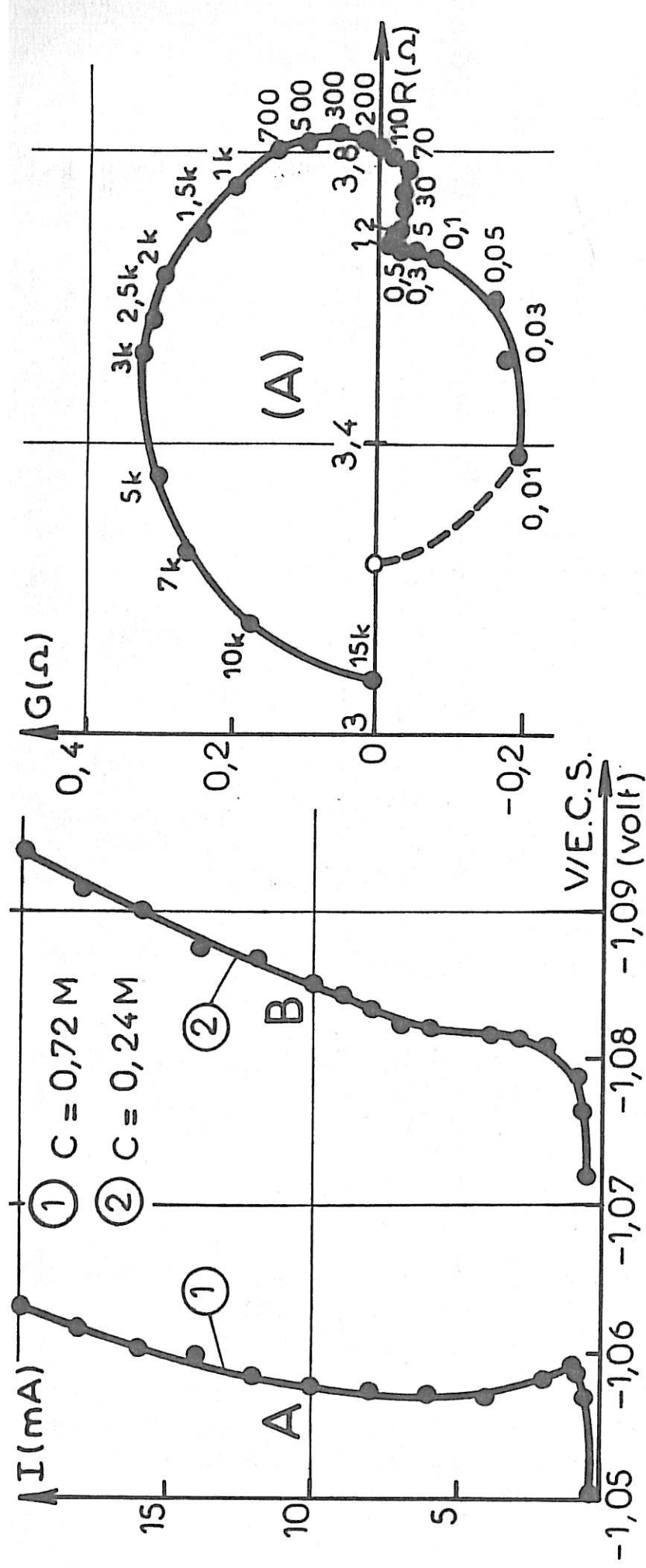


Fig. III-7

NH_4Cl 2,67 M $\text{pH} = 5,2$

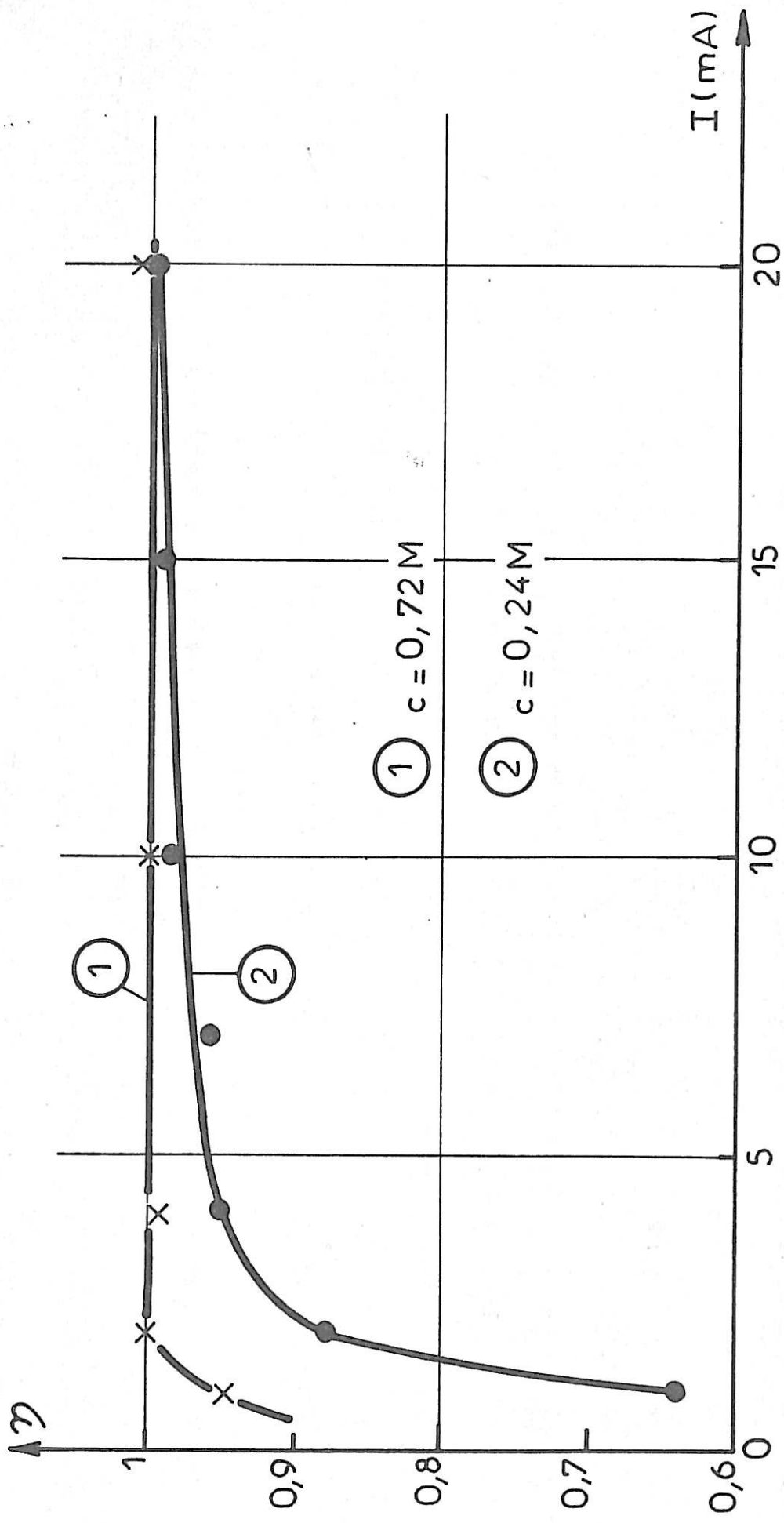


Fig. III-8

Ainsi, les résultats obtenus dans les paragraphes 1-2 et 1-3 montrent qu'une augmentation du rapport $\frac{[H^+]}{[Zn^{2+}]}$ permet de mettre nettement en évidence sur les diagrammes d'impédance trois processus de relaxation et corrélativement une diminution du rendement de la réaction. Ceci confirme que l'hydrogène constitue bien un des trois adsorbats intermédiaires de réaction (41), comme l'on fait pressentir VAGRAMYAN et JAMAGORTCIAN (9).

III.1.4 - Influence de l'anion

On sait que les ions zincs en milieu chlorhydrique s'associent facilement aux ions chlorures pour donner de nombreux complexes tels que $[ZnCl]^+$, $[ZnCl_2]$, $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$ (8). On peut donc se demander si la présence de ces complexes dans l'électrolyte n'est pas à l'origine d'une ou plusieurs boucles inductives observées sur les diagrammes d'impédance. Nous avons donc repris cette étude de l'électrocrystallisation du zinc dans un électrolyte à base d'ions sulfates, réputé peu complexant vis à vis du zinc. La composition de l'électrolyte est la suivante : $ZnSO_4$ 1,5 M + Na_2SO_4 1,0 M. Son pH est de $4,3 \pm 0,1$.

a) Courbe courant-tension stationnaire

Sur la figure III-9, nous avons représenté la courbe courant-tension cathodique corrigée du terme de chute ohmique et obtenue à l'abri de l'influence du transport de matière, la vitesse de rotation de l'électrode étant de 3600 tmn^{-1} . Cette courbe a été tracée aux courants inférieurs à 10 mA, limite au-delà de laquelle la courbe n'est plus stationnaire par suite d'une évolution de la surface avec le temps. Sur cette courbe, on constate encore la présence d'états stationnaires multiples pour des potentiels compris entre - 1,048 V et - 1,052 V.

b) Rendement de la réaction de dépôt

Sur cette même figure III-9, nous avons également représenté l'évolution du rendement de la réaction en fonction du courant. On peut voir que le rendement est de 1 au-delà de 2 mA, et qu'il suit dans tout le domaine de courant étudié, une loi tout à fait analogue à celle qu'il suivait en milieu chlorhydrique avec l'électrolyte de pH 5,2.

c) Etude de l'impédance de l'électrode

Les diagrammes d'impédance relevés tout au long de la courbe courant-tension ont une allure semblable à celle des diagrammes obtenus en milieu chlorhydrique. En effet, ils présentent en basse fréquence trois boucles inductives. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III-10 en (A) et (B), les diagrammes d'impédance relevés aux points A et B de la courbe de polarisation (fig. III-9) où les courants sont respectivement de 1 et 10 mA.

Cette étude effectuée en milieu sulfurique, montre donc que les phénomènes observés en milieu chlorhydrique ne sont pas spécifiques de ce milieu et ne semblent donc pas pouvoir s'expliquer en faisant appel à la notion de complexes chlorés au sein de l'électrolyte. Par contre, ces phénomènes semblent plus généraux et le mécanisme réactionnel qui détermine la cinétique de l'électrocristallisation en milieu chlorhydrique ne devrait pas être très différent de celui qui se déroule en milieu sulfurique.

III.1.5 - Influence d'un inhibiteur : la thiourée

La thiourée étant un adjuvant bien connu pour améliorer l'état de surface des dépôts de zinc en milieu acide (33), il nous a paru intéressant de rechercher l'influence de la concentration en thiourée sur la courbe de polarisation et l'évolution de l'impédance avec la fréquence. Pour cette étude, la composition de l'électrolyte est la

Na_2SO_4 1M
 ZnSO_4 1,5M

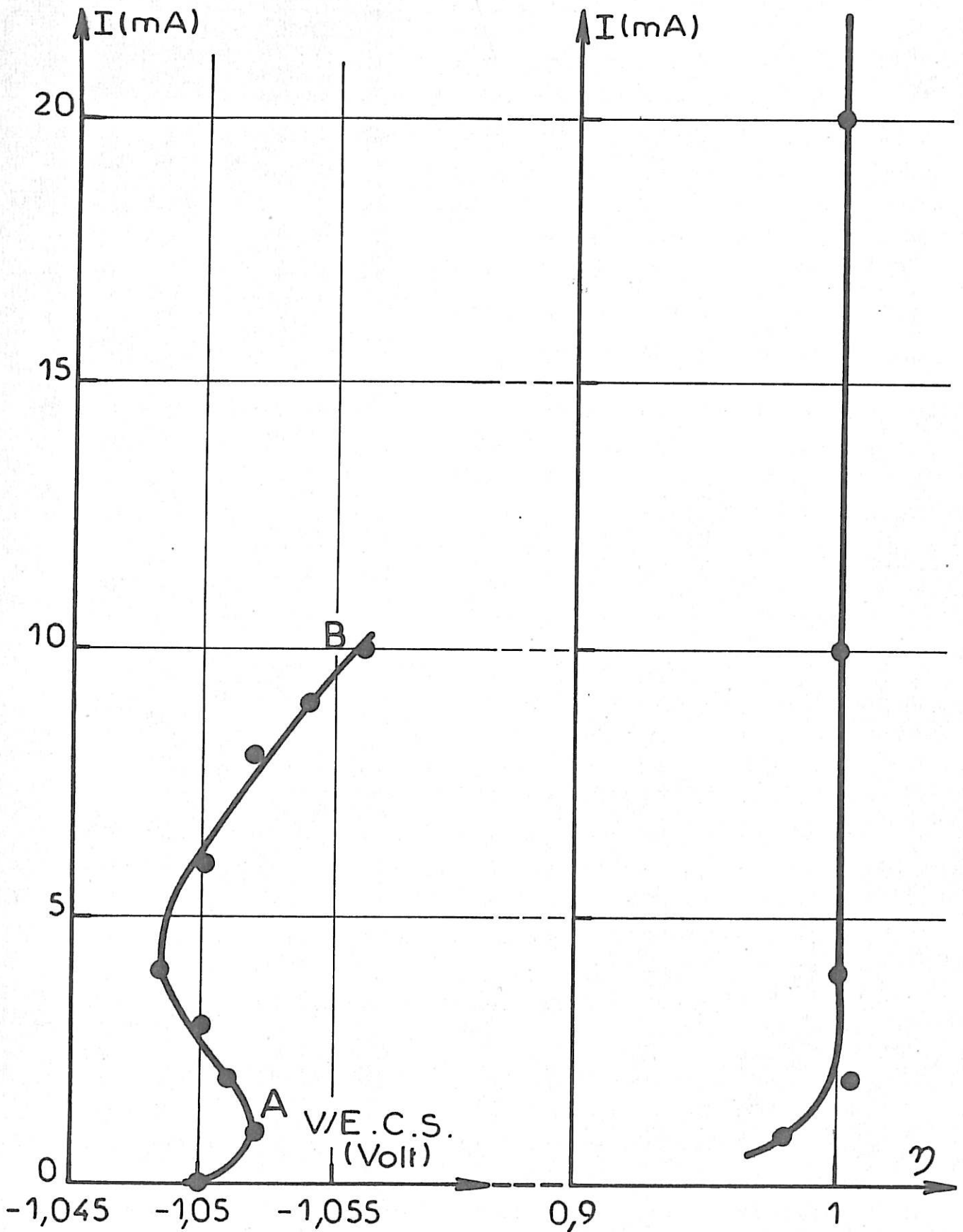


Fig. III-9

Zn SO₄ 1,5 M

Na₂ SO₄ 1 M

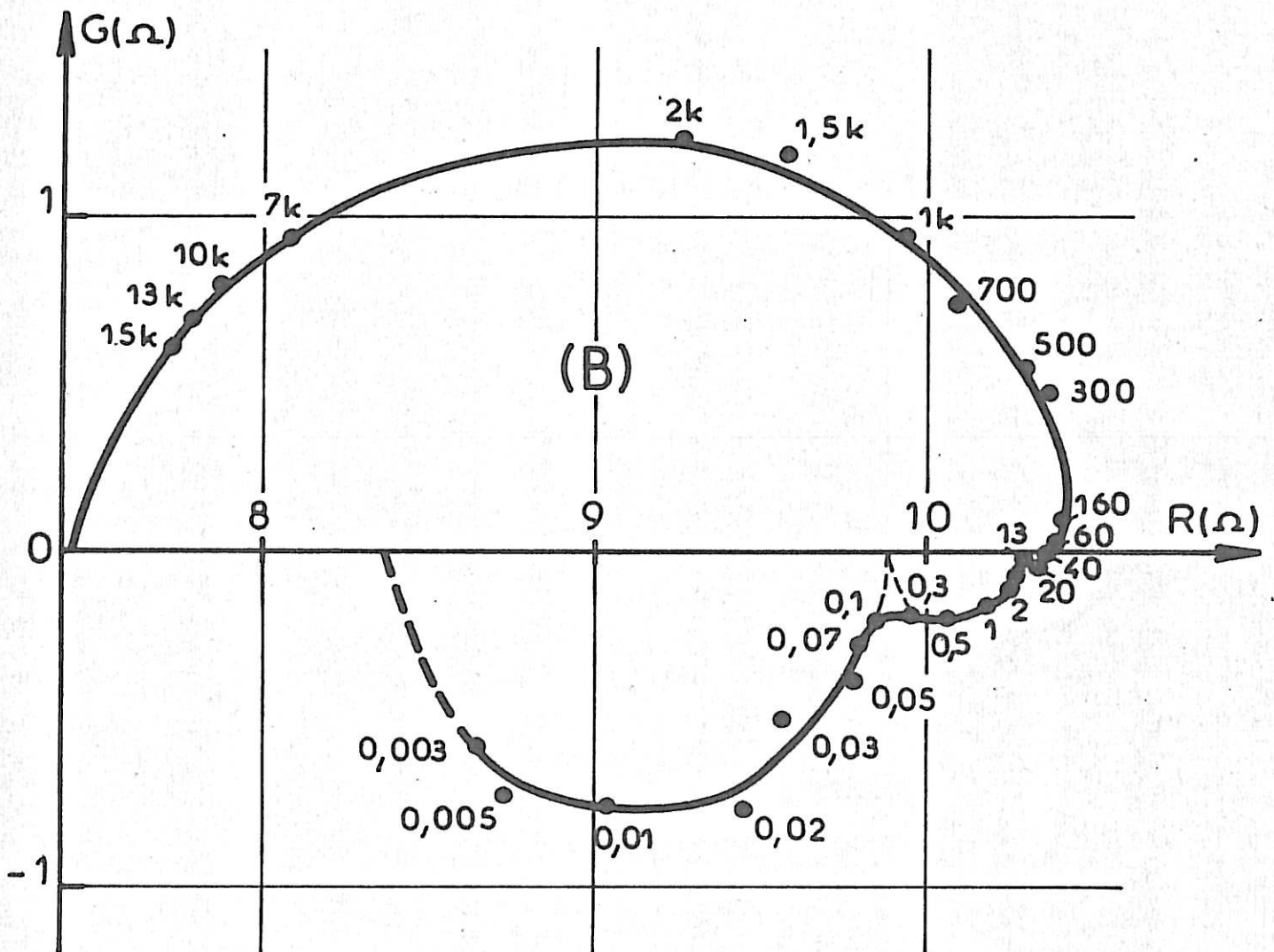
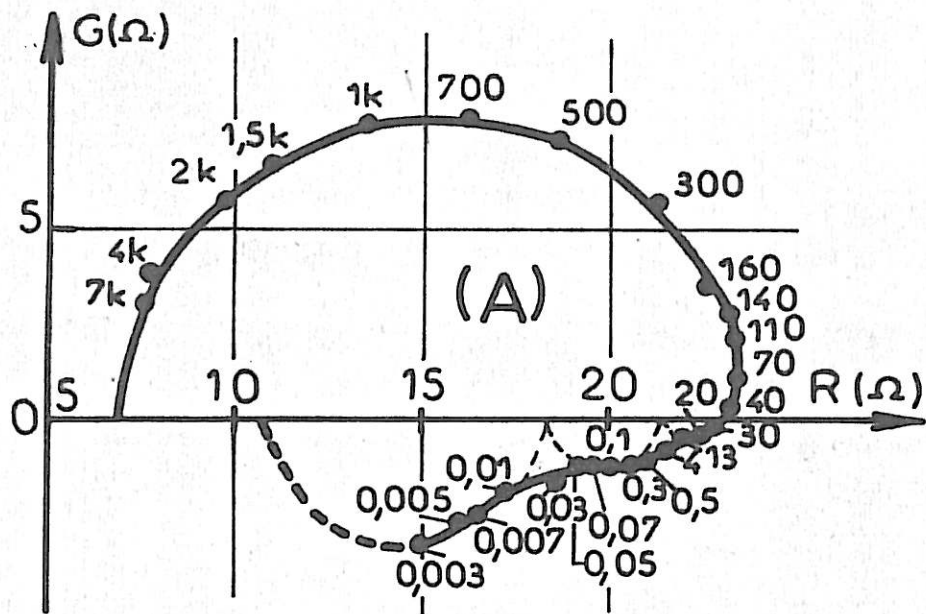


Fig. III-10

même qu'au paragraphe 1-1 de ce chapitre : ZnCl_2 0,72 M + NH_4Cl 2,67 M. Le pH est ajusté à $5,2 \pm 0,1$ et la thiourée a été ajoutée sous forme de solution diluée.

a) Courbe courant-tension stationnaire et rendement de la réaction de dépôt.

La figure III-11 montre l'effet de la concentration en thiourée sur la courbe courant-tension et le rendement de la réaction. Les courbes 1, 2 et 3 sont relatives à des électrolytes où la concentration en thiourée est respectivement de 0, 0,05 M et 0,10 M. Ces courbes courant-tension ont été tracées à l'abri de l'influence du transport de matière (vitesse de rotation de l'électrode 3600 tmn^{-1}) et ont été corrigées du terme de chute ohmique.

Sur cette figure, on voit que la courbe de polarisation est déplacée vers les potentiels cathodiques au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en thiourée. Ceci prouve l'effet inhibiteur de la thiourée sur la réaction de dépôt. En outre, on remarque que la courbe de polarisation présente toujours des états stationnaires multiples dans un domaine de tension d'environ 2mV.

L'effet de la thiourée sur le rendement de la réaction ne se fait sentir qu'aux intensités inférieures à 4mA où la présence de thiourée diminue le rendement pour un courant donné. Il est à noter que les valeurs du rendement sont les mêmes pour les deux concentrations de thiourée employées. Ainsi, la thiourée est un inhibiteur de l'électro-cristallisation du zinc, ce qui se traduit, à potentiel donné, par une diminution de la vitesse du dépôt et, en outre, aux faibles densités de courant par une augmentation relative du dégagement d'hydrogène.

b) Etude de l'impédance de l'électrode

Sur la figure III-12, nous avons représenté en (C), (D), (E), les diagrammes d'impédance relevés aux points

C, D et E de la figure III-11, où le courant est de 1mA et les concentrations en thiourée sont respectivement 0, 0,05 M et 0,10 M. On peut remarquer que ces trois diagrammes présentent la même allure et que l'on ne distingue nettement en basse fréquence que deux boucles inductives. Cependant, la thiourée modifie la boucle inductive correspondant aux fréquences les plus élevées : en effet, la valeur de la résistance ST diminue de 3 Ω à 1,7 Ω quand la concentration de thiourée augmente de 0 à 0,1 M.

A un courant un peu plus élevé ($I = 4\text{mA}$), on obtient les diagrammes d'impédance représentés sur la figure III-13 ; les diagrammes (A) et (B) correspondent à des concentrations en thiourée de 0,05 M et 0,10 M respectivement. Sur cette figure, on distingue en basse fréquence la présence de trois boucles inductives d'autant mieux séparées que la concentration en thiourée est plus élevée.

Ainsi, cette étude montre que la thiourée influence certains éléments de l'impédance de l'électrode soit en modifiant la séparation relative des différentes constantes de temps de relaxation, soit en modifiant la valeur de certaines résistances. Cependant, en aucun cas, la thiourée n'introduit de processus de relaxation supplémentaire. On peut donc conclure que la thiourée ne change probablement pas la nature même du mécanisme de l'électrocristallisation du zinc, mais modifie essentiellement les vitesses des différentes réactions qui interviennent au cours du dépôt.

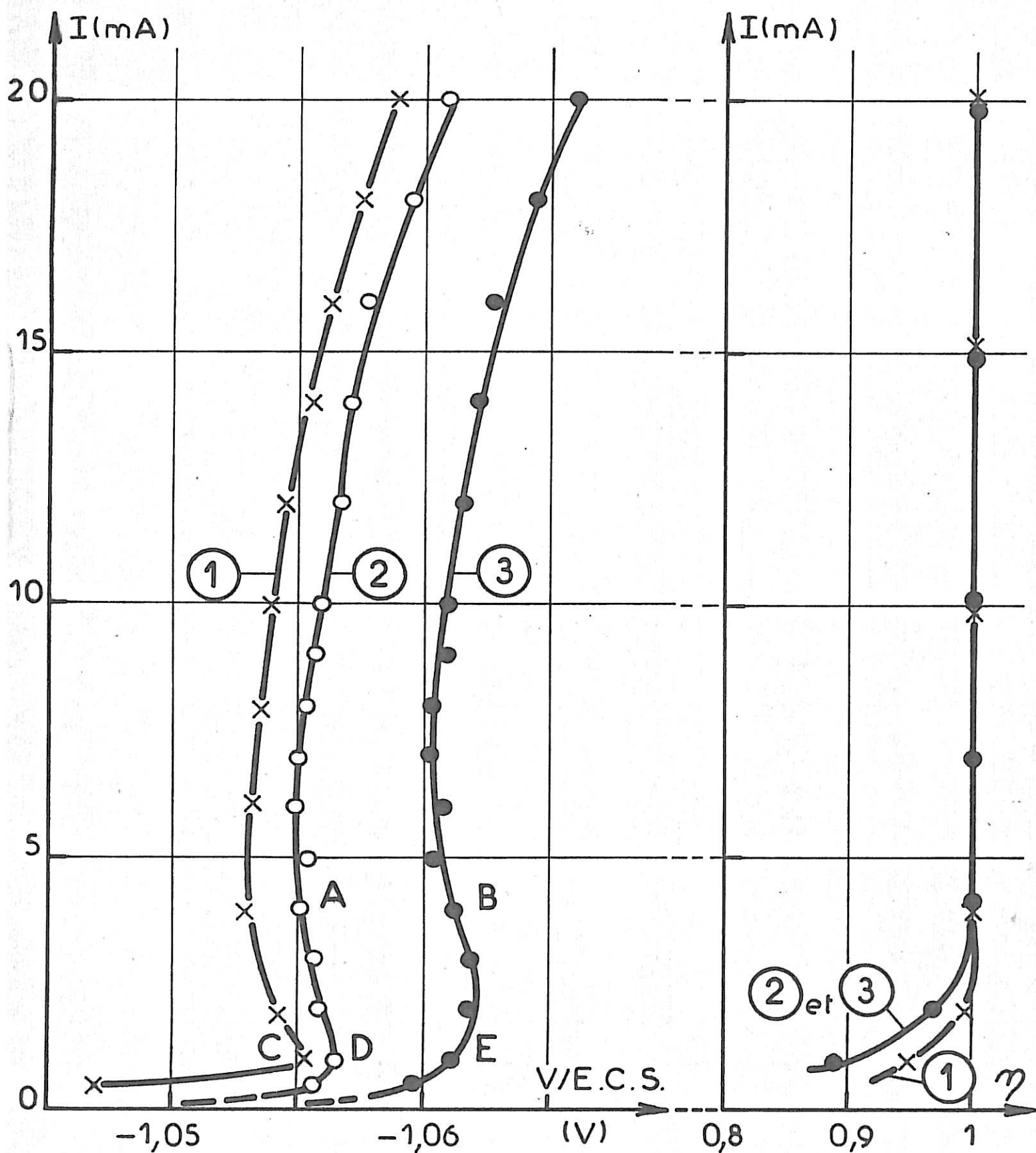
III.2 - MILIEU BASIQUE

Pour effectuer cette étude, nous nous sommes limités à une solution de KOH 7M relativement concentrée et couramment utilisée dans les générateurs électrochimiques alcalins (accumulateur zinc-air).

Dans un tel milieu, on sait que le dépôt électrolytique du zinc s'effectue essentiellement à partir d'ions zincate $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (42-44). L'électrolyte est obtenu par dissolution d'oxyde de zinc ZnO dans la potasse.

NH_4Cl 2,67M ; ZnCl_2 0,72M ; pH=5,2

Thiourée ① sans
② 0,05M
③ 0,1M



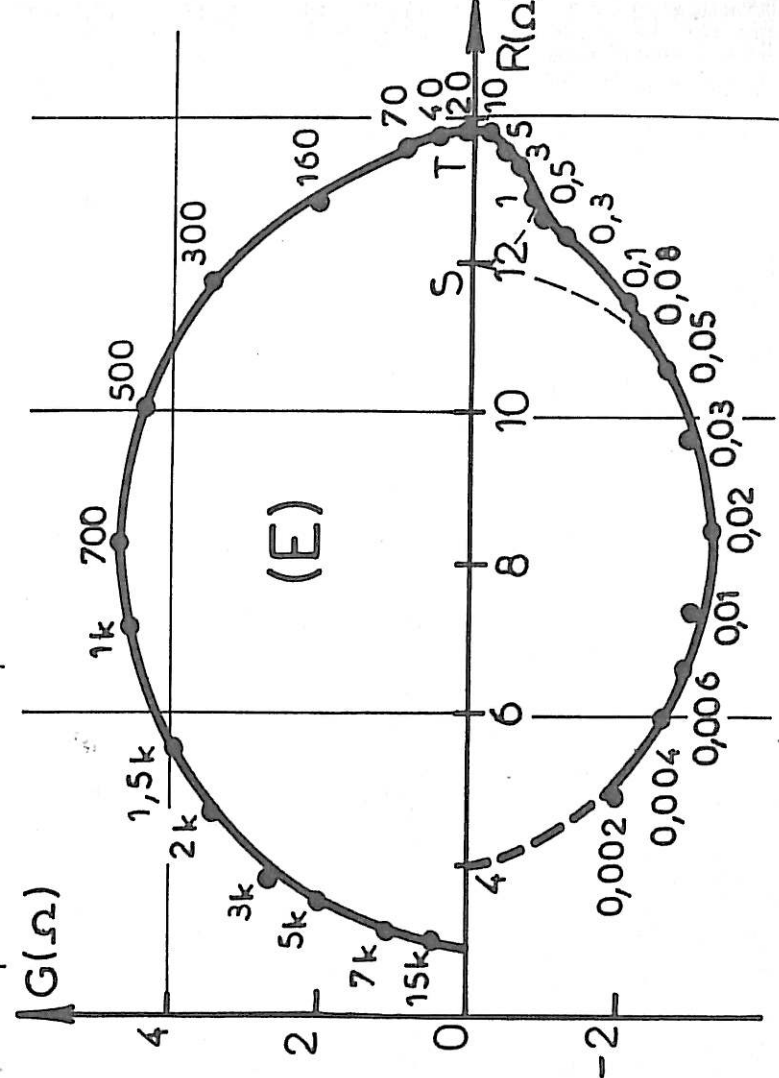
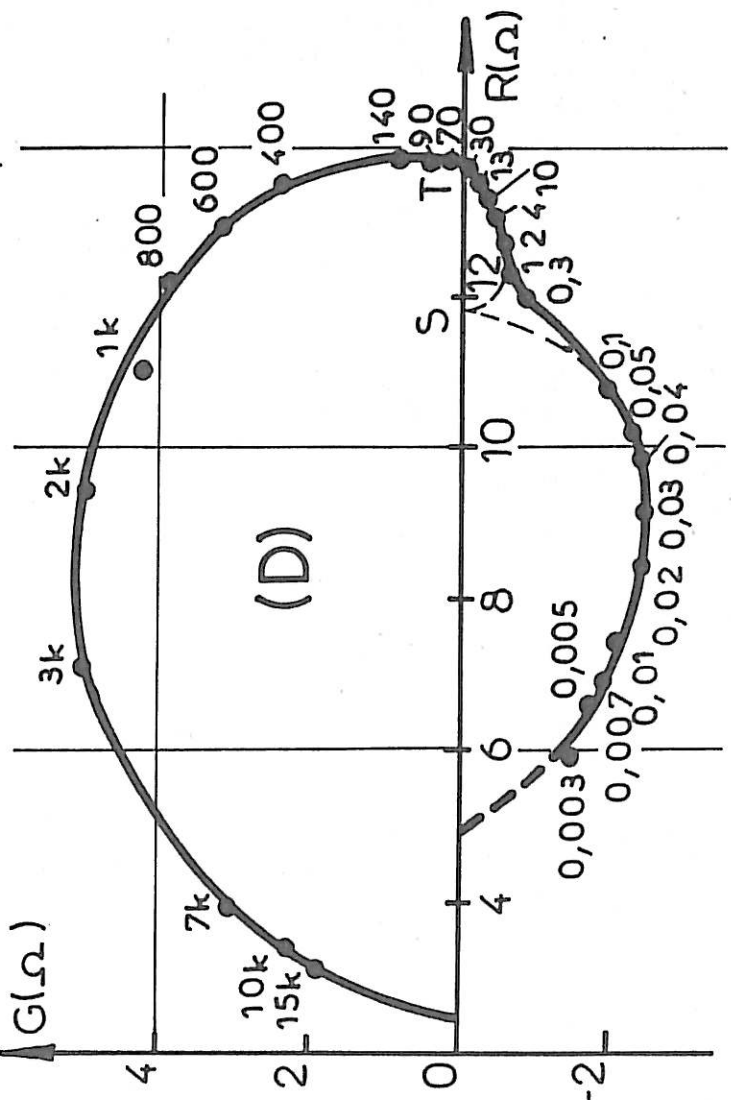
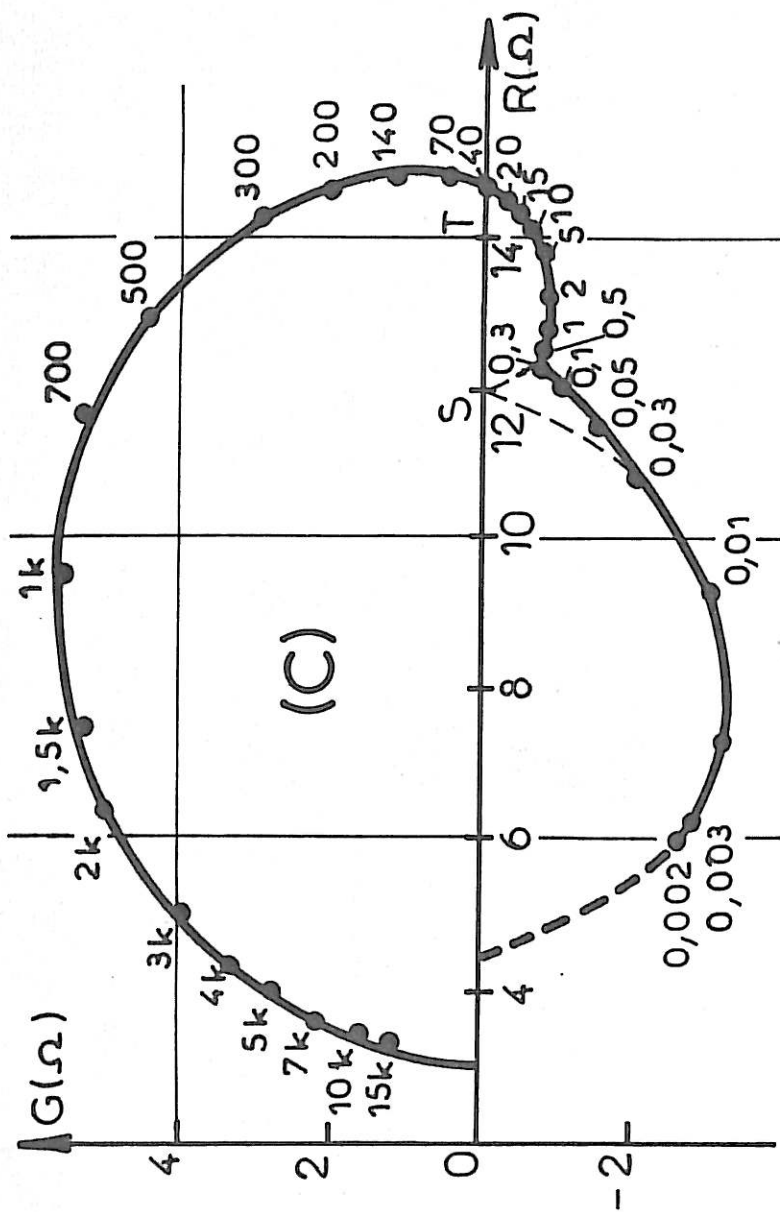


Fig. III-12

Zn Cl₂ 0,72 M (A) Thiourée 0,05 M
 NH₄ Cl 2,67 M (B) Thiourée 0,1 M
 pH = 5,2

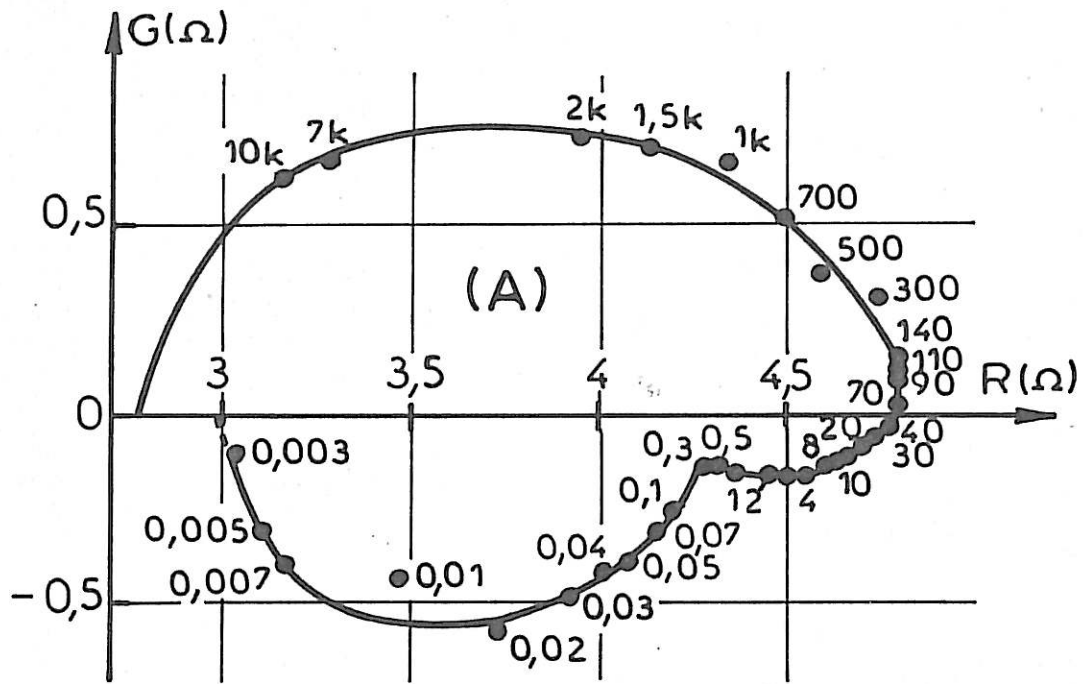
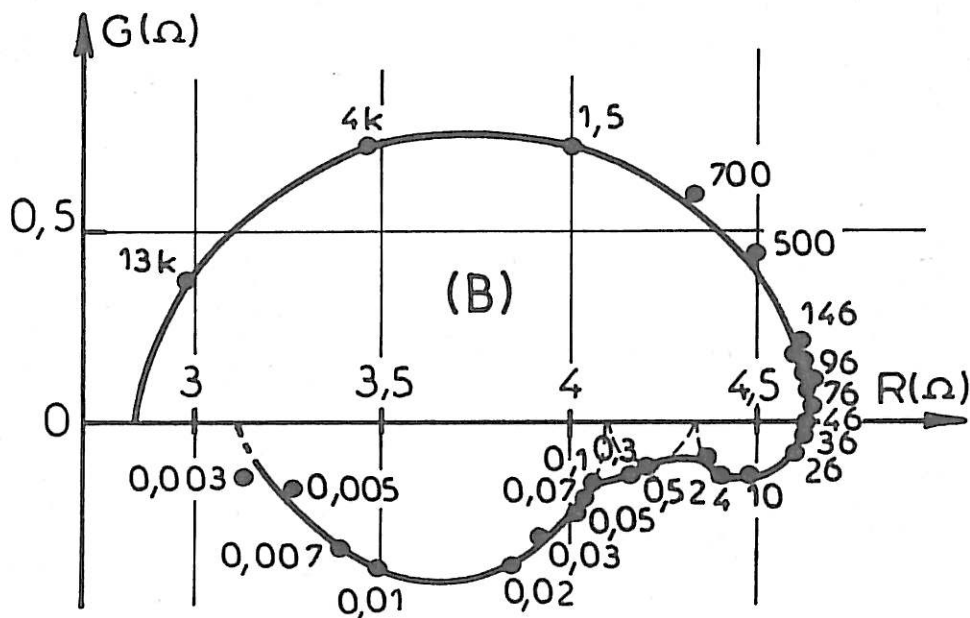


Fig. III-13



III.2.1 - Courbe courant-tension stationnaire

Après correction du terme de chute ohmique, les courbes courant-tension relatives à deux concentrations différentes de zincate et obtenues à l'abri de l'influence du transport de matière ont été représentées sur la figure III-14. Les courbes 1 et 2 sont respectivement relatives à des électrolytes de concentration en zincate 0,5 M et 0,25 M, et ont été tracées, à l'abri de l'influence du transport de matière à des vitesses de rotation de l'électrode respectivement de 3600 tmm^{-1} et 4900 tmm^{-1} . Dans ce milieu conducteur, la résistance de l'électrolyte vaut pour les deux concentrations de zincate $1,20 \pm 0,04 \Omega$.

On peut remarquer que la courbe courant-tension 1 sans présenter d'états stationnaires multiples, possède une pente très élevée ce qui prouve que le système, dans ce milieu comme en milieu acide, s'active très rapidement avec la surtension cathodique.

L'évolution du rendement de la réaction avec le courant est analogue à celle qu'on obtient en milieu acide : par exemple, dans l'électrolyte le plus concentré en zincate, le rendement vaut 0,98 à 1 mA, puis reste égal à 1 entre 2 et 20 mA.

III.2.2 - Etude de l'impédance de l'électrode

L'étude des diagrammes d'impédance obtenus le long des deux courbes de polarisation de la figure III-14 révèle en général l'existence de quatre processus de relaxation (42).

Sur la figure III-15, nous avons représenté en (A) et (B) les diagrammes d'impédance relevés aux points A ($I = 10 \text{ mA}$) et B ($I = 20 \text{ mA}$) de la courbe 1 de la figure III-14 où la concentration de zincate est 0,5M. Le diagramme (A) présente au-dessous de 200 Hz quatre boucles inductives dont les fréquences caractéristiques se situent vers 70 Hz, 2 Hz, $2 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ et $6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$. Sur le diagramme (B), on met

également en évidence en basse fréquence, quatre processus de relaxation ; cependant, une des boucles inductives, celle dont la fréquence caractéristique se situe vers 2Hz, est devenue capacitive.

On retrouve des diagrammes d'impédance analogues lorsque la concentration de zincate est diminuée : ainsi, sur la figure III-16, nous avons représenté en (C) et (D) les diagrammes d'impédance relevés aux points C ($I = 1\text{mA}$) et D ($I = 10\text{ mA}$) de la courbe 2 de la figure III-14 où la concentration de zincate est 0,25 M. Le diagramme (D) présente la même allure que le diagramme (B) relevé au courant de 20mA dans l'électrolyte deux fois plus concentré en zincate. Sur le diagramme (C), on distingue nettement trois relaxations. En effet, le diagramme présente une boucle inductive aux fréquences inférieures à $8 \times 10^{-3}\text{Hz}$, une autre entre $8 \times 10^{-3}\text{Hz}$ et 0,2 Hz et enfin une boucle capacitive entre 0,2 Hz et 20 Hz. Etant donné la forme aplatie de cette dernière boucle, il est possible que celle-ci soit liée non pas à une seule relaxation, mais à plusieurs.

Cette étude montre pour la première fois à notre connaissance, l'intervention probable au cours de l'électro-cristallisation du zinc en milieu KOH d'au moins quatre espèces intermédiaires adsorbées sur l'électrode. Ces espèces pourraient être celles qui interviennent dans les mécanismes proposés dans la littérature (par exemple $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$, $\text{Zn}(\text{OH})^-$, Zn^+) pour interpréter dans les conditions stationnaires des ordres de réaction par rapport aux concentrations de zincate ou de potasse (2-6).

III.2.3 - Influence d'un inhibiteur : l'acétate de Plomb.

Les ions Pb^{2+} étant connus pour inhiber la croissance dendritique du zinc en milieu basique (34-36), il nous a paru intéressant de rechercher leur influence sur la cinétique de l'électrocristallisation dans des conditions où le dépôt métallique croît sans dendrite. Pour cette étude,

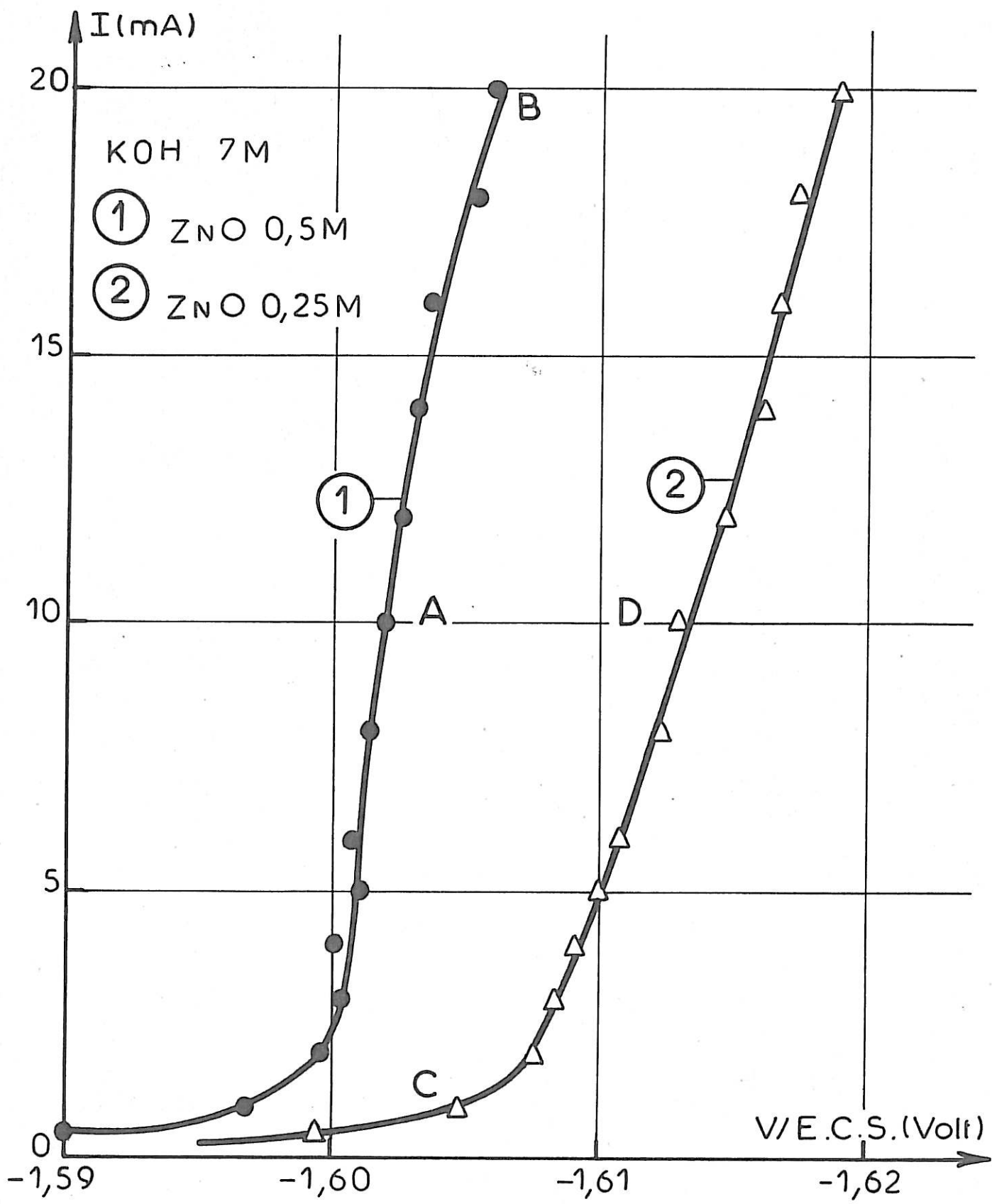


Fig. III-14

ZnO 0,5 M

KOH 7 M

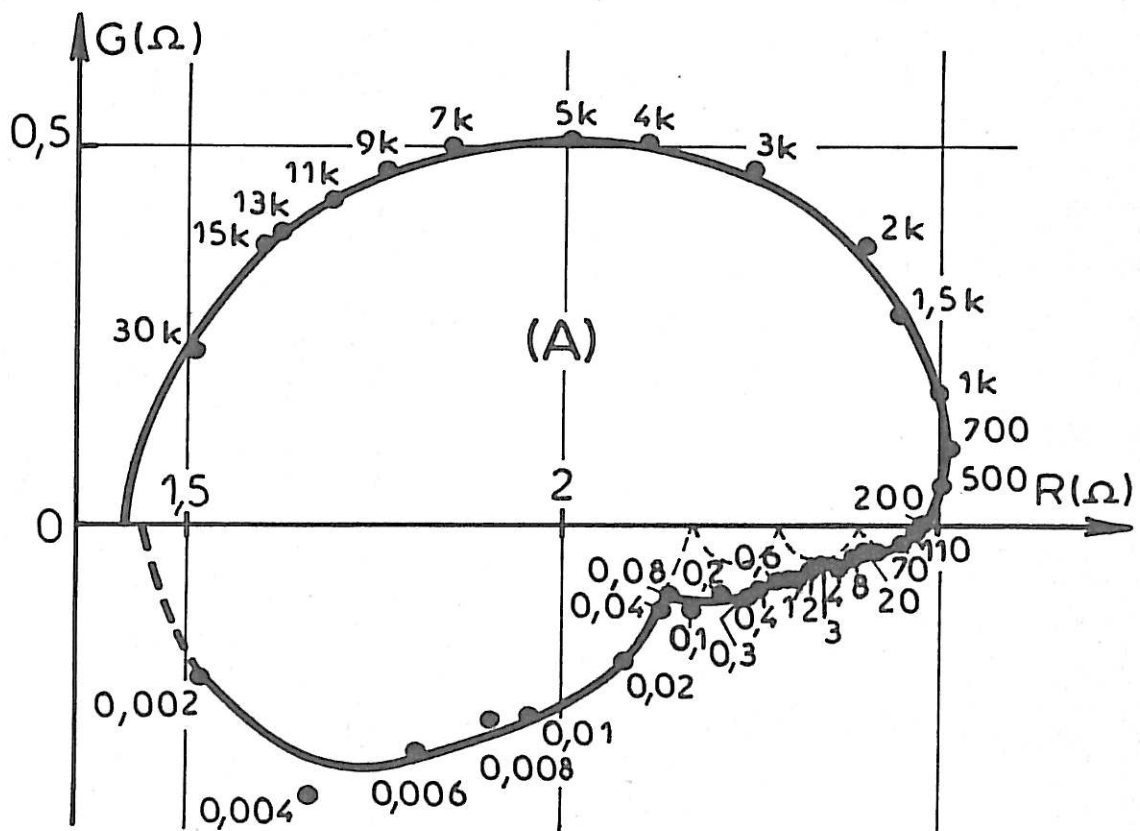
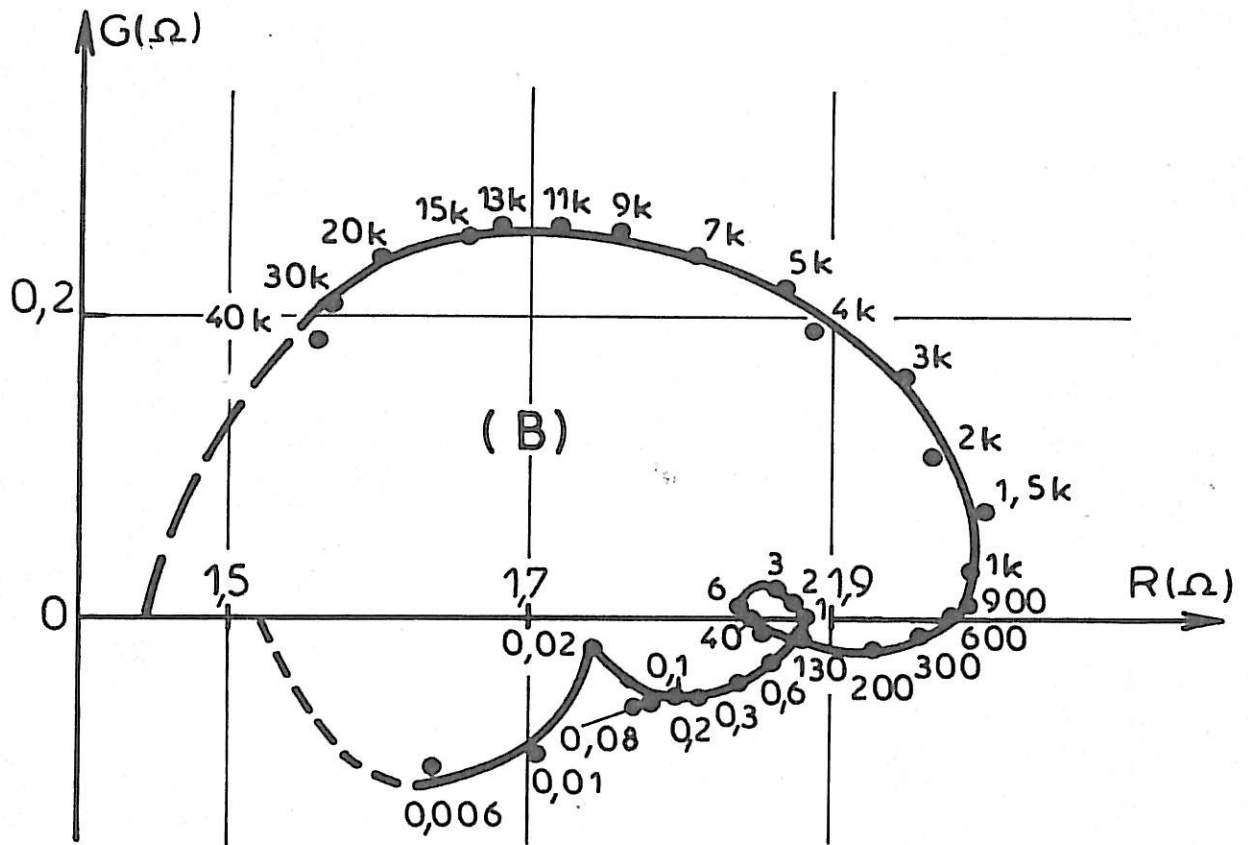


Fig. III-15

KOH 7M
ZnO 0,25M

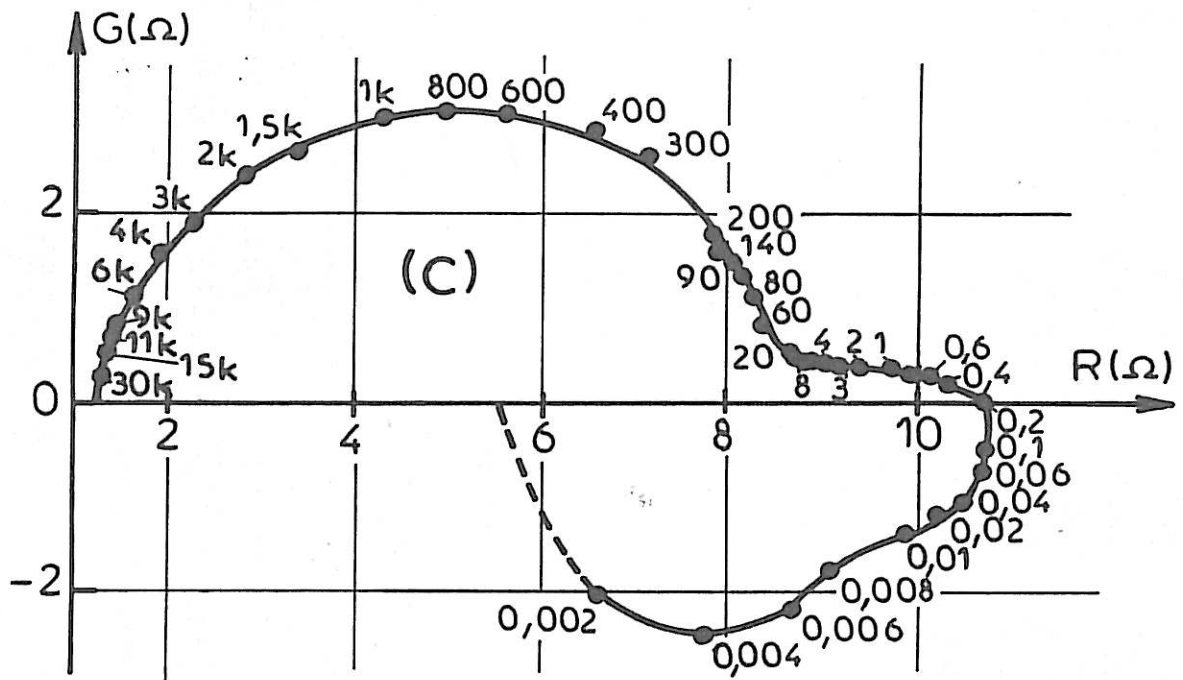
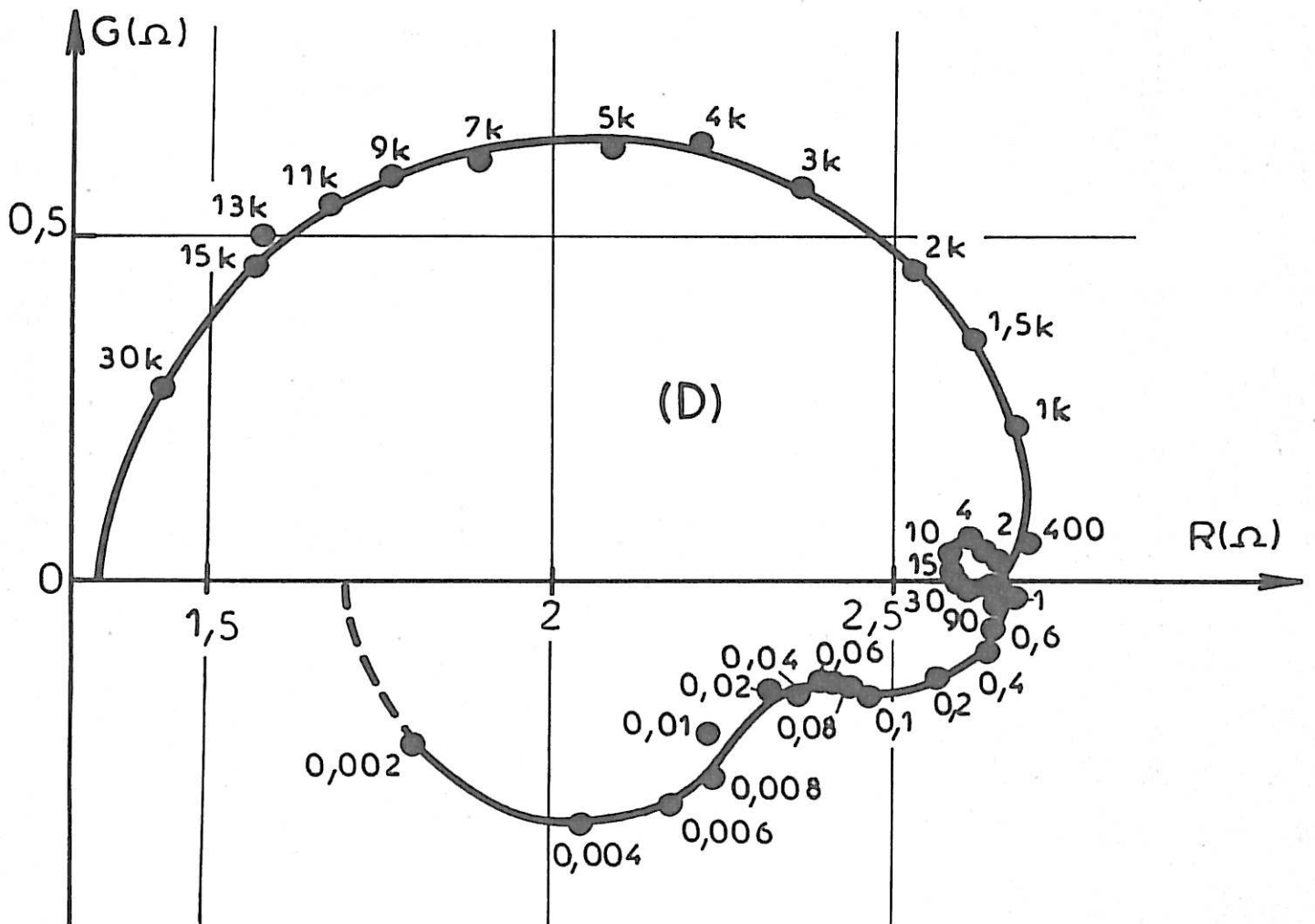


Fig.III 16



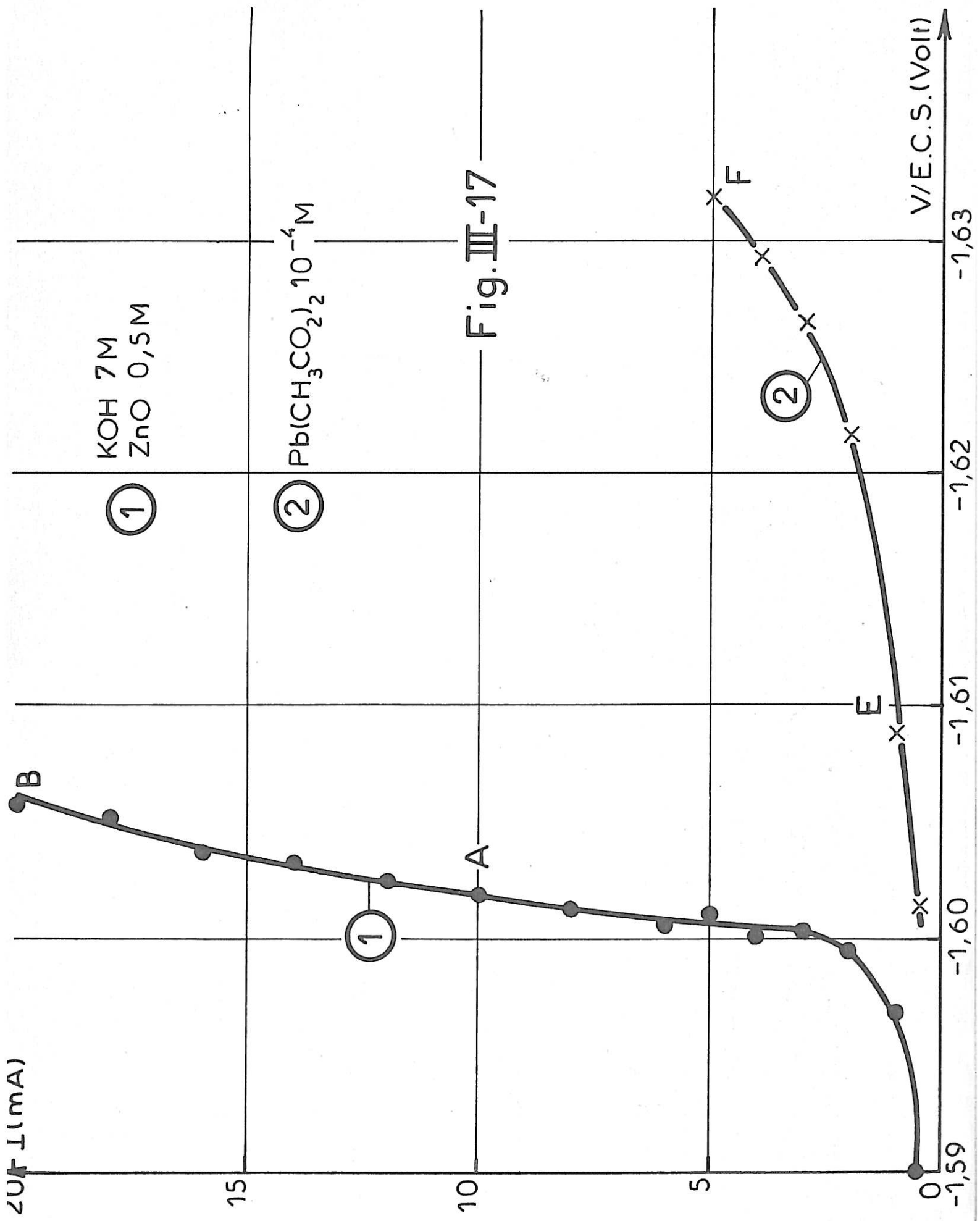
les ions Pb^{2+} ont été ajoutés à l'électrolyte sous forme d'acétate de plomb.

L'étude des courbes de polarisation montre que l'addition à l'électrolyte de faibles quantités d'acétate de plomb entraîne à potentiel donné une nette diminution du courant. A titre d'exemple, la figure III-17 montre les courbes courant-tension corrigées du terme de chute ohmique et obtenues en 1 dans l'électrolyte sans inhibiteur, en 2 dans l'électrolyte avec $10^{-4}M$ d'acétate de plomb. La courbe 2 a été obtenue à l'abri de l'influence du transport de matière des ions zincates et de l'inhibiteur en faisant tourner l'électrode à la vitesse de 6000 tmn^{-1} . Cette courbe a été tracée aux courants inférieurs à $5mA$, limite au-delà de laquelle à cette vitesse de rotation de l'électrode, la polarisation de concentration de l'inhibiteur n'est plus négligeable. On constate sur cette figure la forte action inhibitrice des ions Pb^{2+} sur la réaction de dépôt.

De plus, l'étude de l'impédance de l'électrode montre que l'adsorption de l'acétate de plomb d'une façon un peu analogue à celle de la thiourée en milieu acide agit sur les paramètres des vitesses des réactions élémentaires qui se déroulent à l'interface métal-électrolyte. Ceci se traduit par une déformation du diagramme d'impédance. Par exemple, la figure III-18 montre en E et F les diagrammes d'impédance relevés aux points E ($I = 1mA$) et F ($I = 5mA$) de la courbe 2, de la figure III-17. Le fait essentiel que l'on retrouve sur ces diagrammes est la mise en évidence de trois ou quatre processus de relaxations. En effet, le diagramme (E) présente nettement au-dessous de $30Hz$ deux boucles inductives et une boucle capacitive, et le diagramme (F) présente au-dessous de $100 Hz$ deux boucles inductives et deux boucles capacitives.

Cette étude de l'électrocristallisation du zinc en milieu basique témoigne de la complexité du mécanisme réactionnel. Cependant, nous avons pu montrer que quatre adsorbats intermédiaires coexistent à l'interface au cours

de la réaction cathodique. En outre, il apparaît que la modification de la concentration des ions en solution, ou de la densité de courant, ou encore l'addition de petites quantités d'acétate de plomb ont pour effet de modifier les vitesses relatives des différentes réactions élémentaires qui se déroulent à l'électrode.



KOH 7 M

ZnO 0,5 M

Pb(CH₃COO)₂ 10⁻⁴ M

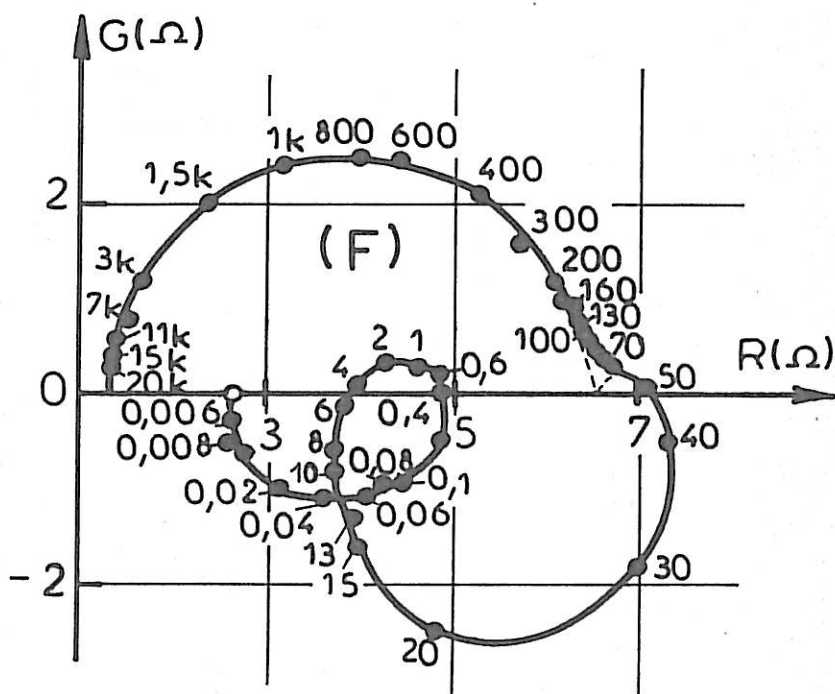
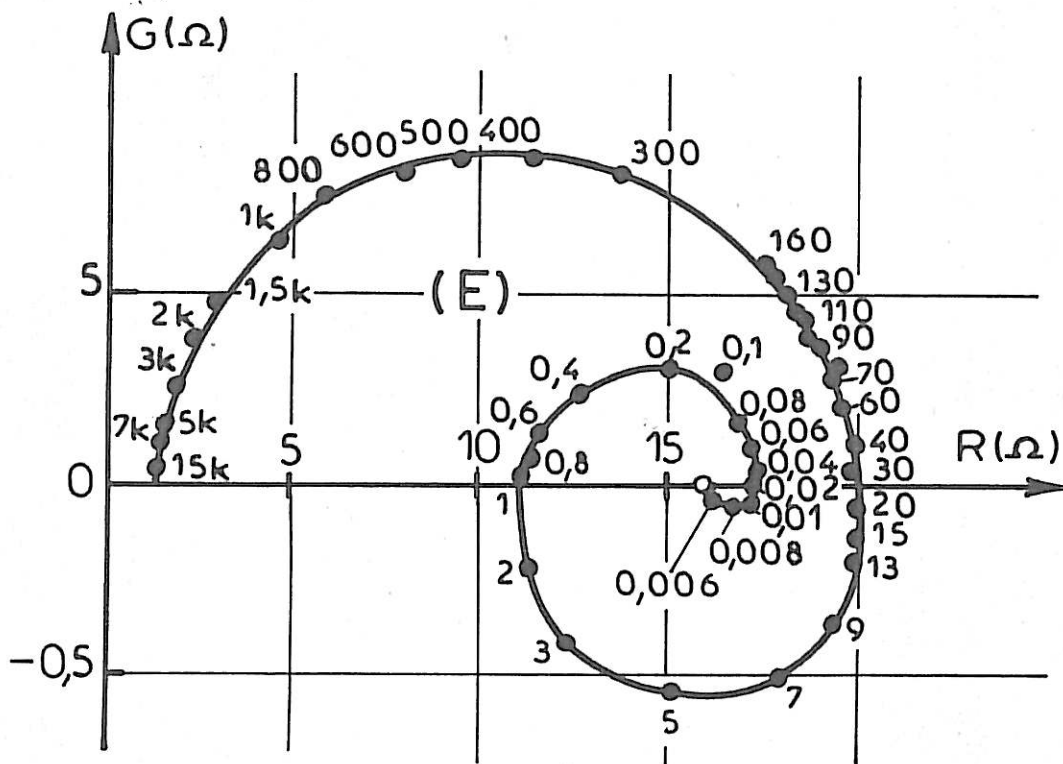


Fig. III-18

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES
ETATS STATIONNAIRES MULTIPLES

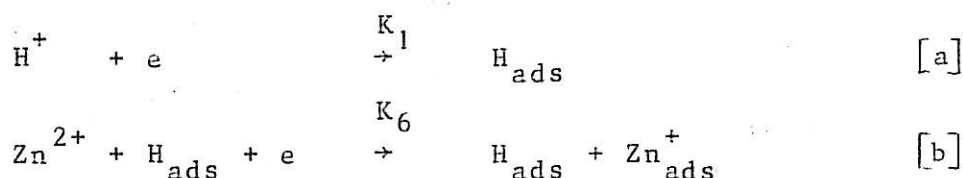
Les résultats expérimentaux relatifs au milieu acide présentent, par rapport à ceux obtenus en milieu basique, une relative simplicité. En effet, il semble qu'en milieu basique, le nombre d'adsorbats intermédiaires, et en conséquence, le nombre de réactions élémentaires soient plus élevés qu'en milieu acide. Aussi, dans ce chapitre, allons nous proposer un modèle susceptible d'interpréter les faits expérimentaux essentiels mis en évidence, en nous limitant à ceux obtenus en milieu acide.

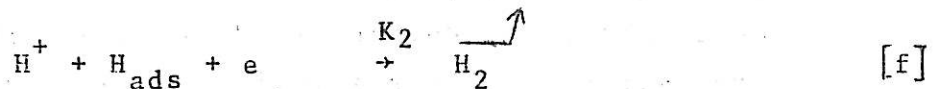
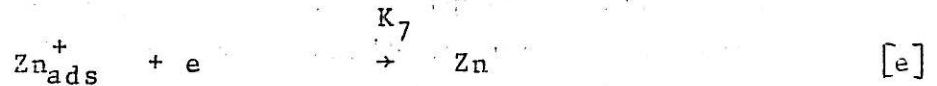
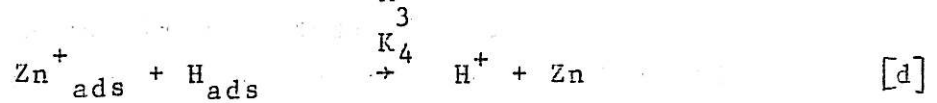
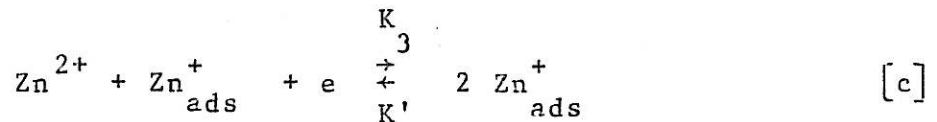
IV.1 - Modèle réactionnel

On sait qu'à l'interface métal-électrolyte un couplage diffusion-réaction hétérogène peut jouer un rôle déterminant pour établir, à potentiel donné, des états stationnaires multiples correspondant à trois densités de courant différentes (45). Or, c'est à l'abri de l'influence du transport de matière que la courbe de polarisation cathodique du zinc est, dans certaines conditions, en forme de S. C'est pourquoi nous avons recherché un modèle faisant intervenir uniquement des réactions hétérogènes, c'est-à-dire se déroulant à l'interface métal-électrolyte.

D'après certains travaux récents, on sait qu'en milieu homogène des réactions autocatalytiques peuvent conduire à des états stationnaires multiples (46-47). Le modèle que nous proposons, inspiré de celui de EDELSTEIN (47), est basé sur l'existence d'une telle réaction autocatalytique. Il met en jeu deux adsorbats intermédiaires de réaction que nous supposons être H_{ads} et l'ion monovalent Zn_{ads}^+ ; en première approximation, nous négligerons toute adsorption d'anion.

Nous proposons le schéma réactionnel suivant :





La réaction [a] correspond à l'adsorption d'hydrogène. La formation de $\text{Zn}_{\text{ads}}^{+}$ s'effectue par la réaction [b], catalysée par H_{ads} , et par la réaction autocatalytique [c]. L'aboutissement au dépôt métallique est réalisé par la réaction chimique [d] et par la réduction électrochimique [e]. Enfin, la réaction [f] correspond à la formation d'hydrogène gazeux.

Pour écrire les équations du système, nous admettons les hypothèses suivantes :

- Les deux substances H_{ads} et $\text{Zn}_{\text{ads}}^{+}$ s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir. Leurs concentrations superficielles sont respectivement $\beta_1 \theta_1$ et $\beta_2 \theta_2$, où θ_1 et θ_2 désignent les taux de recouvrement et où β_1 et β_2 sont les concentrations superficielles maximales correspondant à un recouvrement total de l'électrode par l'un ou par l'autre des deux adsorbats.

- Les constantes de vitesse électrochimiques K_i et K'_i varient avec la surtension cathodique selon la loi de Tafel :

$$K_i = k_i \exp(b_i x) \quad \text{pour les réactions directes,}$$

$$K'_i = k'_i \exp(-b'_i x) \quad \text{pour les réactions inverses,}$$

$$\text{où } b_i = \alpha_i F/RT \text{ et } b'_i = (1 - \alpha_i)F/RT, \alpha_i, F, R \text{ et } T$$

désignant respectivement le coefficient de transfert de la réaction cathodique, la constante de Faraday, la constante des

gaz parfaits et la température absolue. Dans le schéma réactionnel considéré, seule la réaction inverse de la réaction autocatalytique [c] n'a pas été négligée.

Les équations de la conservation de la matière à l'interface s'écrivent :

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

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_6 \theta_1 - A_4 \theta_1 \theta_2 + A_3 \theta_2 - A'_3 \theta_2^2 - A_7 \theta_2 \quad [2]$$

où les paramètres A_i sont les expressions suivantes :

$$A_1 = K_1 [H^+]$$

$$A_2 = K_2 \beta_1 [H^+]$$

$$A_3 = K_3 \beta_2 [Zn^{2+}]$$

$$A'_3 = K'_3 \beta_2^2$$

$$A_4 = K_4 \beta_1 \beta_2$$

$$A_6 = K_6 \beta_1 [Zn^{2+}]$$

$$A_7 = K_7 \beta_2$$

La densité de courant J est donnée par l'équation :

$$J = F [A_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) + (A_2 + A_6) \theta_1 + (A_3 + A_7) \theta_2 - A'_3 \theta_2^2] \quad [3]$$

Dans les conditions stationnaires où :

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

les taux de recouvrement θ_1 et θ_2 sont donnés

par les deux équations suivantes :

$$\theta_1 = \frac{A_1 (1-\theta_2)}{A_1 + A_2 + A_4 \theta_2} \quad [4]$$

$$\theta_2^3 + B\theta_2^2 + C\theta_2 + D = 0 \quad [5]$$

où les coefficients de l'équation du troisième degré sont :

$$B = \frac{A_1 + A_2}{A_4} - \frac{A_1 + A_3}{A_3'}$$
$$C = \frac{A_1}{A_3'} \left(\frac{A_6}{A_4} + 1 \right) - \frac{A_3 (A_1 + A_2)}{A_3' A_4}$$
$$D = - \frac{A_1 A_6}{A_3' A_4}$$

Dans ces conditions, la densité de courant stationnaire s'exprime par :

$$J = 2F [\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1] \quad [6]$$

et le rendement η de la réaction de dépôt s'écrit :

$$\eta = \frac{\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1)}{\theta_2 (A_7 + A_4 \theta_1) + A_2 \theta_1} \quad [7]$$

IV.2 - Courbe courant-tension stationnaire simulée.

Pour des valeurs convenables des paramètres, il existe un domaine de potentiels où l'équation [5] a trois racines réelles, comprises entre 0 et 1. Dans ces conditions, on obtient une courbe de polarisation stationnaire $J(x)$ en forme de S. A titre d'exemple, la figure IV-1 représente la courbe $J(x)$ calculée à l'aide d'un ordinateur CII 10070 avec pour paramètres A_i , exprimés en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ et correspondant à

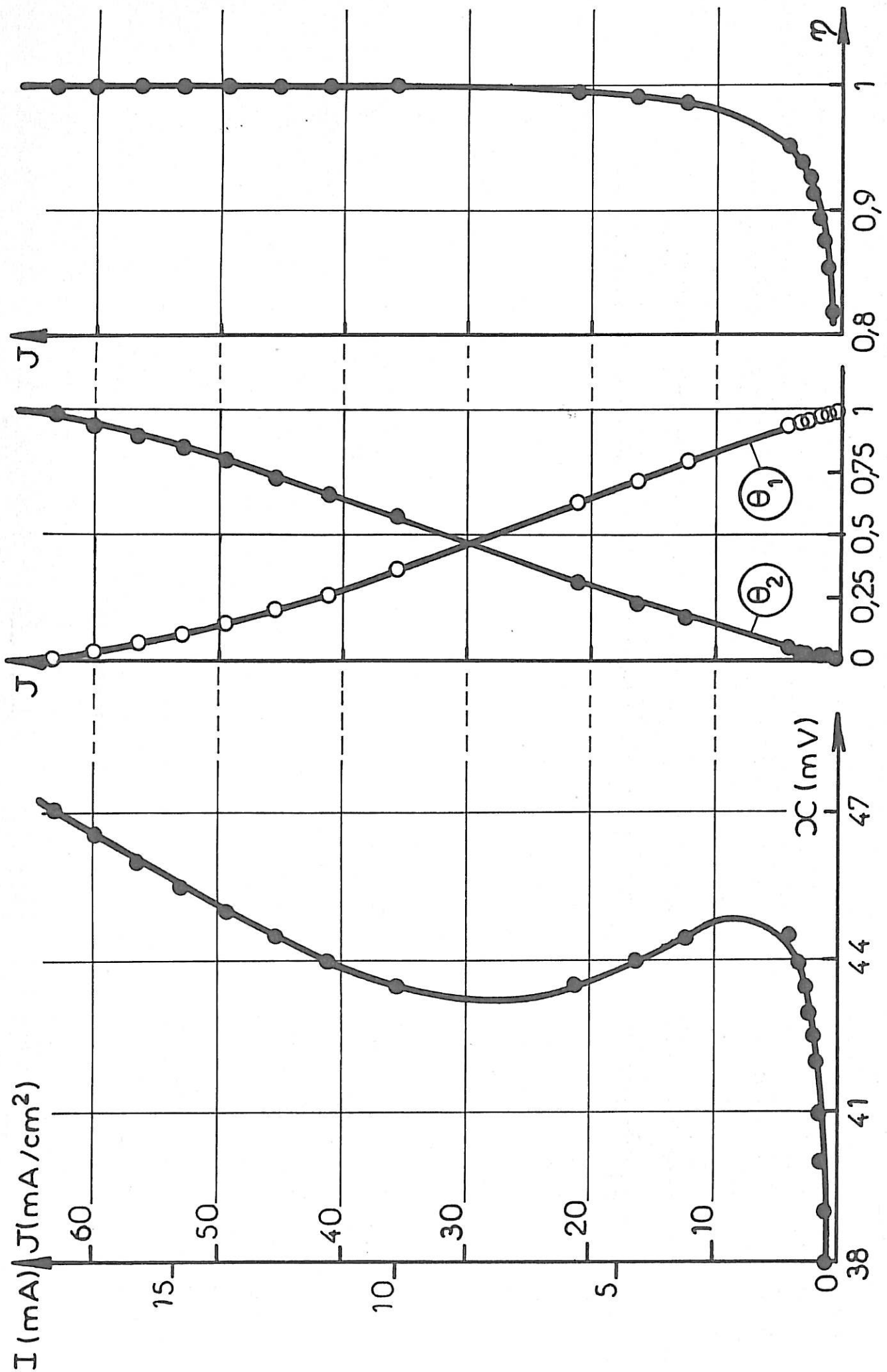


Fig. IV-1

un potentiel origine choisi arbitrairement :

$$A_1 = 0,11061 \cdot 10^{-6} ; A_2 = 0,3 \cdot 10^{-9} ; A_3 = 0,8763 \cdot 10^{-7} ;$$

$$A'_3 = 0,1229 \cdot 10^{-6} ; A_4 = 10^{-7} ; A_6 = 10^{-10} ; A_7 = 0,54 \cdot 10^{-7},$$

et avec les valeurs de b_i suivantes, exprimées en V^{-1} :

$$b_1 = 19,3 ; b_2 = 29,3 ; b_3 = 33,8 ; b'_3 = 4,8 ; b_6 = 19,3 ;$$

$b_7 = 38,6$. L'axe des ordonnées indique également les valeurs du courant correspondant à une électrode de surface $0,28 \text{ cm}^2$. On constate que la courbe courant-tension obtenue par simulation a une forme analogue à celle qu'on obtient expérimentalement (voir fig. III-6 courbe 1, et fig. III-9).

La figure IV-1 montre également l'évolution des taux de recouvrement θ_1 et θ_2 avec la densité de courant. On constate qu'au fur et à mesure que J augmente, θ_1 diminue et θ_2 croît : cela correspond, à l'interface, à un remplacement progressif de l'adsorbat H_{ads}^+ , par l'adsorbat Zn_{ads}^+ .

Sur cette même figure, nous avons également représenté l'évolution du rendement η de la réaction de dépôt calculé d'après l'équation [7]. On constate que celui-ci croît avec le courant et tend vers 1, en accord avec l'expérience [voir fig. III-3 et fig. III-9].

IV.3 - Calcul de l'impédance de l'électrode

Des petites variations sinusoïdales $\delta x = [\delta x] e^{j\omega t}$ autour de l'état stationnaire entraînent des petites variations $\delta\theta_1$, $\delta\theta_2$ et δJ telles qu'en se limitant aux accroissements du premier ordre, on obtienne à partir des équations [1], [2] et [3], les relations :

$$j\omega\beta_1 \delta\theta_1 = [A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2 b_2 \theta_1] \delta x - (A_1 + A_2 + A_4 \theta_2) \delta\theta_1 -$$

$$(A_1 + A_4 \theta_1) \delta\theta_2$$

[9]

$$j\omega\beta_2\delta\theta_2 = [A_6b_6\theta_1 + (A_3b_3 - A_7b_7)\theta_2 + A'_3b'_3\theta_2^2] \delta x - (A_4\theta_2 - A_6)\delta\theta_1 - (A_7 - A_3 + A_4\theta_1 + 2A'_3\theta_2)\delta\theta_2 \quad [10]$$

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\delta J}{\delta x} = \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)_{\theta_1, \theta_2} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_1} \right)_{x, \theta_2} \cdot \frac{\delta \theta_1}{\delta x} + \left(\frac{\partial J}{\partial \theta_2} \right)_{x, \theta_1} \cdot \frac{\delta \theta_2}{\delta x} \quad [11]$$

où Z_f est l'impédance faradique.

Le premier terme du second membre de l'équation [11] donne la résistance de transfert R_t :

$$\frac{1}{R_t} = F[A_1b_1(1-\theta_1-\theta_2) + (A_2b_2 + A_6b_6)\theta_1 + (A_3b_3 + A_7b_7)\theta_2 + A'_3b'_3\theta_2^2] \quad [12]$$

Les termes $\frac{\delta \theta_1}{\delta x}$ et $\frac{\delta \theta_2}{\delta x}$ se déduisent des équations [9] et [10] :

$$\frac{\delta \theta_1}{\delta x} = \frac{\Delta_1}{\Delta} \quad [13]$$

$$\frac{\delta \theta_2}{\delta x} = \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad [14]$$

avec :

$$\Delta = \begin{bmatrix} j\omega\beta_1 + A_1 + A_2 + A_4\theta_2 & A_1 + A_4\theta_1 \\ A_4\theta_2 - A_6 & j\omega\beta_2 + A_7 - A_3 + A_4\theta_1 + 2A'_3\theta_2 \end{bmatrix} \quad [15]$$

$$\Delta_1 = \begin{bmatrix} A_1b_1(1-\theta_1-\theta_2) - A_2b_2\theta_1 & A_1 + A_4\theta_1 \\ A_6b_6\theta_1 + (A_3b_3 - A_7b_7)\theta_2 + A'_3b'_3\theta_2^2 & j\omega\beta_2 + A_7 - A_3 + A_4\theta_1 + 2A'_3\theta_2 \end{bmatrix} \quad [16]$$

$$\Delta_2 = \begin{bmatrix} j\omega\beta_1 + A_1 + A_2 + A_4\theta_2 & A_1 b_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2 b_2 \theta_1 \\ A_4 \theta_2 - A_6 & A_6 b_6 \theta_1 + (A_3 b_3 - A_7 b_7) \theta_2 + A_3' b_3' \theta_2^2 \end{bmatrix} \quad [17]$$

L'impédance faradique devient telle que :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} + F(A_2 + A_6 - A_1) \frac{\Delta_1}{\Delta} + F(A_3 + A_7 - A_1 - 2A_3' \theta_2) \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad [18]$$

En considérant la capacité C_d de double couche en parallèle avec Z_f , on obtient l'impédance $Z = R - jG$:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_f} + jC_d \omega \quad [19]$$

On constate que certains diagrammes d'impédance $G(R)$ prévus à partir de ce modèle sont semblables à ceux qu'on obtient expérimentalement. A titre d'exemple, sur la figure IV-2, nous avons représenté les diagrammes calculés pour une surtension $x = 44\text{mV}$ et avec $C_d = 53\mu\text{F}/\text{cm}^2$, $\beta_1 = 2,72 \cdot 10^{-7}$ atomes grammes/ cm^2 et $\beta_2 = 2,72 \cdot 10^{-10}$ atomes grammes/ cm^2 . La valeur de C_d utilisée est de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées expérimentalement pour la capacité en parallèle sur l'impédance faradique. La valeur de β_2 correspond à $\frac{1}{10}$ du nombre d'atomes de zinc par unité de surface dans le plan compact (0001) où la distance interatomique vaut $2,659 \text{ \AA}$, alors que β_1 correspond à cent fois cette valeur.

On constate que l'allure des diagrammes d'impédance calculés aux points A et B correspond bien à celle qu'on obtient expérimentalement (voir fig. III-4). Cependant, le diagramme expérimental (B) présente une boucle inductive supplémentaire qui n'est pas prévue par le modèle. De plus, nous n'avons pas mis en évidence expérimentalement la différence de forme existant entre les diagrammes calculés aux

points A et C. Ceci prouve que le schéma réactionnel est en réalité encore plus complexe que celui que nous proposons. En outre, le fait qu'une valeur de β_1 relativement grande soit nécessaire pour bien séparer les deux constantes de temps de relaxation demeure un point assez obscur et peut avoir, entre autres, plusieurs causes. D'une part, la taille plus petite de H_{ads} par rapport à celle de Zn_{ads}^+ indique que β_1 est certainement supérieur à β_2 . D'autre part, assimiler la surface active de l'électrode à un plan idéal, en négligeant toute rugosité tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle des gradins atomiques constitue une approximation grossière. Enfin, les réactions élémentaires doivent, en réalité, s'effectuer dans une double couche dont l'épaisseur n'est pas nulle.

Cependant, le modèle proposé dans ce chapitre, montre qu'avec des hypothèses relativement simples, on peut prévoir l'existence d'une courbe de polarisation présentant des états stationnaires multiples, l'évolution du rendement le long de cette courbe et l'existence d'une impédance d'électrode qui, en basse fréquence, est inductive et caractérisée par deux processus de relaxation.

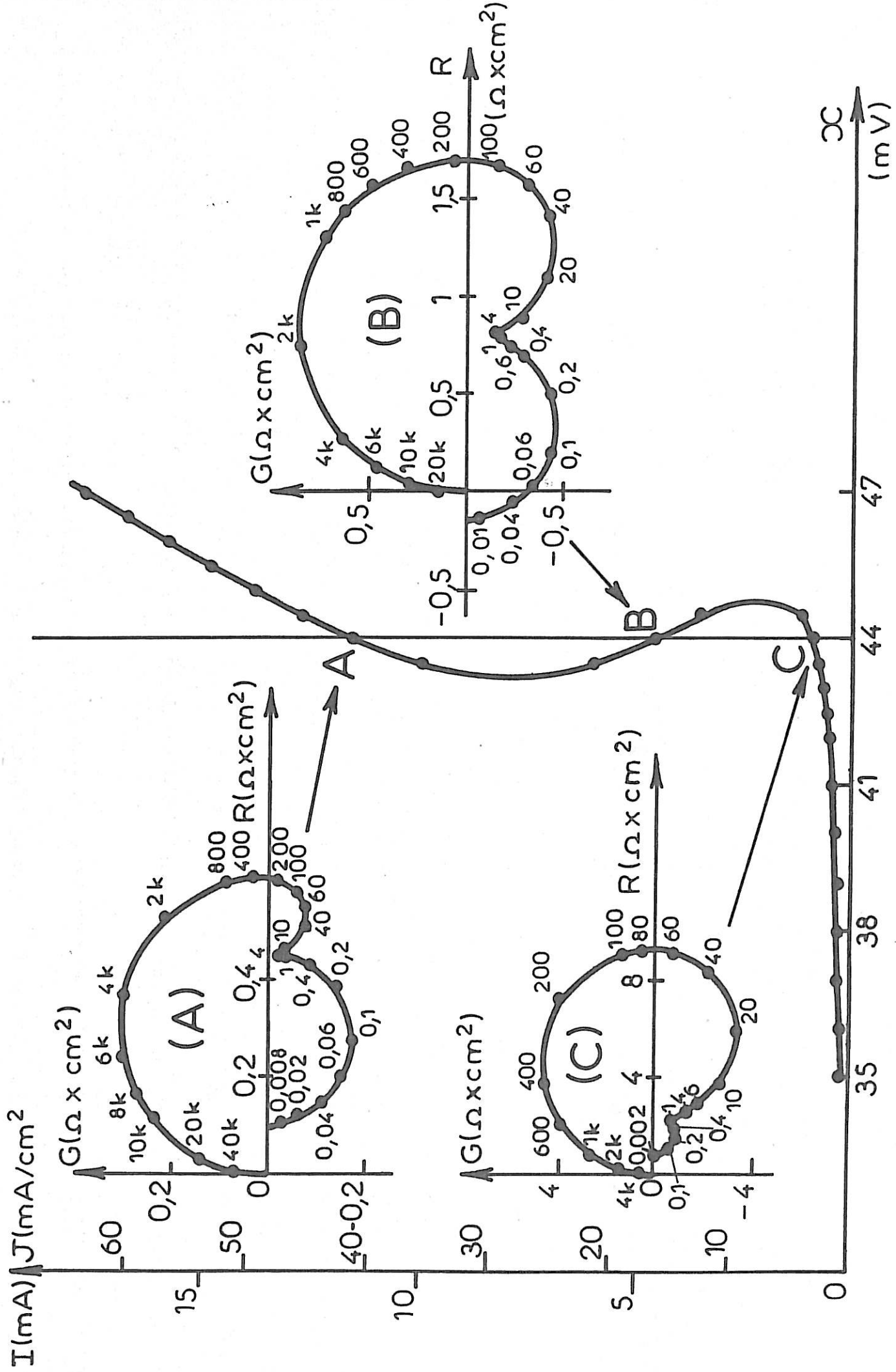


Fig. IV-2

CONCLUSION

Ce mémoire montre qu'en se plaçant à l'abri de l'influence du transport de matière, l'analyse conjuguée de l'impédance cathodique et des courbes de polarisation nous a permis d'accéder aux réactions élémentaires de transfert de charges au cours de l'électrocristallisation du zinc.

En milieu acide, dans certaines conditions de pH et de concentration en ions Zn^{2+} , nous avons mis en évidence l'existence d'une courbe de polarisation comportant des états stationnaires multiples. En outre, nous avons montré que l'impédance de l'électrode est, en basse fréquence, inductive et caractérisée par trois processus de relaxation. Ces processus peuvent s'expliquer par la relaxation des taux de recouvrement de l'électrode par trois intermédiaires d'adsorption. Le caractère inductif de l'impédance, l'allure de la courbe de polarisation et l'évolution du rendement de la réaction avec le courant sont en accord avec un modèle réactionnel de transfert de charge en plusieurs étapes où interviendraient en première approximation l'adsorption de H_{ads} et l'adsorption autocatalytique de Zn_{ads}^+ .

En solution de potasse concentrée, nous avons montré que l'impédance cathodique est caractérisée en basse fréquence par quatre processus de relaxation. Ceci prouve que l'électrocristallisation fait intervenir au moins quatre intermédiaires d'adsorption coexistant à l'interface métal électrolyte.

L'addition à l'électrolyte, de thiourée en milieu acide, ou d'acétate de plomb en milieu basique, nous a permis de mettre en évidence le caractère inhibiteur de ces adjuvants. En outre, nous avons montré que ces inhibiteurs modifient essentiellement les vitesses relatives des différentes réactions qui interviennent au cours de l'électrocristallisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. GAISER et K. E. HEUSLER - Die Kinetik zinkelektrode in zinkperchloratlösungen ; *Electrochim. Acta* (1970), 15, 161.
- [2] J. O'M. BOCKRIS, Z. NAGY et A. DAMJANOVIC - On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.* (1972), 119, N° 3, 285.
- [3] T. P. DIRKSE et N. A. HAMPSON - The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution - I. Exchange current density measurements using the galvanostatic method. *Electrochim. Acta* (1972), 17, 135.
- [4] T. P. DIRKSE et N. A. HAMPSON - The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution - II. Exchange current density measurements using the double-impulse method. *Electrochim. Acta* (1972), 17, 383.
- [5] T. P. DIRKSE et N. A. HAMPSON - The Zn(II)/Zn exchange reaction in KOH solution. III. Exchange current measurement using the potentiostatic method. *Electrochim. Acta* (1972), 17, 1113.
- [6] N. A. HAMPSON, G. A. HERDMAN et R. TAYLOR - Some kinetic and thermodynamic studies of the system Zn/Zn(II), OH⁻ *J. Electroanal. Chem.* (1970), 25, 9.
- [7] D. A. PAYNE et A. J. BARD - The Mechanism of the Zinc (II)-Zinc amalgam electrode reaction in alkaline media as studied by chronocoulometric and voltametric techniques. *J. Electrochem. Soc.* (1972), 119, 1665.
- [8] Ph. BROUILLET et F. JOLAS - Etude cinétique de la corrosion du zinc en présence d'une solution concentrée de chlorures de zinc et d'ammonium. *Electrochim. Acta* (1962), 6, 245.
- [9] A. T. VAGRAMYAN et M. JAMAGORTCIAN - Electrocrystallisation des métaux et adsorption inhibitrice, Moscou (1969), chapitre 2.
- [10] I. EPELBOIN et M. KEDDAM - Faradaic impedance: diffusion impedance and reaction impedance. *J. of Electrochem. Soc.* (1970), 117, N° 8, 1052.
- [11] R. WIART - Contribution à l'étude cinétique de l'électrocrystallisation du nickel. Influence de quelques inhibiteurs organiques. Thèse de doctorat d'Etat, Paris, (1968), N° d'enregistrement au C.N.R.S. AO 2605 ; *Oberfläche surface* (1968), 9, 213, 241, 275.

- [12] I. EPELBOIN et R. WIART - Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solutions. *J. of Electrochem. Soc.* (1971), 118, N° 10, 1577.
- [13] I. EPELBOIN, F. LENOIR et R. WIART - Etude par analyse de l'impédance cathodique des processus élémentaires de la croissance cristalline d'un dépôt électrolytique. *J. of Crystal Growth* (1972), 13/14, 417.
- [14] F. LENOIR et R. WIART - Etude du mécanisme de l'électrocrystallisation de quelques métaux par une méthode d'impédance. *Métaux, Corrosion, Industrie* (1972), 47, N° 557, 1 et 47, N° 558, 59.
- [15] V. G. LEVICH - *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York (1962).
- [16] C. GABRIELLI - Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. Thèse de doctorat d'Etat, Paris, (1973), N° d'enregistrement au C.N.R.S. AO 8060 ; *Métaux, Corrosion, Industrie*, (1973), 48, N° 573, 171.
- [17] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI - Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. *J. of Applied Electrochem.*, (1972), 2, 71.
- [18] W. LORENZ - Impedanzspektrum einer Kristallisationselektrode. Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber, Kupfer, Blei und Zink. *Z. Physik. Chem. N.F.* (1959), 19, 377.
- [19] J. T. CLARK et N. A. HAMPSON - The Zn II/Zn exchange reaction. *J. Electroanal. Chem.* (1970), 26, 307.
- [20] K. J. EULER - Impedanzmessungen an rotierenden Zinkelektroden Metalloberfläche (1971), 25, N° 1, 13.
- [21] K. J. EULER - Das Impedanz-Spektrum elektrochemischer Stranquellen. *Electrochim. Acta* (1972), 17, N° 4, 619.
- [22] N. PETRIC et B. LOVRECEK - Impedance measurements of the passive Zinc - Electrolyte system ; *Werkstoffe und Korrosion* (1972), N° 4, 270.
- [23] J. P. G. FARR et N. A. HAMPSON - Faradaic impedance of zinc electrodes in alkaline solution ; *Trans. Farad. Soc.* (1966), 62, N° 12, 3493.
- [24] N. A. PANGAROV - On the crystal orientation of electro-deposited metals ; *Electrochim. Acta*, (1964), 9, 721.

- [25] R. KAISHEV et G. BLIZNAKOFF - *C. R. Acad. Sci. Bulg.* (1948) 23.
- [26] N. A. PANGAROV et S. D. VITKOVA - Preferred orientation of Electrodeposited cobalt crystallites ; *Electrochim. Acta* (1966), 11, 1733.
- [27] G. I. FINCH, H. WILLMAN et L. YANG - Crystal Growth at the cathode. *Disc. Faraday Soc. "Electrodes processes"* (1947), 144.
- [28] H. WILMAN - The temperature attained at the surface of growing deposit and the origin of stress in deposits. *Proc. Phys. Soc. London*, (1955), 68B, 474.
- [29] R. SATO - Crystal growth of Electrodeposited zinc. *J. of Electrochem. Soc.* (1959), 106, N° 3, 206.
- [30] S. HIGUCHI et Y. MIYAKE - Dépôt électrolytique de zinc à partir d'une solution très basique ; *Bull. Govern. Industr. Res. Inst. Jap.* (1971), 22, N° 1, 30.
- [31] G. MAURIN - Contribution à l'étude des dépôts électrolytiques texturés de nickel et de cobalt ; thèse de doctorat d'Etat Paris (1970), N° d'enregistrement au C.N.R.S. : AO 4073 ; *Oberfläche Surface* (1970), 11, 297, 309 et (1971), 12, 8, 24, 47, 54.
- [32] R. D. NAYBOUR - The effect of Electrolyte flow on the Morphology of zinc electrodeposited from Aqueous Alkaline solution containing zincate ions ; *J. Electrochem. Soc.* (1969), 116, 520.
- [33] V. A. NIKOLAEVA, A. N. KHARIN et F. I. FLUGOTARENKO - Dépôt cathodique de zinc à partir de solutions de sulfates additionnées de thiourée. *Zh. Prikl. Khim. SSSR* (1971), 44, 1047.
- [34] F. MANSFIELD et S. GILMAN - The effect of potential and time on deposition characteristics of zinc on a zinc single crystal in KOH. *J. of Electrochem. Soc.* (1970), 117, 1521.
- [35] V. V. ROMANOV - Reason for the formation of a zinc Sponge during the electrolysis of zincate solutions at low current densities. *Soviet Electrochemistry*, (1971), 7, N° 10, 1400.
- [36] J. W. DIGGLE et A. DAMJANOVIC - The inhibition of the dendritic electrocrystallization of zinc from doped alkaline zincate solutions ; *J. of Electrochem. Soc.* (1972), 119, 1649.
- [37] M. DAGUENET - Contribution à l'étude du transport de matière en solution concentrée à l'aide d'un disque tournant, applications électrochimiques ; *Publ. Scient. et Tech. du Ministère de l'Air, Paris*, (1969).

- [38] Ph. MOREL - Contribution à l'étude des mécanismes de dissolution du fer, du nickel et du chrome par l'analyse des courbes de polarisation anodique. Thèse de doctorat d'Etat, Paris (1968), N° d'enregistrement au C.N.R.S. A.O. 2346 ; Traitements de surface A.I.T.E., (1969), N° 89, 9 et N° 91, 37.
- [39] I. EPELBOIN, E. LEJAY et R. WIART - Etude de l'impédance d'une électrode de zinc en milieu $ZnCl_2-NH_4Cl$. C. R. Acad. Sc., Paris (1972), 274 C, 178.
- [40] E. LEJAY et R. WIART - inédit.
- [41] R. WIART, E. LEJAY et F. LENOIR - Etude du transfert de charge au cours de l'électrocristallisation de quelques métaux. Communication au 8ème Congrès Interfinish, Bâle, Sept. 1972, sous presse.
- [42] T. P. DIRKSE - The nature of zinc containing Ion in Strongly alkaline solutions. J. of Electrochem. Soc. (1954), 101, 328.
- [43] J. S. FORDYCE et R. L. BAUM - Vibrational Spectra of solutions of zinc oxide in Potassium Hydroxide. J. Chem. Phys. (1965), 43, 843.
- [44] G. H. NEWMAN et G. E. BLOMGREEN - N. M. R. Study of Complex ions in the aqueous ZnO - KOH System. J. Chem. Phys. (1965), 43, 2744.
- [45] C. GABRIELLI et M. KEDDAM - Réactions hétérogènes couplées par la diffusion : états stationnaires multiples, impédance et stabilité ; J. Electroanal. Chem., sous presse.
- [46] C. VIDAL - Sur une structure d'états stationnaires multiples. C. R. Acad. Sc. Paris, Série C (1972), 274, 1713.
- [47] B. B. EDELSTEIN - Biochemical Model with multiple steady states and hysteresis. J. theor. Biol. (1970), 29, 57.