



HAL
open science

Comportement cinétique de l'électrode de zinc en milieu alcalin : mécanisme d'électrocristallisation et de dissolution anodique en présence d'une couche inhibitrice interfaciale

Boualem Saidani

► To cite this version:

Boualem Saidani. Comportement cinétique de l'électrode de zinc en milieu alcalin : mécanisme d'électrocristallisation et de dissolution anodique en présence d'une couche inhibitrice interfaciale. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1989. Français. NNT : 1989PA077110 . tel-04862663

HAL Id: tel-04862663

<https://hal.science/tel-04862663v1>

Submitted on 3 Jan 2025

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

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



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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité : ELECTROCHIMIE

Présentée par

Monsieur Boualem SAIDANI

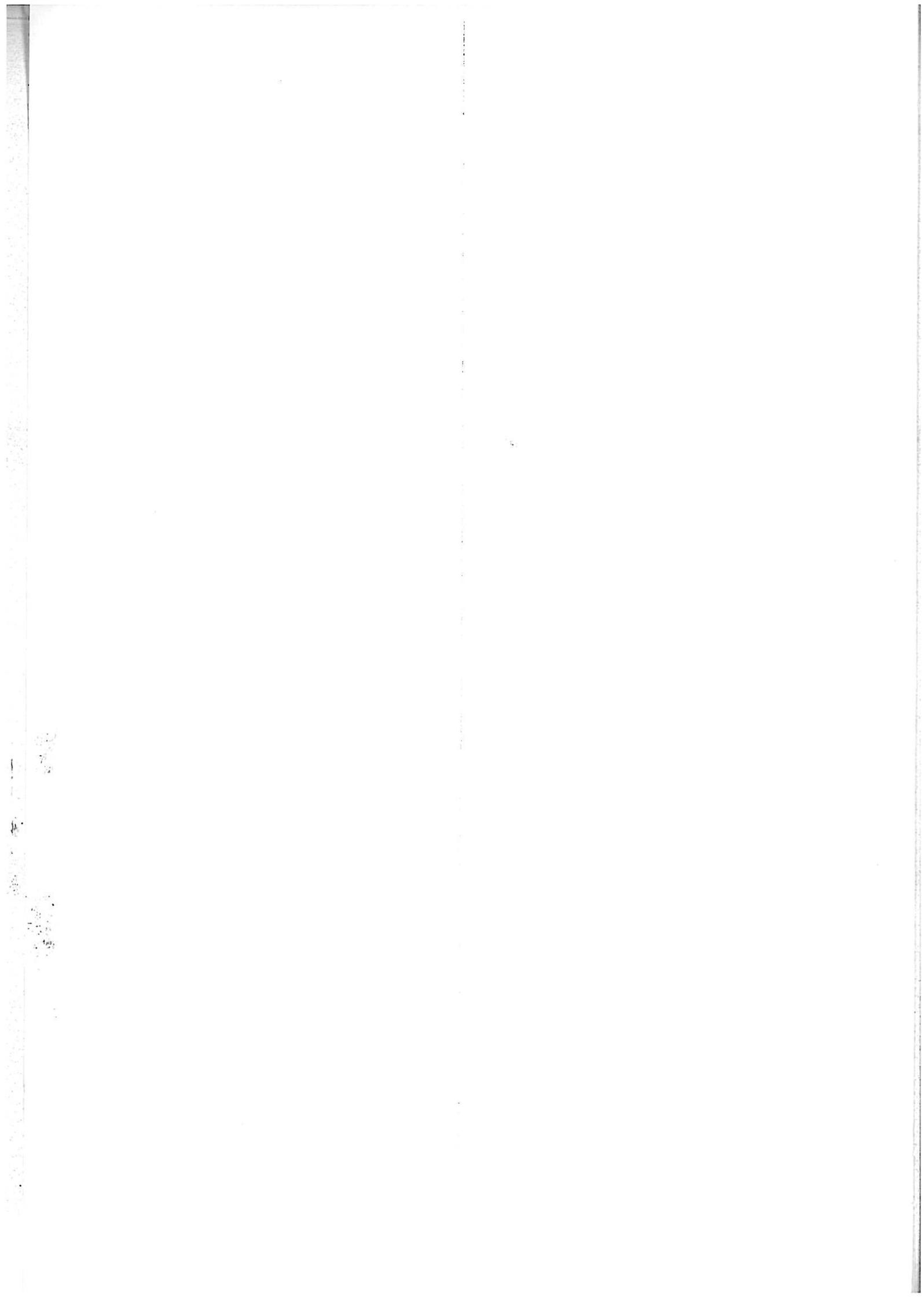
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VII

SUJET DE LA THESE

COMPORTEMENT CINETIQUE DE L'ELECTRODE DE ZINC
EN MILIEU ALCALIN : MECANISME
D'ELECTROCRISTALLISATION ET DE DISSOLUTION
ANODIQUE EN PRESENCE D'UNE COUCHE INHIBITRICE
INTERFACIALE

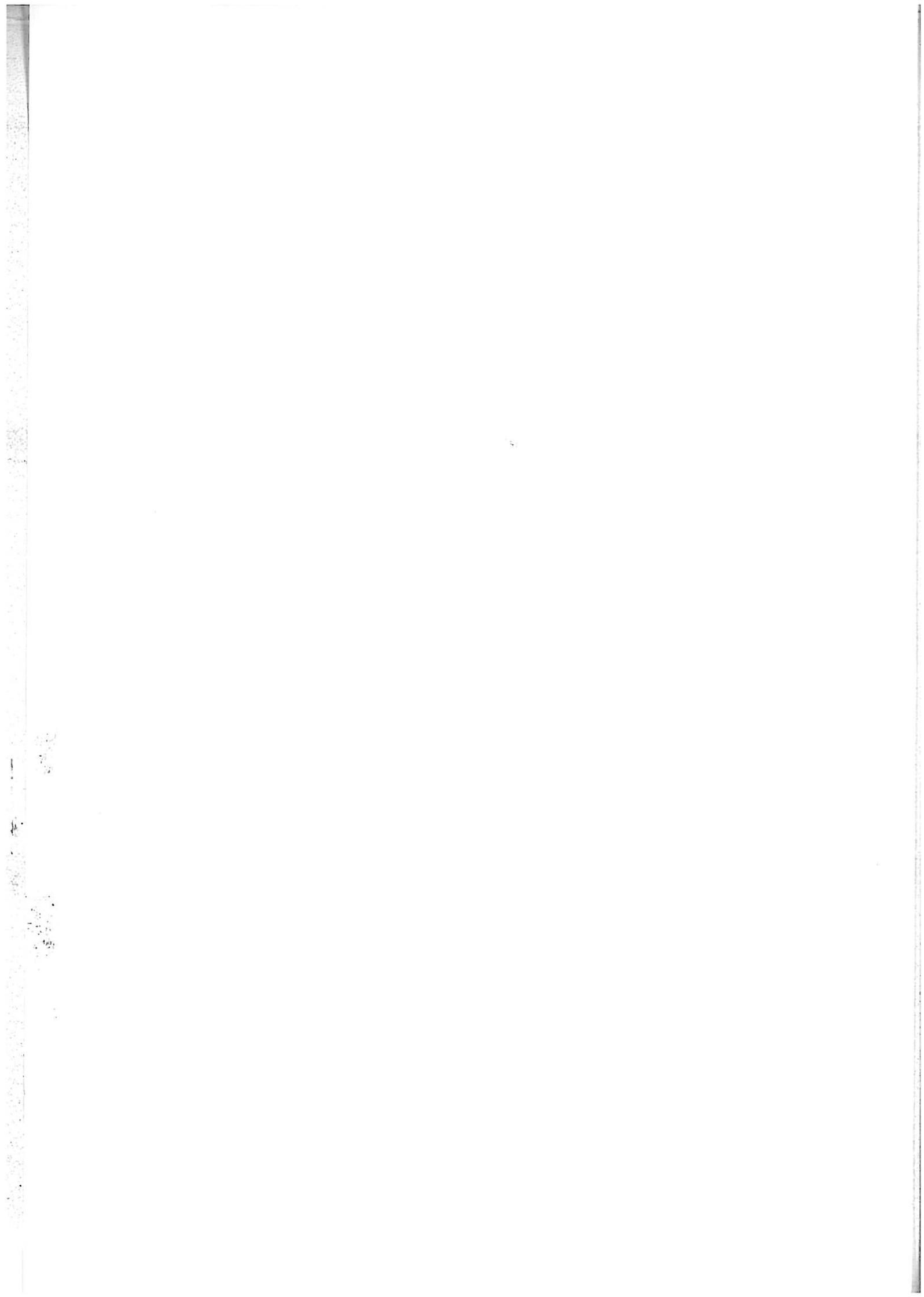
Soutenue le 3 Juillet 1989, devant le jury composé de :

Mr. M.CHEMLA	Président
Mrs. G.BRONOEL C.FIAUD	Rapporteurs
Mme. C.CACHET Mrs. C.P.LACAZE R.WIART	Examineurs



A mes parents,

A ma famille,



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, LP 15 du CNRS, associé à l'Université Pierre & Marie Curie (PARIS VI). Je tiens à affirmer ma profonde gratitude à Monsieur M.FROMENT, Directeur du laboratoire, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli.

Je voudrais exprimer ma respectueuse gratitude au MINISTERE ALGERIEN DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, pour la bourse de formation à l'étranger qu'il m'a accordée.

C'est un honneur pour moi de remercier Monsieur M.CHEMLA, Professeur à l'Université Pierre & Marie Curie, qui a bien voulu présider mon jury de thèse.

Je suis très heureux d'exprimer ici mes plus vifs remerciements à Monsieur G.BRONOEL, Directeur de Recherche au CNRS, et à Monsieur C.FIAUD, Professeur à l'Université Pierre & Marie Curie, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde estime.

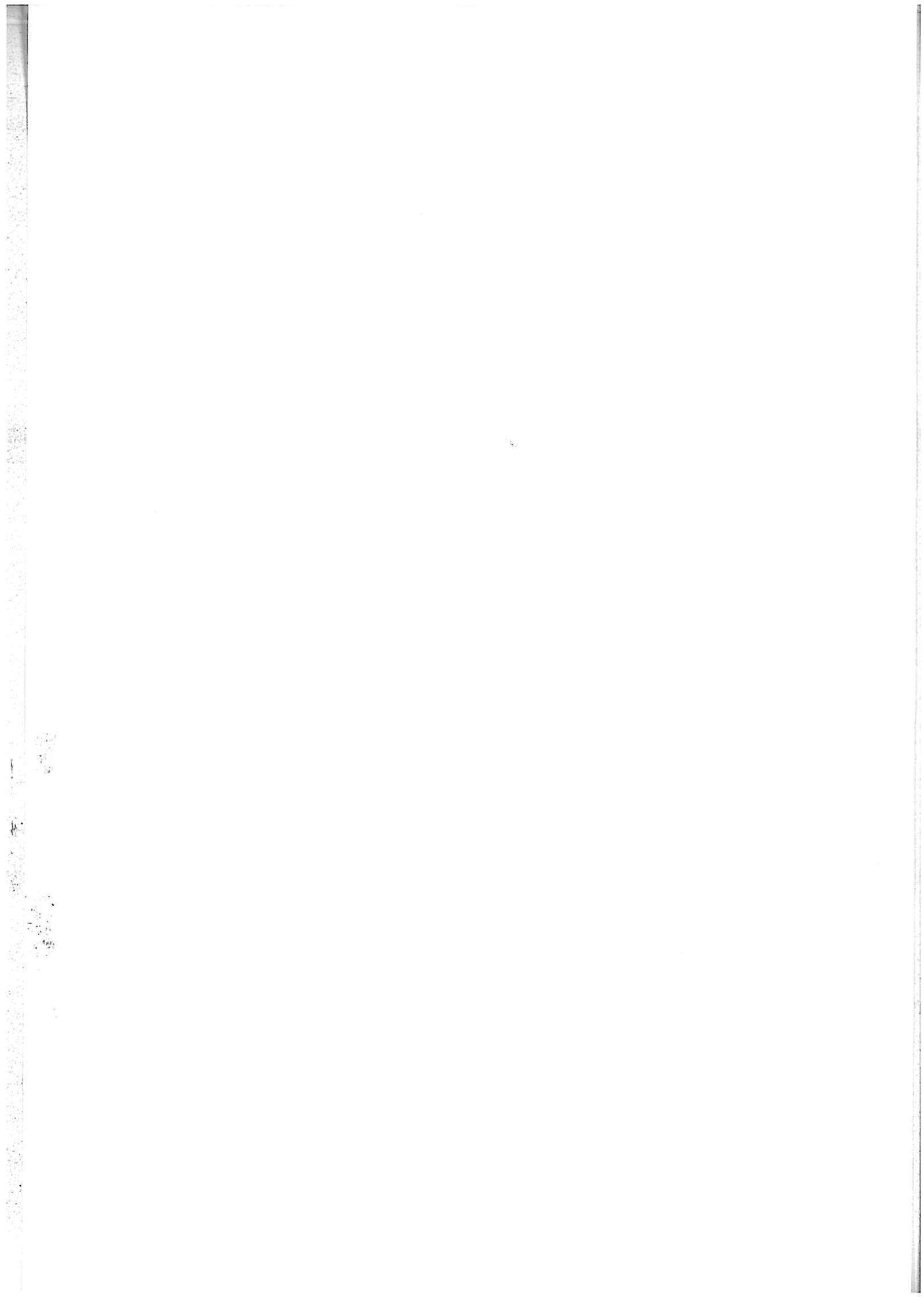
Monsieur C.P.LACAZE, Professeur à l'Université Paris VII a bien voulu examiner mon travail. Qu'il veuille accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur R.WIART, Directeur de Recherche au CNRS, qui après m'avoir proposé ce sujet m'a constamment guidé et encouragé. En me faisant profiter de sa longue expérience, je lui dois beaucoup. Qu'il trouve dans ce mémoire le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Pendant mon séjour au laboratoire, Madame C.CACHET, Ingénieur au CNRS s'est intéressée à mon travail en le suivant de près. Je voudrais la remercier très sincèrement de ses conseils précieux et de l'aide qu'elle m'a toujours apportée.

Au moment où je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes collègues de laboratoire auprès desquels j'ai toujours trouvé un excellent esprit de coopération, je voudrais remercier tout spécialement Monsieur C.DESLOUIS, Directeur de recherche au CNRS, et Mademoiselle S.JOIRET, Chargée de Recherche au CNRS qui m'ont respectivement initié aux techniques de l'impédance EHD et à la spectroscopie Raman.

Je ne peux manquer enfin de remercier Madame J.SAUVINET et Mademoiselle F.PILLIER pour leur aide dans l'observation et l'analyse des surfaces. A l'ensemble du personnel technique, et en particulier à Messieurs R.VAESKEN, S.MAURO et Madame S.BRIN, j'adresse mes chaleureux remerciements pour la réalisation pratique de ce manuscrit.



RESUME

Le comportement de l'électrode de zinc en milieu alcalin a été étudié essentiellement par la méthode des impédances électrochimiques. Un modèle cinétique a été développé et ensuite testé. Aux faibles polarisations cathodiques, on montre que la croissance irrégulière des dépôts de zinc est due à la présence d'une couche interfaciale semi-bloquante de ZnO qui freine le transport ionique qui s'effectue par diffusion à travers la couche. Les propriétés de cette dernière dépendent du potentiel et de la composition de l'électrolyte. Lorsque la polarisation cathodique est suffisante, la couche devient conductrice et son épaisseur diminue brutalement, ce qui se traduit par une forte activation du transfert de charge à travers la couche, permettant ainsi la croissance de dépôts compacts. Dans le domaine d'activation anodique, notamment aux faibles polarisations, la dissolution du zinc se fait aussi à travers une couche conductrice poreuse de produits d'oxydation qui se renouvellent en permanence sur la surface de l'électrode. Les propriétés électriques et géométriques de cette couche contrôlent les réactions de transfert de charge qui se déroulent essentiellement au fond des pores et en partie le long des parois latérales des pores.

ABSTRACT

The behaviour of zinc electrode in alkaline electrolyte has been investigated essentially by electrochemical impedance spectroscopy. A model has been developed and successfully tested. At low cathodic overpotential the irregular growth of zinc deposit is shown to be due to the presence of an interfacial semi-blocking layer of ZnO which reduces the ion transport taking place by diffusion through the layer. The properties of this layer depend on potential and electrolyte composition. When the cathodic polarization is high enough the layer becomes conductive and thinner thus sharply activating the charge transfer through the layer and allowing the growth of compact deposits. In the anodic activation range, mainly at low overpotentials, zinc dissolution takes place through a porous conductive layer of oxidation products which is perpetually renewed at the electrode surface. The geometrical and electrical properties of this layer control the charge transfer taking place essentially at the pore bottoms and to a slight extent, along the lateral walls of pores.

TABLE DES MATIERES

<u>CHAPITRE I</u>	INTRODUCTION : POSITION DU PROBLEME	1
<u>CHAPITRE II</u>	CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES	12
II.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	13
II.1.1	Electrolyte	13
II.1.2	Cellules	15
II.1.3	Electrodes	18
	a) Electrode de travail	18
	b) Contre électrode	18
	c) Electrode de référence	19
II.2	METHODES EXPERIMENTALES	19
II.2.1	Méthodes électrochimiques stationnaires	19
	a) Courbes de polarisation (I,E)	19
	b) Caractéristique (I^{-1} , $\Omega^{-1/2}$)	24
II.2.2	Méthodes électrochimiques transitoires	25
	a) Impédance électrochimique	26
	b) Impédance électrohydrodynamique	29
II.2.3	Méthodes d'observation et d'analyse des surfaces	33
	a) Spectroscopie Raman	34
	b) Microscopie électronique à balayage	38
	c) Microscopie électronique en transmission	38
	d) Analyse de la surface par réaction nucléaire	39

CHAPITRE III

CINETIQUE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC

40

III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

41

III.1.1 Courbe de polarisation stationnaire et
morphologie des dépôts

41

III.1.2 Diagrammes d'impédance électrochimique

47

III.1.3 Influence de la concentration de l'électrolyte

58

III.1.4 Influence d'une anode soluble de zinc

59

III.1.5 Effet du plomb

64

III.1.6 Influence d'un additif organique tensio-actif

65

a) Effet sur les courbes de polarisation

65

b) Effet sur les diagrammes d'impédance

66

c) Effet sur la morphologie des dépôts

67

d) Action des ADZ en présence du F1110

76

e) Effet de la vitesse de rotation de l'électrode

76

de travail en présence du F1110

76

III.1.7 Dosage d'oxygène et du fluor présents à
l'électrode de travail

77

III.1.8 Tentative d'identification de la couche
interfaciale par diffraction des électrons

78

III.1.9 Analyse de la couche interfaciale par
spectroscopie Raman

80

III.2 ANALYSE THEORIQUE DU MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC : ROLE DE LA COUCHE INTERFACIALE ET INFLUENCE DE L'ADDITIF F1110

86

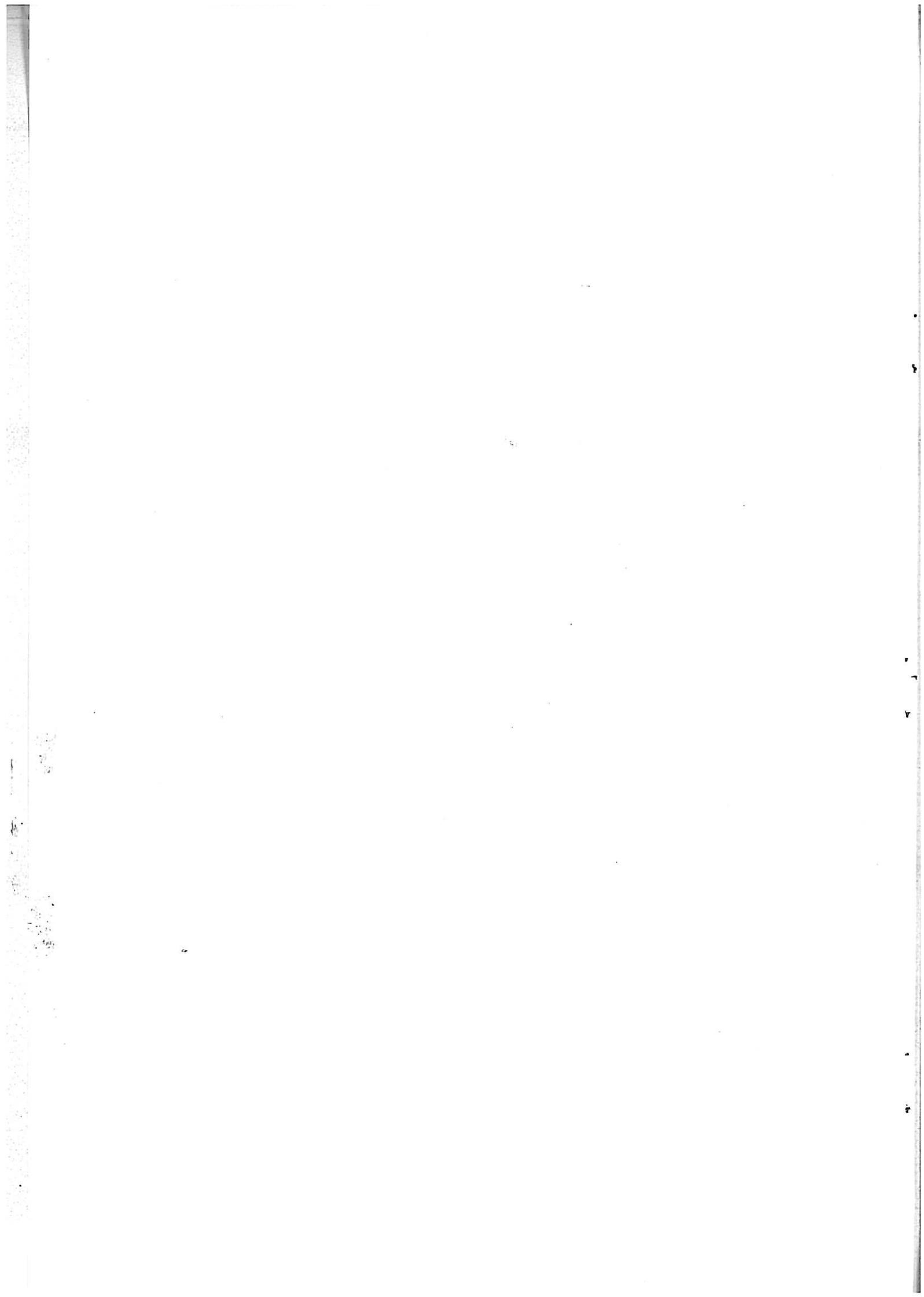
III.2.1 Mécanisme de formation des dépôts irréguliers

86

III.2.2 Mécanisme de formation des dépôts compacts

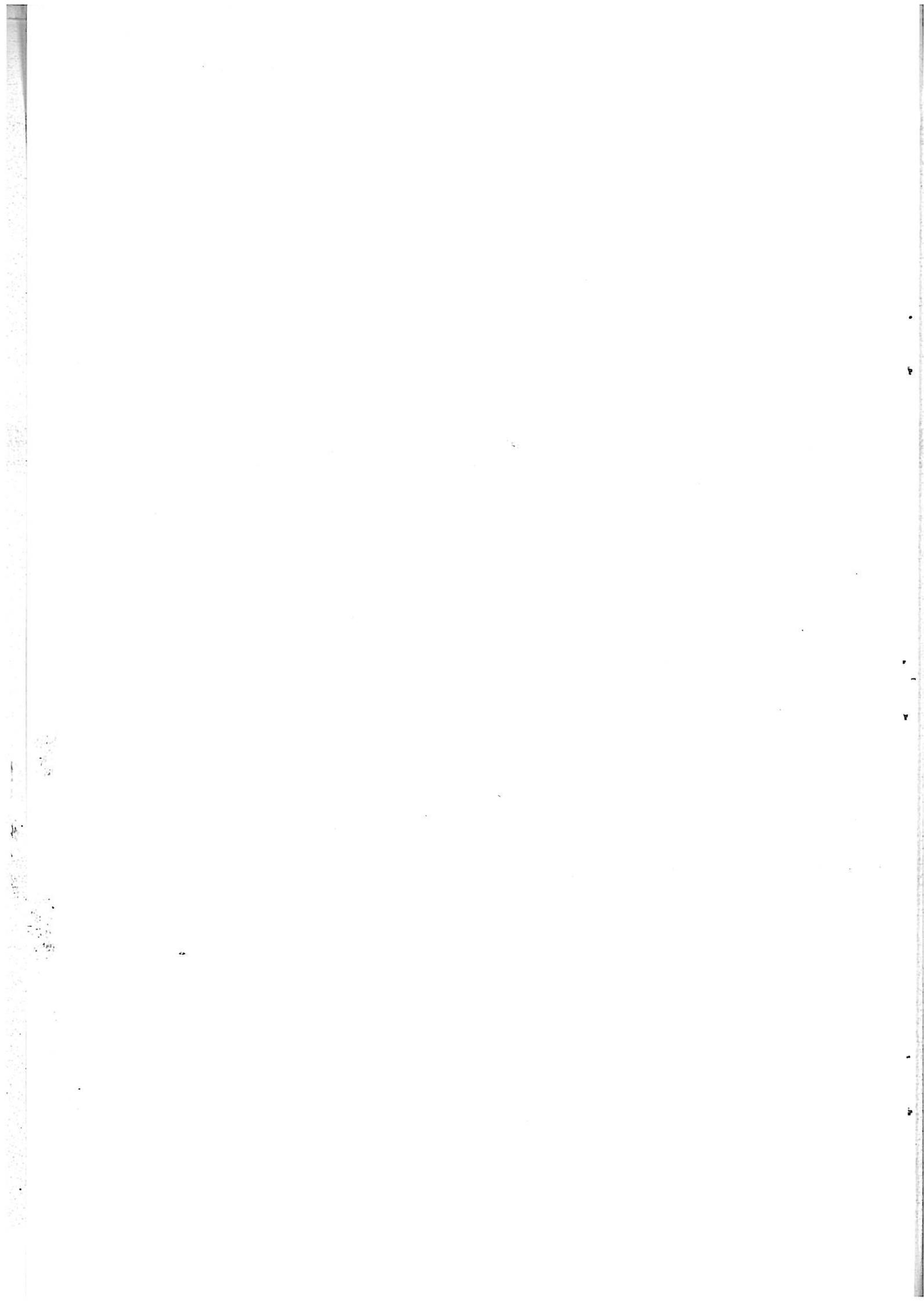
98

<u>CHAPITRE IV</u>	CINETIQUE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU ZINC	114
	IV.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	115
	IV.1.1 Courbe de polarisation stationnaire et morphologie de l'électrode de zinc	115
	IV.1.2 Mesure d'ordre de réaction anodique en OH ⁻	118
	IV.1.3 Caractéristique (I^{-1} , $\Omega^{-1/2}$)	119
	IV.1.4 Diagrammes d'impédance électrochimique	121
	IV.1.5 Influence de l'additif F1110	127
	IV.1.6 Diagrammes d'impédance électrohydrodynamique (EHD)	129
	IV.1.7 Analyse de la composition de la couche poreuse	132
	IV.2 ANALYSE THEORIQUE DU MECANISME DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU ZINC	132
	IV.2.1 Interprétation de la dispersion HF des diagrammes d'impédance électrochimique par un modèle de couche poreuse	132
	IV.2.2. Extension du modèle aux phénomènes basse fréquence	144
	CONCLUSION	153
	BIBLIOGRAPHIE	156



CHAPITRE I

INTRODUCTION : POSITION DU PROBLEME



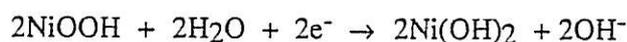
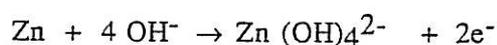
Dans le domaine des générateurs électrochimiques primaires ou secondaires, le zinc demeure encore l'un des matériaux les plus fréquemment utilisés en tant qu'électrode négative. Malgré les efforts réalisés dans le développement d'autres électrodes négatives, le zinc reste une des électrodes les plus attractives compte tenu de ses caractéristiques : capacité spécifique élevée (820 A.h/Kg), potentiel thermodynamique du couple (Zn/Zn^{II}) favorable, forte densité de courant d'échange, faible coût, fabrication aisée des électrodes et faible toxicité.

En vue d'une application aux véhicules électriques urbains, plusieurs batteries rechargeables à anode de zinc ont été retenues. Parmi les batteries que l'on s'efforce de développer actuellement figurent les combinaisons suivantes : zinc-brome, zinc-chlore, zinc-air (oxygène), zinc-oxyde de nickel. [1-5]. D'après le tableau I.1 [4], où sont rassemblées les principales caractéristiques de ces batteries, le système le plus prometteur est la batterie zinc-oxyde de nickel. Elle est caractérisée par une énergie spécifique relativement élevée, une tension de cellule raisonnable et une bonne tenue de ses performances aux faibles températures.

TABLEAU I.1

type de batterie	densité d'énergie expérimentale (wh/kg)	densité d'énergie théorique(wh/kg)	tension de cellule (v)	température opérationnelle (°c)
Zn/KOH/NiOOH	60-80	373	1,74	-20 à 60
Zn/KOH/air	80	1310	1,6	50 à 60
Zn/ZnBr ₂ /Br ₂	73	430	1,82	20 à 50
Zn/ZnCl ₂ /Cl ₂	66	425	2,12	20 à 50

Les réactions globales, anodique et cathodique, au cours de la décharge d'une batterie (Zn/KOH/NiOOH) peuvent être représentées de la façon suivante :



Les principaux inconvénients des batteries alcalines rechargeables à anode de zinc résident principalement dans le changement de forme de cette anode au cours des cyclages (charge-décharge), la formation des dépôts de zinc irréguliers lors de la recharge et la tendance du zinc à se corroder en milieu potasse concentrée en ions zincates. En effet, au cours des cyclages de l'électrode de zinc, on remarque une variation continue de la géométrie de l'anode [6,7] due à une perte progressive de la surface active, laquelle se traduit par une chute de la capacité du système [4]. Le second inconvénient concerne le changement de morphologie des dépôts [8,9] au fur et à mesure que le nombre de cycles charge-décharge augmente : d'une part les dépôts de zinc deviennent spongieux et non adhérents, d'autre part une croissance dendritique de zinc peut être déclenchée par les fortes densités de courant locales dues au changement de forme de l'électrode. La non adhérence des dépôts de zinc et l'apparition de court-circuits internes limitent la rechargeabilité de ces batteries. Le troisième inconvénient vient de la corrosion du zinc qui provoque une autodécharge de la batterie, réduisant ainsi la durée de stockage de celle-ci.

Afin d'éviter le changement de forme de l'électrode de zinc et la croissance dendritique, il a été envisagé de faire circuler soit l'électrolyte, soit des billes de zinc avec l'électrolyte [1, 10-12]. Cependant, l'utilisation d'un lit de billes de zinc en circulation intermittente dans certaines batteries alcalines (procédé Sorapac) soulève un problème d'impédance de contact entre les billes et le collecteur de courant, cette impédance évoluant au cours du cyclage de l'électrode. D'autre part, ce procédé de circulation des billes exige de réaliser des solutions fortement sursaturées de zincate d'une grande stabilité au cours des cyclages.

Dans le cas d'une batterie alcaline classique où l'électrode de zinc et l'électrolyte sont immobiles, la croissance des dendrites et le changement de forme de l'anode existent. Pour remédier à ces inconvénients, il a été envisagé de modifier la composition chimique de l'électrolyte, en ajoutant des additifs organiques ou minéraux, et de placer des séparateurs entre chaque anode et cathode.

De nombreux inhibiteurs tant organiques que minéraux sont utilisés pour leur aptitude à réduire la croissance spongieuse et dendritique lors de l'électrocristallisation du zinc [13-20]. L'ajout de tels produits en petites quantités (10^{-5} à 10^{-4} M) dans l'électrolyte a permis d'améliorer la performance des batteries rechargeables à anode de zinc. En effet, il a été montré [13-17] que certains produits organiques comme le glucose, la thiourée et le bromure de tétraalkylammonium ont une action positive sur la morphologie des dépôts de zinc. L'action de quelques tensio-actifs (triton x-15 et forafac F1110) est aussi bénéfique car ils ralentissent la

croissance dendritique du zinc [16,18]. Les inhibiteurs minéraux ont également été testés, et il s'est avéré que les ions Pb^{2+} , Bi^{3+} et Tl^{2+} agissent sur la structure des dépôts en faveur d'une texture relativement compacte [13,19,21]. J.W.Diggle et coll. [16] ont constaté que lorsque la concentration des ions Pb^{2+} est supérieure à $10^{-4}M$ la croissance dendritique du plomb se manifeste.

D'après les travaux de la littérature [16,17], les inhibiteurs organiques s'adsorbent en général sur les sites de croissance cristalline et bloquent la croissance dendritique, tandis que les ions métalliques les plus efficaces à la suppression des dendrites sont ceux qui se codéposent avec le zinc.

Les séparateurs que l'on place entre chaque anode et cathode, servent principalement à préserver l'électrode de zinc des changements de forme en confinant les produits de dissolution du zinc très près de l'électrode. La distribution non homogène de ces produits le long de l'anode semble être à l'origine de ces changements de forme [6,22,23]. Par conséquent, en utilisant un séparateur adéquat on s'efforce de minimiser ce gradient de concentration et d'empêcher en même temps les court-circuits internes, dus à la croissance dendritique du zinc.

Parmi les séparateurs testés dans ce but, on trouve celui employé dans la batterie Zn/KOH/Ag₂O qui est à base de cellophane [5,7,24]. Ce dernier a la propriété d'être imbibé d'électrolyte et de piéger la matière active formée à l'électrode négative, mais malheureusement ses caractéristiques se dégradent en milieu très concentré de KOH [25]. D'autres types de séparateurs ont également été envisagés par exemple, ceux à base de céramiques [26], ou alors ceux à base de polymères organiques [27]. Actuellement, tous les séparateurs proposés révèlent encore des faiblesses concernant la stabilité chimique, la résistance à la poussée dendritique, la fragilité et l'efficacité. Toutefois, les recherches continuent dans ce domaine sur d'autres matériaux comme l'alcool polyvinylique réticulé [28] qui a permis déjà d'atteindre plusieurs centaines de cycles charge-décharge.

Par ailleurs, afin de remédier à la croissance irrégulière du zinc certains chercheurs [13] ont utilisé les courants pulsés lors de la recharge. En effet, cette technique a effectivement apporté des modifications avantageuses quant aux propriétés des dépôts (compacité, contraintes internes...) notamment lorsqu'on impose un léger courant de dissolution entre chaque impulsion [13]. Mais bien que cette technique améliore les dépôts de zinc, elle ne résout pas le problème de changement de forme qui reste entier.

Après cette brève revue concernant les tentatives d'amélioration des batteries rechargeables à anode de zinc, il est clair que le développement de celles-ci ne peut

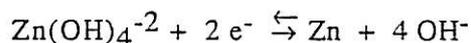
être réalisé sans une étude fondamentale de l'électrolyte utilisé et des processus interfaciaux métal-électrolyte. Dans la suite de ce chapitre, nous allons rappeler les principaux travaux fondamentaux de la littérature concernant d'une part la structure des ions zincates dans les électrolytes alcalins concentrés et d'autre part la cinétique de l'électrocristallisation et de la dissolution anodique du zinc.

La nécessité de connaître les propriétés structurales de la solution alcaline à partir de laquelle on recharge la batterie paraît évidente, c'est d'ailleurs pourquoi les recherches, dans ce domaine, ont débuté assez tôt [29]. Cependant, la structure des solutions alcalines concentrées en ions Zn^{II} est encore actuellement discutée [30-36]. Dans les solutions non saturées en ions Zn^{II} , les études réalisées par la spectroscopie Raman révèlent l'existence d'un seul complexe symétrique du Zn^{II} [34]. Une étude complémentaire effectuée par la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{67}Zn a conclu en faveur d'une structure tétrahydroxozincate $Zn(OH)_4^{2-}$ qui représente effectivement un complexe symétrique. Néanmoins, cette structure est contestée par la diffusion des neutrons qui révèle six atomes d'oxygène voisins à Zn^{II} et huit atomes d'hydrogènes [35].

Les études structurales réalisées dans les milieux alcalins sursaturés en ions Zn^{II} montrent des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus dans les milieux non saturés. Cette ressemblance des résultats gêne considérablement l'identification de l'espèce responsable de la sursaturation des ions Zn^{II} . Dans la littérature, certains chercheurs pensent que la sursaturation est due à la formation de chaînes polyzincates [31] et d'autres [37] supposent que ce phénomène est engendré par la formation d'une espèce non hydratée ZnO_2^{-2} . Les études menées récemment par EXAFS excluent l'hypothèse de chaînes polyzincates, car aucune liaison Zn-Zn n'a été mise en évidence [35,36].

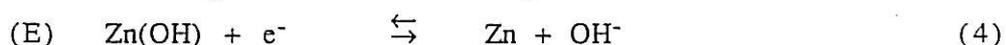
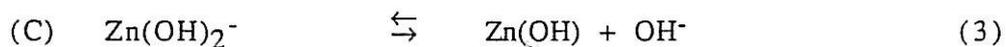
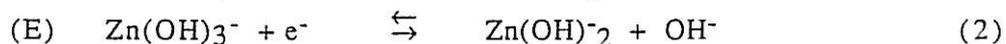
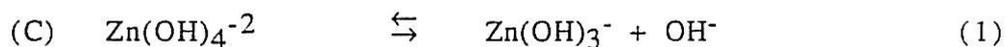
Dans une récente étude [35], ces différents résultats ont pu être conciliés : la structure tétrahydroxozincate ($Zn(OH)_4^{-2}$, $2H_2O$) est proposée pour les solutions saturées ou sous-saturées, alors que l'espèce responsable de la sursaturation serait de la forme ($ZnO(OH)_2^{-2}$, $3H_2O$).

Parallèlement aux études structurales des électrolytes alcalins concentrés en zincate les processus interfaciaux zinc-électrolyte ont été étudiés. Jusqu'à présent, seule la réaction globale de l'électrocristallisation et de dissolution anodique du zinc est admise et écrite de la façon suivante :



En effet, tous les mécanismes proposés dans la littérature [37-44] généralement à partir de mesures d'ordre de réaction, de courant d'échange et de pente de Tafel effectuées dans des conditions pseudo-stationnaires, restent controversés et les valeurs des paramètres sont assez dispersées (voir tableau I-2).

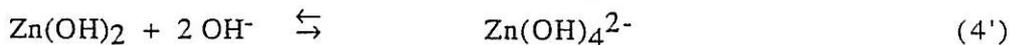
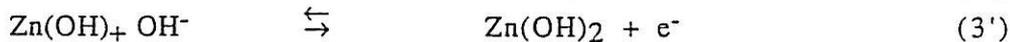
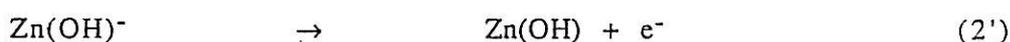
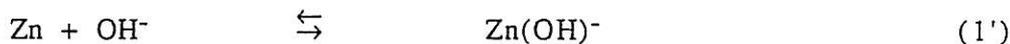
Selon J.O'M.Bockris et coll [38], le même mécanisme est valable pour l'électrocristallisation et la dissolution anodique du zinc. Le chemin réactionnel qu'ils proposent comporte quatre réactions successives : deux réactions de type électrochimique (E) et deux autres de type chimique (C).



L'étude pseudo-stationnaire du système pendant un temps inférieur à 1ms n'a pas révélé des intermédiaires de réactions ainsi que les phénomènes lents.

Cependant, ces auteurs concluent que la réaction (2) du chemin réactionnel est l'étape déterminante, compte tenu des ordres de réactions obtenus et de la variation du courant d'échange avec la concentration des zincates. En outre, la reproductibilité de leurs résultats semble affectée par un résidu de film d'oxyde (ou hydroxyde) recouvrant l'électrode de zinc lors de sa préparation.

Le mécanisme de dissolution du zinc proposé par T.P.Dirkse et coll [39] diffère de celui de J.O'M.Bockris et coll. En effet, il considère encore quatre réactions en série, mais cette fois du type CEEC :



Les auteurs de ce mécanisme CEEC ont évoqué l'existence probable d'espèces adsorbées sur l'électrode de zinc, en s'appuyant sur les travaux précédents de Farr et Hampson [43]. Ces adsorbats seraient à l'origine de l'évolution du courant d'échange observée lorsque la durée de l'impulsion potentiostatique est modifiée. L'étape déterminante du mécanisme CEEC ci-dessus est la réaction (2') car le courant d'échange est dans ce cas insensible à la variation de la concentration des ions zincates.

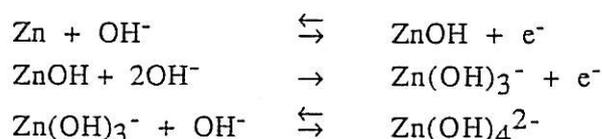
Plus tard, l'étude cinétique de la dissolution anodique du zinc a été reprise par T.P.Dirkse [41], en maintenant la force ionique constante dans l'électrolyte grâce à un ajout de KF. Avec cette précaution, T.P.Dirkse montre que le courant d'échange, déterminé par la réaction la plus lente, dépend effectivement de la concentration des ions OH^- et non pas de celle des ions zincates. C'est ainsi qu'il confirme le précédent travail [39] en précisant que la réaction déterminante de la dissolution anodique du zinc doit avoir lieu avant le deuxième transfert électronique.

TABLEAU I.2

Paramètres cinétiques	Références 37,39,41	Référence 38
courant d'échange $i_0/(\text{mAcm}^{-2})$	40 à 250	8 à 370
pente anodique de Tafel (mV/décade)	65 ± 10 à faible η 320 à forte η	49 ± 13
pente cathodique de Tafel (mV/décade)	55 ± 8 à faible η 280 ± 40 à forte η	113 ± 30
$\left[\frac{\partial \log i_0}{\partial \log [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] } \right]_{\text{PH}}$	0	2,6
$\left[\frac{\partial \log i_0}{\partial \text{pH}} \right] [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$	0,2 à 0,45	0,14
capacité de double couche ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	30 à 600	40 à 120

Les controverses entre les deux précédents mécanismes ont suscité d'autres études. Ainsi, J.Hendrikx et coll [42], ont reproduit les mesures de J.O'M.Bockris et coll en contrôlant la force ionique par un ajout de KF dans un large domaine de concentration. Leurs résultats sont en accord avec ceux de J.O'M.Bockris et coll. De plus, le contrôle de la force ionique ne semble pas affecter les paramètres cinétiques, ce qui contredit les résultats de T.P.Dirkse.

Y.C.Chang et coll [44] ont également étudié la cinétique de la dissolution anodique du zinc par la technique de pseudo-équilibre. Ces chercheurs proposent un mécanisme en trois étapes successives

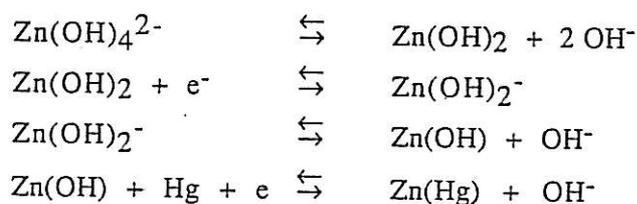


qui est une simplification du mécanisme de J.O'M Bockris et coll.

A partir de ce chemin réactionnel simplifié, les auteurs déduisent une expression du courant, ensuite ils calculent le courant d'échange et la pente de Tafel anodique. D'après les énergies libres de formation des produits de réactions, ils calculent les constantes de vitesse, et en utilisant les valeurs expérimentales de la pente de Tafel de J.O'M. Bockris et coll, ces chercheurs reproduisent leur courbe potentiodynamique expérimentale à faible polarisation anodique.

R.D. Armstrong et coll [40] expliquent la dissolution anodique du zinc par deux étapes successives de transfert de charge, dont la seconde est l'étape déterminante. Ce mécanisme simple rend compte de la pente de Tafel obtenue à vitesse infinie de l'électrode tournante de zinc. De plus, ces auteurs suggèrent que l'adsorption de l'ion monovalent de zinc sur l'électrode peut expliquer l'effet inductif observé sur les diagrammes d'impédance.

Dans la littérature, on trouve également beaucoup de travaux cinétiques sur le zinc amalgamé, l'effet du mercure étant un moyen de réduire l'autodécharge des accumulateurs. Parmi ces travaux, on peut citer ceux de A.R. Despic et coll [45] ainsi que ceux de A.J. Bard et coll [46]. Le mécanisme de l'électrocrystallisation proposé dans les deux cas est de type CECE, mais les produits des différentes réactions ne sont pas identiques. Le chemin réactionnel proposé par A.J. Bard et coll est le suivant :

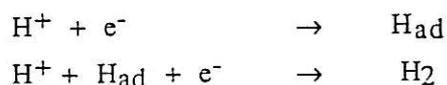


Le mécanisme proposé par A.R. Despic et coll diffère de celui-ci par la participation de l'eau dans les processus interfaciaux.

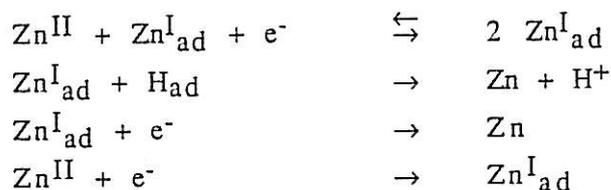
La diversité des mécanismes proposés dans la littérature, nous a incité à étudier le comportement anodique et cathodique d'une électrode de zinc en milieu alcalin, par l'analyse de l'impédance électrochimique. On sait en effet, que cette méthode permet d'identifier les processus élémentaires se déroulant à l'électrode. Comme on le verra dans le chapitre suivant, les relaxations dues aux espèces intermédiaires mises en jeu lors des réactions de transfert ou bien encore à d'autres phénomènes (désorption d'inhibiteur, variation de surface...) se manifestent aux basses fréquences.

Par exemple, dans le cas du zinc en milieu acide, l'analyse de l'impédance électrochimique sur un large domaine de fréquence (60 KHz - 1 mHz) a déjà permis de modéliser les processus anodique et cathodique [48-51]. De même, grâce à cette méthode, le mécanisme de dissolution anodique du zinc en milieu sulfate de sodium aéré a été récemment élucidé [52]. Ci-après, nous rappelons brièvement ces mécanismes.

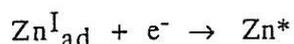
L'électrocrystallisation du zinc en milieu acide a pu être décrite au laboratoire [48,49] en attribuant les trois effets inductifs observés aux basses fréquences sur les diagrammes d'impédance aux relaxations de l'hydrogène adsorbé H_{ad} , de l'intermédiaire monovalent également adsorbé Zn^I_{ad} et enfin des sites actifs de croissance Zn^* . La réduction du zinc est inhibée sur la fraction θ_1 de la surface de l'électrode occupée par H_{ad} , intermédiaire impliqué dans les réactions :



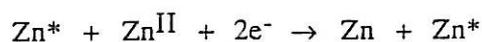
La fraction θ_2 de l'électrode recouverte par les adions Zn^I_{ad} intervient dans les réactions suivantes :



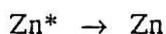
Les sites de croissance Zn^* , qui occupent une fraction θ_3 , sont renouvelés en permanence par une réaction de nucléation transformant les adions Zn^I_{ad} en nouveaux sites actifs :



Sur ces sites se produisent une adsorption directe et une incorporation des ions Zn^{II} , ce qui assure la propagation des sites actifs :



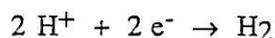
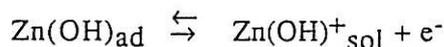
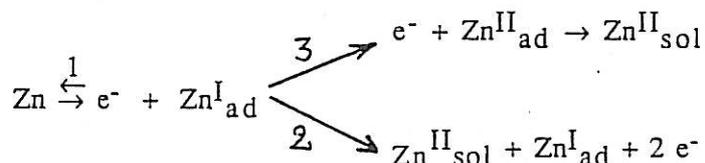
Enfin la perte d'activité de certains sites Zn^* se traduit par la réaction :



A partir des bilans de matière et d'électrons on exprime la densité de courant et l'impédance de l'électrode. Les résultats de la simulation de la courbe de polarisation et des diagrammes d'impédance offrent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Il est en outre intéressant de souligner la corrélation qui a été établie entre la morphologie des dépôts de zinc et la cinétique de l'électrocrystallisation qui met en jeu une étape autocatalytique dans le mécanisme réactionnel. Aux faibles densités de courant, la formation des dépôts spongieux est déterminée par le couplage diffusion superficielle/réactions qui donne naissance à des pics de densité de courant local. En outre, la croissance dendritique du zinc résulte de la réaction autocatalytique ($Zn^{II} + Zn^I_{ad} + e^- \rightleftharpoons 2 Zn^I_{ad}$) qui crée un excès de Zn^I_{ad} et multiplie considérablement le nombre des sites Zn^* à la surface de l'électrode.

Le mécanisme de dissolution anodique du zinc en milieu acide [50-51] analysé par la technique d'impédance électrochimique, comporte deux processus réactionnels en parallèle et trois espèces adsorbées sur l'électrode. Le chemin réactionnel proposé est le suivant :



D'après ce mécanisme, la première étape de dissolution du zinc est réversible et conduit à la formation de Zn^I_{ad} recouvrant une fraction θ_1 de la surface de l'électrode. Son oxydation ultérieure qui donne des ions Zn^{II}_{sol} en solution s'effectue principalement par la réaction catalytique (2), mais aussi par le biais de la réaction secondaire (3) qui forme une petite quantité de Zn^{II}_{ad} adsorbé sur une fraction de surface égale à θ_2 . La troisième espèce adsorbée est le composé hydroxylé monovalent $Zn(OH)_{ad}$ qui occupe une fraction θ_3 de la surface. Ce couplage de réactions a permis d'expliquer les divers résultats obtenus à divers pH et concentration de Cl^- dans

l'électrolyte. Ce modèle cinétique reste valable pour expliquer le comportement anodique du zinc en milieu sulfate de sodium aéré de $\text{pH} = 4,7$ [52].

Compte tenu de l'expérience acquise du laboratoire dans le domaine des impédances électrochimiques, une première tentative d'étude du comportement du zinc en milieu alcalin a suivi l'étude réalisée en milieu acide. Il a été montré que les diagrammes d'impédance révèlent l'existence de plusieurs processus de relaxation lents [48,53-55], qu'aucun des mécanismes proposés dans la littérature n'est capable d'expliquer. Toutefois, puisque ces mécanismes sont proposés à partir de mesures de courant pseudo-stationnaires, il est normal qu'ils ne prévoient pas les phénomènes relativement lents. C'est probablement aussi la raison pour laquelle ils n'expliquent pas l'activation cathodique brutale de l'électrode de zinc en milieu alcalin [55,56].

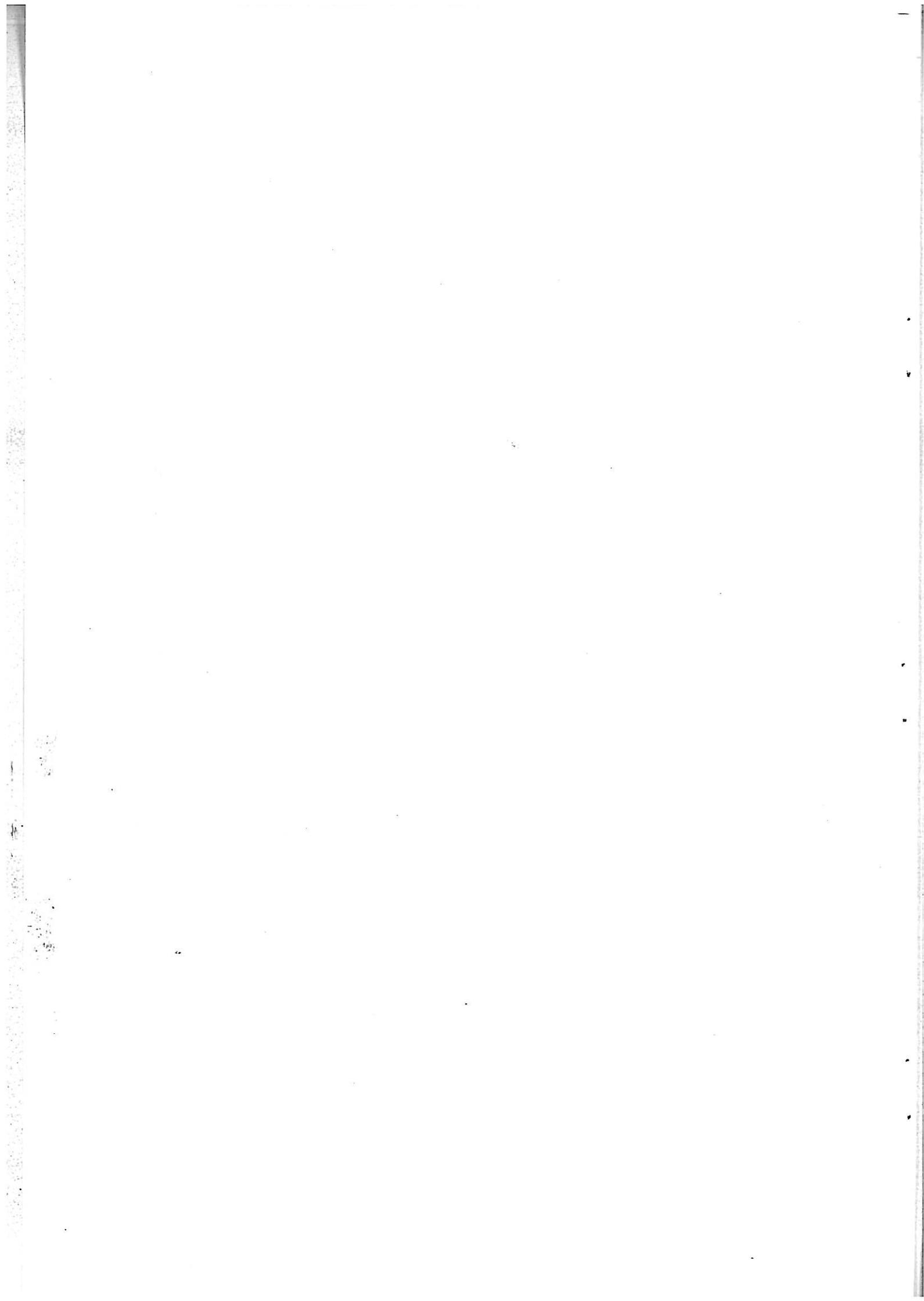
La poursuite au laboratoire de l'étude cinétique du zinc en milieu alcalin [18,57] a permis, récemment, de mettre en évidence deux types de diagrammes d'impédance, qui caractérisent respectivement les dépôts spongieux et compacts de zinc : un comportement capacitif de l'impédance interfaciale en basse fréquence a été obtenu lors de la formation des dépôts spongieux alors qu'avec les dépôts compacts, l'impédance était systématiquement inductive en basse fréquence.

Le présent travail est la continuité des travaux précédents réalisés au laboratoire et sera consacré principalement à l'étude du comportement cinétique d'une électrode de zinc en milieu alcalin. L'influence de certains additifs organiques sur le mécanisme réactionnel sera également examinée. L'étude de l'impédance interfaciale zinc-électrolyte sera complétée par une observation des électrodes au microscope électronique à balayage et par une caractérisation de certains produits interfaciaux en mettant en oeuvre des méthodes d'analyse de surface. L'ensemble des résultats obtenus sera discuté en terme d'un modèle réactionnel.

Après ce premier chapitre consacré à la position du problème, on trouvera au second chapitre les conditions expérimentales et une présentation des techniques de mesures utilisées. Les résultats expérimentaux concernant l'électrocristallisation du zinc ainsi que le modèle théorique correspondant feront l'objet du troisième chapitre. La dissolution anodique du zinc sera exposée et modélisée dans le quatrième chapitre, auquel succèdera une conclusion générale.

CHAPITRE II

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES



II.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1.1 Electrolytes :

Les solutions électrolytiques utilisées, pour l'étude de l'électrocristallisation et de la dissolution anodique du zinc, sont de composition assez proches de celles employées dans les accumulateurs énergétiques alcalins. Elles sont préparées à partir de produits chimiques d'origine Merck proanalyse et d'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions, passée successivement sur un filtre à charbon actif éliminant les impuretés organiques et un filtre retenant les substances de taille supérieure à $0,45\mu\text{m}$. Cette eau est ensuite bidistillée dans un appareil à quartz.

La préparation des électrolytes alcalins concentrés en ions zincates est assez délicate et peut se faire chimiquement ou électrochimiquement. Par voie chimique, il faut partir d'une solution de KOH très concentrée, 20M par exemple, et faire dissoudre progressivement la quantité prévue d'oxyde de zinc (ZnO) tout en agitant la solution. Une fois la solution limpide, on la ramène à la concentration désirée par dilution progressive.

L'impureté principale contenue dans la poudre de ZnO Merck proanalyse est le plomb. La quantité de cette impureté, signalée par le fabricant, est environ de 50ppm. Par conséquent, un électrolyte alcalin de composition 5M KOH+0,5 M ZnO, par exemple, contient $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ de plomb.

Dans un cas particulier de notre étude, nous avons envisagé d'éliminer cette impureté de l'électrolyte. La procédure consiste en une préélectrolyse au courant limite de diffusion du plomb, réalisée au potentiel $E = -1.56\text{V/ECS}$. La variation de la concentration C des ions Pb^{2+} présents dans l'électrolyte en fonction du temps t est alors donnée par l'expression :

$$V \frac{dC}{dt} = -\frac{AD}{\delta} C$$

où V désigne le volume de l'électrolyte utilisé, A la surface de l'électrode de travail, D le coefficient de diffusion des ions Pb^{2+} et δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion. L'intégration de l'expression précédente donne la fonction $C(t)$:

$$C(t) = C_0 \exp\left(-\frac{AD}{\delta V} t\right)$$

où la constante d'intégration C_0 désigne la concentration initiale de Pb^{2+} dans l'électrolyte.

Afin d'épuiser complètement les ions Pb^{2+} de l'électrolyte, il faut une quantité d'électricité $Q_0 = 2FVC_0$, et étant donné la variation de $C(t)$, il va falloir un temps τ infini pour épuiser totalement les ions Pb^{2+} . Alors nous nous sommes limités à un épuisement à 99% :

$$Q = \frac{99}{100} 2FVC_0 = \int_0^{\tau} Ai dt$$

où la densité du courant limite de diffusion i est de la forme

$$i = 2FD \frac{C_0}{\delta} \exp\left(-\frac{AD}{\delta V} t\right)$$

En remplaçant cette expression dans l'intégrale Q

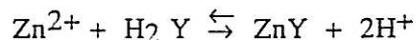
$$\frac{99}{100} V = \frac{AD}{\delta} \int_0^{\tau} \exp\left(-\frac{AD}{\delta V} t\right) dt$$

On obtient
$$\tau = 4,6 \frac{\delta V}{AD}$$

Dans un volume $V = 200\text{cm}^3$, en choisissant $A = 2\text{cm}^2$, $\delta = 10^{-3}\text{cm}$ et $D = 10^{-5}\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (ce qu'on réalise avec un disque tournant à 2500 tr/min) on arrive à épuiser 99% des ions Pb^{2+} pour un temps d'électrolyse $\tau = 13$ heures environ.

Dans notre étude, nous avons préparé aussi certains électrolytes par voie électrochimique. Pour ce faire, on utilise une cellule à deux compartiments, anodique et cathodique, séparés par une membrane fluorée en nafion type 423, pratiquement imperméable aux ions zincates. Par oxydation d'une plaque de zinc Johnson de pureté 99,999% plongée dans une solution de KOH de concentration connue, on dissout anodiquement la quantité voulue de zinc grâce à une alimentation stabilisée qui maintient l'intensité du courant I constante. Dans le compartiment cathodique, rempli aussi de KOH, c'est l'hydrogène qui se dégage sur la toile de platine.

Le zinc dissout, par voie électrochimique dans le compartiment anodique, est dosé par un sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (E.D.T.A) en utilisant l'ériochrome black T (Kodak) comme indicateur [58]. Le titrage repose sur la formation d'un complexe zinc - E.D.T.A selon la réaction :



La libération des protons H^+ qui accompagne la formation du complexe zinc- E.D.T.A (ZnY) nécessite l'utilisation d'un tampon. Le point de fin de titrage est visualisé à l'aide de l'indicateur métallochromique, l'ériochrome black T. Initialement les ions zinc sont sous forme de zincates libres dans la solution, seule une infime quantité est combinée à l'indicateur ce qui conduit à une solution de couleur rouge. L'E.D.T.A ajouté se combine progressivement aux ions de zinc et complexe ainsi tous les ions de la solution. Il prend ensuite le métal de l'indicateur et l'on observe alors la couleur bleue de l'indicateur sans métal. Le point de fin de titrage est donc signalé par le changement de couleur de la solution qui de rouge devient bleue. La forme bleue du colorant n'étant visible que dans les domaines de pH élevé, la solution est tamponnée à $\text{pH} = 10$.

Pour des raisons à la fois techniques et fondamentales dans certains cas, nous avons changé la composition chimique de nos électrolytes alcalins en ajoutant en très faible quantité (10^{-5} - 10^{-3}M) un additif organique nommé le F1110. La formule chimique du produit F1110 est $\text{C}_6 \text{F}_{13} \text{C}_2 \text{H}_4 (\text{OC}_2 \text{H}_4)_{12} \text{OH}$.

II.1.2 Cellules :

Afin d'éviter l'attaque du verre par la potasse concentrée, nous avons utilisé une cellule constituée d'un béccher en polyéthylène plongé dans une enceinte en verre à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée Fig.II.1. La température de la cellule est maintenue à 25°C et son atmosphère est systématiquement contrôlée par un barbotage d'argon. Enfin, un couvercle en chlorure de polyvinyle (P.V.C) permet de positionner les différentes électrodes et le tube qui assure le barbotage de l'argon.

Un autre type de cellule a été conçu pour pouvoir acquérir "in-situ" des spectres Raman relatifs à une électrode de zinc. La figure II.2 illustre la schéma de cette cellule qui permet de positionner l'électrode de zinc de manière à ce que la surface active soit face à l'objectif du microscope.

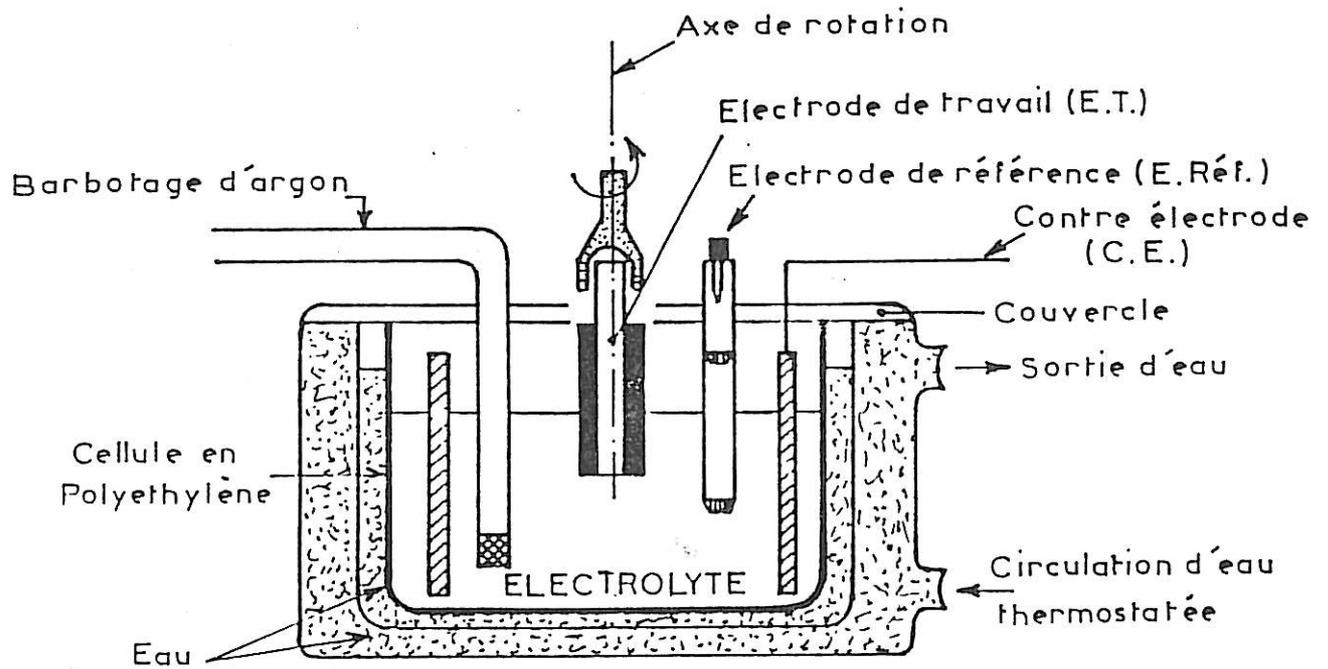


Figure II.1 = Cellule d'électrolyse pour les mesures électrochimiques

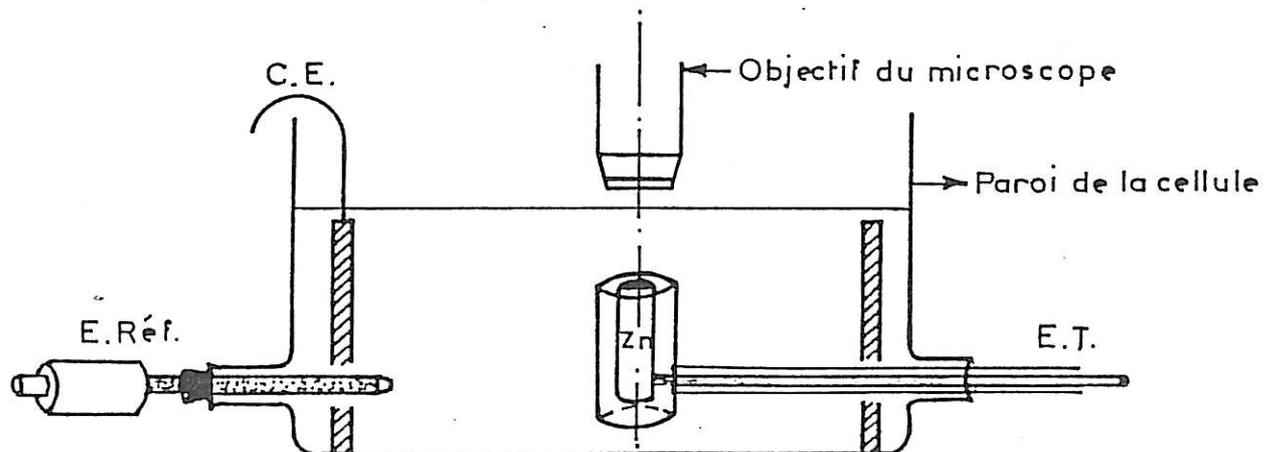


Figure II.2 : Cellule d'électrolyse pour l'analyse in-situ de la surface de l'électrode de travail.

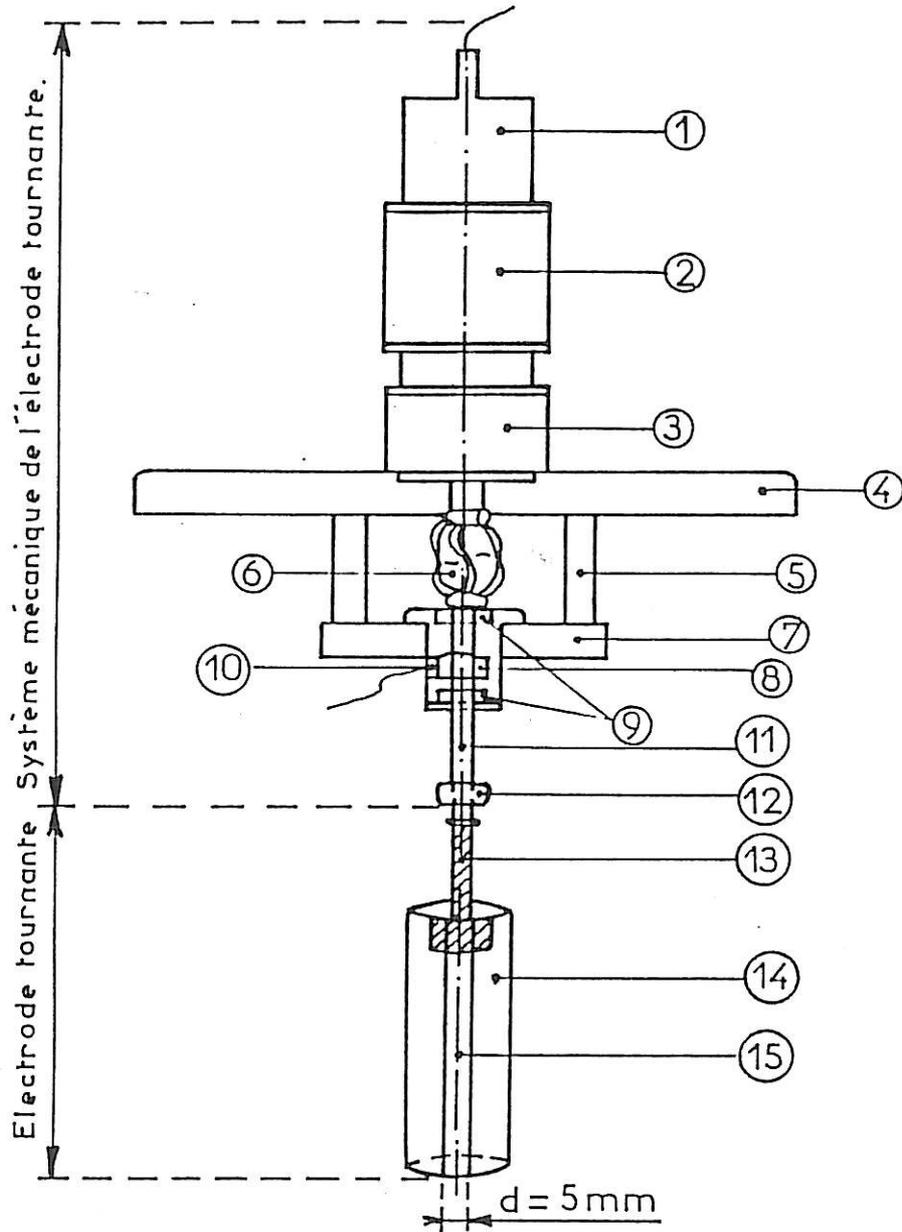


Figure II.3 : Dispositif expérimental de l'électrode à disque tournant

(1) Codeur incrémental, (2) dynamo tachymétrique, (3) moteur à courant continu (80W), (4) support du moteur, (5) support du palier porte électrode, (6) cage en numétal, (7) palier-contacteur, (8) chambre remplie de mercure, (9) axe de titane, (10) pince conique pour la fixation des électrodes, (11) roulements étanches, (12) bouchons en titane pour la prise de courant, (13) supports isolants, (14) joint de Oldham assurant la liaison mécanique et l'isolation électrique.

II.1.3 Electrodes :

Notre système électrochimique est à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

a) Electrode de travail :

Lors de l'étude cinétique, à la fois pour des raisons de commodité et de simplicité, nous avons choisi de travailler sur une électrode à disque tournant afin de contrôler l'influence du transport de matière au voisinage de l'électrode de travail. Cette électrode à disque est constituée de la section droite d'un cylindre de zinc Johnson Matthey, de pureté 99,999% et de diamètre 5mm, dont la surface latérale est isolée électriquement de la solution par un enrobage de résine époxy (BUEHLER). La partie supérieure du cylindre est maintenue dans une pince conique solidaire d'un système de transmission entraîné par un moteur (figure II.3). L'électrode est entraînée dans un mouvement rotatif autour de son axe vertical et sa vitesse peut varier de 0 à 5000 tours/minute. Le contact électrique entre l'électrode de travail et le circuit d'électrolyse est réalisé grâce au contacteur à mercure.

Avant chaque électrolyse, l'électrode est polie mécaniquement, sous circulation d'eau, au papier émeri (grade 1200), ensuite décapée à l'acide chlorhydrique dilué et enfin soigneusement lavée à l'eau distillée.

b) Contre électrode :

Deux types de contre électrodes ayant une surface importante devant celle de l'électrode de travail ont été utilisées dans nos expériences, soit une grille de platine, soit une plaque de zinc Johnson Matthey de pureté 99,999%. L'utilisation de contre électrodes de grande surface est justifiée par l'élimination des problèmes délicats de positionnement de l'électrode de référence dans la cellule d'électrolyse. En effet, les lignes du champ électrique, dans ce cas, sont très concentrées au voisinage de l'électrode de travail et la résistance d'électrolyte R_e se trouve ainsi localisée au voisinage immédiat de celle-ci; à ce moment R_e reste pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule. En pratique, ceci se vérifie bien dans les électrolytes conducteurs, mais le positionnement de l'électrode de référence devient plus délicat dans les électrolytes plus résistifs.

En plus de la localisation de la résistance R_e , une grande surface de la contre électrode présente l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minime.

c) Electrode de référence :

Le potentiel V de l'électrode de travail, reliée à la masse, est repéré par rapport à une électrode de référence HgO/Hg remplie d'un électrolyte alcalin de composition 5M KOH. Une électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl (E.C.S) à deux compartiments fermés par des frittés de verre a été notamment utilisée. La correspondance entre ces deux électrodes est donnée par la relation :

$$V(\text{HgO}/\text{Hg}) = V(\text{E.C.S}) + 200\text{mV}$$

le potentiel de l'électrode de référence HgO/Hg étant alors de -200mV par rapport à celui de l'électrode (E.C.S).

Dans certains cas, notamment en présence des additifs dans la solution électrolytique par exemple, nous avons observé des déphasages aux fréquences supérieures à 10KHz lors des mesures d'impédance. Cette anomalie est induite par les résistances et capacités parasites des frittés ou des capillaires des électrodes de référence. Pour remédier à cet ennui, nous avons mis en parallèle avec l'électrode de référence un fil de platine, les deux électrodes étant couplées par une capacité de 0,1 μ F. Alors, l'impédance parasite de l'électrode de référence est court-circuitée par cette capacité en haute fréquence, ce qui permet de voir le comportement réel du système électrochimique.

II.2 METHODES EXPERIMENTALES

II.2.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

a) Courbe de polarisation (I,E) :

En général les courbes de polarisation nous renseignent sur le processus électrochimique le plus lent. La vitesse de dissolution ou de formation d'un dépôt étant proportionnelle à la densité de courant i , il est alors possible de relier directement la vitesse des réactions électrochimiques au potentiel de l'électrode de travail.

Afin de tracer les courbes de polarisation, nous avons utilisé deux types de régulation. La régulation potentiostatique, figure II.4, consiste à imposer une tension V constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence grâce à un

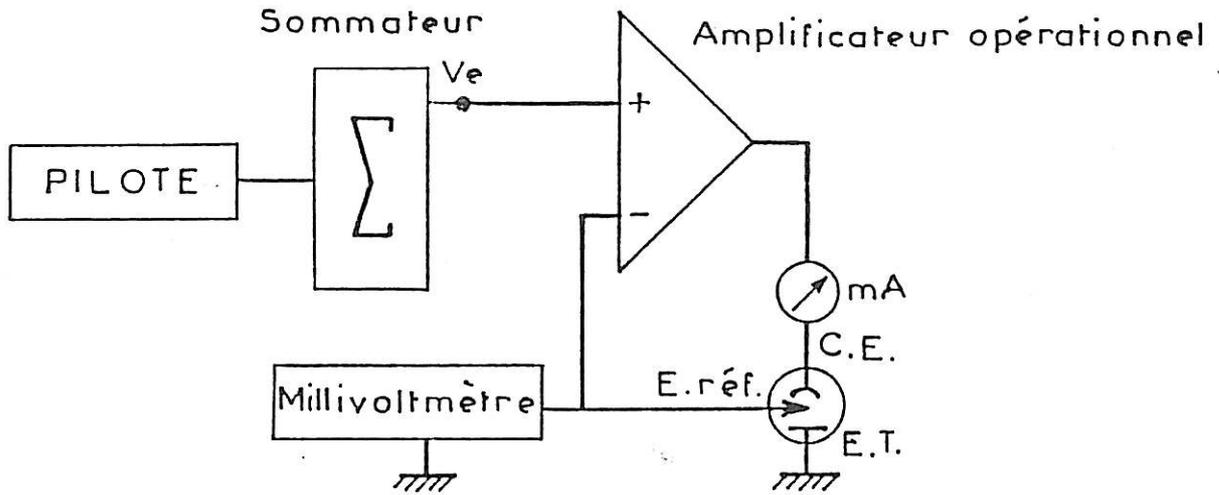


Figure II.4 : Régulation potentiostatique

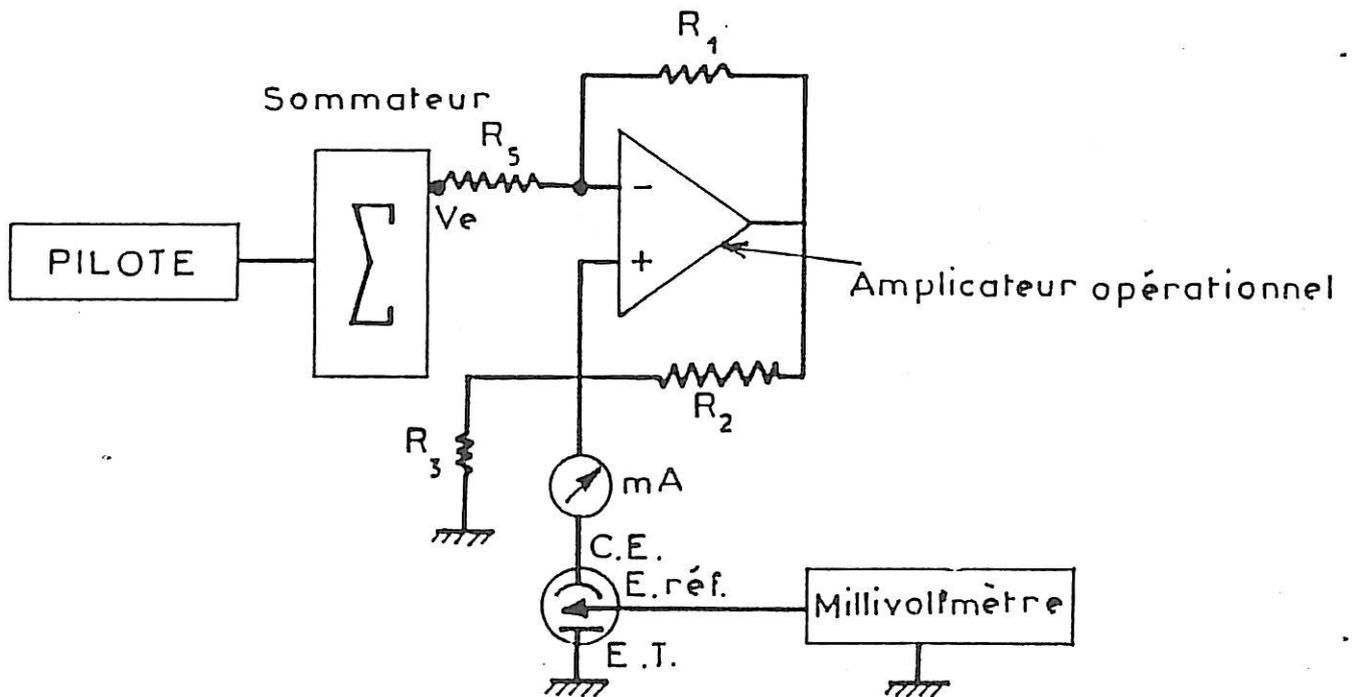


Figure II.5 : Régulation galvanostatique

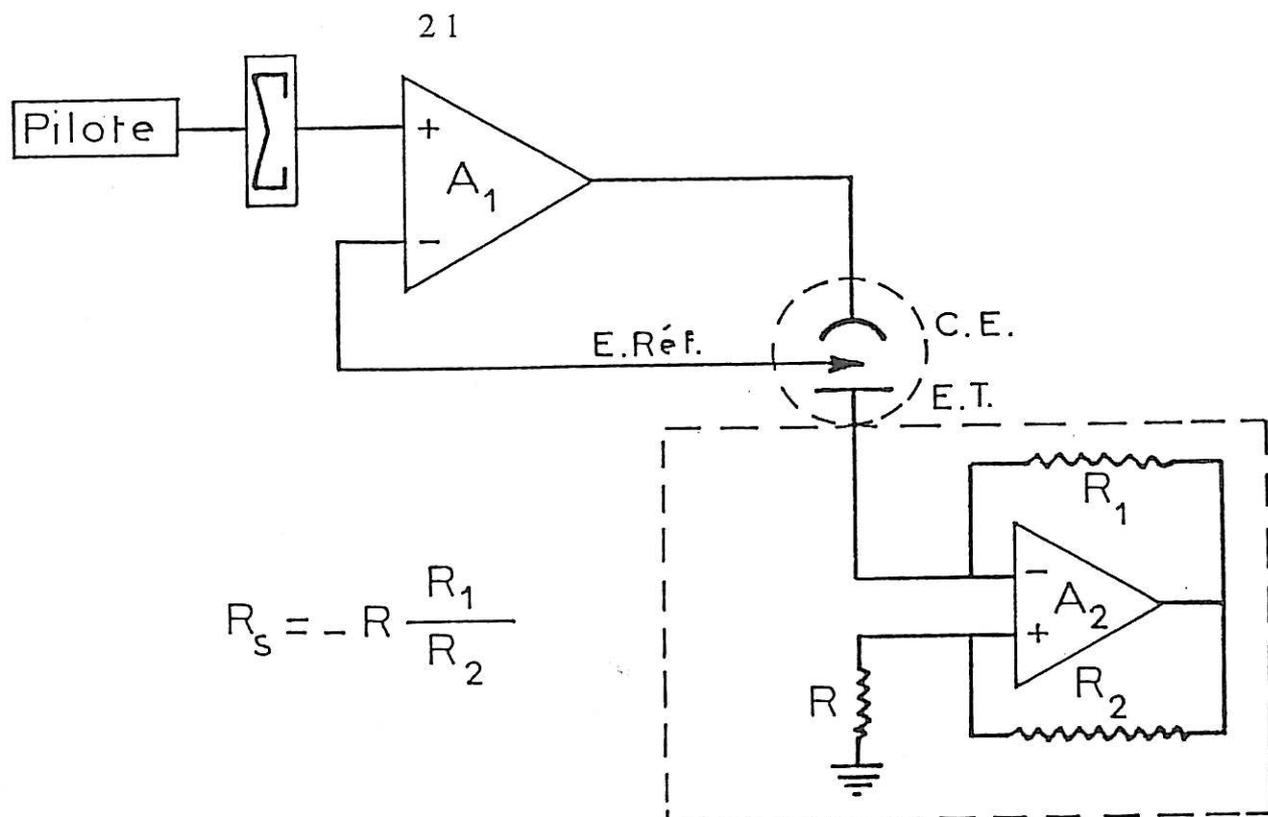


Figure II.6 : Circuit électrique de compensation de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence

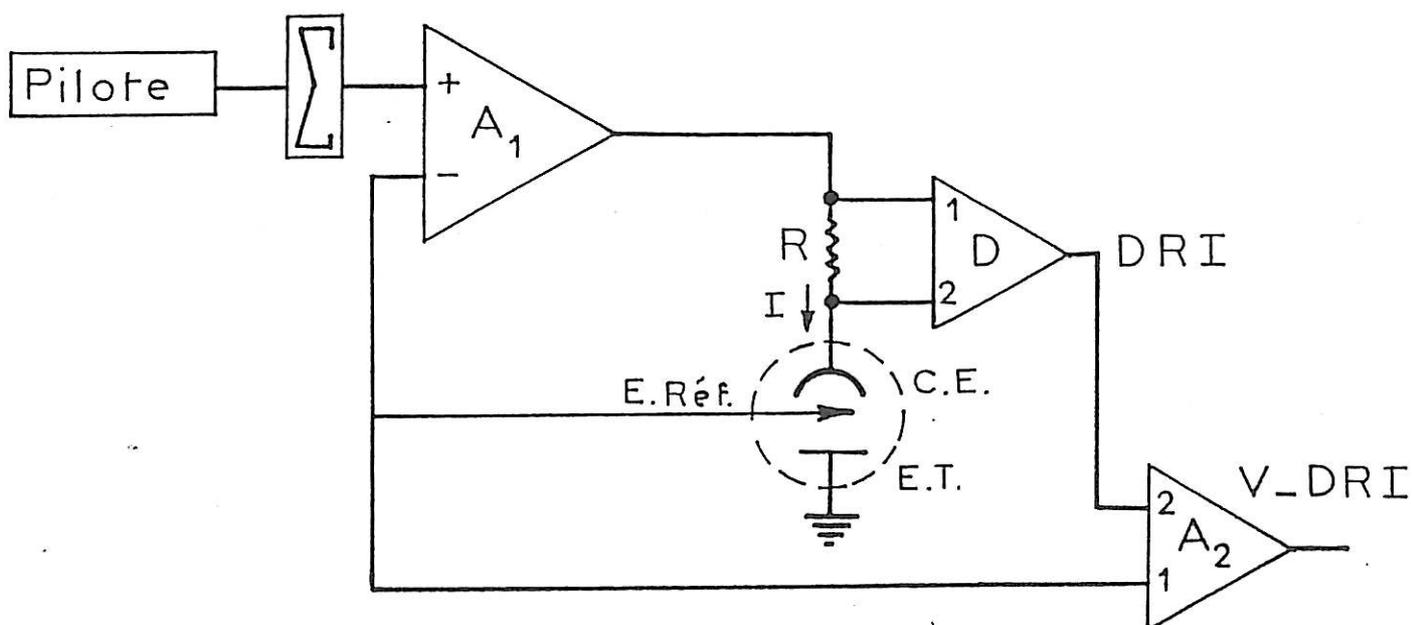


Figure II.7 : Circuit électrique de correction de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence

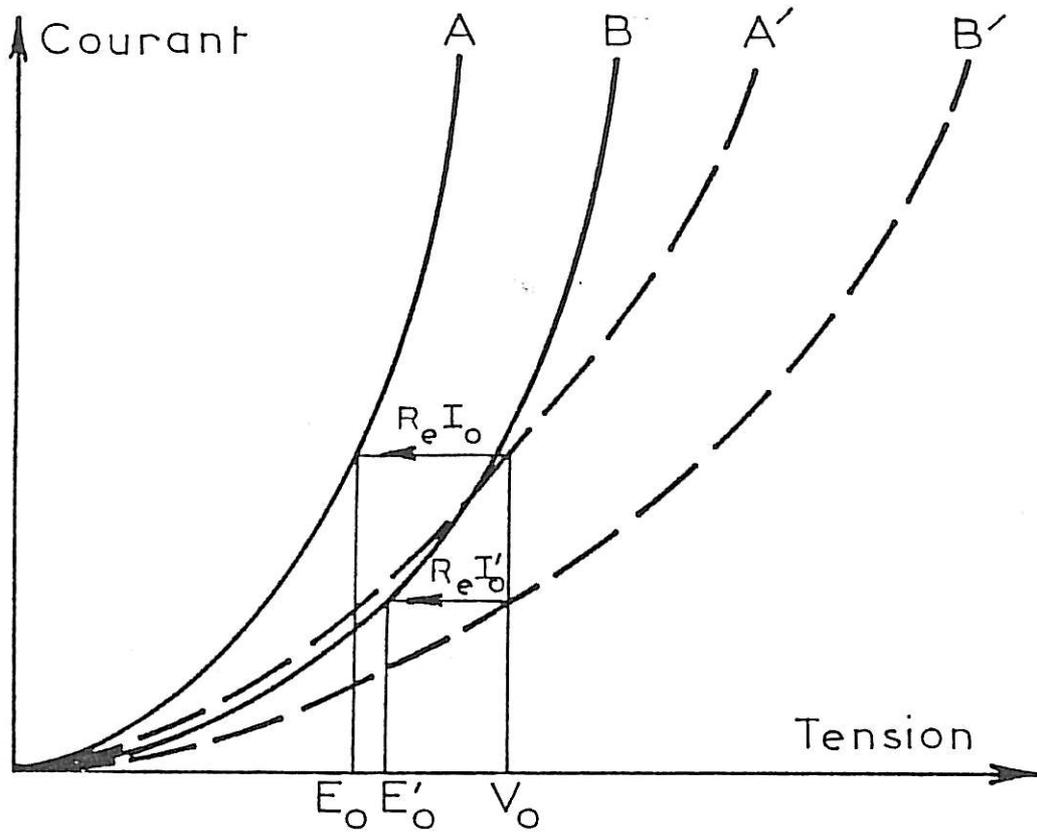


Figure II.8 : Caractéristiques courant-tension pour deux vitesses différentes de l'électrode de travail.

A et A' même vitesse

B et B' même vitesse

A et B courbes corrigées de la chute ohmique

potentiostat. On recueille, sur un milliampéremètre placé dans le circuit de la contre électrode, le courant I qui traverse la cellule de l'anode vers la cathode. Cette régulation s'est avérée préférable lorsque la résistance de polarisation R_p est très grande, autrement dit quand on observe une différence de potentiel importante pour une petite variation du courant. La régulation galvanostatique, figure II.5, permet d'imposer le courant d'électrolyse I et on prélève la tension V sur un millivoltmètre. Cette dernière régulation est nécessaire quand on a une courbe courant-tension qui s'active très brutalement, c'est-à-dire une résistance R_p très faible.

La tension V mesurée contient, outre la tension E qui existe entre l'électrode de travail et l'électrolyte, un terme $R_e I$ dû à la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La tension V s'écrit alors comme il suit :

$$V = E + R_e I$$

Pour accéder au potentiel réel E de l'électrode étudiée, il faut mesurer la résistance R_e et déduire la quantité $R_e I$ de la tension mesurée V . Pour ce faire, on peut utiliser soit la méthode de coupure dont le principe est développé dans la référence [59], soit la méthode d'impédance que nous allons décrire par la suite dans le paragraphe II.2.2.a.

Nous avons aussi la possibilité d'effectuer un tracé direct de la courbe de polarisation (I, E), la tension mesurée étant automatiquement débarrassée du terme de la chute ohmique $R_e I$. Pour cela, on peut utiliser deux méthodes qui ont été mises au point au laboratoire [60,61]. La première méthode dite de compensation utilise une régulation à impédance interne négative. Elle consiste à retrancher à la tension V , mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une quantité $R_e I$ grâce à une résistance équivalente R_s négative et variable placée dans le circuit de l'électrode de travail, selon le schéma électrique présenté sur la figure II.6. Si l'impédance d'entrée de l'amplificateur D est infinie la résistance équivalente R_s du convertisseur devient égale à $-R \frac{R_1}{R_2}$. En faisant varier le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ on pourra faire des compensations totales, partielles ou des surcompensations de la chute ohmique. On peut également fixer la résistance $R=R_e$ et prendre $\frac{R_1}{R_2} = 1$; la tension mesurée V sera, à ce moment, confondue avec la tension interfaciale réelle E .

La seconde méthode, dite de correction de la chute ohmique, consiste à retrancher à la tension V une quantité $R_e I$ prélevée cette fois-ci sur le circuit de la contre électrode, comme il est indiqué sur la figure II.7 : dans ce cas, on effectue une

correction de la chute ohmique et non pas une compensation, et c'est là que réside la différence essentielle entre ces deux méthodes. Pour tracer des courbes courant-tension, les deux méthodes sont équivalentes et aboutissent au même résultat. Mais lorsqu'on veut suivre, par exemple, la variation d'un courant I en fonction de la vitesse de rotation Ω de l'électrode de travail à un potentiel réel constant, la seconde méthode n'est pas utilisable. En effet quoique l'on opère potentiostatiquement (potentiel V constant), quand la vitesse de rotation Ω varie, le potentiel réel E de l'interface ne reste pas constant. Cette variation est illustrée sur le schéma de la figure II.8 : on passe de la courbe A à la courbe B en diminuant la vitesse de rotation, et des courbes A', B' aux courbes A, B, respectivement, par une correction de la chute ohmique. Par exemple, si on polarise l'électrode à un potentiel V_0 (non corrigé) et si on le corrige par la suite du terme de chute ohmique, on voit que le potentiel réel E de l'électrode est différent pour les deux vitesses Ω , bien que le potentiel apparent V_0 soit constant. C'est pour cette raison que l'on préfère la méthode de compensation de la chute ohmique pour ce type d'étude car elle permet de maintenir E constant.

L'application de ces méthodes ne pose aucun problème pratique vis-à-vis de la stabilité du système étudié en mesures stationnaires, mais lors des mesures transitoires, comme les mesures d'impédance électrochimiques et hydrodynamiques, quelques difficultés limitent leur utilisation. En effet, nous avons observé une oscillation du potentiostat et un déphasage de l'impédance de l'interface métal-électrolyte aux fréquences supérieures à quelques hertz avec un circuit de compensation totale. Avec un circuit de correction, il a été montré [60] que le déphasage de la chaîne de mesure (correction+régulation) est d'autant plus important que la correction de la chute ohmique est totale, notamment en haute fréquence ($f > 10\text{KHz}$), ce qui réduit considérablement la bande passante. Les auteurs, dans ce derniers cas, se sont contentés d'une correction partielle pour tracer la partie haute fréquence de leurs diagrammes d'impédance.

b) Caractéristique ($I^{-1}, \Omega^{-1/2}$) :

Il est toujours souhaitable de contrôler les conditions hydrodynamiques qui peuvent avoir un rôle plus ou moins déterminant dans la cinétique des processus se déroulant à l'électrode. L'utilisation d'une électrode de travail à disque tournant offre cette possibilité et permet de séparer le courant diffusionnel I_d du courant cinétique I_k correspondant aux réactions interfaciales.

Souvent les courbes de polarisation (I, E) dépendent de la vitesse avec laquelle la matière électroactive arrive à l'électrode de travail, et il convient alors de faire tourner cette électrode assez vite pour être à l'abri de l'influence du transport de

matière. Si on est sur un palier de diffusion (concentration nulle du réactif à l'interface), le courant est purement diffusionnel et sa valeur est alors donnée par l'expression de Levich [62] :

$$I_d = 0,62nAF C_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}$$

où n : nombre d'électrons échangés

A : surface de l'électrode (cm^2)

F : constante de Faraday (96490C)

C_∞ : concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole.cm^{-3})

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

ν : viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

Ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail (rd.s^{-1})

Si on est dans une région de cinétique mixte (activation+diffusion), le courant cinétique I_k devient comparable au courant de diffusion I_d , et l'expression du courant mixte I sera de la forme :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_k}$$

Cette relation montre que I^{-1} varie linéairement avec $\Omega^{-1/2}$ et, par extrapolation à $\Omega^{-1/2}$ nul, nous déduisons $(I_k)^{-1}$. Ainsi dans le cas d'une cinétique mixte, l'ordonnée à l'origine de la caractéristique $(I^{-1}, \Omega^{-1/2})$ n'est pas nulle. La même caractéristique peut être également reproduite avec une électrode de travail recouverte d'une couche poreuse [63-64] à travers laquelle se passent les réactions d'oxydo-réduction. Dans ce cas si on utilise un couple redox rapide, comme le ferri-ferrocyanure, deux types de diffusion peuvent avoir lieu. La première, accessible à la vitesse de rotation, se fait dans la couche limite de diffusion (couche de Nernst) et la seconde, non accessible à la vitesse de rotation, se fait dans la couche poreuse (couche solide) recouvrant l'électrode. A vitesse Ω infinie, la composante diffusionnelle dans la couche de Nernst s'annule tandis que celle dans la couche poreuse garde sa valeur fixe, ce qui donne des droites $(I^{-1}, \Omega^{-1/2})$ qui ne passent pas par l'origine des axes même en régime purement diffusionnel pour la réaction redox rapide considérée.

II.2.2 Méthodes électrochimiques transitoires

Précédemment nous avons vu la manière avec laquelle on arrive à séparer une composante diffusionnelle I_d et une composante cinétique I_k grâce à une électrode à disque tournant. Cependant, le terme I_k peut encore résulter de

différents processus qui ne peuvent être identifiés que par des méthodes transitoires telles que les impédances électrochimiques, les impédance électrohydrodynamiques, la voltamétrie cyclique etc... Dans le cadre de l'étude du zinc, nous avons choisi les deux premières méthodes, qui grâce aux progrès réalisés en électronique, sont actuellement très bien adaptées pour extraire des paramètres cinétiques et analyser un mécanisme réactionnel.

Le principe de base de ces méthodes transitoires repose sur le fait que l'état stationnaire dépend d'un certain nombre de grandeur (potentiel, vitesse de rotation, concentration...). Une perturbation de ces grandeurs modifie l'état du système. La vitesse avec laquelle le système tend vers un nouvel état stationnaire dépend de ses paramètres caractéristiques par exemple : constantes de vitesse des réactions, concentrations superficielles des espèces intervenant dans les réactions, coefficient de diffusion, etc... Donc l'analyse d'un régime transitoire est à même d'apporter des informations sur tous ces paramètres cinétiques qui se manifestent par des temps de relaxation propres ou des comportements typiques.

a) Impédance électrochimique :

L'impédance de l'interface électrode de travail-électrolyte peut être déterminée en tout point stationnaire de la courbe de polarisation (I,E) excepté aux fortes densités de courant ($i > 150 \text{mA.cm}^{-2}$) où la polarisation de l'interface devient instable en raison de la dérive de l'état de surface de l'électrode.

La mesure d'impédance repose sur l'analyse de la réponse de l'interface à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, pour respecter les conditions de linéarité du système, superposée à une composante continue. Si le signal perturbateur est de la forme :

$$X(t) = |X| \exp(j\omega t)$$

la réponse $Y(t)$ du système à la sortie aura la même forme que le signal incident $X(t)$ mais déphasée d'un angle Ψ

$$Y(t) = |Y| \exp[j(\omega t + \Psi)]$$

la fonction de transfert définie comme étant le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée $Z(\omega) = \frac{Y(t)}{X(t)}$ est de la forme

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(+j\Psi)$$

où $|Z(\omega)|$: le module de la fonction de transfert

Ψ : la phase de la fonction de transfert

j : le nombre imaginaire ($j^2 = -1$)

ω : la pulsation

La fonction de transfert $Z(\omega)$ est une fonction complexe qui peut être représentée en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = Re[Z] + j Im[Z] \quad \text{II.2}$$

où $Re[Z]$ et $Im[Z]$ sont respectivement la partie réelle et imaginaire de $Z(\omega)$, toutes deux fonction de ω . Les relations de passage de l'expression II.1 à II.2 sont données par

$$Re[Z] = |Z(\omega)| \cos \Psi$$

$$Im[Z] = |Z(\omega)| \sin \Psi$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Re[Z])^2 + (Im[Z])^2},$$

$$\Psi = \text{arc tng} \frac{Im[Z]}{Re[Z]}$$

si $X(t)$ est un courant et $Y(t)$ une tension, $Z(\omega)$ est une impédance qui peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ($Re[Z]$, $Im[Z]$) ou bien alors dans le plan de Bode ($\log|Z(\omega)|$ et Ψ en fonction de $\log f$) où f est la fréquence $f = \omega/2\pi$.

Dans le cas général, l'impédance d'une interface métal-électrolyte peut être représentée par une capacité de double couche C_d en parallèle avec une impédance dite faradique $Z_f(\omega)$, cet ensemble se mettant en série avec la résistance d'électrolyte R_e . L'impédance totale d'un tel circuit est alors de la forme :

$$Z(\omega) = R_e + (j\omega C_d + \frac{1}{Z_f(\omega)})^{-1}$$

En très haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$) la valeur de l'impédance interfaciale est confondue avec celle de la résistance d'électrolyte ($Z(\infty) = R_e$). C'est de cette façon que nous avons obtenu la résistance des différents électrolytes utilisés.

Le dispositif expérimental pour la mesure d'impédance, en utilisant la régulation galvanostatique, est représenté sur la figure II.9. Le générateur de signaux incorporé dans l'analyseur de fonction de transfert (A.F.T) tel que Solartron Schlumberger 1174 ou 1250 permet de délivrer un signal sinusoïdal ΔV de faible amplitude qui sera superposé à la tension pilote V . Le galvanostat transforme respectivement les tensions V et ΔV en courant I et ΔI . Les amplificateurs opérationnels G_V et G_I permettent de soustraire à leurs sorties les composantes continues V et I et d'amplifier d'une part la réponse ΔV de l'interface et d'autre part le signal perturbateur imposé ΔI . Ces deux signaux (ΔI et ΔV) une fois filtrés des parasites très haute fréquence ($f > 80\text{KHz}$), entrent respectivement sur les voies x et y du corrélateur qui calcule les parties réelles et imaginaires des deux signaux. L'A.F.T calcule le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ et nous donne la valeur de l'impédance $Z(\omega)$ à chaque fréquence.

L'acquisition des résultats expérimentaux ainsi que le contrôle de l'expérience sont automatiques grâce à la programmation du balayage en fréquences de l'A.F.T piloté par un micro-ordinateur. Les données numériques peuvent être stockées sur une disquette et le tracé des diagrammes d'impédance est réalisé au moyen d'une imprimante matricielle couplée au micro-ordinateur.

Pour un système électrochimique donné si on veut exprimer formellement son impédance faradique, il faudra d'abord considérer le schéma réactionnel, ensuite écrire la vitesse des différentes réalisations, les bilans de matière et l'expression du courant total I qui circule entre l'anode et la cathode. En général, ce courant dépend de plusieurs paramètres comme la tension E , la concentration des intermédiaires de réactions C_i , le taux de recouvrement θ_i de la surface de l'électrode par des ions absorbés, des paramètres géométriques de l'interface métal-électrolyte, etc...

$$I = f(E, C_i, \theta_i, \dots)$$

Si l'interface est perturbée par un faible signal alternatif superposé au signal continu, nous pouvons déterminer une impédance faradique Z_F qui varie avec la fréquence.

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{C_i, \theta_i, \dots} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial I}{\partial C_i}\right)_{\theta_i, E, \dots} \frac{\Delta C_i}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i}\right)_{C_i, E, \dots} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \dots \right]$$

En haute fréquence les paramètres C_i, θ_i, \dots n'ont pas le temps de relaxer, et à ce moment l'expression de l'impédance faradique se ramène au seul terme $(\frac{\partial I}{\partial E})_{C_i, \theta_i, \dots}$ qui définit la résistance de transfert de charge R_t . En général à partir d'une centaine de hertz jusqu'à un millième de hertz, ce sont les paramètres $(C_i, \theta_i \dots)$ relatifs aux réactions électrochimiques et aux processus lents se déroulant à l'interface qui se mettent à relaxer. La limite basse fréquence de l'impédance nous donne la valeur de la résistance de polarisation R_p correspondant à l'inverse de la pente de la courbe (I,E) au point considéré. Une étude cinétique par la technique des impédances électrochimiques nécessite donc souvent de couvrir un large domaine de fréquence (60KHz, 10^{-3} Hz) pour avoir un diagramme complet.

b) Impédance électrohydrodynamique :

L'impédance électrohydrodynamique (EHD) est définie comme étant le rapport de la réponse d'un système, en courant I ou de la tension V, à la perturbation hydrodynamique [65]. Dans le cas d'une électrode à disque tournant, qui permet un traitement mathématique rigoureux et une mise en oeuvre expérimentale aisée, la perturbation hydrodynamique est une modulation sinusoïdale $\Delta\Omega$ de la vitesse de rotation de cette électrode autour d'une valeur moyenne Ω_0 :

$$\Omega = \Omega_0 + \Delta\Omega$$

On définit le rapport $(\frac{\partial I}{\partial \Omega})V$ comme une impédance EHD sous contrôle potentiostatique, cette impédance sera notée $Z_{EHD,V}$. Par analogie, on définit le rapport $(\frac{\partial V}{\partial \Omega})I$ comme une impédance EHD sous contrôle galvanostatique que l'on notera $Z_{EHD,I}$.

La mesure de l'impédance EHD nécessite des précautions analogues à celles nécessaires à l'impédance électrochimique, en particulier en ce qui concerne les problèmes de linéarité et le rapport signal sur bruit. Le dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance $Z_{EHD,V}$ est représenté sur la figure II.10.

L'originalité de ce dispositif réside dans la partie mécanique. En effet, la mesure de l'impédance EHD nécessite une bonne définition de la vitesse de rotation instantanée. Généralement, la mesure de la vitesse est faite à l'aide d'un tachymètre optique ou électrique accouplé directement au moteur et servant également à l'asservissement de vitesse. Pour que la vitesse de l'électrode de travail soit parfaitement définie, il est nécessaire de prévoir un système tel que cette électrode soit coaxiale et solidaire de l'arbre du moteur.

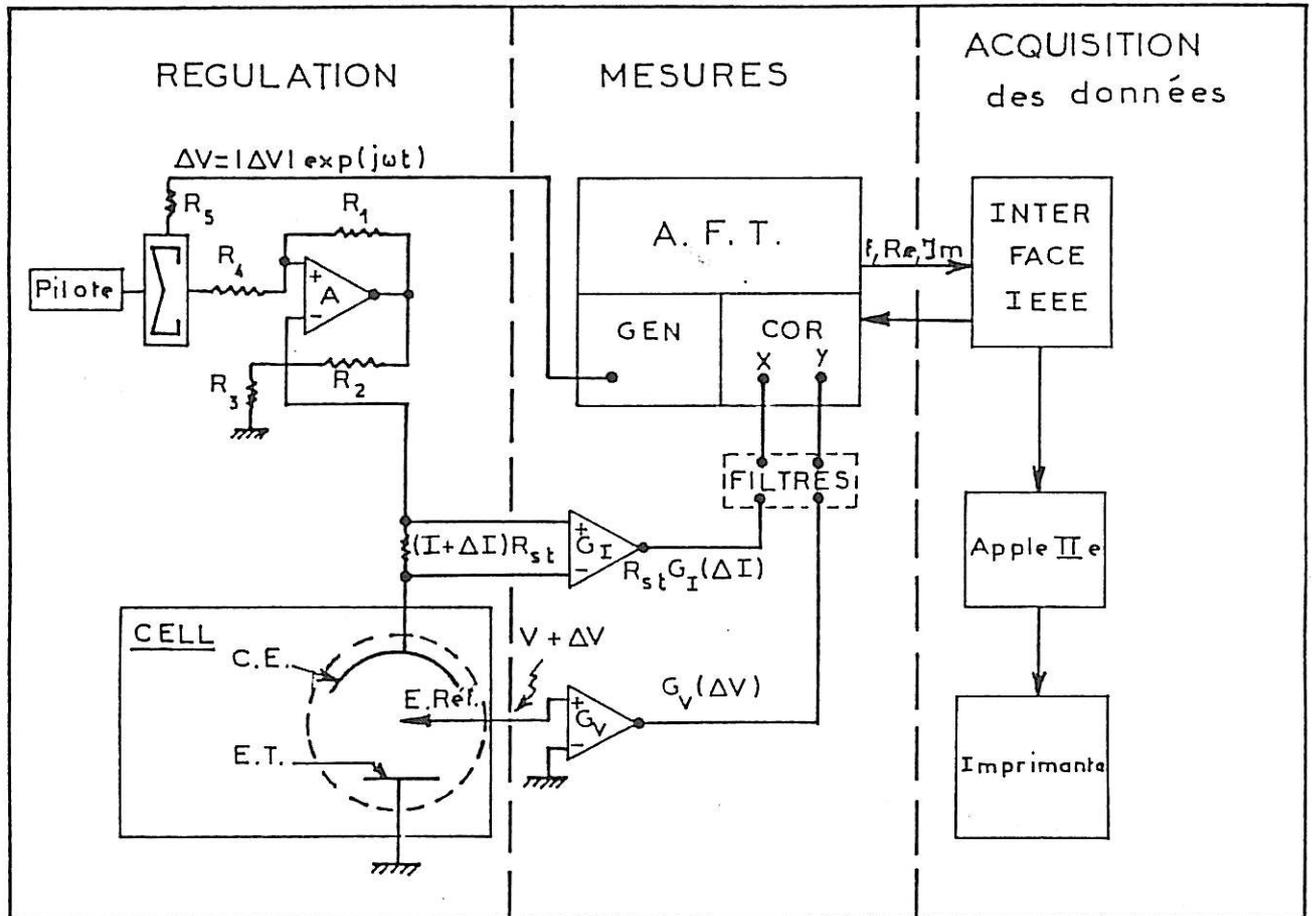


Figure II.9 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance électrochimique

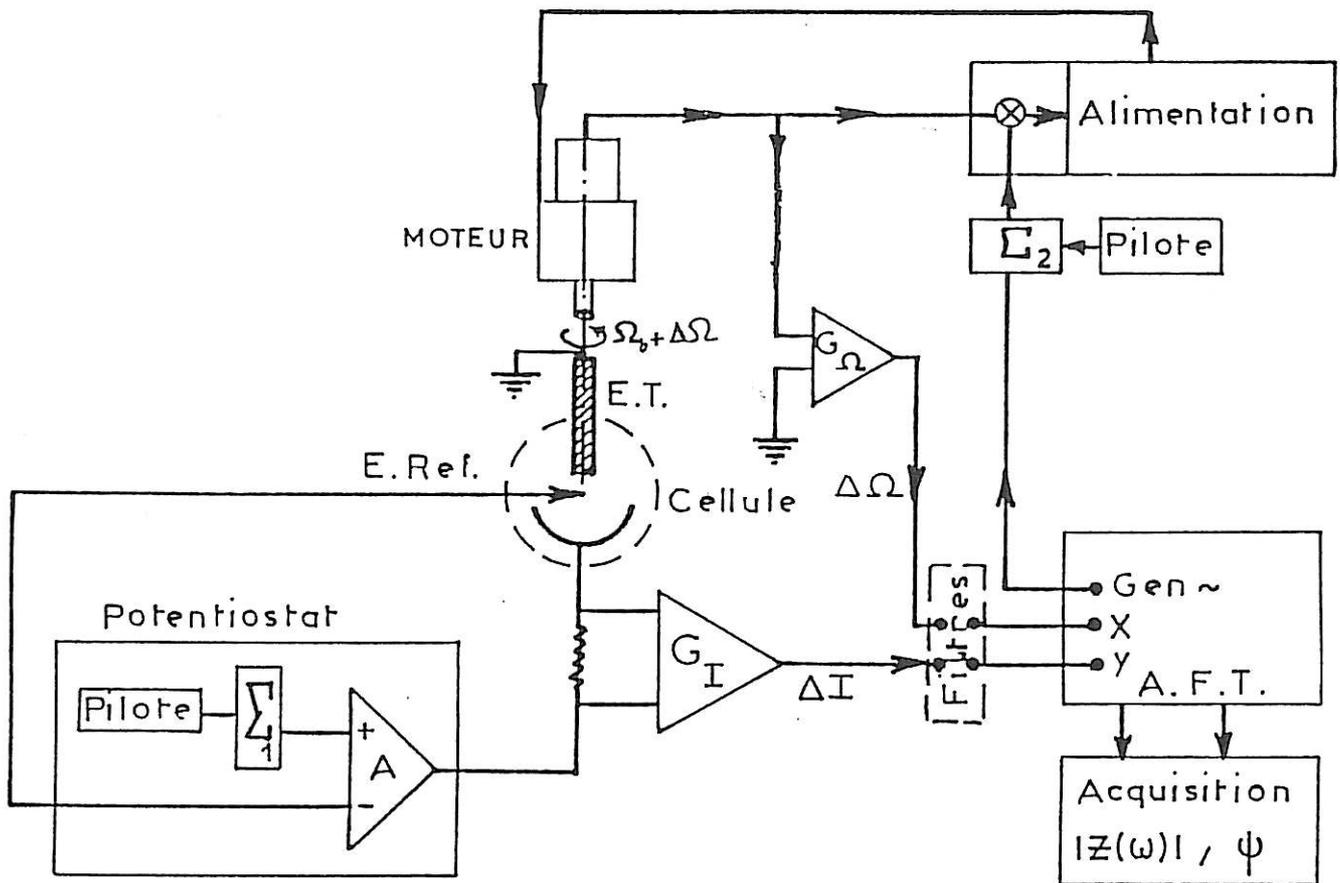


Figure-II.10 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance EHD

Selon la figure II.10, la modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation de l'électrode de travail est obtenue en superposant, à l'aide d'un sommateur Σ_2 , à la tension de consigne V_0 d'asservissement du moteur une tension sinusoïdale ΔV délivrée par le générateur de signaux de l'A.F.T. Un codeur incrémental délivre un signal modulé en fréquence proportionnel à la vitesse de rotation réelle; un convertisseur fréquence-tension est donc utilisé pour obtenir un signal modulé en tension. Cette tension est alors amplifiée par l'amplificateur G_Ω puis filtrée des parasites 50 Hz puisque la gamme de fréquence exploitée dans nos mesures d'impédance EHD est inférieure à 10 Hz et enfin entrée dans la voie x du corrélateur. D'autre part, la réponse en courant amplifiée en G_I est filtrée puis entrée dans la voie y du corrélateur. L'A.F.T calcule le rapport de ces deux signaux et donne la valeur de l'impédance EHD.

L'expression de l'impédance EHD peut être considérée en première approximation comme étant le produit de trois fonctions de transfert [66]

$$Z_{\text{EHD},V} = \left(\frac{\partial I}{\partial \Omega}\right)V = \frac{\partial \alpha}{\partial \Omega} \frac{D \partial \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)}{\partial \alpha} \frac{\partial I}{D \partial \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)}$$

La première fonction correspond à celle de transfert hydrodynamique entre la vitesse de rotation et la vitesse normale à l'électrode, la seconde est relative au transport de matière et la dernière au transfert cinétique. Le module d'une telle impédance est alors le produit des modules des trois fonctions de transfert précédentes, tandis que la phase est la somme des trois phases de ces fonctions de transfert. Il est donc plus commode de représenter les diagrammes d'impédance EHD dans le plan de Bode.

La technique des impédances EHD, qui met à profit le transport convectif des réactifs ou des produits de réaction en vue d'appréhender les phénomènes interfaciaux, compte actuellement un cadre théorique suffisamment élaboré avec de nombreuses possibilités d'applications. Nous allons rappeler brièvement quelques cas

*) Mesure du coefficient de diffusion D [67] :

Dans le cas où l'impédance EHD ne dépend que du transport de matière, l'impédance normalisée par sa valeur à fréquence nulle n'est qu'une fonction de la fréquence adimensionnelle $P = \frac{\omega}{\Omega_0}$ et de $Sc^{1/3}$

où ω : la pulsation de modulation

Sc : le nombre de Schmith ($Sc = \frac{v}{D}$)

Ainsi l'ajustement de l'impédance expérimentale normalisée à la courbe théorique permet de déterminer la valeur $Sc^{1/3}$ donc Sc et D.

***) Caractéristique d'une diffusion à travers une couche poreuse [68] :

Lorsqu'il y a une couche poreuse sur l'électrode de travail, le gradient de l'espèce diffusante est distribué entre la couche poreuse, où seule intervient la diffusion moléculaire (pas de convection), et l'électrolyte, siège d'une diffusion convective. Contrairement au cas de l'absence de couche, les diagrammes d'impédance, en représentation de Bode, ne sont pas réductibles par la fréquence adimensionnelle P car ils dépendent aussi de la vitesse de rotation Ω_0 . A ce moment, les diagrammes sont déplacés vers les basses valeurs de p au fur et à mesure que Ω_0 augmente. De plus, les phases ne tendent pas vers une valeur limite lorsque la fréquence tend vers l'infini.

A partir de l'analyse en fréquence de l'impédance EHD, on peut remonter à la valeur de l'épaisseur de la couche poreuse et du coefficient de diffusion dans cette couche.

Partant du constat que les processus impliqués dans la dissolution anodique du zinc comportent une certaine limitation par le transport de matière [40,69], il nous a paru intéressant d'appliquer cette technique de mesure d'impédance EHD pour confirmer les hypothèses du modèle réactionnel de dissolution.

II.2.3 Méthodes d'observation et d'analyse des surfaces

La compréhension des phénomènes interfaciaux nécessite une identification des produits de réaction, qui se déroulent dans la cellule électrochimique et en particulier à l'interface étudiée, ainsi qu'une connaissance de l'état de surface de l'électrode, siège du transfert électronique. Les méthodes d'observation et d'analyse de surfaces des électrodes peuvent compléter l'étude cinétique de notre système électrochimique par la mise en évidence de certaines espèces sur l'électrode de zinc ou par l'obtention de données concernant la morphologie de l'électrode.

a) Spectroscopie Raman :

L'effet Raman, prévu théoriquement en 1923 et mis en évidence expérimentalement cinq ans après par Raman, est largement employé dans les recherches fondamentales et appliquées, surtout depuis la découverte de la lumière laser.

Le principe de cette technique consiste à éclairer un milieu matériel, contenu dans une cellule transparente, par une radiation électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 . Une fraction des photons de la radiation incidente sera réfléchi ou absorbée, et l'autre fraction, bien plus faible, est diffusée dans n'importe quelle direction de l'espace (figure II.11). La majorité des photons diffusés a la même fréquence ν_0 que le rayonnement incident. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est appelé diffusion de Rayleigh.

Pour une quantité infinitésimale des photons diffusés, un changement de fréquence est observé : ceci correspond à l'effet Raman. Si ν_d est la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

$$* \nu_d < \nu_0 \text{ donc } \nu_d = \nu_0 - \nu_i$$

Dans ce premier cas, on parle de la diffusion Raman-Stockes. (ν_i désigne l'écart en fréquence entre les photons incidents et ceux diffusés en changement de fréquence)

$$* \nu_d > \nu_0 \text{ donc } \nu_d = \nu_0 + \nu_i$$

Ici la règle de Stockes n'est pas respectée, on parle à ce moment de diffusion Raman anti-Stockes.

Une interprétation schématique de ces phénomènes peut être formulée par des transitions spectrales faisant intervenir des échanges énergétiques entre les photons et les molécules. Lorsque les molécules se trouvant au niveau e_0 (figure II.12) sont excitées par une radiation, qui possède une énergie $h\nu_0$ (h est la constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.S), celles-ci transiteront à un niveau énergétique plus élevé e' non permis.

$$e' = e_0 + h\nu_0$$

Alors ces molécules excitées seront contraintes à retourner à un niveau stable en rayonnant des photons dans l'espace. Si le niveau final est identique au niveau initial cela correspond à la diffusion Rayleigh ($\nu_d = \nu_0$). Dans le cas contraire ($\nu_d = \nu_0 \pm \nu_i$) on aura l'effet Raman.

Les écarts de fréquence ν_i sont caractéristiques du milieu diffusant et théoriquement, il a été montré que ces écarts sont égaux aux fréquences des mouvements vibratoires des molécules constituant le milieu excité. Les raies de diffusion Raman résultent des variations de la polarisabilité moléculaire au cours d'un mouvement de vibration [70]. En portant sur l'axe des coordonnées l'intensité et en abscisse les fréquences ν_i de ces raies, on constitue un spectre Raman. Pour des raisons de commodités, il est d'usage d'utiliser à la place de la fréquence ν_i une grandeur qui lui est proportionnelle nommée nombre d'onde :

$$\bar{\nu}_i = \frac{\nu_i}{C} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

où C : vitesse de lumière

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde)

Lors de l'application de la spectroscopie Raman en électrochimie, la démarche la plus courante repose sur la comparaison des spectres expérimentaux à des spectres dits de référence pour identifier les produits interfaciaux.

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du zinc est représenté sur la figure II.13. Le faisceau laser (radiation incidente) est focalisé sur l'échantillon à étudier, grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière rétrodiffusée. L'acquisition des spectres Raman est réalisée par un spectroscopie (Dilor Omars 89). A chaque fois que l'échantillon est éclairé par le laser pendant un temps d'acquisition Δt , le spectroscopie analyse la lumière Raman, transmise par le microscope, dans une bande de 500 cm^{-1} . Pour éviter les problèmes d'échauffement locaux, on éclaire l'échantillon en discontinu. Pendant l'arrêt de l'éclairage le spectroscopie enregistre le spectre du bruit de fond qui est automatiquement soustrait. En intégrant sur un grand nombre d'accumulations, on arrive à améliorer le rapport signal sur bruit et la résolution des spectres expérimentaux. Le traitement des données numériques est réalisé par un micro-ordinateur relié au spectroscopie Raman et à une table traçante de spectres.

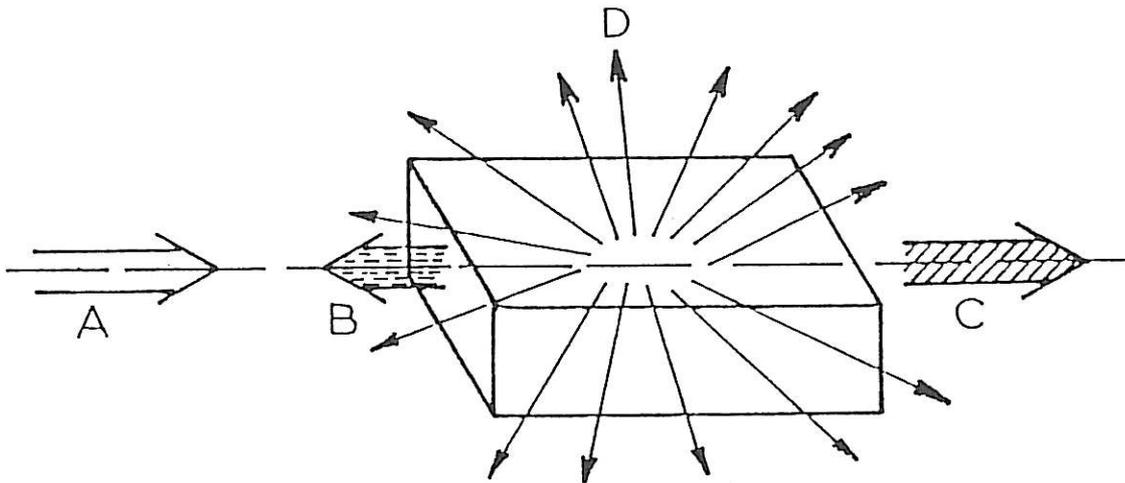


Figure II.11 = Observation de l'effet Raman.

- A. radiation incidente (fréquence ν_0)
- B. radiation réfléchie (fréquence ν_0)
- C. radiation transmise (fréquence ν_0)
- D. diffusion
 - Rayleigh (fréquence ν_0)
 - Raman (fréquence $\nu_0 \pm \nu_i$)

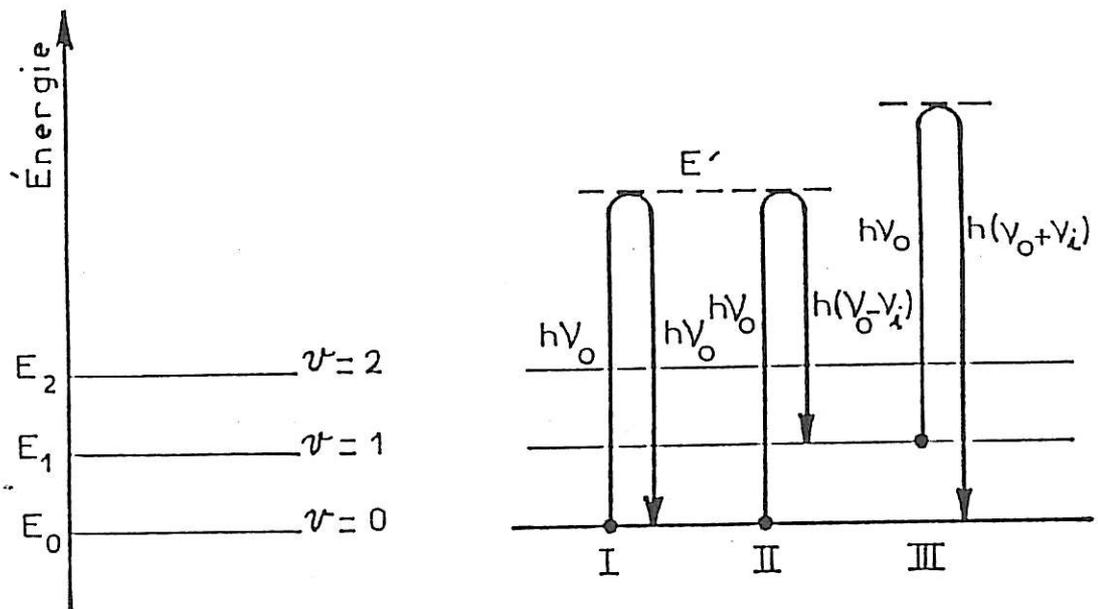


Figure II.12 = Niveaux énergétiques vibrationnels et transitions spectrales

- I- diffusion Rayleigh
- II- Stokes
- III- anti-stokes } diffusion Raman

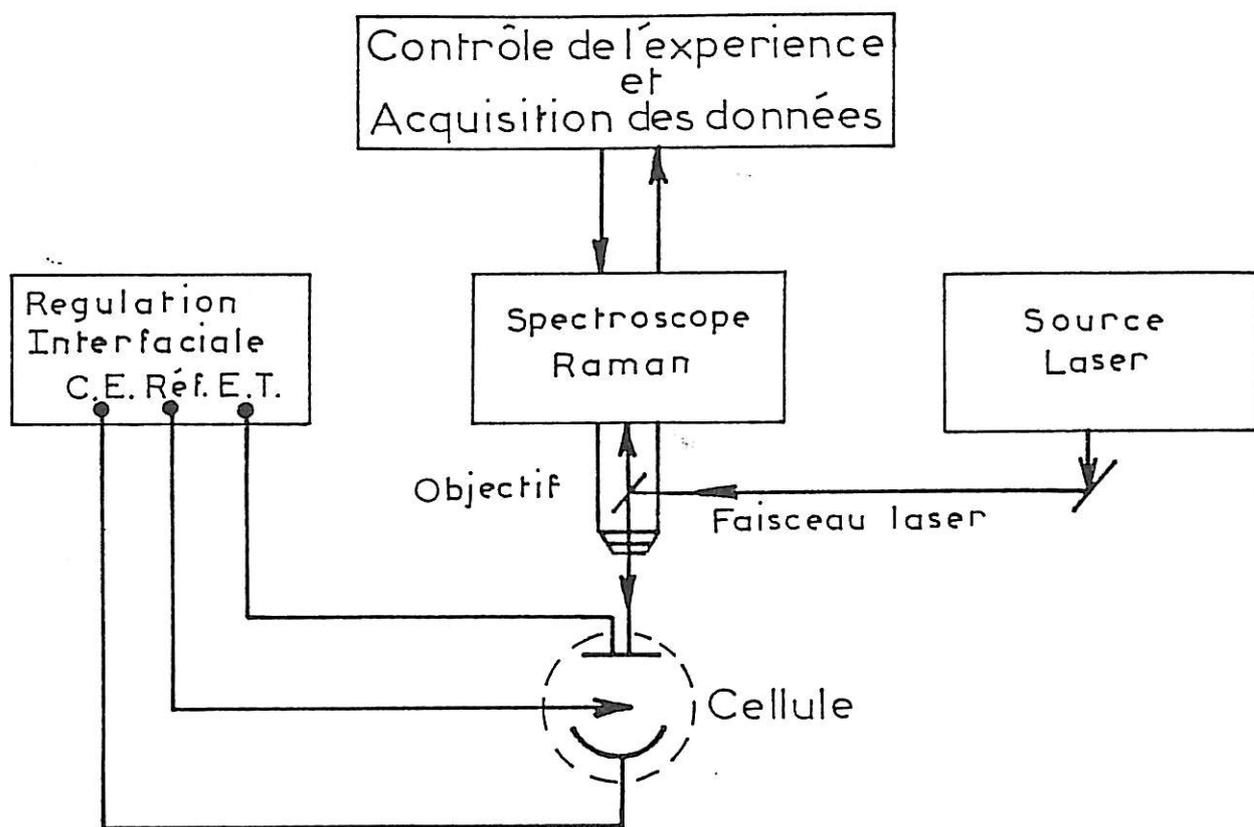


Figure II.13 : Dispositif expérimental pour l'acquisition de spectres Raman

b) Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (M.E.B) permet d'observer la morphologie de surface des électrodes.

Le principe du (M.E.B) consiste à focaliser un fin pinceau d'électrons sur une surface et à récupérer une image à partir des particules qu'elle renvoie. Partant d'un filament de tungstène chauffé par effet Joule, on produit les électrons incidents appelés électrons primaires qui seront accélérés par la suite. Les lentilles affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur l'échantillon à caractériser. Les électrons primaires à l'impact sur l'échantillon créent différentes particules : les électrons secondaires provenant de 10nm de profondeur qui permettent d'avoir une image de la surface, les électrons rétrodiffusés (profondeur 100nm) et les rayons X caractérisant la nature des éléments constituant l'échantillon.

Les électrons secondaires sont collectés par un détecteur point par point sur la surface. L'intensité du signal est amplifiée et module l'intensité du faisceau d'un écran cathodique pour l'obtention des images.

Les échantillons observés au (M.E.B) sont des pastilles de zinc d'épaisseur 2mm obtenus en découpant l'électrode de travail à l'aide d'une scie diamantée. Ces pastilles sont ensuite collées sur un porte objet du (M.E.B) avec une colle à argent.

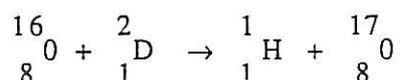
c) Microscopie électronique en transmission :

Le microscope électronique permet l'analyse soit d'échantillons minces (épaisseur <200nm) en transmission, soit d'échantillons épais en diffraction rasante. Le faisceau électronique incident arrive dans le premier cas perpendiculairement à l'échantillon et tangentiellement dans le second cas.

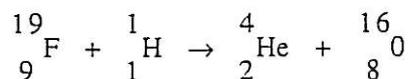
L'interaction entre l'objet cristallin et le faisceau d'électrons se manifeste par une diffraction de Bragg suivant l'orientation des plans cristallins de l'objet analysé. Les électrons diffractés, contenant des informations sur la structure, la périodicité et les défauts cristallins, sont récupérés et analysés en termes de diagramme de diffraction. Par comparaison à des fichiers répertoires, ces diagrammes permettent d'identifier les différentes phases présentes dans l'échantillon.

d) Analyse de la surface par réaction nucléaire* :

Cette technique développée dans les références [71-73] permet de doser la quantité d'une espèce donnée présente sur la surface d'un échantillon grâce à une réaction nucléaire. Dans nos analyses, nous avons essayé de doser les quantités d'oxygène et de fluor sur des électrodes de zinc préalablement traitées. La réaction relative au dosage d'oxygène ${}^{16}_8\text{O}$ est :

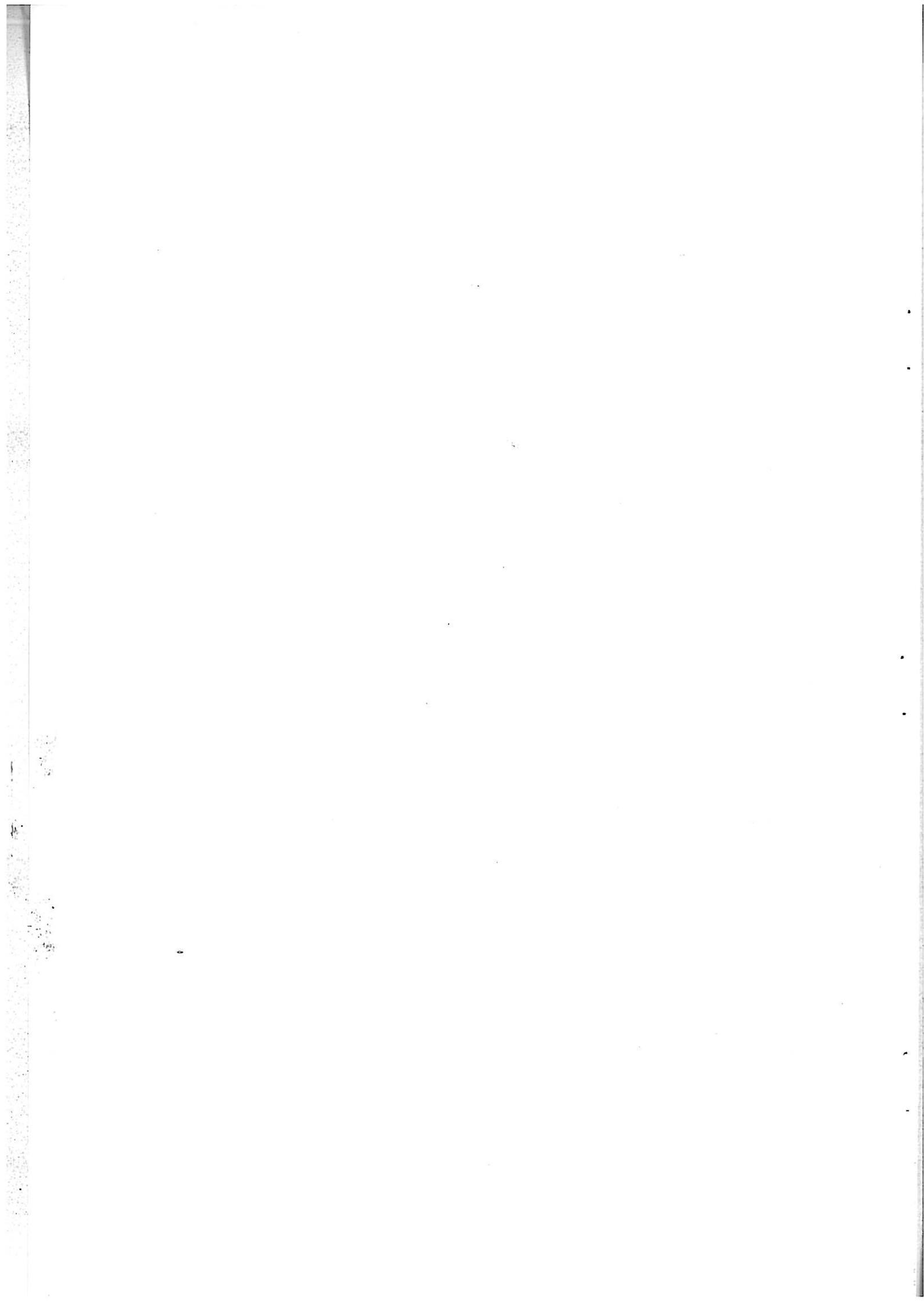


et celle du fluor ${}^{19}_9\text{F}$ est :



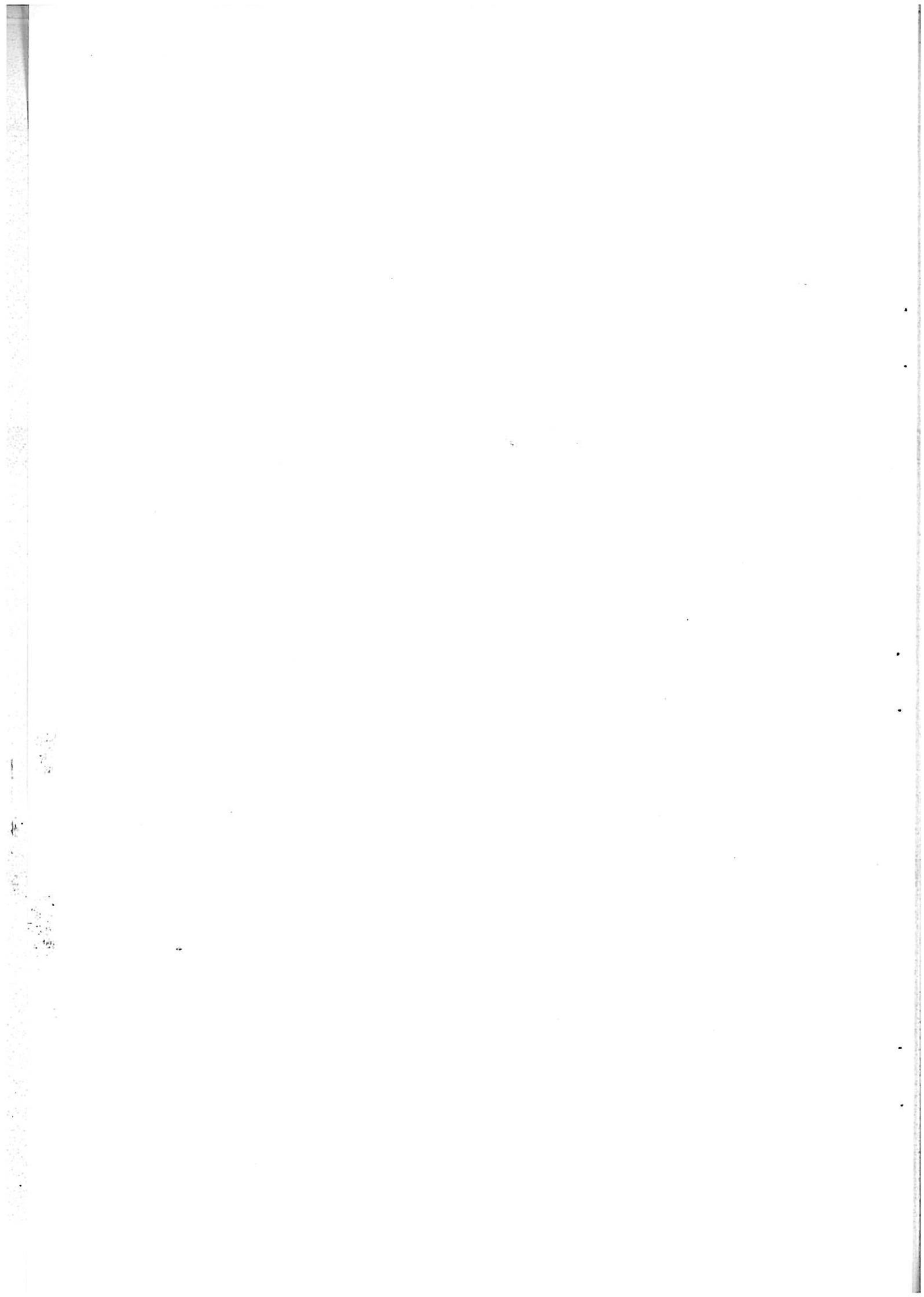
Le comptage des particules ${}^1_1\text{H}$ et ${}^4_2\text{He}$ permet de remonter respectivement aux nombres d'atomes ${}^{16}_8\text{O}$ et ${}^{19}_9\text{F}$ présents sur l'électrode.

* Les mesures ont été effectuées avec l'accélérateur de Van der Graff du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII.



CHAPITRE III

CINETIQUE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC



III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Le premier volet de ce chapitre sera consacré à la description du comportement d'une électrode de zinc polarisée à diverses surtensions cathodiques en milieu alcalin concentré en ions zincates. La variation de certains paramètres expérimentaux (concentration, vitesse de rotation, contre électrode,...) sera envisagée dans le but d'élucider le mécanisme réactionnel de l'électrocristallisation du zinc.

III.1.1 Courbes de polarisation stationnaire et morphologie des dépôts :

Sur la figure III.1 nous avons représenté la courbe densité de courant-tension (i, E) relative à une électrode de zinc polarisée cathodiquement dans un milieu alcalin de composition 5M KOH + 0,5 M ZnO. La contre électrode utilisée est une grille de platine, le potentiel d'équilibre repéré par rapport à une électrode de référence HgO/Hg se situe à $E_0 = -1,345$ V. La vitesse de l'électrode de travail est suffisamment élevée ($\Omega = 2500$ tr/mn) pour être à l'abri de l'influence du transport de matière électroactive du sein de l'électrolyte vers l'électrode de travail. L'ensemble de la courbe (i, E) a été obtenu en utilisant deux types de régulation, la partie quasi-horizontale s'étalant sur 17 mV de surtension cathodique $|\eta_c|$ (où $|\eta_c| = |E - E_0|$) a été tracée en mode potentiostatique, tandis que la partie quasi-verticale qui se manifeste sur un intervalle étroit de 3 mV de surtension a été tracée en mode galvanostatique.

Dans le domaine des faibles surtensions cathodiques ($|\eta_c| < 17$ mV) l'électrode de zinc s'active très faiblement avec le potentiel comme si la vitesse de l'électrocristallisation était freinée par un obstacle empêchant la décharge des ions zincates sur l'électrode. Le long de ce domaine il est extrêmement difficile d'obtenir des résultats reproductibles en polarisant l'électrode point par point. Les résultats obtenus dépendent en effet du temps pendant lequel l'électrode reste polarisée à un potentiel donné et du sens choisi pour balayer en potentiel. Ainsi, dans le cas de la figure III.1, chaque point de la courbe correspond à une valeur stationnaire obtenue à la fin du courant transitoire qui s'établit au moment de l'immersion de l'électrode. Le temps d'électrolyse pour atteindre un état stationnaire peut être de plusieurs heures. On constate alors que dans le domaine de potentiel étudié, l'électrode s'active peu avec le potentiel. Les densités de courant transitoires enregistrées avec une électrode à disque tournant (2500 tr/mn) portées sur la figure III.2.a sont caractérisées par des valeurs relativement plus reproductibles et moins élevées qu'avec une électrode immobile (figure III.2b). Cette situation est vraisemblablement due à un meilleur contrôle des conditions hydrodynamiques au moment de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Dans tous les cas, le plateau de densité de courant est plus reproductible (de l'ordre de 10%) et indépendant de la vitesse de

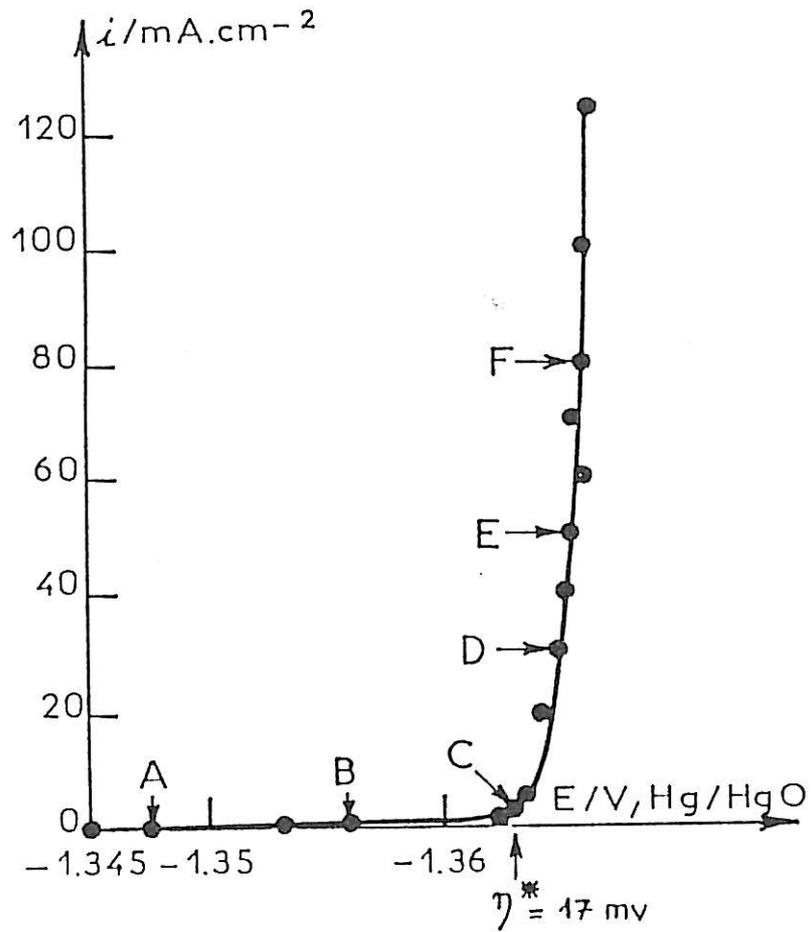


Figure III.1 : Branche cathodique de la courbe de polarisation stationnaire relevée dans les conditions suivantes :

- Electrolyte = 5M KOH + 0,5M ZnO, CE = Pt et $\Omega = 2500 \text{ tr/min}$

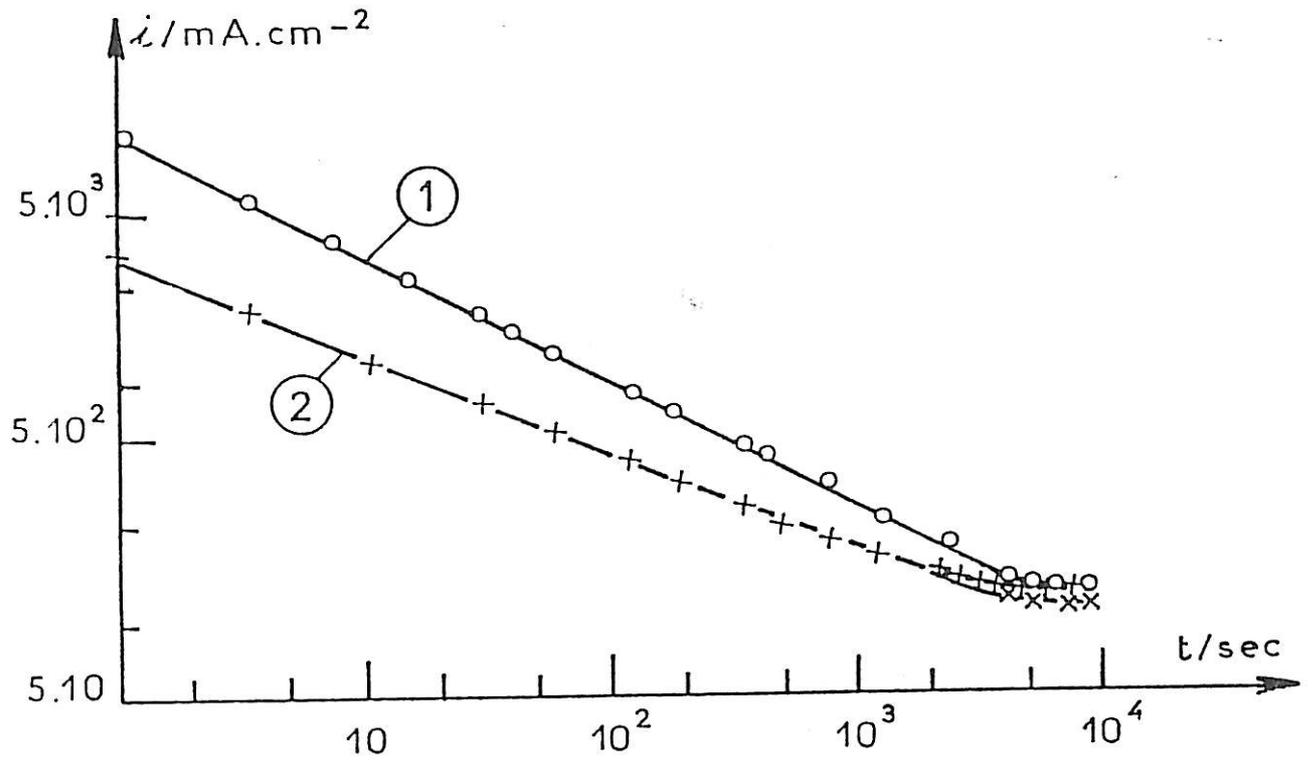


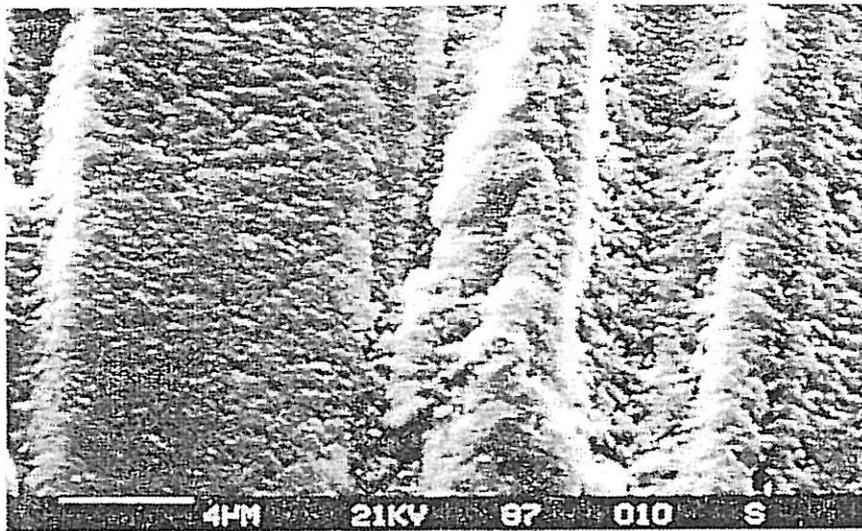
Figure III.2 : Variation de la densité de courant transitoire au cours du temps à

$E = 1.353 \text{ V}$

(a) $\Omega = 0 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$

(b) $\Omega = 2500 \text{ tr}\cdot\text{mn}^{-1}$

Electrolyte : $5\text{M KOH} + 0,5\text{M ZnO}$, CE = Pt



(a) : Après 10s d'électrolyse

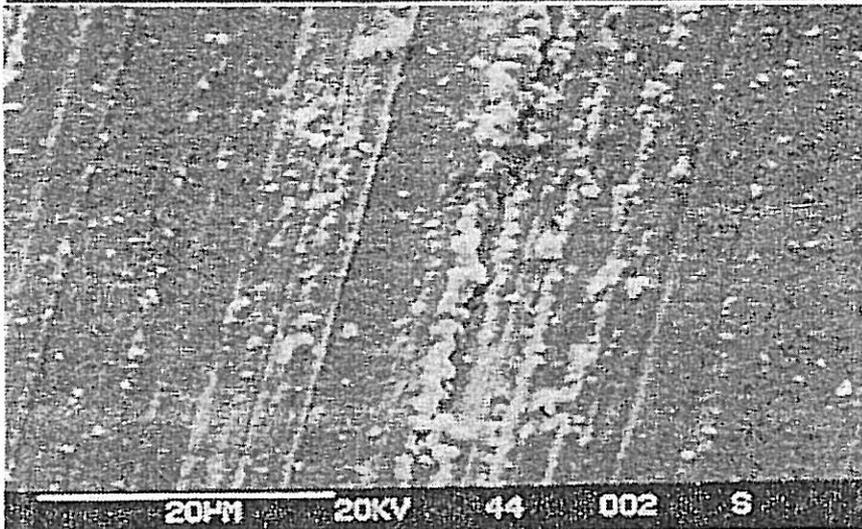
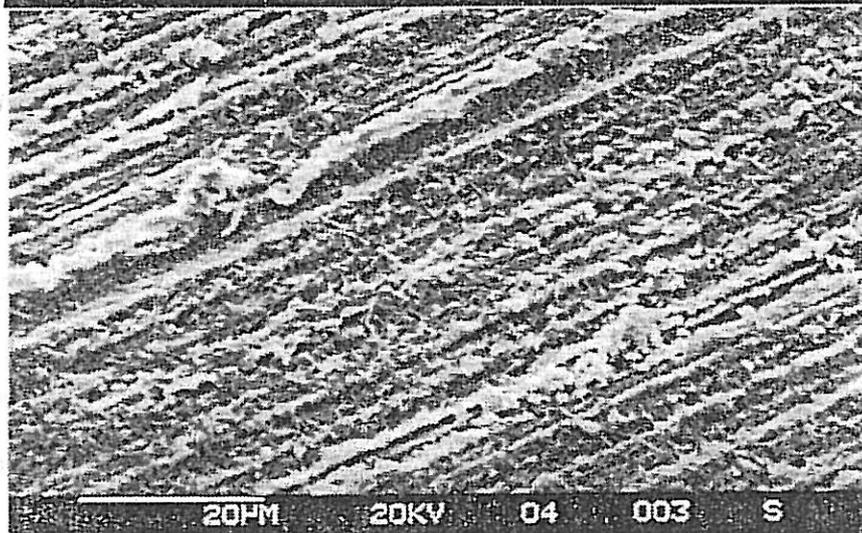
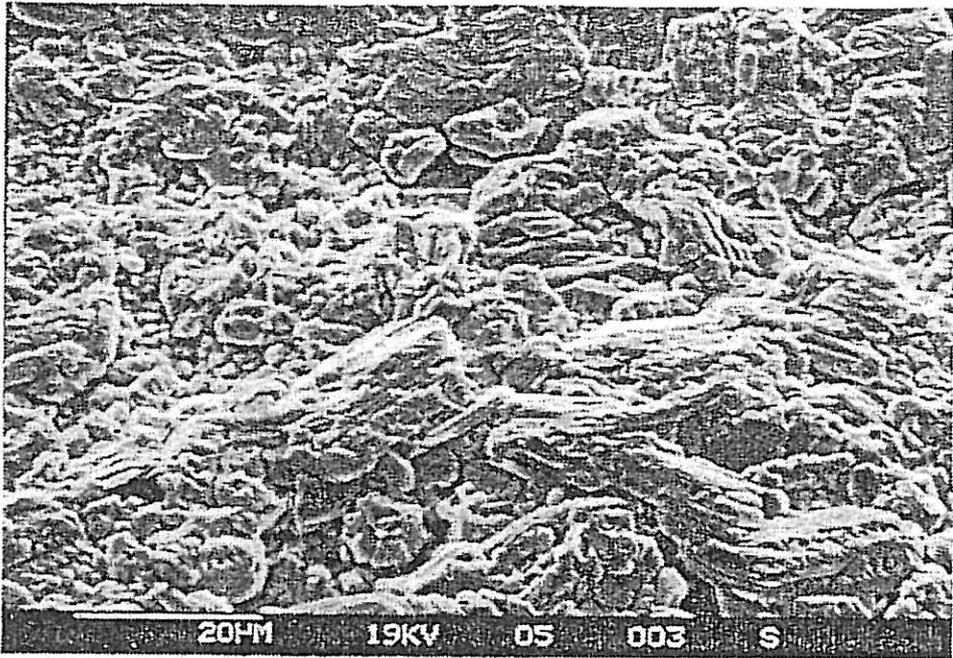
(b) : Après 7 heures
d'électrolyse(c) : Après 18 heures
d'électrolyse

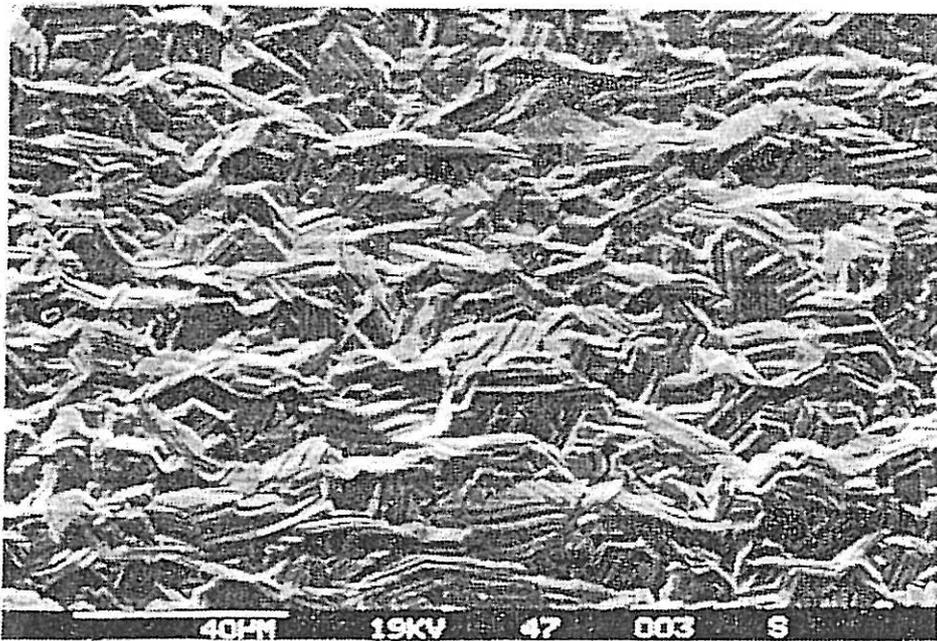
Figure III.3 : Evolution de la morphologie du dépôt au cours d'électrolyse

- Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO, CE = Pt

- E = 1.352 mV



(a)



(b)

Figure III.4 : Influence de la densité de courant (i) sur la morphologie des dépôts

Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO

a) $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

b) $i = 125 \text{ mA.cm}^{-2}$

rotation de l'électrode de travail. Sa valeur est d'environ 100 fois plus faible que la valeur initiale de la densité de courant.

Par conséquent, il apparaît que les courants transitoires expriment un lent blocage de l'électrode avec le temps. L'état stationnaire étant indépendant des conditions hydrodynamiques, on peut penser que le blocage n'est pas le résultat de l'adsorption d'impuretés de la solution mais plutôt de la formation d'une couche protectrice de produits d'oxydation sur la surface de l'électrode de travail.

La morphologie des dépôts de zinc, obtenus dans le domaine des faibles surtensions cathodiques ($|\eta_c| < 17 \text{ mV}$), a été examinée au microscope électronique à balayage pour divers stades de polarisation en fonction du temps d'électrolyse. Un exemple typique de l'évolution de la surface de l'électrode de zinc polarisée au potentiel $E = -1.352 \text{ V}$ est donné par les micrographies présentées sur la figure III.3. La micrographie (a) montre qu'au bout de dix secondes, toute l'électrode est recouverte d'une couche de zinc déposé durant le passage du courant transitoire relativement élevé. Une fois l'état stationnaire atteint, quelques petits paquets de zinc mousseux apparaissent en relief (micrographie (b)); la surface restante de l'électrode étant probablement moins active. Si on prolonge la durée de l'électrolyse, par exemple jusqu'à 18 heures, les paquets de zinc mousseux se multiplient le long des rayures de polissage mécanique et on observe aussi la formation de petits filaments sur l'électrode comme le montre la micrographie (c). La formation de ces paquets de dépôts le long des rayures recouvertes d'un dépôt relativement compact confirme l'idée émise précédemment que l'électrode se bloque au cours du temps après avoir été active au moment de son immersion.

Au delà d'un seuil de surtension cathodique $\eta^* = 17 \text{ mV}$, l'électrode de zinc s'active brutalement en permettant à la densité de courant d'atteindre une centaine de mA.cm^{-2} , et cela sur quelques millivolts de surtension (figure III.1). Une telle décharge rapide des ions zincates de l'électrolyte engendre la formation de dépôts de zinc compacts sur toute la surface de l'électrode. Dans ces conditions la régulation galvanostatique est nécessaire pour maintenir l'électrode de travail dans un état stationnaire qui s'établit après un temps de courte durée d'environ 10 minutes.

Les dépôts de zinc formés le long de cette branche d'activation sont compacts, adhérents et d'aspect métallique avec une tendance à briller quand i augmente. Selon les micrographies présentées sur la figure III.4, la structure de ces

dépôts change avec la polarisation cathodique. En effet, nous passons progressivement d'une croissance granulaire irrégulière à une croissance de plus en plus régulière en forme d'héxagone. Lorsque i devient supérieur à 500 mA.cm^{-2} , l'électrocristallisation du zinc se trouve limitée par la diffusion des ions zincates, ce qui favorise la croissance des dendrites de zinc. Ce dernier type de croissance ne sera pas considéré dans notre étude cinétique, en raison de l'évolution trop rapide de la surface de l'électrode de travail pendant les mesures d'impédance.

III.1.2 Diagrammes d'impédance électrochimiques :

Le comportement d'une électrode de zinc polarisée dans le domaine des faibles surtensions cathodiques ($|\eta_c| < 17 \text{ mV}$) est caractérisé par des diagrammes d'impédance électrochimiques de type diffusionnel à deux boucles capacitives. Sur la figure III.5, nous avons porté les diagrammes (A) et (B) obtenus respectivement aux points A et B de la figure III.1. La résistance d'électrolyte R_e confondue avec la valeur réelle de l'impédance en très haute fréquence de valeur $2,2 \pm 0,1 \Omega$ est prise comme origine des diagrammes.

A partir de la taille R_t et de la fréquence f au sommet de la boucle capacitive haute fréquence (HF), nous pouvons déduire une capacité C calculée d'après la formule suivante :

$$C = \frac{1}{2 \pi f R_t}$$

La valeur de cette capacité, ramenée à l'unité de surface de l'électrode de travail, reste voisine à $25 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Cette valeur relativement plus faible que celle de la capacité de double couche fréquemment obtenue avec une électrode à disque ($\sim 80 \mu\text{F.cm}^{-2}$) [38,74,75] est en accord avec l'existence d'une couche à la surface de l'électrode. Le paramètre R_t peut être attribué à la résistance de transfert de charge électronique.

Au voisinage du potentiel d'équilibre ($|\eta_c| < 4 \text{ mV}$), le diagramme d'impédance obtenu (figure III.5.A) est caractérisé par une petite boucle capacitive en haute fréquence (HF) suivie d'une grosse boucle capacitive en basse fréquence (BF). La partie linéaire de cette dernière boucle est inclinée à 45° , comme une droite de diffusion classique [76]. Il a été vérifié le long de cette droite que la partie réelle et imaginaire de l'impédance varient linéairement en fonction de $f^{-1/2}$ [77]. De tels résultats suggèrent que la seconde boucle capacitive BF est due à un processus lent de diffusion bien qu'aucun effet de la vitesse de rotation de l'électrode n'ait été observé sur l'impédance. Ce phénomène de diffusion existerait donc au niveau d'une couche

poreuse formée à la surface de l'électrode. Un tel processus de diffusion dans une couche solide a d'ailleurs été suggéré [78] près du potentiel d'équilibre.

Quand la polarisation cathodique de l'électrode de travail augmente, on remarque d'une part l'aplatissement de la seconde boucle capacitive sur l'axe des abscisses (figure III.5.B), et d'autre part une modification de la taille relative des deux boucles observées. La distribution de la constante de temps diffusionnelle BF, des diagrammes d'impédance, observée en s'éloignant du potentiel d'équilibre (voir figure III.5) n'est pas due à une distribution radiale du potentiel E; cela est vérifié sur une électrode à anneau de zinc de $0,2 \text{ cm}^2$ de surface. En effet, tous les diagrammes d'impédance obtenus avec une telle électrode à anneau présentent une allure similaire à ceux obtenus précédemment avec une électrode à disque. Il est donc probable que cette distribution en BF soit due aux hétérogénéités structurales de la couche poreuse formée sur l'électrode de travail, que ce soit à disque ou à anneau tournant.

La variation de la fréquence caractéristique f_d de la boucle de diffusion BF des diagrammes, ainsi que celle du rapport R_d/R_t (où R_d désigne la résistance de diffusion donnée par la taille de la boucle BF) en fonction de $|\eta_c|$ sont illustrées sur la figure III.6. Ces deux courbes indiquent que le contrôle diffusionnel s'atténue lorsque η_c augmente et suggèrent que la diffusion s'active avec le potentiel E.

En polarisant l'électrode à une surtension $|\eta_c| = 7 \text{ mV}$, nous avons suivi l'évolution des deux paramètres R_t et C caractérisant la boucle capacitive HF du diagramme d'impédance, durant l'état transitoire de i et ceci jusqu'à son état quasi-stationnaire. D'après la figure III.7, la résistance de transfert R_t part d'une valeur faible (quelques ohms) pour atteindre, après deux heures d'électrolyse, une centaine d'ohms. La capacité C a plutôt tendance à diminuer pour se stabiliser enfin vers $25 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Il faut également signaler que même après trois heures d'électrolyse à $|\eta_c| < 17 \text{ mV}$, une légère augmentation de R_t subsiste. Un tel comportement de R_t et C est en accord avec l'établissement progressive d'une couche sur l'électrode de zinc pendant l'électrolyse, qui ralentit considérablement la réaction cathodique.

Quand la polarisation dépasse le seuil de surtension $\eta^* = 17 \text{ mV}$, la cinétique de l'électrocristallisation du zinc est complètement modifiée. En effet, l'activation brutale de l'électrode de travail, engendrant la formation des dépôts compacts, est accompagnée par un changement radical de la forme des diagrammes d'impédance. Le long de la branche quasi-verticale de la courbe de polarisation (figure III.1), les diagrammes d'impédance révèlent plusieurs constantes de temps de

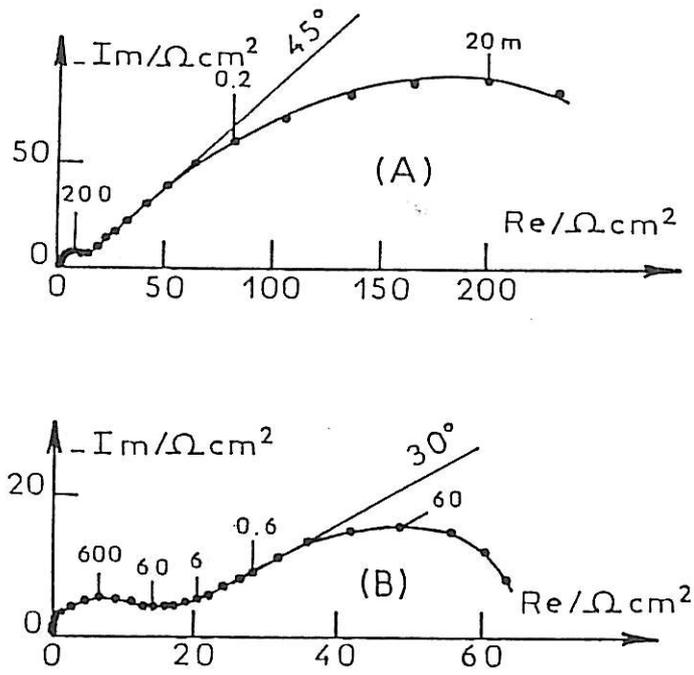


Figure III.5 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenus dans les conditions des points (A) et (B) de la figure III.1

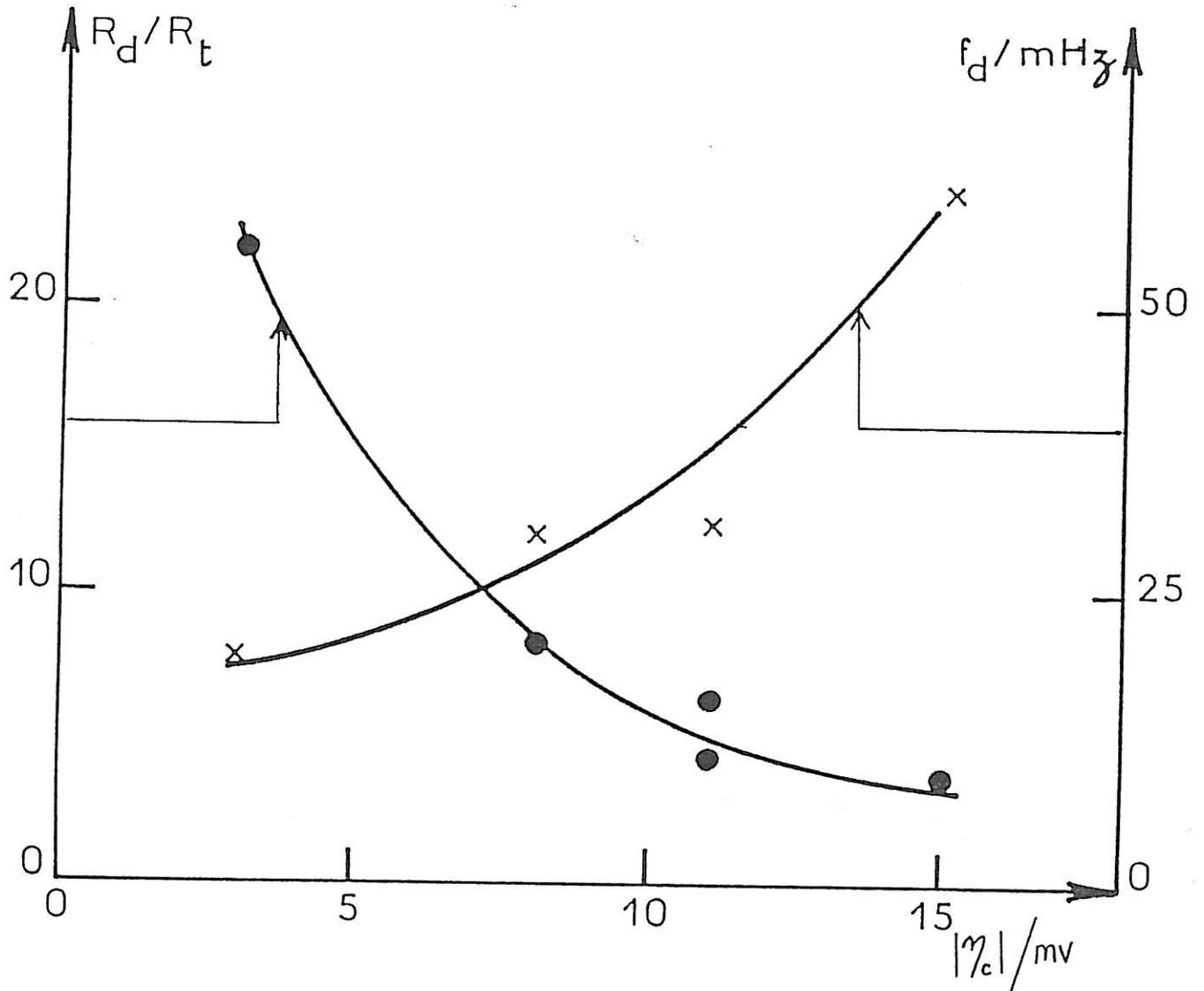


Figure III.6 : Influence de la surtension $|\eta_c|$ sur le rapport R_d/R_t et sur la fréquence f_d caractéristique de la boucle de diffusion. Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO emps de polarisation 2 heures.

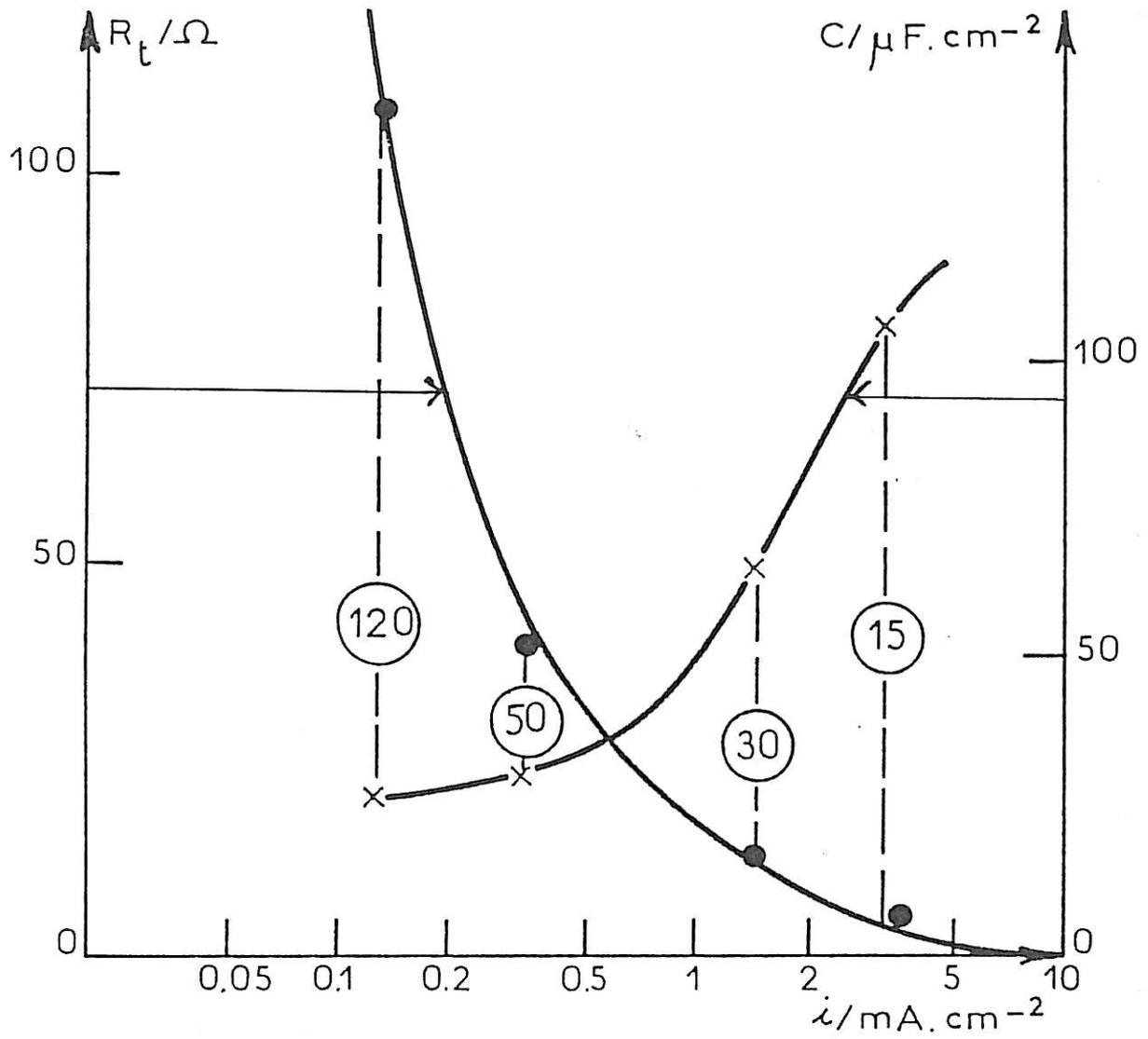


Figure III.7 : Variation de la résistance de transfert R_t et de la capacité C avec la densité de courant à $E = 1.355$ mV. Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO. Le temps est indiqué en minute dans les cercles.

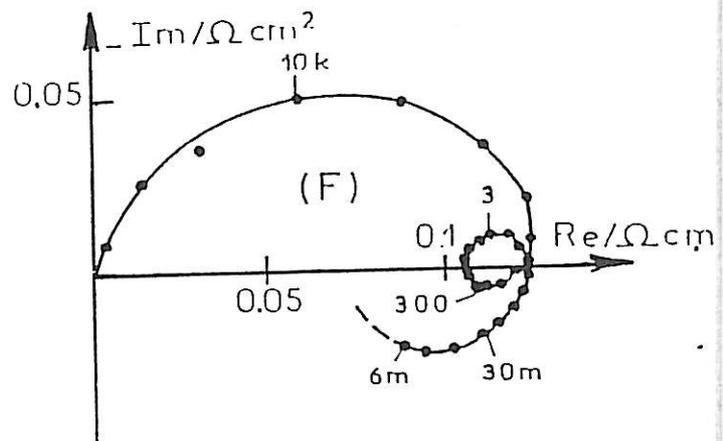
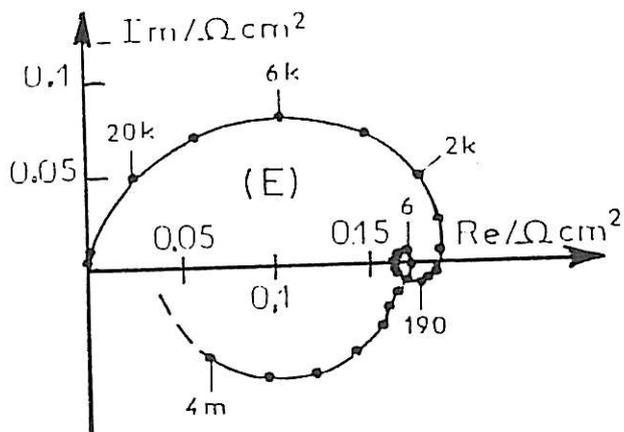
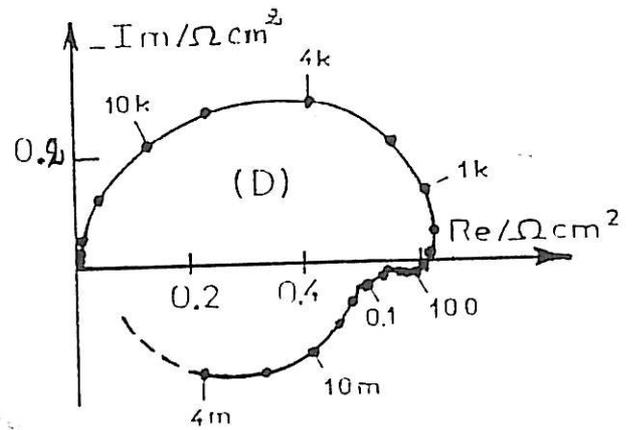
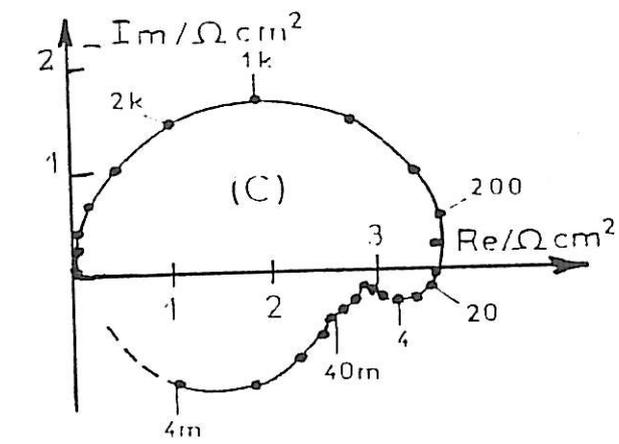


Figure III.8 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenus dans les conditions des points (C), (D), (E) et F de la figure III.1.

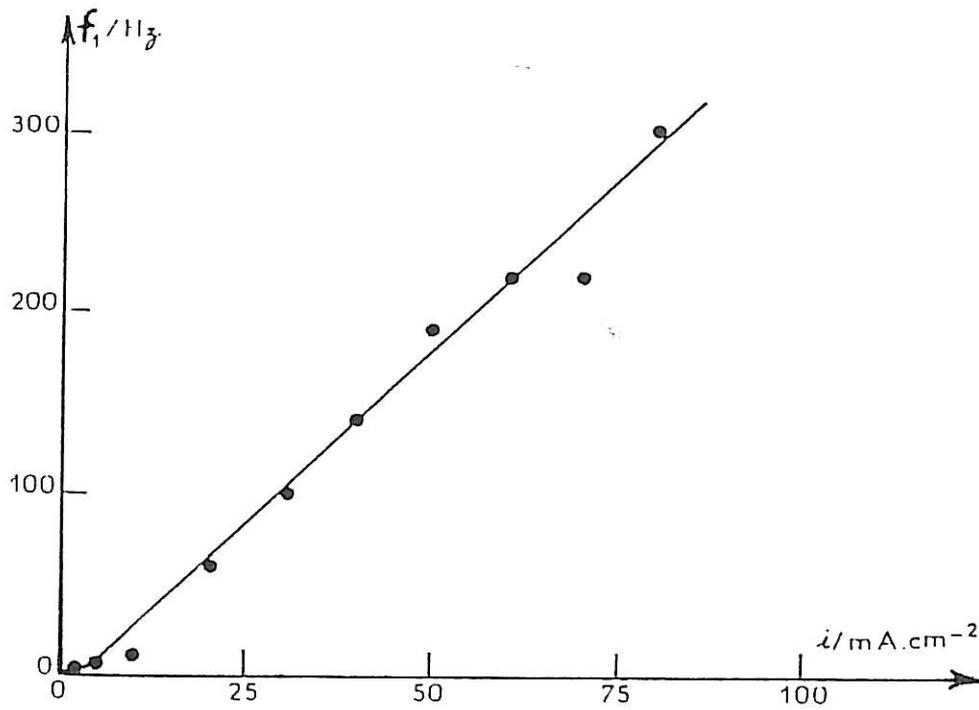


Figure III.9 : Variation de la fréquence f_1 en fonction de la densité de courant i .
Electrolyte 5M KOH + 0,5 M ZnO, $\Omega = 2500$ tr/mn, CE = Pt.

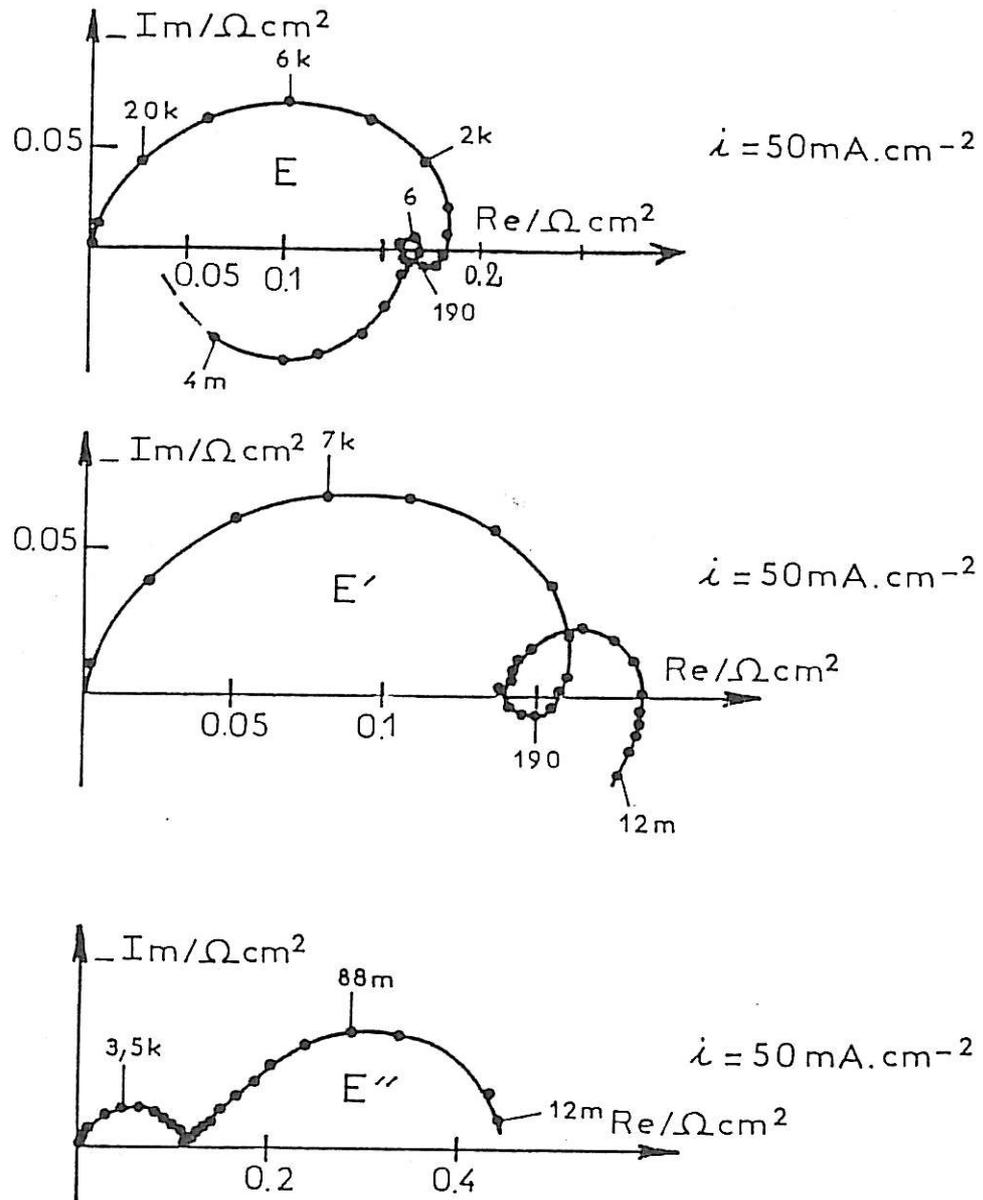


Figure III.10 : Influence de la vitesse de rotation (Ω) sur les diagrammes d'impédance

- E) : $\Omega = 2500 \text{ tr/mn}$
- E') : $\Omega = 500 \text{ tr/mn}$,
- E'') : $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$

Electrolyte = 5M KOH + 0,5M ZnO, CE = Pt.

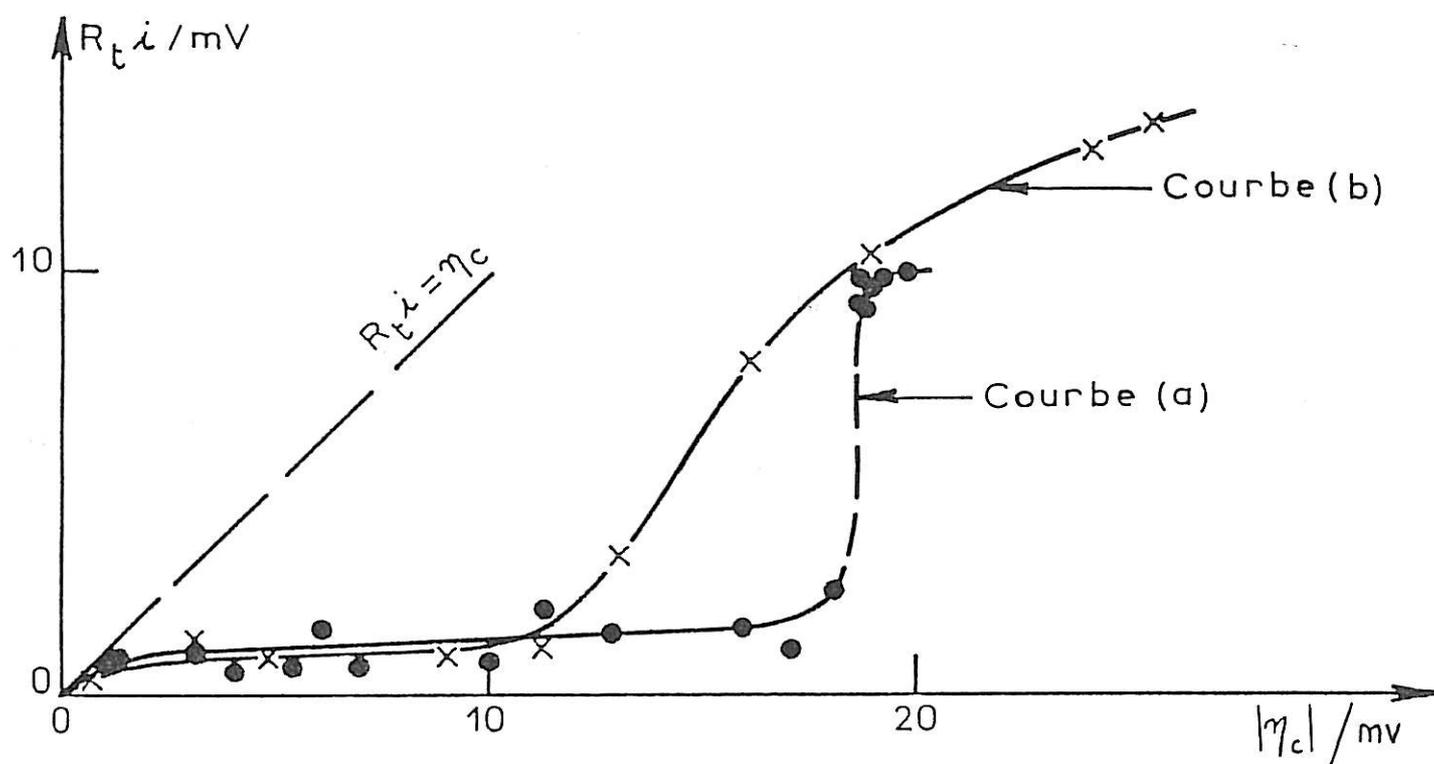


Figure III.11 : Influence de la surtension $|\eta_c|$ sur le produit $R_t i$

Courbe (a) : Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO

Courbe (b) : Electrolyte 5M KOH + 0,1M ZnO

relaxation en BF qui traduisent la réactivité du système électrochimique. Sur la figure III.8, nous avons portés les diagrammes (C), (D), (E) et (F) relevés respectivement aux points (C), (D), (E) et (F) de la courbe de polarisation de la figure III.1.

En haute fréquence, ces diagrammes d'impédance sont caractérisés par une boucle capacitive qui peut être attribuée au phénomène de transfert de charge électronique. La valeur de la capacité C déduite est voisine de $80 \mu\text{F.cm}^{-2}$ ce qui est l'ordre de grandeur d'une capacité de double couche électrochimique. En basse fréquence, on distingue deux types de réponse : aux densités de courant supérieures à 50 mA.cm^{-2} , il apparaît trois boucles inductives, celle du milieu étant à peine visible sur le diagramme (C); quand i atteint 50 mA.cm^{-2} , on distingue en plus l'apparition d'une petite boucle capacitive entre les deux premières boucles inductives observées dans le domaine de fréquences supérieures au $1/10$ de hertz. Lorsque la densité de courant augmente, la fréquence caractéristique de cette boucle capacitive BF croît, et on remarque aussi un net grossissement de la taille de celle-ci au détriment de la seconde boucle inductive qui finit par disparaître. Bien que la surtension η_c varie très peu, on peut remarquer sur la figure III.9, une modification importante de la fréquence f_1 caractéristique de la première boucle inductive avec la densité de courant. Par contre, les autres constantes de temps BF ne varient pratiquement pas le long de la courbe de polarisation.

La variation de la vitesse de rotation Ω de l'électrode de travail, une fois le seuil $\eta^* = 17 \text{ mV}$ dépassé, modifie nettement l'allure des diagrammes d'impédance, comme l'indique la figure III.10. La taille de la boucle capacitive BF selon cette figure augmente lorsque Ω diminue, alors que sa fréquence caractéristique décroît. Quand on réduit Ω à 100 tr/mn , toutes les boucles inductives BF disparaissent, le dépôt de zinc compact dégénère en mousse et la polarisation de l'électrode décroît. L'allure du diagramme d'impédance obtenu, dans ce cas, est du même type que ceux obtenus précédemment aux faibles surtensions ($|\eta_c| < \eta^*$), avec une partie linéaire de la boucle BF inclinée à 45° . Il semblerait que la petite boucle capacitive BF observée lors de la croissance des dépôts compacts, quand $\Omega \geq 500 \text{ tr/mn}$, traduise la diffusion des zincates dans le liquide. A vitesse de rotation inférieure où cette limitation est accentuée, les hétérogénéités à la surface de l'électrode se développent et la croissance des dépôts spongieux se trouve déclenchée. Dans ces conditions et en raison de ces hétérogénéités, il est fort probable que la boucle BF inclinée à 45° soit due à une diffusion dans le liquide couplée à une autre diffusion dans une couche fine de produits d'oxydation, laquelle favoriserait la croissance spongieuse des dépôts de zinc.

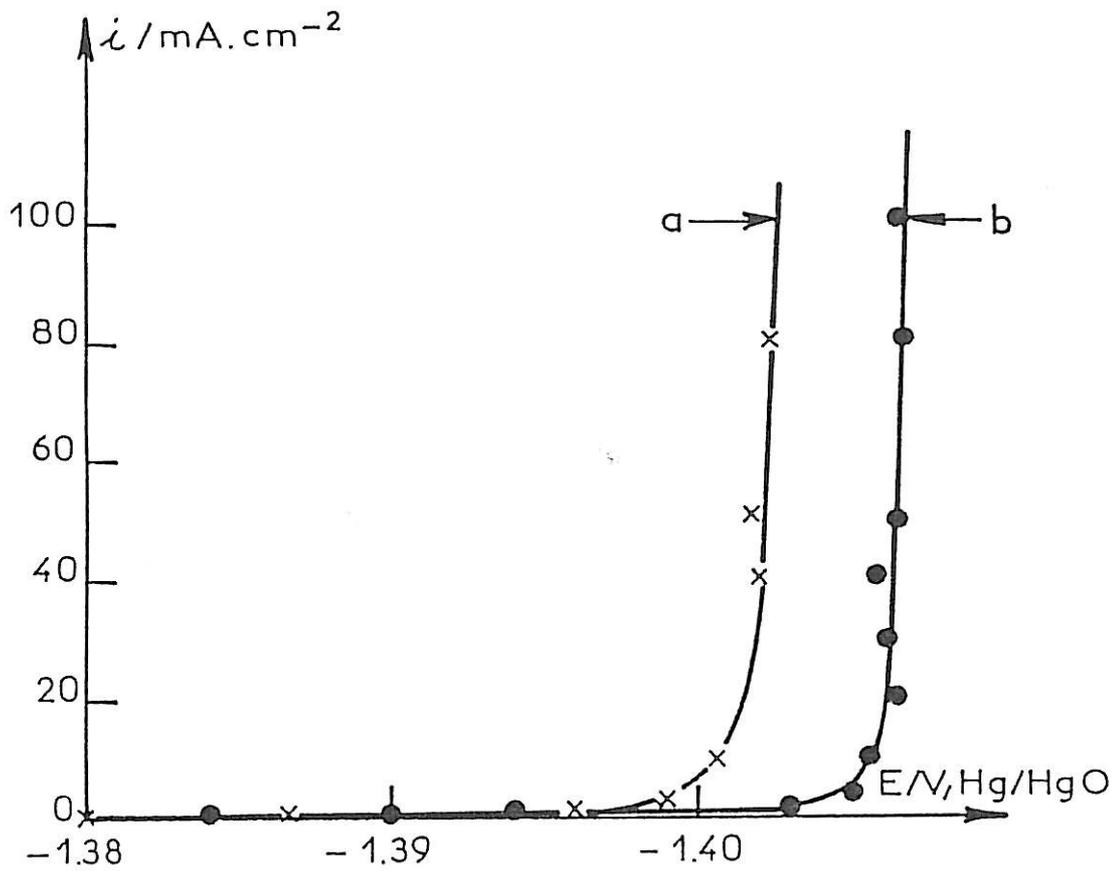


Figure III.12 : Courbes de polarisation stationnaires

a) Electrolyte : 8M KOH + 1, MZnO

b) Electrolyte : 8M KOH + 2,2M ZnO

$\Omega = 2500 \text{ tr/mn}$, CE = Pt

Le produit $R_t i$, calculé à partir des divers diagrammes d'impédance obtenus le long de la courbe de polarisation de la figure III.1, est systématiquement inférieur à la surtension cathodique correspondante. La courbe (a) de la figure III.11 montre la variation de ce produit en fonction de $|\eta_c|$. L'allure de cette courbe n'est pas conforme à un transfert de charge réversible classique à travers la double couche où la résistance de transfert R_t est constante et i est proportionnel à la surtension η . Les faibles valeurs de $R_t i$ devant $|\eta_c|$ indiquent que i augmente instantanément avec $|\eta_c|$ plus fortement que lors d'un transfert réversible classique où $R_t i = \eta$. Par conséquent, il semble que i dépende d'un paramètre intensif de l'électrode capable de s'activer très rapidement avec $|\eta_c|$. Ce paramètre pourrait être la conductivité (électronique et/ou ionique) d'une partie de la couche interfaciale à travers laquelle se fait le transfert de charge. Quand on dépasse le seuil d'activation, $\eta^* = 17$ mV, le produit $R_t i$ atteint spontanément une dizaine de millivolts et se stabilise à cette valeur le long de la branche quasi-verticale de la courbe de polarisation. La persistance du comportement $R_t i < |\eta_c|$ dans le domaine d'activation de l'électrode de zinc laisse supposer encore la présence d'une couche conductrice interfaciale dont la conductivité varie aussi avec $|\eta_c|$, alors seule la partie semi-bloquante de la couche qui s'est formée sur l'électrode serait détruite au moment de l'activation; c'est-à-dire quand $|\eta_c|$ atteint 17 mV.

Dans les milieux alcalins peu concentrés, exemple 5M KOH + 0,1 M ZnO, la transition entre le domaine des dépôts irréguliers et compacts se fait moins vite et le produit $R_t i$ obtenu, dans ce cas, varie comme le montre la courbe (b) de la figure III.11.

III.1.3 Influence de la concentration de l'électrolyte

Compte tenu des exigences industrielles, l'extension de cette étude cinétique à d'autres électrolytes alcalins plus concentrés est nécessaire. Pour ce faire, nous avons choisi divers électrolytes alcalins sursaturés en ions zincates de composition 8M KOH x M ZnO où $1 \leq x \leq 2,2$, correspondant pratiquement au domaine de la sursaturation.

Ces électrolytes, générant un précipité de ZnO deux jours après leur préparation, sont thermodynamiquement instables. Il faut donc les étudier soit avant leur décomposition (précipitation de ZnO), soit en leur ajoutant un stabilisant de la solution, comme les silicates. Ce produit est en effet capable de maintenir ce type de solutions stables pendant plusieurs mois [79]. En ce qui concerne notre étude, nous avons choisi de travailler avec des électrolytes fraîchement préparés et sans silicate.

Les courbes de polarisation (i , E) obtenues avec ces électrolytes (figure III.12) ont une allure semblable à celle de l'électrolyte 5M KOH + 0,5 M ZnO donné précédemment. Cependant, le potentiel d'équilibre se trouve décalé pour l'ensemble de ces électrolytes à $E = -1,38$ V correspondant en fait à celui de l'électrolyte saturé 8M KOH + 0,8 M ZnO qui est thermodynamiquement stable.

Les diagrammes d'impédance relevés le long des courbes de polarisation de la figure III.12 ne révèlent aucun phénomène nouveau par rapport aux diagrammes obtenus précédemment en milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO (figure III.8). La morphologie des dépôts de zinc est également identique à celle illustrée sur la figure III.4.

Dans les milieux alcalins encore plus concentrés, par exemple 16M KOH + 4M ZnO, nous avons remarqué une dégénérescence des dépôts compacts en dépôts spongieux au cours de l'électrolyse. Du fait de l'évolution lente et permanente de la surface de l'électrode de zinc, notamment aux faibles densités de courant ($5 \leq i \leq 20 \text{ mA.cm}^{-2}$), il nous est difficile de tracer la totalité de la courbe stationnaire (i , E). Cependant nous avons pu suivre l'évolution de l'allure des diagrammes d'impédance à $i = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$, aux fréquences supérieures à 0,1 Hz. La réponse en BF du système électrochimique est au départ inductive, ensuite elle devient capacitive, caractéristique des dépôts irréguliers. La valeur de la capacité calculée est alors d'environ 1 mF.cm^{-2} , en accord avec la forte rugosité de la surface de l'électrode.

L'origine de cette destabilisation du dépôt compact de zinc en milieu très concentré est probablement due à la présence d'une espèce zincate moins hydratée qui modifie les propriétés de la couche interfaciale et distribue la réactivité de la surface, ce qui favorise la croissance de dépôts spongieux.

III.1.4 Influence d'une anode soluble de zinc

Dans de nombreuses études une contre électrode de zinc, agissant comme une anode soluble, est souvent utilisée pour maintenir constante la concentration des ions zincates dans l'électrolyte, lors de l'électrocristallisation du zinc.

Avec une telle anode soluble de zinc, en polarisant l'électrode de travail en mode galvanostatique dans le domaine d'activation ($|\eta_c| > \eta^*$), on constate une évolution continue du potentiel E dans le sens d'une dépolarisation cathodique. Quelle que soit la composition de l'électrolyte, parmi ceux déjà énoncés, la dépolarisation de

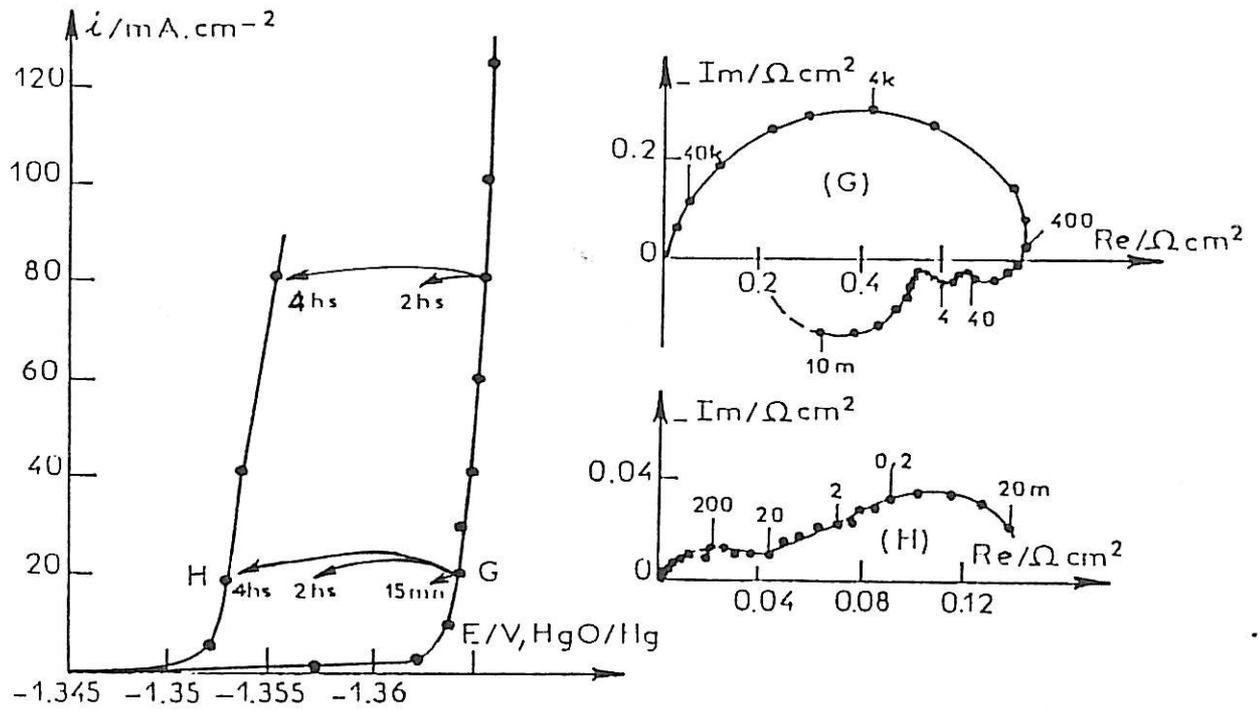
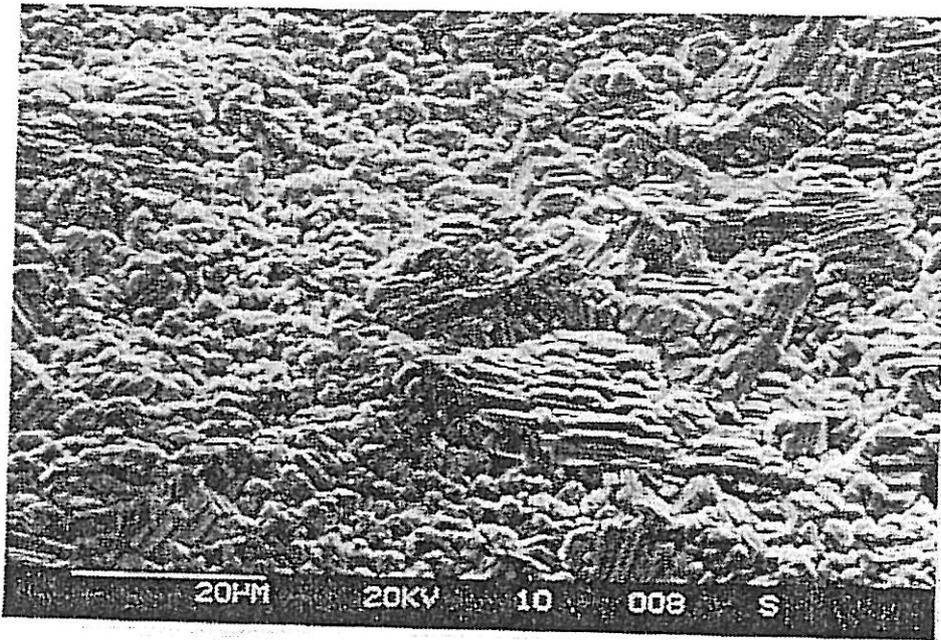


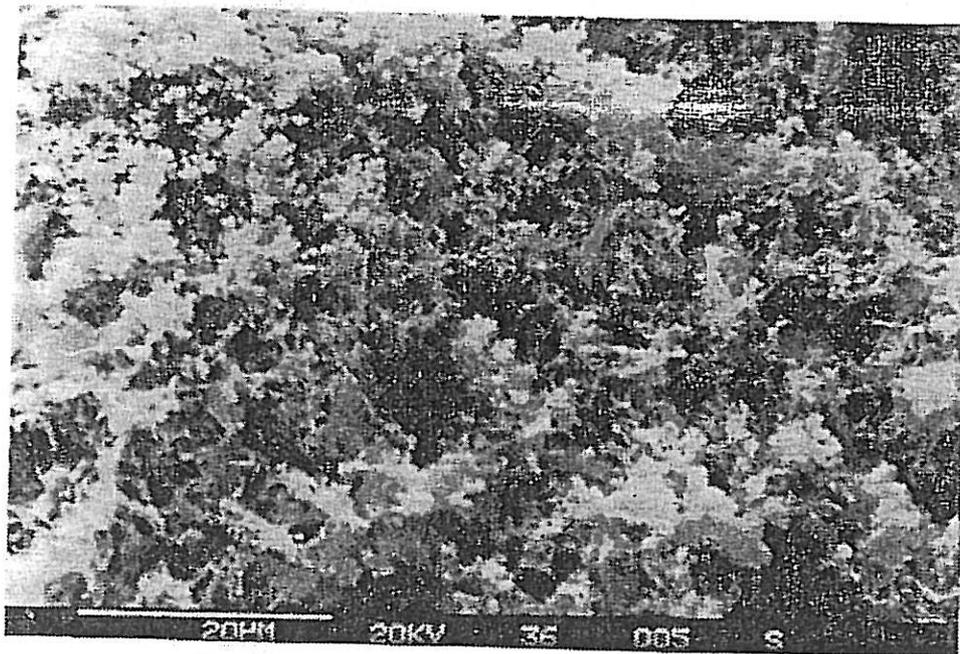
Figure III.13 : * Evolution de la courbe de polarisation en fonction du temps.

Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO; CE = Zn; $\Omega = 2500 \text{ tr/min}$

* Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenue aux points (G) et (H) des courbes de polarisation



(a)



(b)

Figure III.14 : Morphologie des dépôts de zinc correspondant aux diagrammes (G) et (H) de la figure III.13.

l'électrode de travail se manifeste de la même façon : elle est assez rapide aux densités de courant comprises entre 1 et 30 mA.cm⁻², et plus lente aux densités supérieures. La figure III.13 illustre l'évolution de la courbe de polarisation au cours de l'électrolyse ainsi que celle des diagrammes d'impédance. D'après les micrographies données sur la figure III.14, on constate que la croissance des dépôts compacts se maintient tant que l'impédance est inductive en BF mais dès que cette impédance a tendance à devenir capacitive, la croissance de dépôts spongieux se déclenche. Corrélativement, la valeur de la capacité calculée à partir de la boucle capacitive HF du diagramme (G) est égale à 70 μF.cm⁻², alors que celle relative au diagramme (H) est égale à 2,2 mF.cm⁻². Cette dernière valeur est énorme devant celle d'une capacité de double couche usuelle, qui est généralement de quelques dizaines de μF.cm⁻². Des mesures d'impédance antérieures [80] effectuées dans un électrolyte inerte ont montré que la surface de ce type de dépôt était plus de cent fois supérieure à celle d'une électrode plane. Si l'on tient compte d'une telle surface divisée, on retrouve alors une valeur de la capacité relativement proche de celle de la double couche.

Les ions zincates dissous anodiquement (ADZ) à partir de la contre électrode de zinc semblent avoir une action destabilisante sur les dépôts compacts. Quand ces espèces (ADZ) arrivent et éventuellement se réduisent à la cathode, le dépôt de zinc dégénère en mousse non adhérente sur l'électrode. L'action de ces espèces sur le mécanisme de l'électrocrystallisation du zinc peut être comparée à celle des nitrates qui favorisent la formation de dépôts spongieux et l'incorporation d'oxyde de zinc dans les dépôts [81].

D'après l'allure du diagramme (H) de la figure III.13 et la fréquence caractéristique f_d de la boucle capacitive BF, la croissance de dépôts spongieux, en présence des ADZ, se déroule aussi sous le contrôle diffusionnel à travers une couche interfaciale. Les hétérogénéités de la structure de cette dernière et une diffusivité préférentielle des ions zincates en certains endroits de la couche peuvent favoriser une croissance locale de filaments de zinc qui constituent le dépôt spongieux.

Il semble que la réactivité des ADZ s'atténue quelques heures (3 à 4 hs) après leur création. En effet, si on remplace la contre électrode de zinc par une grille de platine et en réutilisant l'électrolyte qui a contenu des ADZ, on retrouve les boucles inductives BF de l'impédance caractéristique de la formation d'un dépôt compact de zinc.

De tels résultats posent alors le problème de savoir si le comportement de solutions préparées par voie chimique est identique à celui par voie électrochimique.

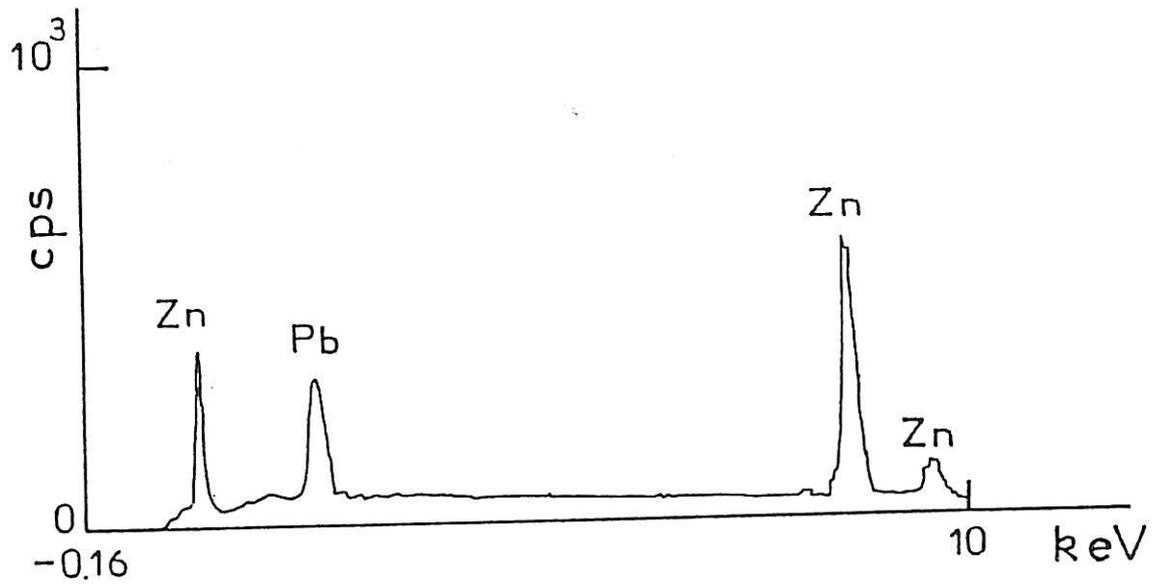


Figure III.15 : Spectre d'analyse X d'un dépôt préparé à $\eta_c = 8$ mV en milieu 5M KOH + 0,5M ZnO, CE = Pt, $\Omega = 2500$ tr/mn, $t = 18$ heures.

Cette dernière situation est en effet rencontrée lors de la recharge d'une batterie où l'on régénère l'électrode négative à partir de solutions contenant des ADZ. Nous avons donc étudié le comportement de l'électrode de zinc dans un électrolyte 8M KOH + 1,3 M Zn^{II} préparé de deux façons différentes ; nous avons constaté dans les deux cas des résultats analogues, ce qui confirme encore une fois que la réactivité des ADZ s'atténue dans le temps et que seules les espèces ADZ fraîchement préparées peuvent destabiliser les dépôts compacts de zinc.

III.1.5 Effet du Plomb

La poudre ZnO, à partir de laquelle sont préparés nos électrolytes alcalins, contient au maximum, selon le fabricant 50 ppm de Pb²⁺ sous forme d'impureté. De ce fait, tous les dépôts que nous effectuons contiennent cet élément qu'il est possible de mettre en évidence à partir de l'enregistrement de spectres d'analyse par fluorescence X. Une telle inclusion du plomb est nettement visible (figure III.15) aux faibles surtensions cathodiques. Cependant, dès que le seuil d'activation de l'électrode de travail est atteint, le dépôt de zinc prédomine et le pic relatif au plomb disparaît du diagramme d'analyse.

Pour voir l'effet de cette impureté qui se codépose, nous avons éliminé une grande partie (99%) des ions pb²⁺ de l'électrolyte alcalin 5M KOH + 0,5 M ZnO grâce à une préélectrolyse, réalisée selon la procédure exposée au chapitre II.

Le comportement de l'électrode de zinc aux faibles surtensions cathodiques ($|\eta_c| < \eta^*$) dans un tel électrolyte exempt de Pb²⁺ n'est quasiment pas modifié. Les densités de courant d'électrolyse sont cependant devenues plus faibles puisque celle correspondant au courant limite du plomb a disparu. L'allure des diagrammes d'impédance ainsi que la morphologie des dépôts de zinc restent inchangées. Il semble donc que la cinétique de croissance de ces dépôts irréguliers ($a |\eta_c| < \eta^*$) n'est pas affectée par cette quantité du plomb présente dans l'électrolyte et que la couche interfaciale freinant la décharge des ions zincates existe indépendamment de la présence du plomb.

Comme dans le cas des ADZ, nous observons à une densité de courant donnée une évolution continue de la polarisation de l'électrode le long du domaine d'activation. Après une stabilisation relative dans la première demi-heure d'électrolyse, la polarisation de l'électrode se met à décroître, le dépôt de zinc dégénère progressivement en mousse non adhérente et l'impédance initialement selfique en BF devient capacitive après deux heures d'électrolyse. Par conséquent, il

apparaît que la présence d'une très faible quantité de plomb dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer la stabilité des dépôts compacts durant l'électrolyse. Une telle situation confirme encore une fois l'inhibition des dépôts irréguliers de zinc par le plomb en faveur des dépôts compacts [15,21]. Cependant, il faut signaler qu'un ajout supérieur à 10^{-4} M de Pb^{2+} dans l'électrolyte déclenche à nouveau une croissance irrégulière du dépôt, sans doute liée à la tendance du plomb à former des excroissances dendritiques.

III.1.6 Influence d'un additif organique tensio-actif*

Dans ce paragraphe, nous allons aborder l'action d'un produit organique tensio-actif sur la morphologie des dépôts et sur la cinétique de l'électrocristallisation du zinc dans les milieux alcalins concentrés en ions zincates. Ce produit précédemment désigné sous le nom commercial F1110 FORAFAC (produit ATOCHEM) est un produit fluoré à longue chaîne carbonée.

a) Effet sur les courbes de polarisation

La présence du F1110 à l'état de traces (10^{-5} M) dans une solution alcaline concentrée peut agir sur la cinétique de l'électrocristallisation du zinc. Sur les courbes de polarisation, l'action de ce produit se manifeste par une diminution de la densité du courant le long du domaine où l'électrode de zinc est semi-bloquée et par une nette augmentation de la surtension cathodique, qui déplace considérablement le domaine d'activation de l'électrode de zinc. D'après les courbes de polarisation données sur la figure III.16, le déplacement de la branche quasi-verticale est d'autant plus fort que la concentration de l'additif augmente : nous avons enregistré 50 mV et 80 mV de décalage lors d'une addition respective de 10^{-5} M et 10^{-3} M de F1110 dans l'électrolyte 5M KOH + 0,5 M ZnO. Le potentiel d'équilibre du système électrochimique ne dépend pas de la présence de l'additif.

Pour les électrolytes alcalins plus concentrés et notamment celui de composition 8M KOH + 1M ZnO, le déplacement de la branche d'activation cathodique est moins fort que précédemment. En effet dans cet électrolyte, une addition de 10^{-3} M de F1110 provoque seulement 40 mV de décalage, et avec 10^{-5} M le décalage n'est pas significatif. On peut penser que l'effet amoindri du F1110 dans les électrolytes concentrés serait dû à sa décomposition quand la concentration de KOH augmente.

* Nous remercions la Société ATOCHEM qui nous a fourni gracieusement ce produit.

b) Effet sur les diagrammes d'impédance

Les mesures d'impédance de l'électrode le long des courbes de polarisation permettent de mieux voir les modifications de la cinétique de l'électrocrystallisation qui résultent de l'addition du F1110. Les diagrammes d'impédance (A'), (B') et (C') représentés sur la figure III.17 sont relatifs aux points A', B' et C' de la courbe de polarisation (b) de la figure III.16. La valeur de la capacité C calculée à partir de la boucle capacitive HF est réduite à $15 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, les valeurs de la résistance de transfert R_t et de la résistance de polarisation R_p ont considérablement augmenté. On remarque également la diminution du rapport R_d/R_t lorsqu'on s'éloigne du potentiel d'équilibre, comme en absence de l'additif. L'ensemble de ces constatations expérimentales est consistant avec un blocage plus fort de l'électrode de zinc probablement dû à l'adsorption de l'additif utilisé (F1110).

Le produit R_{ti} est d'autant plus proche de la surtension cathodique appliquée que la concentration de l'additif augmente. Par exemple, dans l'électrolyte $5\text{M KOH} + 0,5 \text{ M ZNO} + 10^{-5}\text{M F1110}$ le produit R_{ti} est nettement supérieur à ce qu'il était en absence de l'additif (figure III.18), et lorsque la concentration de F1110 atteint 10^{-3}M la courbe $R_{ti} (|\eta_c|)$ se greffe sur la droite $R_{ti} = |\eta_c|$. On voit donc que cet additif agit considérablement sur les propriétés de la couche semi-bloquante et notamment sur les propriétés de la sous couche conductrice qui s'active avec la polarisation cathodique et qui maintenait un produit $R_{ti} < |\eta_c|$.

D'après l'allure des diagrammes d'impédance de la figure III.17, on constate que l'électrocrystallisation du zinc est toujours limitée par un processus diffusionnel lent à travers une couche. Le produit R_{ti} de plus en plus proche de la surtension appliquée, lorsqu'on ajoute l'additif, signifie que cette couche s'amincit et devient presque bidimensionnelle quand R_{ti} tend vers $|\eta_c|$.

Dès que le seuil d'activation de l'électrode est franchi, les diagrammes d'impédance changent d'allure, comme c'était aussi le cas sans additif. Les diagrammes (D'), (E'), (F') et (H') (figure III.19) obtenus respectivement aux points D', E', F' et H' des courbes de polarisation b et c (figure III.16) se caractérisent par une boucle capacitive HF, attribuée au transfert de charge électronique, suivie de trois boucles inductives en BF. Par rapport au cas d'un électrolyte exempt de F1110, la taille des différentes boucles de ces diagrammes a considérablement changée : la taille de la boucle capacitive HF correspondant à R_t a augmentée, la deuxième boucle inductive BF est devenue très grosse et enfin la dernière boucle inductive très BF, qui était très importante en absence du F1110, est considérablement réduite. Il faut signaler qu'en

milieu alcalin plus concentré (8M KOH + 1M ZnO + 10^{-3} M F1110), l'allure des diagrammes obtenue est identique à celle des diagrammes (F') et (H').

La variation de la fréquence caractéristique f_1 de la première boucle inductive, en fonction de i , est relativement diminuée en présence de 10^{-5} M de F1110, et pour des concentrations supérieures cette fréquence se fixe à une valeur voisine à 10 Hz.

Le long des branches quasi-verticales des courbes (a), (b) et (c) de la figure III.16 où la surtension est quasiment constante, il est intéressant de considérer la variation de $R_{\tau}i$ avec i qui est illustrée sur la figure III.20. On constate que le produit $R_{\tau}i$ croît aux faibles densités de courant ($i < 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) et prend ensuite une valeur constante aux densités de courant supérieures. Les paliers obtenus avec l'additif sont systématiquement au dessus de celui sans additif, ce qui prouve une inhibition de la réaction globale de transfert de charge électronique par le F1110.

c) Effet sur la morphologie des dépôts

En présence de petites quantités de F1110 dans l'électrolyte la morphologie des dépôts électrolytiques de zinc se trouve considérablement modifiée, notamment une fois l'électrode activée :

- avant que le seuil d'activation de l'électrode de zinc soit atteint, les dépôts sont formés de petits paquets fragiles, mousseux et éparpillés sur la surface de l'électrode (figure III.21.a); le blocage local étant, dans ce cas, plus important que ce qu'il était en absence d'additif.

- au delà du seuil d'activation, les dépôts deviennent compacts mais non uniformes sur l'électrode de zinc (figure III.21.b). Ce dépôt montre un cône au centre de l'électrode à partir duquel naissent des spirales de zinc qui déborde sur la couronne isolante et visualisent les lignes d'écoulement du fluide le long de l'électrode. Des tourbillons locaux produisant soit un excès d'adsorption d'inhibiteur, soit un excès d'ions qui se déchargent en dépolarisant localement l'électrode peuvent contribuer à la formation de tels types de dépôts [82]. Le cône et les spirales qui sont d'autant plus marqués lorsque la concentration du F1110 dans l'électrolyte de la vitesse de rotation Ω augmentent, révèlent également un couplage entre l'adsorption et le transport des molécules organiques vers l'électrode.

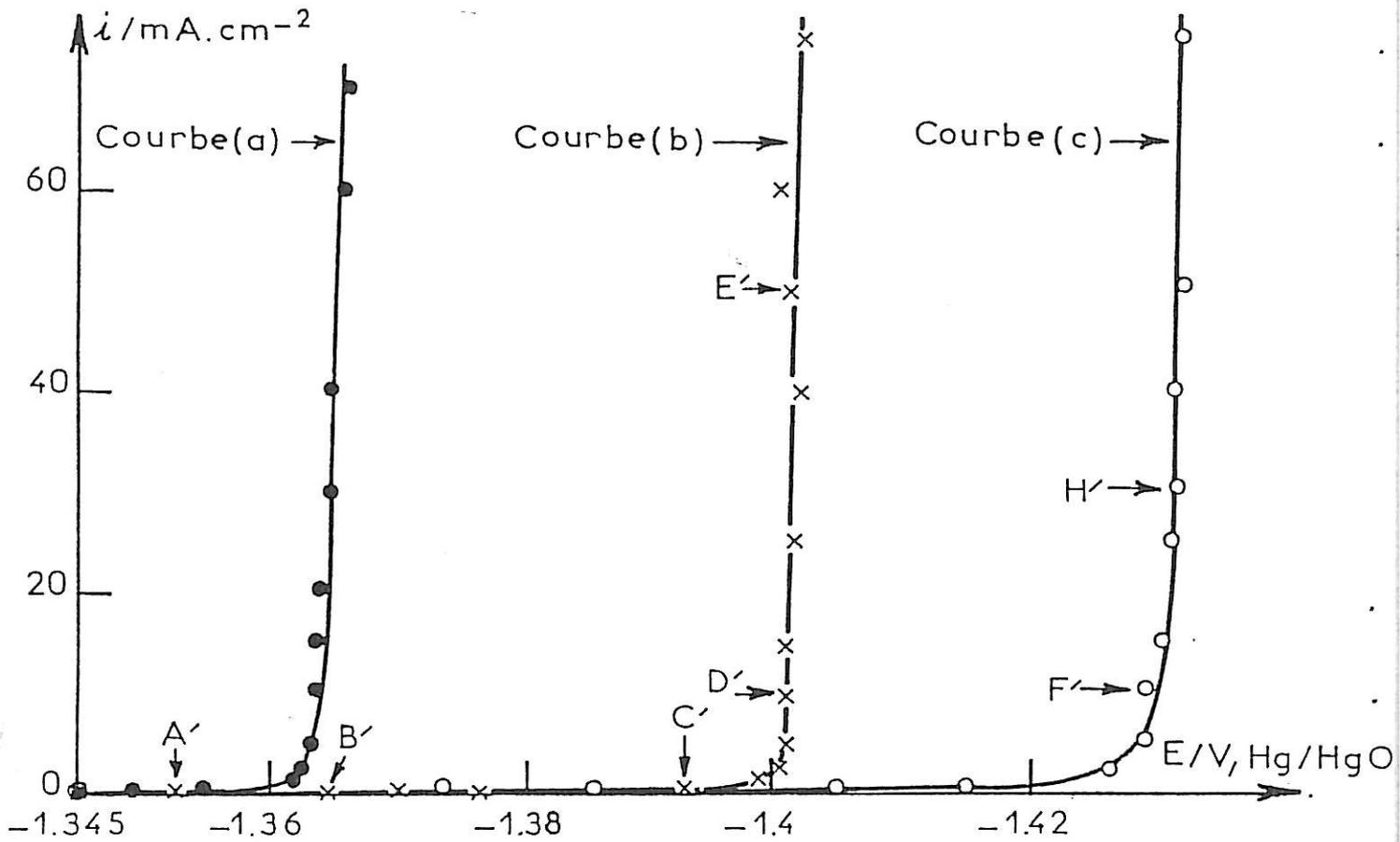


Figure III.16 : Influence de l'additif F1110 sur les courbes de polarisation, $\Omega = 2500$ tr/mn , CE = Pt.

Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO

Concentration de F1110 : courbe (a) : 0; courbe (b) : 10^{-5}M ; courbe (c) : 10^{-3}M .

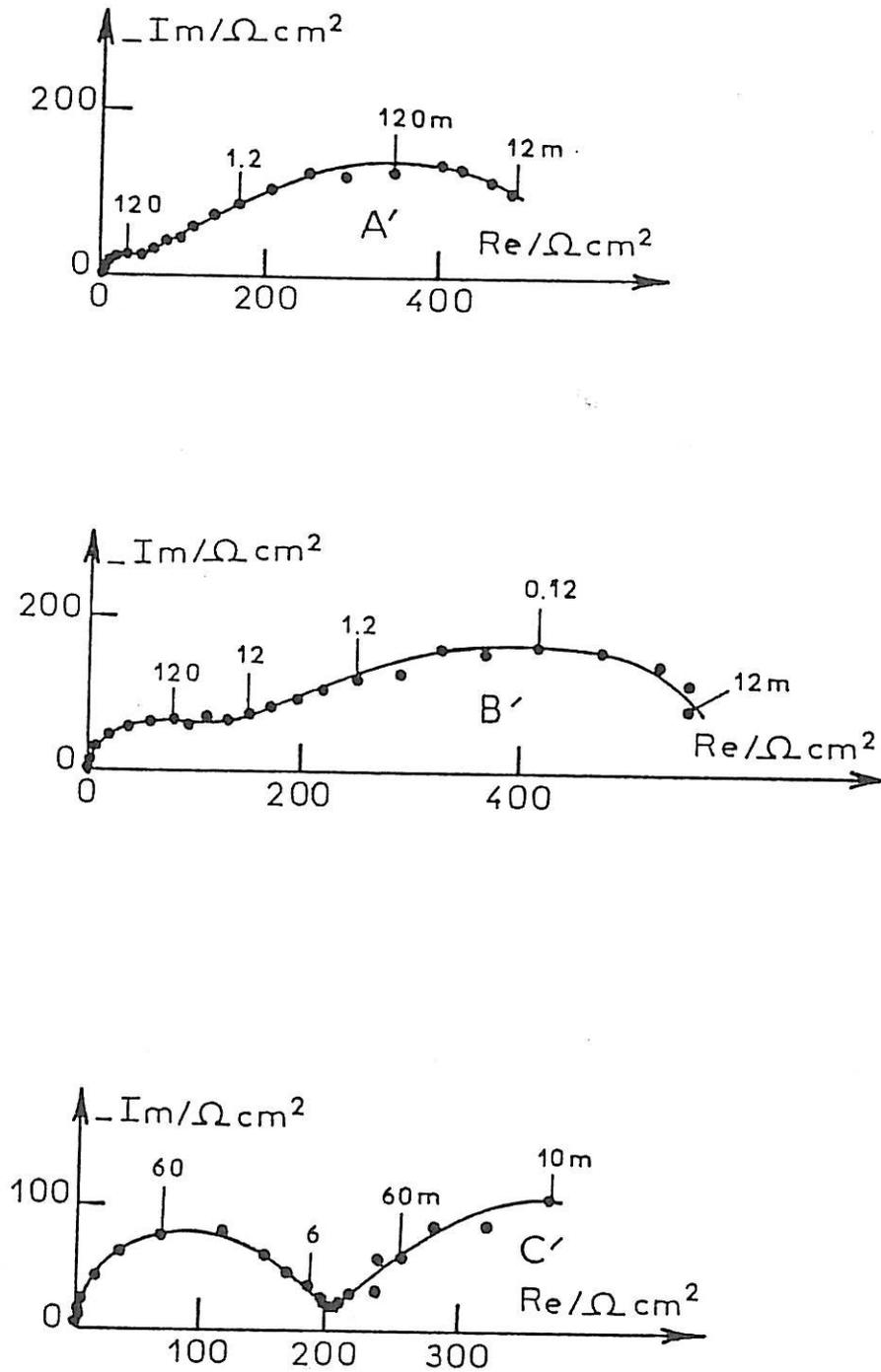


Figure III.17 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenus dans les conditions de points (A'), (B') et (C') de la figure III.16.

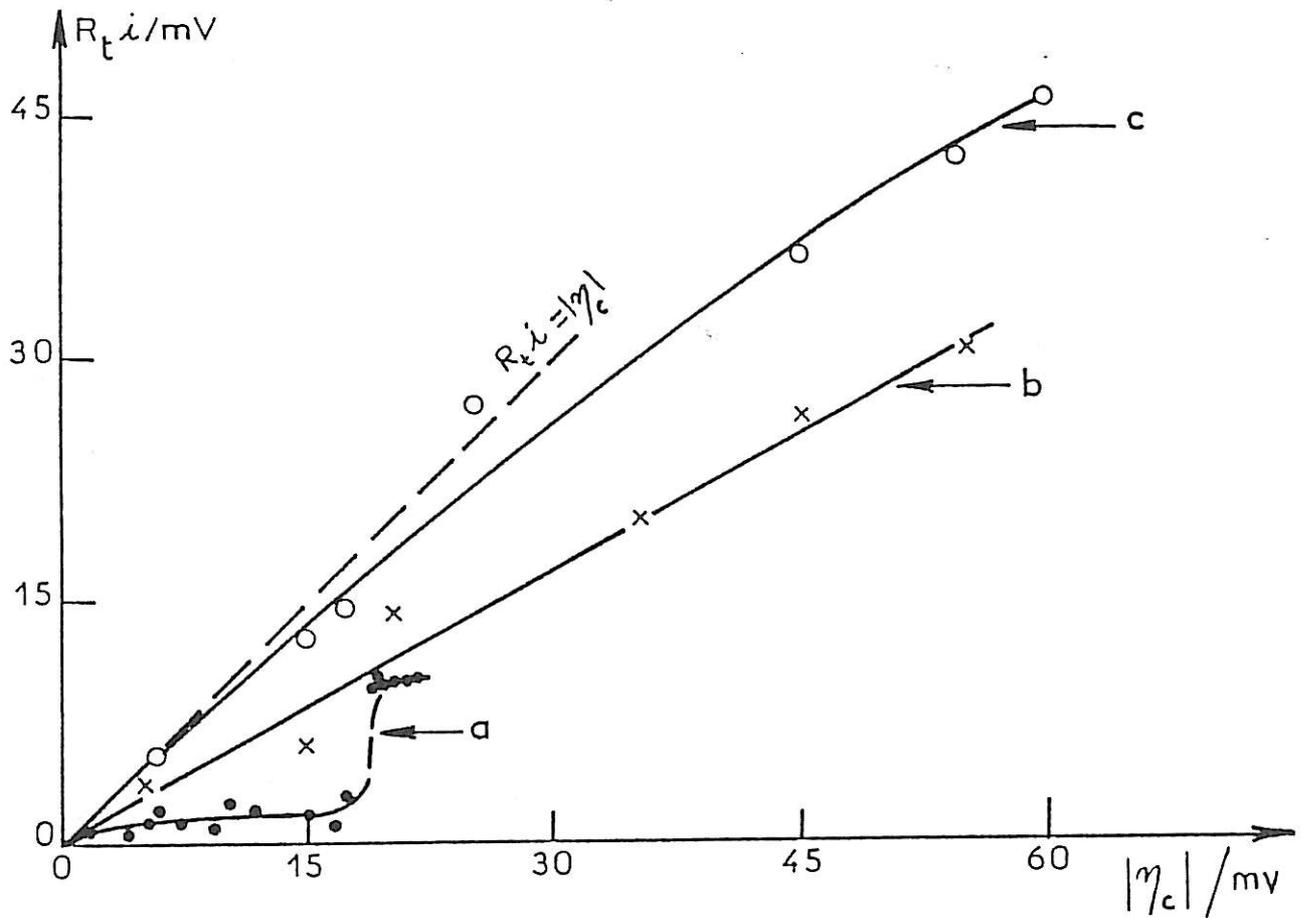


Figure III.18 : Action d'additif F1110 sur la variation du produit $R_t i$ en fonction de la surtension $|\eta_c|$. Mêmes conditions que la figure III.16.

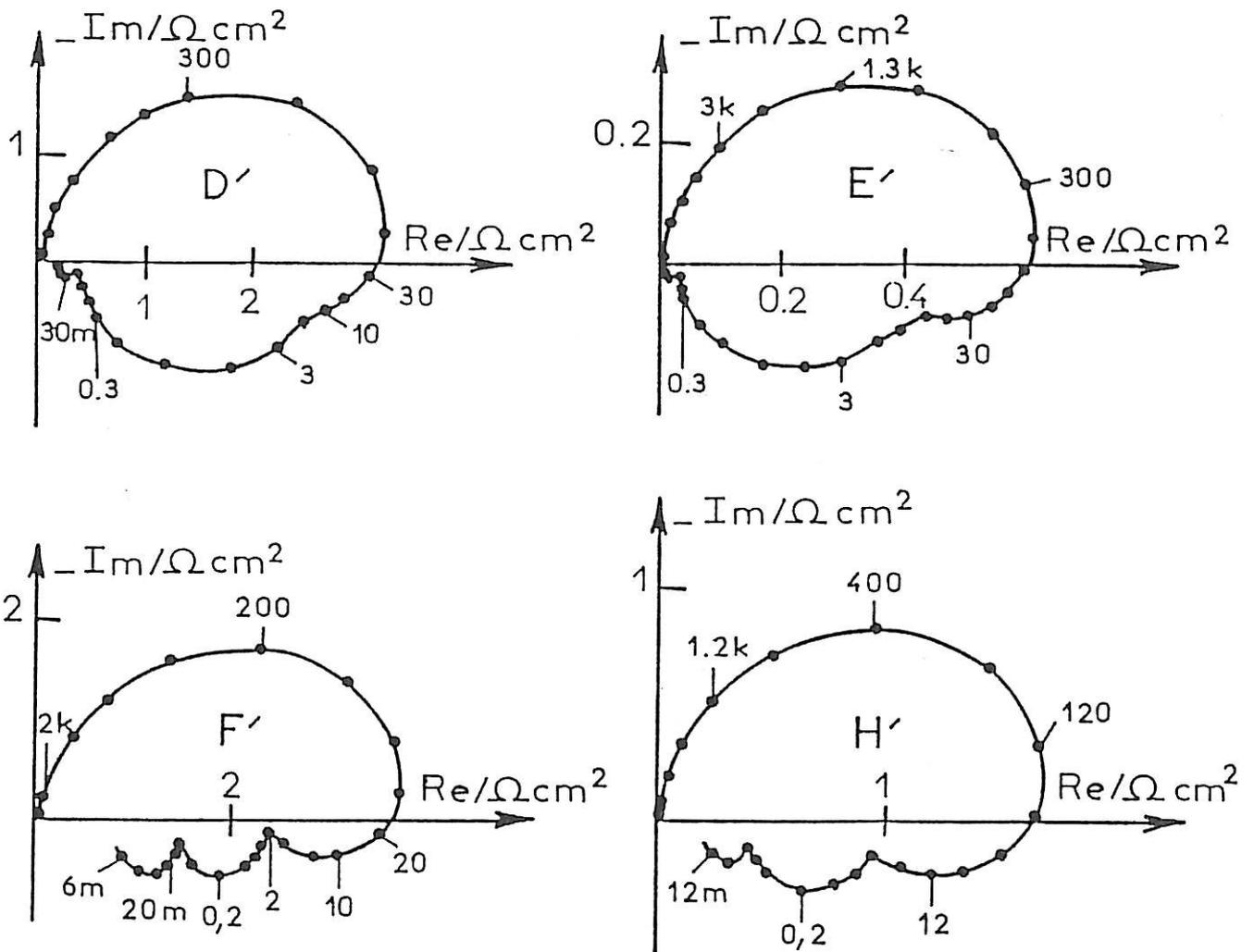


Figure III.19 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) correspondant aux points (D'), (E'), (F') et (H') de la figure III.16.

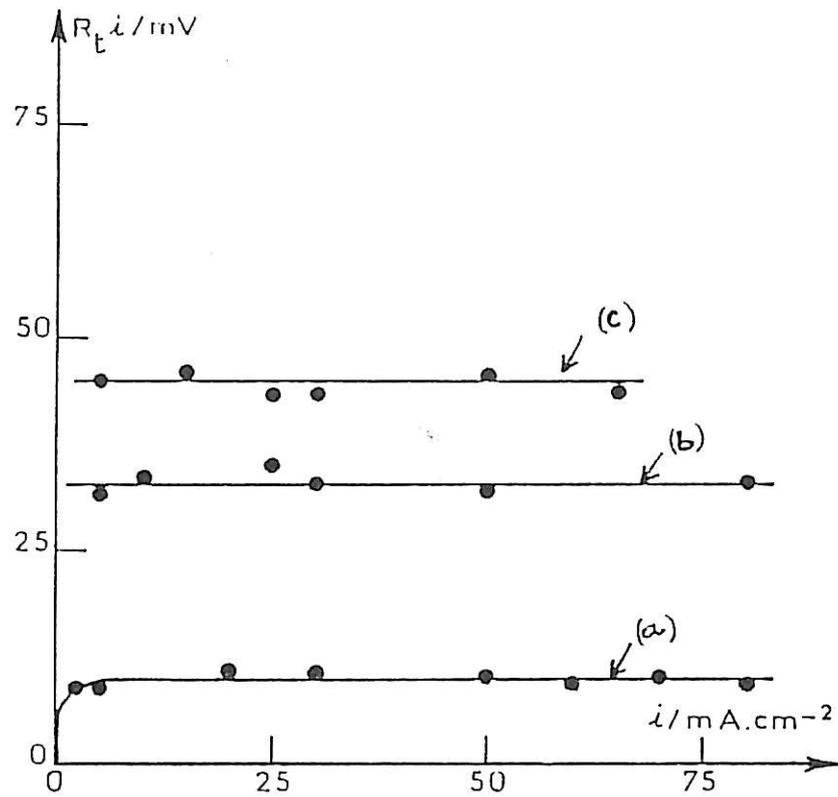
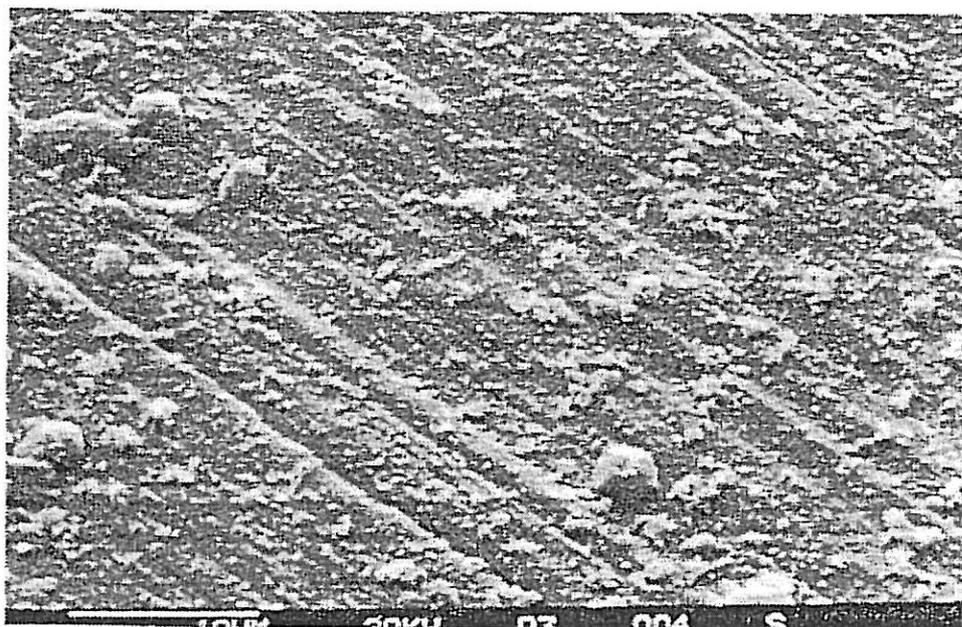
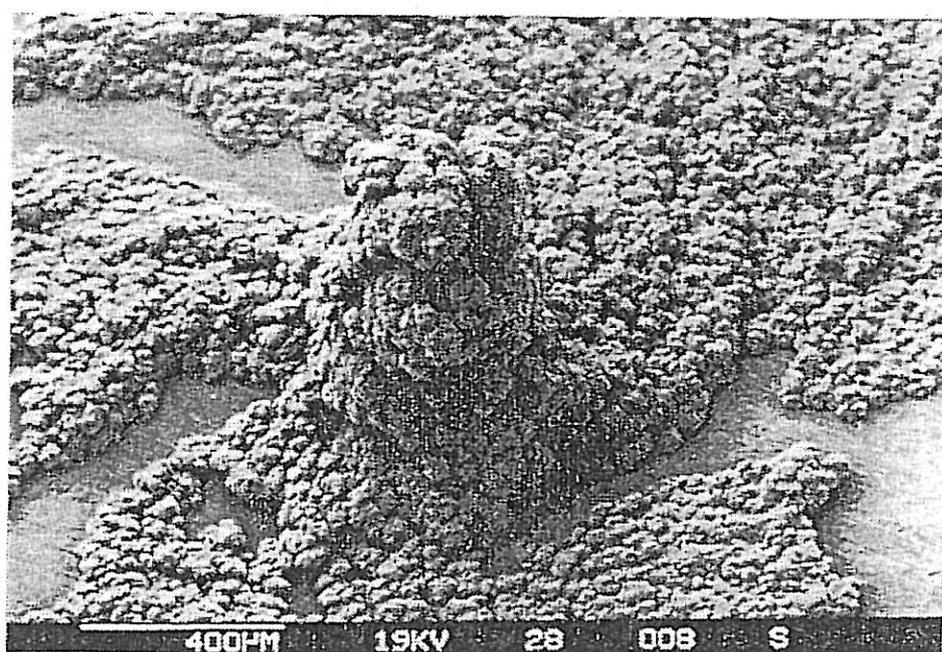


Figure III.20 : Variation du produit $R_t i$ en fonction de la densité de courant. Mêmes conditions que la figure III.16



(a)



(b)

Figure III.21 : Morphologie des dépôts de zinc préparés en milieu
 5M KOH + 0.5 M ZnO + 10^{-5} M F1110

a) $\eta_c = 2$ mV, $t = 4$ heures

(b) $i = 20$ mA.cm $^{-2}$, $t = 1$ heure

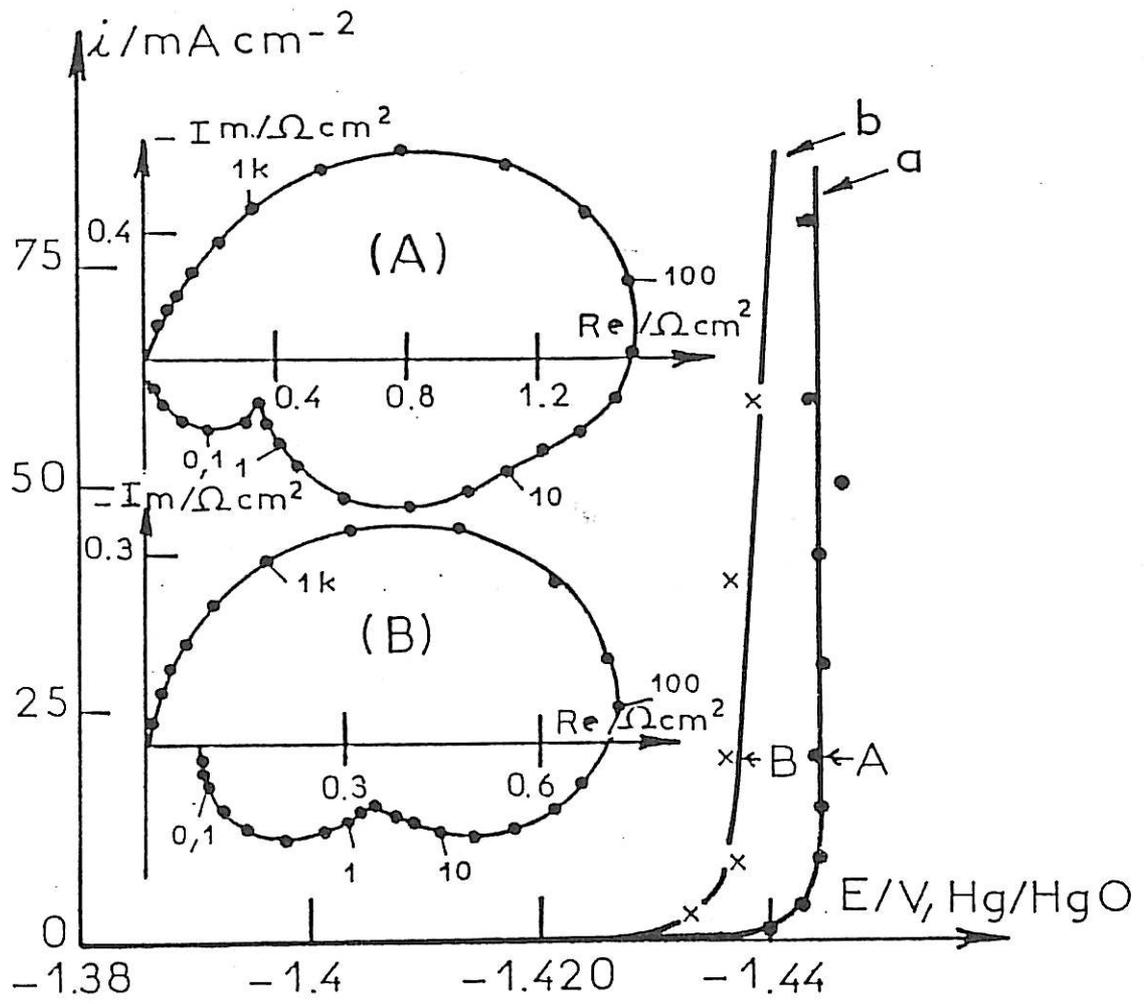


Figure III.22 : Courbes de polarisation relatives à l'électrolyte : 8M KOH + 1M ZnO + 10^{-3} M F1110

a) $\Omega = 2500$ tr/mn

b) $\Omega = 100$ tr/mn

Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) aux points (A) et (B).

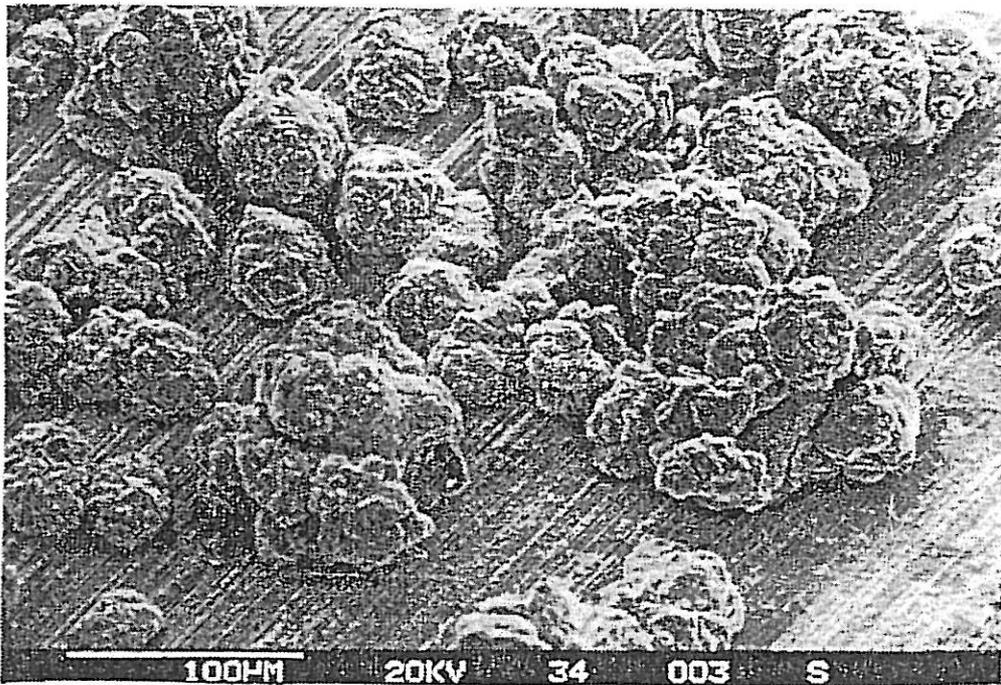


Figure III.23 ; Morphologie d'un dépôt de zinc préparé à $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$,
Electrolyte $8\text{M KOH} + 1\text{M ZnO} + 10^{-3}\text{M F1110}$.

d) Action des ADZ en présence du F1110

Lors de l'utilisation d'une anode de zinc soluble qui génère des ADZ dans l'électrolyte, nous avons observé, en absence du F1110, une dégradation continue de la compacité des dépôts électrolytiques de zinc formés. Pour éviter cette dégradation, nous avons considéré l'influence du produit organique F1110 sur les espèces générées par l'anode de zinc.

En présence du F1110 dans les milieux alcalins concentrés en zincates, il s'avère que l'action des ADZ sur l'électrocristallisation du zinc est complètement inhibée. En effet les dépôts obtenus une fois le seuil d'activation franchi restent compacts, mais le cône et les spirales dûs aux conditions hydrodynamiques subsistent encore. La dépolarisation de l'électrode de travail ne se manifeste pas et les courbes de polarisation (i , E) tracées en présence d'une anode de zinc se confondent avec celles obtenues en présence d'une anode de platine. D'autre part, les diagrammes d'impédance gardent aussi la même forme et la taille des différentes boucles reste inchangée. Cependant, la capacité de double couche a sensiblement augmentée, ceci pouvant être relié à une rugosité de dépôts légèrement plus prononcée en présence des ADZ. L'ajout de cet additif en petites quantités dans l'électrolyte peut donc constituer un remède pour maintenir la compacité du dépôt lors de la recharge d'une batterie, qui se fait à partir d'espèces dissoutes anodiquement.

e) Effet de la vitesse de rotation de l'électrode de travail en présence du F1110

Nous venons de voir que le flux de l'additif arrivant vers l'électrode de travail joue un rôle important dans la cinétique des processus qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte. La variation de la vitesse Ω constitue un moyen intéressant pour voir comment le F1110 agit sur l'électrocristallisation du zinc.

Les courbes de polarisation données sur la figure III.22 montrent que l'adsorption et l'inhibition par le F1110 dépendent de la vitesse de rotation de l'électrode : l'effet inhibiteur de la couche interfaciale est renforcé quand Ω croît. Cependant, les courbes de polarisation de la figure III.22 ne révèlent pas de consommation de l'additif par inclusion dans le dépôt, car s'il y avait consommation l'interface serait appauvrie en additif à faible vitesse Ω , et par conséquent le phénomène d'inhibition devrait disparaître aux fortes densités de courant, où l'additif serait entièrement épuisé.

La résistance R_t déduite des diagrammes d'impédance de la figure III.22 confirme une action inhibitrice sur le transfert de charge électronique qui augmente avec Ω .

La coalescence des deux premières boucles inductives (diagramme (B)) à faible vitesse de rotation ($\Omega = 100$ tr/mn) indique que la vitesse de renouvellement et les propriétés de la couche interfaciale dépendent de Ω .

La réponse inductive de l'impédance de l'électrode à $\Omega = 100$ tr/mn est accompagnée par la formation de dépôts compacts de zinc, mais qui ne recouvrent pas toute la surface de l'électrode (figure III.23). En effet, on constate une croissance préférentielle du dépôt en certains endroits sur l'électrode où visiblement l'inhibition par le F1110 est moins forte. Il faut également signaler la disparition du cône et des spirales précédemment observés quand l'électrode de travail tournait très vite.

III.1.7 Dosage d'oxygène et du fluor présents à la surface de l'électrode de travail

Au cours de l'étude cinétique qui précède, nous avons montré que l'électrocrystallisation du zinc est contrôlée par l'existence d'une couche inhibitrice interfaciale surtout à faible densité de courant. Cette couche est probablement formée de produits d'oxydation. En présence de l'additif fluoré F1110 dans l'électrolyte, elle doit aussi contenir une certaine quantité de fluor due aux molécules d'additif adsorbées à la surface de l'électrode de zinc.

Afin de confirmer ces hypothèses, nous nous sommes efforcés de doser la quantité de ^{16}O et de ^{19}F sur deux électrodes désignées par A et B polarisées, à faible surtension cathodique, respectivement en absence et en présence de F1110 dans l'électrolyte 5M KOH + 0,5 M ZnO. Cependant, le dosage que nous effectuerons ne sera que qualitatif puisque les électrodes A et B auront toutes les deux une surface relativement rugueuse, et cela induit, bien sûr, une erreur dans l'estimation de la quantité d'oxygène et du fluor présente à la surface.

La quantité d'oxygène détectée sur l'électrode A en utilisant la réaction nucléaire $\begin{matrix} 16 & & 2 & & 1 & & 17 \\ 8 & 0 & + & 1 & \text{D} & \rightarrow & 1 & \text{H} & + & 8 & 0 \end{matrix}$ est de l'ordre de $300 \cdot 10^{15}$ atomes cm^{-2} . Sur des électrodes de zinc polies, décappées à l'acide HCl et laissées à l'air (non polarisées) la quantité d'oxygène moyenne détectée est voisine de $70 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-2} , par contre la quantité détectée sur électrode de zinc oxydée thermiquement à 280°C pendant 1 mois est de $670 \cdot 10^{16}$ atomes cm^{-2} . Ces résultats montrent que sur une électrode

polarisée, la quantité d'oxygène est plus grande que celle sur une électrode simplement oxydée à l'air, ceci est en accord avec l'existence d'une couche formée sous polarisation. Toutefois cette couche, peut être mal structurée, et loin d'avoir le nombre d'atomes d'oxygène que révèle l'électrode oxydée thermiquement.

La réaction nucléaire utilisée pour le dosage du fluor est la suivante :

$${}_{9}^{19}\text{F} + {}_{1}^{1}\text{H} \rightarrow {}_{2}^{4}\text{He} + {}_{8}^{16}\text{O}$$

La quantité de fluor détectée sur l'électrode B est de l'ordre de $4 \cdot 10^{15}$ atomes cm^{-2} , ce qui est très faible. En revanche la quantité d'oxygène détectée préalablement sur cette électrode est de l'ordre $120 \cdot 10^{15}$ atomes cm^{-2} . Sur cette électrode, l'analyse par réaction nucléaire met en évidence en plus de l'oxygène l'adsorption de l'additif F1110, mais la quantité de ce dernier que l'on détecte correspond seulement à quelques monocouches.

III.1.8 Tentative d'identification de la couche interfaciale par diffraction des électrons :

Nous avons essayé à l'aide de cette méthode de caractériser la couche interfaciale qui gêne la décharge des ions zincates sur l'électrode de zinc. L'analyse d'une électrode préalablement polarisée en milieu $5\text{M KOH} + 0,5 \text{ M ZnO}$ à $|\eta_c| = 8 \text{ mV}$ pendant 18 heures d'électrolyse révèle un diagramme de diffraction caractéristique d'un produit amorphe, comme le montre la figure III.24. D'après les d_{hkl} de ce diagramme et les tableaux répertoires des produits, l'électrode de zinc est recouverte d'une couche de ZnO .

Cependant, cet oxyde amorphe qu'on détecte peut avoir plusieurs origines possibles :

- * il peut être d'origine électrochimique
- * il peut être formé simplement au contact du zinc avec l'air
- * il est aussi possible que ce produit soit le résultat d'une déshydratation sous vide d'un hydroxyde de zinc formé à faible $|\eta_c|$.

Entre ces trois cas de figure, seule une identification in-situ (sous polarisation) peut trancher. C'est pourquoi nous avons fait appel à la spectroscopie Raman.

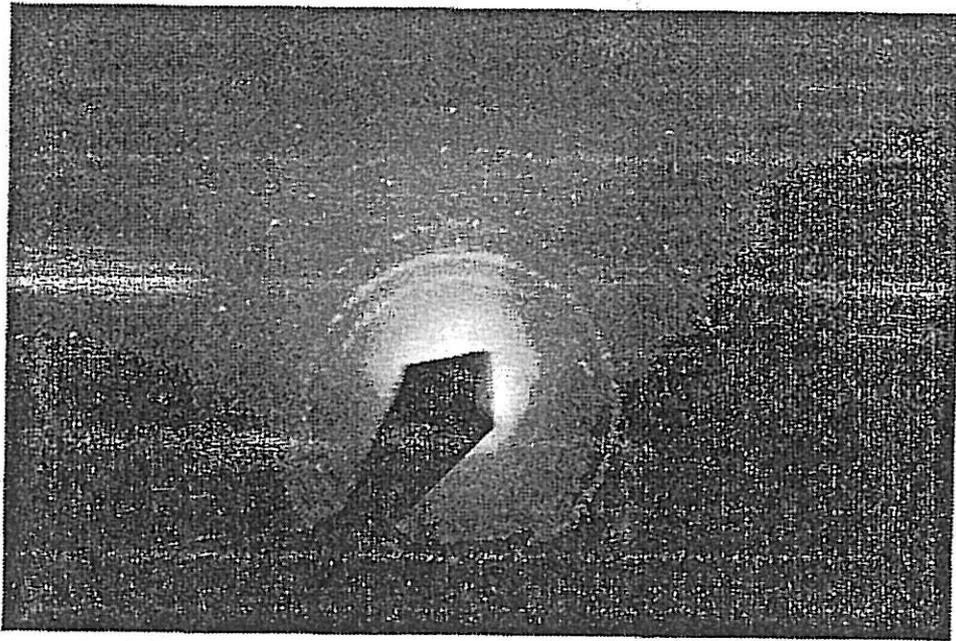


Figure III.24 : Diagramme de diffraction électronique relatif à une électrode de zinc polarisée à $E = 1.352$ V pendant 18 heures.
Electrolyte 5M KOH + 0.5M ZnO, $\Omega = 2500$ tr/min

III.1.9 Analyse de la couche interfaciale par la spectroscopie Raman

Une telle analyse nécessite un certain nombre de précautions (i) avant chaque acquisition de spectre Raman, il faut réduire l'épaisseur de la couche d'électrolyte qui recouvre l'électrode de travail à 2 mm afin de minimiser l'absorption du faisceau laser par l'électrolyte, (ii) choisir des intensités du faisceau laser modérées qui n'induisent pas des changements de la surface locale sous l'impact du faisceau et (iii) contrôler d'une manière systématique l'état de surface après chaque mesure au moyen du microscope optique pour s'assurer de la validité de la mesure.

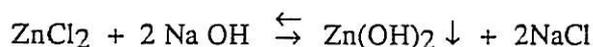
Afin d'analyser la couche qui bloque l'électrode de zinc à faible η_c , nous avons suivi le comportement de cette électrode à différentes surtensions cathodiques en milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO. Aux faibles polarisations où les méthodes électrochimiques révèlent l'existence de cette couche, tous les spectres Raman sont identiques à celui présenté sur la figure III.25.a.

Ce spectre est caractérisé par deux pics situés respectivement vers 465cm^{-1} et 560cm^{-1} . La faible résolution de ce dernier vient du fait que le rapport signal sur bruit n'est pas suffisamment optimisé, compte tenu du faible nombre d'acquisitions de spectres que nous étions contraints d'effectuer. En effet, lors des mesures, nous avons constaté qu'au delà de quatre accumulations de spectre le pic situé à 560cm^{-1} disparaît, et seul le pic situé à 465cm^{-1} subsiste. Sous le microscope on remarque alors la formation d'un germe métallique de zinc sous l'impact du faisceau laser, effet déjà signalé dans la littérature sur d'autres métaux [83]. C'est par la suite que nous avons réduit d'une part le nombre : d'accumulations à trois et d'autre part la puissance du faisceau laser à 200 mW. De cette façon la surface de l'électrode de zinc au cours de nos mesures n'est pas modifiée par les conditions expérimentales.

Généralement les spectres obtenus in-situ contiennent aussi la réponse de l'électrolyte et pour l'identifier nous avons relevé le spectre Raman donné sur la figure III.25b correspondant à celui de l'électrolyte utilisé. En accord avec d'autres travaux de la littérature [84,85] le pic situé à 465cm^{-1} est attribué à l'électrolyte et plus précisément aux ions zincates. Par conséquent le pic situé à 560cm^{-1} du spectre (a) est relatif à la couche semi-bloquante qui recouvre l'électrode de zinc le long du domaine des faibles surtensions ($|\eta_c| < \eta^*$). Lorsque $|\eta_c|$ franchi le seuil d'activation cette couche se dégrade, l'électrode s'active et le pic situé à 560cm^{-1} disparaît ; à ce moment seul le pic relatif à l'électrolyte est visible sur le spectre.

L'identification de la couche semi-bloquante, caractérisée par un pic situé à 560cm^{-1} , peut se faire en recherchant des spectres dits de référence. Pour cela, il nous a paru raisonnable de comparer tout d'abord le spectre de la couche aux spectres de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et de ZnO dont la présence sur l'électrode est la plus probable [86,87]. Dans le cas où l'un de ces produits montre un spectre identique à celui donné sur la figure III.25.a on pourra l'attribuer au constituant de la couche.

Partant d'une solution aqueuse de ZnCl_2 et par action de NaOH [88], on forme un précipité blanc de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selon la réaction :



Le spectre Raman d'un tel précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$, une fois lavé et filtré, est caractérisé par trois pics situés respectivement à 250cm^{-1} , 385cm^{-1} et 3450cm^{-2} (figure III.26) : le premier pic est dû aux traces de ZnCl_2 restant dans le précipité, le second est relatif à la vibration Zn-OH et le dernier à celle des OH^- [89]. Ce spectre n'ayant aucune similitude avec celui de la figure III.25.a, on peut dire que la couche interfaciale détectée sur l'électrode n'est pas formée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Après cette première comparaison, nous avons étudié le spectre d'une poudre commerciale de ZnO d'origine Merck de pureté 99%. Le spectre relatif à cette poudre est selon la figure III.27.a caractérisé par plusieurs pics qui sont situés à 100cm^{-1} , 335cm^{-1} , 375cm^{-1} , 440cm^{-1} et un large pic qui s'étale entre $540\text{-}580\text{cm}^{-1}$. Un spectre identique a déjà été obtenu avec le précipité provenant d'une solution alcaline sursaturée en ions zincates (figure III.27.b). Ce précipité est donc du ZnO . Entre le spectre de la couche et le spectre de ZnO le large pic situé entre $540\text{-}580\text{cm}^{-1}$ est commun. A ce stade deux hypothèses peuvent être formulées : soit la couche est formée de ZnO d'une structure cristalline différente de celle de la poudre, soit cette couche correspond à un autre produit.

On sait que la diffraction des électrons sur une telle couche ex-situ a révélé une structure cristalline amorphe, il nous est donc apparu intéressant d'avoir le spectre de l'oxyde de zinc mal cristallisé et le comparer par la suite à celui de la couche. Pour ce faire, nous avons oxydé thermiquement une plaque de zinc à 280°C . A une telle température, la formation de ZnO est certaine [90] par contre celle de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ peut être exclue sans ambiguïté. Au bout de deux jours de traitement thermique, la plaque de zinc se recouvre d'un produit sombre qui se transforme en une poudre blanchâtre si l'on prolonge la durée du traitement une vingtaine de

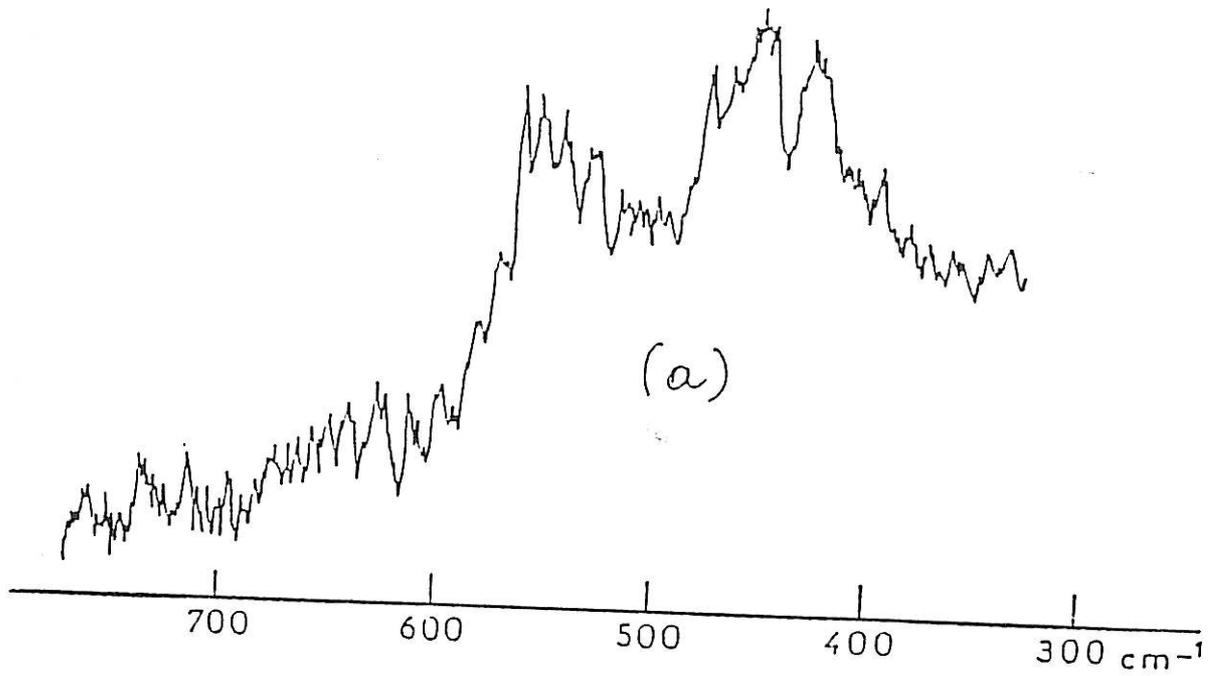


Figure III.25 a : a) Spectre Raman d'une électrode de zinc polarisée à $|\eta_c| = 4 \text{ mV}$.

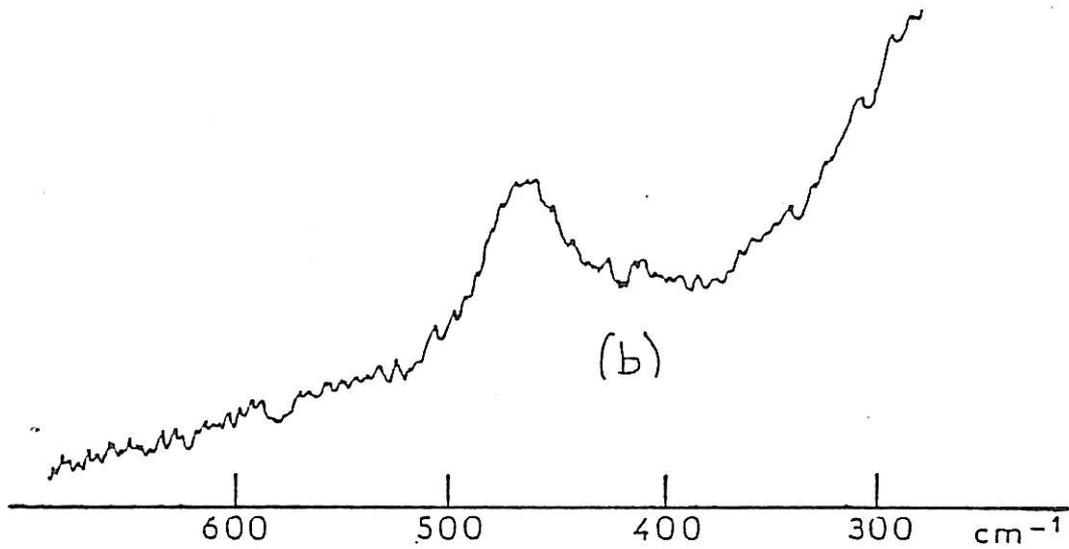


Figure III.25.b : b) Spectre Raman relatif à l'électrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO.

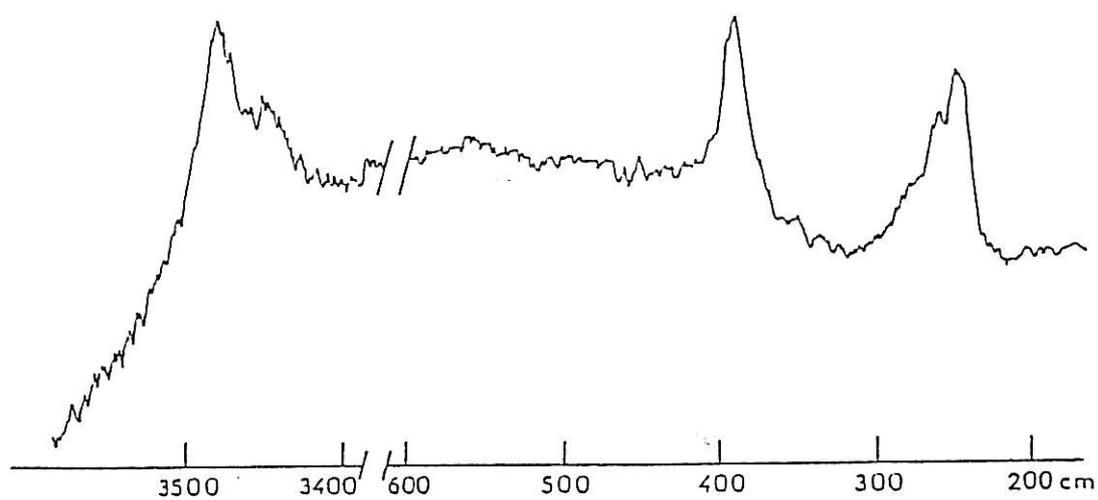


Figure III.26 : Spectre Raman d'un précipité Zn(OH)_2

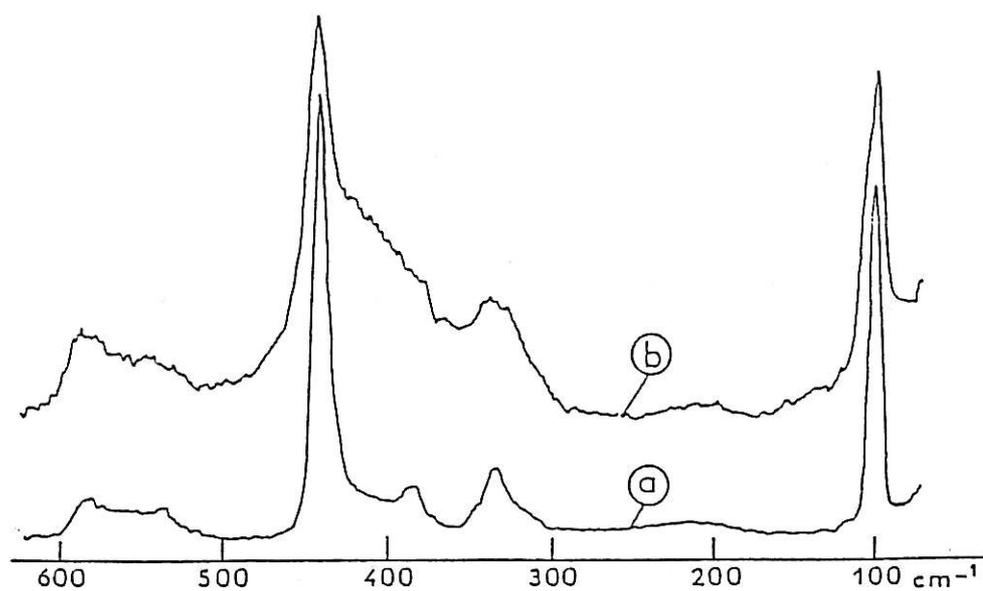


Figure III.27 : a) Spectre Raman de ZnO Merck (commercial)
b) Spectre Raman du précipité provenant de l'électrolyte sursaturé
 $8\text{M KOH} + 1,3\text{M ZnO}$.

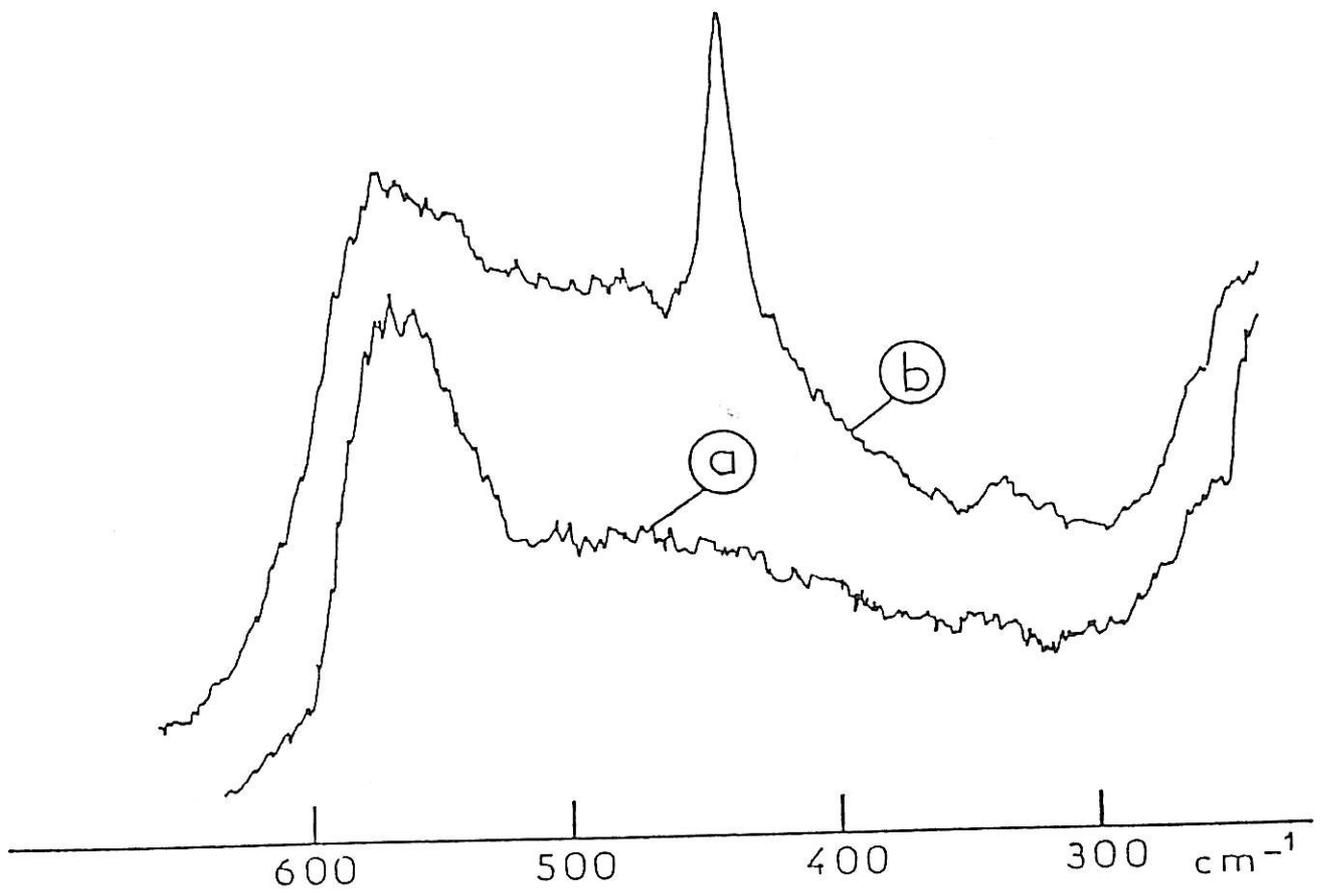


Figure III.28 : Spectres Raman relatifs à une plaque de zinc oxydée thermiquement à 280°C

- a) après 2 jours
- b) après 18 jours

jours. La diffraction des électrons permet de montrer que ces deux produits correspondent à un oxyde de zinc mal cristallisé au départ et qui ensuite est devenu cristallin avec une structure relativement proche de celle de la poudre commerciale. Les spectres Raman relatifs à ces deux variétés de ZnO sont représentés sur la figure III.28. Le spectre (a) de cette figure, caractérisant la plaque de zinc oxydée thermiquement pendant deux jours, présente un seul pic, large, situé vers 560cm^{-1} identique à celui de la figure III.26a. Quand on prolonge le temps de l'oxydation thermique, le spectre Raman de la plaque de zinc (spectre (b) de la figure III.28) change d'allure en montrant d'autres pics en plus du précédent. Ce spectre comporte tous les pics de ZnO commercial (le pic situé à 100cm^{-1} n'étant pas présenté sur ce spectre).

Il apparaît donc que tant que l'oxyde de zinc est mal cristallisé voire non stoechiométrique, le spectre Raman ne révèle qu'un seul pic situé vers 560cm^{-1} , mais une fois que cet oxyde commence à prendre sa structure cristalline les autres pics caractéristiques apparaissent et s'affinent au fur et à mesure que l'oxyde se cristallise. Une telle situation est aussi rencontrée lors de la passivation du zinc en milieu alcalin [91].

En conclusion la couche semi-bloquante formée aux faibles surtensions cathodiques sur l'électrode de zinc et qui se caractérise en spectroscopie Raman par un seul pic situé à 560cm^{-1} peut être attribuée à un oxyde de zinc mal cristallisé. Malheureusement la couche en présence du F1110 dans l'électrolyte ne peut être identifiée par cette méthode, en raison de la fluorescence de l'additif organique qui masque toute la réponse Raman.

III.2 ANALYSE THEORIQUE DU MECANISME DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU ZINC : ROLE DE LA COUCHE INTERFACIALE ET INFLUENCE DE L'ADDITIF F1110

III.2.1 Mécanisme de formation des dépôts irréguliers :

En milieu alcalin concentré en ions zincates, nous avons montré que l'électrocrystallisation du zinc, aux faibles polarisations cathodiques ($|\eta_c| < \eta^*$), est contrôlée par une diffusion à travers une couche poreuse de produits d'oxydation mal cristallisés et probablement non stoechiométriques. Cette couche inhibitrice, mise en évidence "in-situ" par la spectroscopie Raman est vraisemblablement responsable de la croissance irrégulière du zinc. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte la contribution de celle-ci dans l'analyse du mécanisme réactionnel. Nous avons donc considéré le schéma de l'interphase stratifiée, que l'on donne sur la figure III.29, pour décrire le comportement de l'électrode de zinc aux faibles polarisations.

Le modèle cinétique de décharge des ions zincates (désignés par Zn^{II}) que nous proposons, implique essentiellement trois processus :

- une diffusion de Zn^{II} dans la couche poreuse d'épaisseur δ suivant la loi de Fick
- une migration ionique à travers une sous couche conductrice d'épaisseur l
- le transfert de charge électronique donné par la réaction globale

$$Zn^{II} + 2e \rightleftharpoons Zn$$

Nous allons maintenant développer les différentes étapes du calcul qui vont aboutir à la modélisation de l'état stationnaire et de l'impédance de notre système électrochimique.

La concentration des ions Zn^{II} dans la couche poreuse est donnée par la seconde loi de Fick

$$\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [Zn^{II}]}{\partial x^2} \quad (1)$$

où D désigne le coefficient de diffusion des ions Zn^{II} , avec les conditions limites suivantes pour une couche de diffusion de type Nernst :

* $[Zn^{II}] = C_0$ à l'interface couche poreuse - sous couche conductrice ($x=0$).

* $[Zn^{II}] = C_b$ à l'interface couche poreuse - électrolyte ($x=\delta$), où C_b est la concentration de Zn^{II} au sein de l'électrolyte. Cette dernière condition suppose un

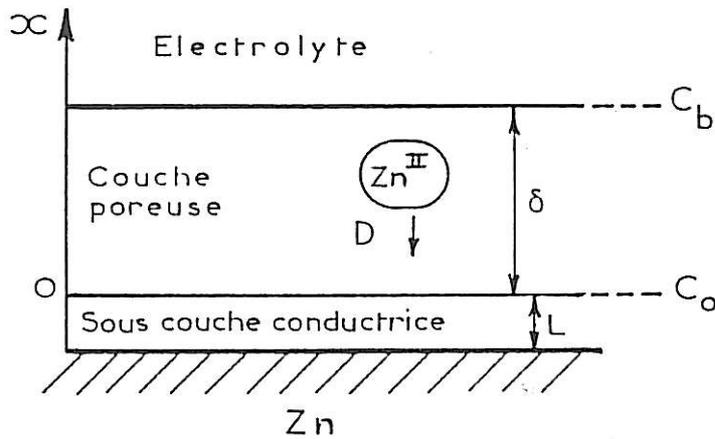


Figure III.29 : Schéma de l'interphase stratifiée

gradient négligeable de Zn^{II} dans l'électrolyte, situation concevable vu le comportement de l'électrode de zinc insensible à la vitesse de rotation Ω , aux faibles polarisations cathodiques.

La densité de courant d'électrolyte i au niveau $x=0$ est de la forme

$$i = 2F D \left(\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial x} \right)_0 \quad (2)$$

Si l'on considère que la sous-couche d'épaisseur l , se conduit comme un électrolyte solide, le transfert de charge électronique dans celle-ci est contrôlé par un flux de migration ionique des zincates Zn^{II} . La densité de courant peut donc être exprimée en fonction du champ électrique $|\eta_c|/l$, de la conductivité ionique et/ou électronique σ de la sous-couche et enfin du rapport de concentration C_0/C_b . Au niveau $x=0$, i est également donné par

$$i = \frac{\sigma C_0}{l C_b} |\eta_c| \quad (3)$$

Selon les diagrammes d'impédance expérimentaux, le produit $R_l i$ est systématiquement inférieur à $|\eta_c|$. Cette situation particulière, où la densité de courant augmente instantanément avec $|\eta_c|$ plus fortement que lors d'un transfert réversible à travers la double couche, est concevable si l'on admet la présence d'une

mince sous couche conductrice, qui jouxte le métal et dont la conductivité σ est une fonction croissante de $|\eta_c|$. Ainsi, avec une activation de σ de la forme

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\alpha |\eta_c|) \quad (4)$$

où σ_0 et α sont des constantes, la relation (3) devient alors le produit de deux fonctions $|\eta_c|$; ce qui permettra de calculer un produit $R_t i$ inférieur à $|\eta_c|$.

$$i = \frac{\sigma_0 C_0}{l C_b} \eta_c \exp(\alpha |\eta_c|) \quad (5)$$

a) Calcul de l'état stationnaire de l'électrode :

La solution stationnaire des équations (1, 2 et 5), pour une réaction de transfert de charge partiellement contrôlée par la diffusion, conduit à une expression de i de la forme

$$i = \frac{i_k i_d}{i_k + i_d} \quad (6)$$

où i_k et i_d sont respectivement la densité de courant cinétique et la densité de courant limite de diffusion, définies par les relations

$$i_k = \frac{\sigma_0}{l} |\eta_c| \exp(\alpha |\eta_c|) \quad (7)$$

$$i_d = 2FD \frac{C_b}{C_0} = 2Fk C_b \quad (8)$$

où $k = D/\delta$ est le coefficient de transport de matière.

La concentration C_0 déduite des équations (6,7) est donnée par

$$C_0 = C_b \frac{i_d - i}{i_d} \quad (9)$$

La seconde particularité que révèlent les diagrammes d'impédance le long des faibles polarisations cathodiques, est la variation non habituelle du rapport R_d/R_t en fonction de $|\eta_c|$ (figure III.6). Un tel comportement qui exprime la diminution du contrôle diffusionnel quand $|\eta_c|$ augmente, peut s'expliquer en considérant une activation du coefficient de transport de matière k , en fonction de $|\eta_c|$ telle que

$$k = k_0 \exp(a |\eta_c|) \quad (10)$$

où k_0 et a sont des constantes.

Avec ces hypothèses, la courbe de polarisation stationnaire (i, η_c) calculée à partir des équations (6-10) pour $|\eta_c| < 17$ mV est illustrée sur la figure III.30, où sont également indiqués les points expérimentaux obtenus en milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO. Sur cette figure, il apparaît que lorsque $|\eta_c|$ dépasse 3 mV, i se trouve limité par le processus diffusionnel ($i = i_d$) et suit la loi de variation du coefficient k donnée par l'équation (10).

b) Calcul de l'impédance interfaciale :

En introduisant la distance sans dimension $y = x/\delta$, les équations précédentes (1, 2) deviennent respectivement :

$$\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 [Zn^{II}]}{\partial y^2} \quad (11)$$

$$i = 2 F k \left(\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial y} \right)_0 \quad (12)$$

La différentielle de l'équation (11) pour une faible perturbation de potentiel donne :

$$\frac{\partial \Delta [Zn^{II}]}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \left[\frac{\partial^2 \Delta [Zn^{II}]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [Zn^{II}]}{\partial y^2} \left(\frac{\Delta D}{D} - 2 \frac{\Delta \delta}{\delta} \right) \right] \quad (13)$$

Avec les conditions $\Delta D \ll D$ et $\Delta \delta \ll \delta$, les termes $\frac{\Delta D}{D}$ et $\frac{\Delta \delta}{\delta}$ peuvent être négligés et l'équation 13 se réduit donc à la forme classique

$$\frac{\partial \Delta [Zn^{II}]}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 \Delta [Zn^{II}]}{\partial y^2} \quad (14)$$

L'intégration de l'équation (14), a été effectuée par Drossbach [92] puis par Schuhmann [93] dans le cas d'une couche de diffusion de type Nernst donne :

$$\frac{\Delta C_0}{\Delta \left(\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial y} \right)_0} = - \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{j\omega\tau_d}} \quad (15)$$

où τ_d désigne la constante de temps de diffusion, et peut se mettre sous la forme

$$\tau_d = \delta^2/D \quad (16)$$

la différentielle de l'équation (12) donne

$$\Delta i = 2 F [k \Delta \left(\frac{\partial [Z_{nII}]}{\partial y} \right)_0 + \left(\frac{\partial [Z_{nII}]}{\partial y} \right)_0 \Delta k] \quad (17)$$

où Δk est la réponse de la couche poreuse à une perturbation de la polarisation de l'électrode, que l'on peut écrire sous la forme

$$\frac{\Delta k}{k} = X \frac{\Delta i}{i} \quad (18)$$

où le coefficient X représente l'excitabilité de la couche poreuse.

La combinaison des équations (12, 15, 17 et 18) donne

$$\Delta i (1 - X) = - \frac{2 F k \sqrt{j\omega\tau_d}}{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}} \Delta C_0 \quad (19)$$

L'impédance faradique Z_f est calculée en linéarisant l'équation 5.

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta i}{\Delta |\eta_c|} = \left(\frac{\partial i}{\partial |\eta_c|} \right) C_0 + \left(\frac{\partial i}{\partial C_0} \right) |\eta_c| \frac{\Delta C_0}{\Delta |\eta_c|} \quad (20)$$

Le terme $\left(\frac{\partial i}{\partial |\eta_c|} \right) C_0$ représente l'inverse de la résistance de transfert R_t , tel que

$$R_t i = \frac{|\eta_c|}{1 + \alpha |\eta_c|} \quad (21)$$

En accord avec les résultats expérimentaux, la relation (21) prévoit un produit $R_t i$ systématiquement inférieur à $|\eta_c|$. Ainsi, pour un coefficient $\alpha = 600 \text{ V}^{-1}$ la courbe théorique $(R_t i, |\eta_c|)$ est confondue avec celle obtenue expérimentalement dans l'électrolyte de composition 5M KOH + 0,5 M ZnO (figure III.31).

En partant des équations (15, 19 et 20), et en supposant que k varie en phase avec i (X est alors un nombre réel compris entre 0 et 1), l'impédance faradique Z_f peut se mettre sous la forme d'une impédance de diffusion en série avec la résistance de transfert :

$$Z_f = R_t + R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{j\omega\tau_d}} \quad (22)$$

avec la résistance de diffusion R_d qui est de la forme

$$R_d = (1 - X) \frac{R_t i}{2 F k C_0} \quad (23)$$

A partir des paramètres expérimentaux R_d/R_t et i mesurés en milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO, et des valeurs de C_0 et k calculées respectivement d'après les équations (9) et (10), on a pu déduire la courbe ($X, |\eta_c|$) représentée sur la figure III.32. Lorsque η_c atteint 3 mV (domaine où $i = i_d$), on voit que le coefficient X croît très vite avant de prendre une valeur asymptotique égale à 1, en accord avec une modification considérable des propriétés de la couche interfaciale quand η_c croît. Les valeurs négatives de X calculées pour $|\eta_c| < 3$ mV, ne sont pas significatives : elles sont probablement dues à la faible précision avec laquelle sont mesurées les paramètres R_d/R_t et i dans cette intervalle de surtension.

La dispersion observée en BF, sur les diagrammes d'impédance obtenus entre 4 et 17 mV de $|\eta_c|$, peut être attribuée aux hétérogénéités de la couche poreuse mal structurée qui peuvent en effet entraîner une distribution du phénomène diffusionnel et donc de sa constante de temps τ_d . Si on divise alors l'électrode de zinc en fractions de surface d'importance γ telles que chacune d'elles soit caractérisée par une constante de temps de diffusion τ_γ , l'impédance faradique Z_f se met sous forme

$$(Z_f)^{-1} = \sum (Z_{f,\gamma})^{-1} \quad (24)$$

L'impédance interfaciale Z de l'électrode est calculée en considérant l'impédance faradique Z_f en parallèle avec une capacité d'électrode C .

$$Z^{-1} = (Z_f)^{-1} + j\omega C \quad (25)$$

Nous avons vu précédemment que la valeur de C était de l'ordre de $25\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La distribution BF du phénomène diffusionnel étant négligeable au voisinage du potentiel d'équilibre ($|\eta_c| < 4$ mV), nous avons calculé l'impédance de l'électrode de zinc à partir des relations (21 - 23) et (25) et d'un jeu de paramètres adéquat indiqué dans la légende de la figure III.33(a). Nous voyons que l'allure du diagramme ainsi calculé est comparable à celle d'un diagramme expérimental.

Quand la polarisation de l'électrode s'éloigne du potentiel d'équilibre

($|\eta_c| > 4$ mV), on doit tenir compte de la distribution de la constante de temps τ_d dans le calcul de l'impédance. Pour ce faire, nous avons d'abord fait appel à l'équation (24) et ensuite choisi une loi de distribution arbitraire, capable de réduire la pente de Warburg à moins de 45° . Ainsi, le diagramme d'impédance de la figure III.33.b, calculé pour $|\eta_c| = 12$ mV à partir des équations (21, 23 - 26), avec les paramètres et la loi de distribution mentionnés dans la légende de cette figure, marque un accord satisfaisant avec nos résultats expérimentaux. On constate également que le modèle grâce à la variation de X permet de rendre compte de la diminution du rapport R_d/R_t quand la polarisation augmente.

En conclusion, l'accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations montre que la croissance irrégulière de zinc peut être interprétée par le modèle d'interphase stratifiée précédemment décrit. De plus les hétérogénéités dans les propriétés de la couche poreuse favorisant la diffusion des ions zincate par endroit peut expliquer la formation de petits paquets de zinc éparpillés sur l'électrode ou encore la croissance de filament enchevêtrés dans le cas des dépôts spongieux.

Evaluation des paramètres D et δ

La cinétique de croissance des dépôts irréguliers est, selon notre modèle contrôlée par la diffusion des ions Zn^{II} à travers une couche poreuse dont le coefficient de transport de matière k s'active avec $|\eta_c|$. Il s'est avéré que la densité de courant stationnaire est limitée par cette diffusion dès que $|\eta_c|$ atteint 3 mV, et que compte tenu de l'activation de k , la densité de courant suit au-delà de cette surtension la loi de variation de ce dernier. Il apparaît donc possible de remonter aux paramètres D et δ dès que la densité de courant est égale à celle du courant de diffusion. A l'aide des équations (8) et (16), des densités de courant i_d et des constantes de temps de diffusion τ_d mesurées, nous avons pu déduire la valeur de ces paramètres à diverses polarisations cathodiques, et dans trois cas résumés sur les figures III.34 et 35.

L'épaisseur δ de la couche poreuse en milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO reste collée à une valeur moyenne de $0,5\mu m$, alors que le coefficient de diffusion D croît sensiblement avec $|\eta_c|$ tout en gardant une valeur très faible, de l'ordre de $10^{-10} cm^2 s^{-1}$. Cette valeur est bien en accord avec une diffusion à travers une couche poreuse interfaciale puisque le coefficient de diffusion des ions Zn^{II} dans l'électrolyte évalué par ailleurs [4] est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$. En présence de l'additif F1110 l'épaisseur δ dans cet électrolyte est réduite jusqu'à tendre vers une couche fine de quelques dimensions atomiques quand la concentration de l'additif

atteint $10^{-3}M$. Parallèlement, le coefficient de diffusion est aussi réduit, ce qui traduit une diffusion encore plus difficile et donc une inhibition qui augmente avec la présence de cet additif organique dans la couche interfaciale.

L'estimation des paramètres D et δ lors de la croissance des dépôts spongieux, régie par le même type de cinétique, est assez difficile vu la surface développée de l'électrode qui ne permet pas d'évaluer la densité de courant. Toutefois, nous avons pu estimer la valeur de ces paramètres dans un cas où la rugosité de la surface était relativement faible, par exemple, en présence de faible quantité d'ADZ formée après un court séjour de l'électrode de travail au potentiel de corrosion (quelques minutes) [77]. Les valeurs des paramètres D et δ calculées dans ces conditions sont respectivement de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $0,01\mu\text{m}$: elles montrent que la diffusion des ions Zn^{II} se fait difficilement dans une couche très fine. Compte tenu des propriétés distribuées de cette dernière, une diffusion plus rapide par endroit peut être à l'origine des excroissances locales du zinc.

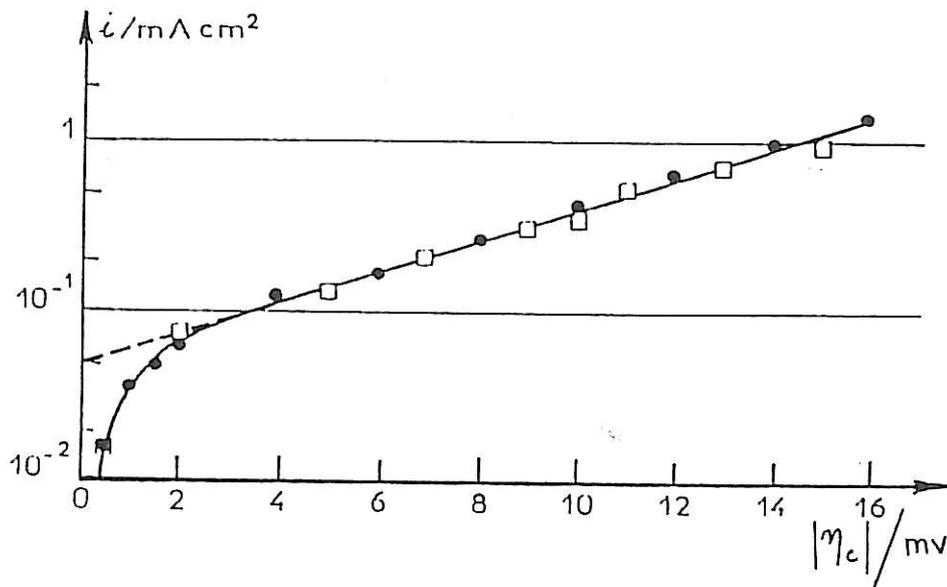


Figure III.30 : Courbe de polarisation

(•) calculée à partir des équations pour les paramètres :

$$\lambda_0 = 0,05 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$$

$$\alpha = 600 \text{ V}^{-1}; k_0 = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}; a = 210 \text{ V}^{-1}; C_b = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(◻) valeurs expérimentales de la figure III.1

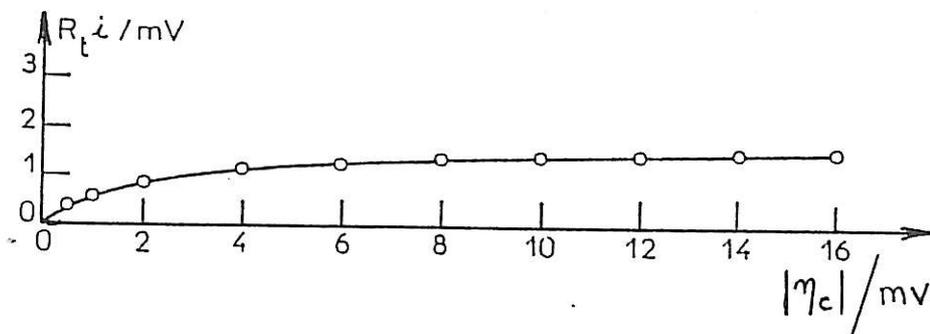


Figure III.31 : Variation du produit $R_t i$ en fonction de la surtension $|\eta_c|$ calculée avec un coefficient $\alpha = 600 \text{ V}^{-1}$

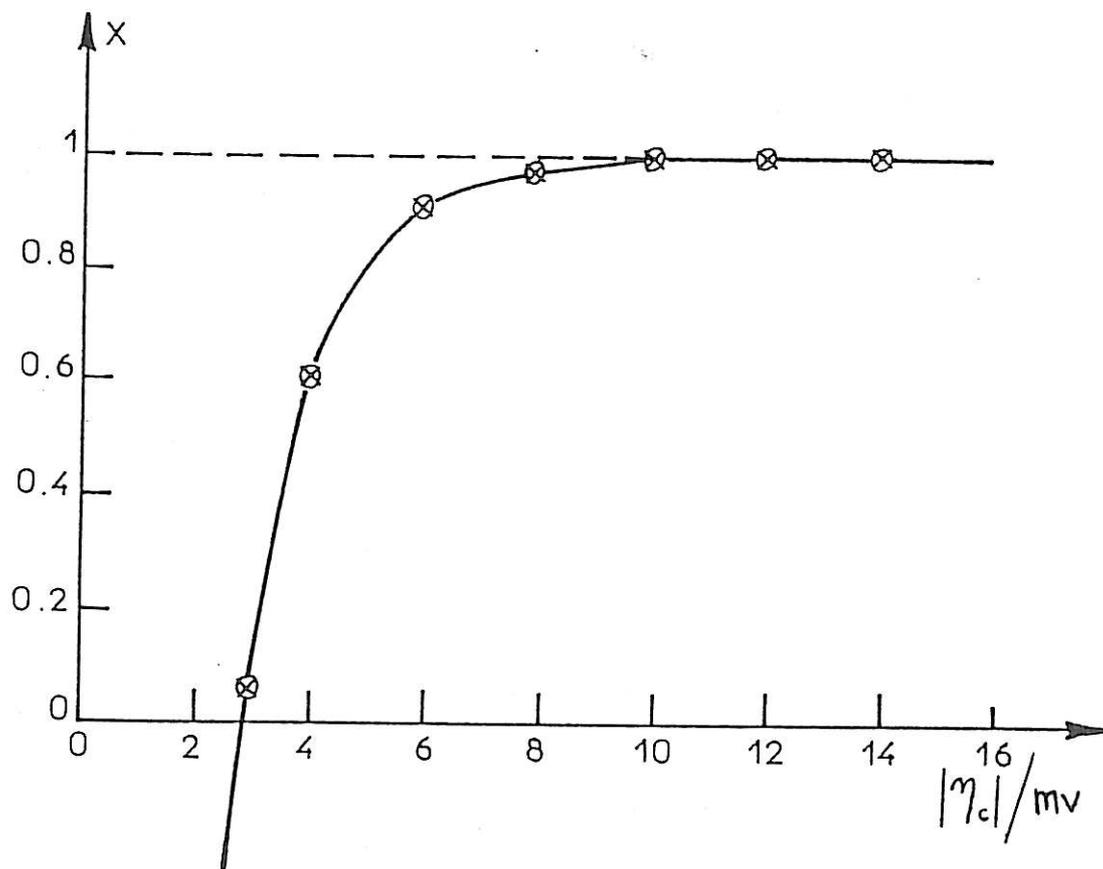
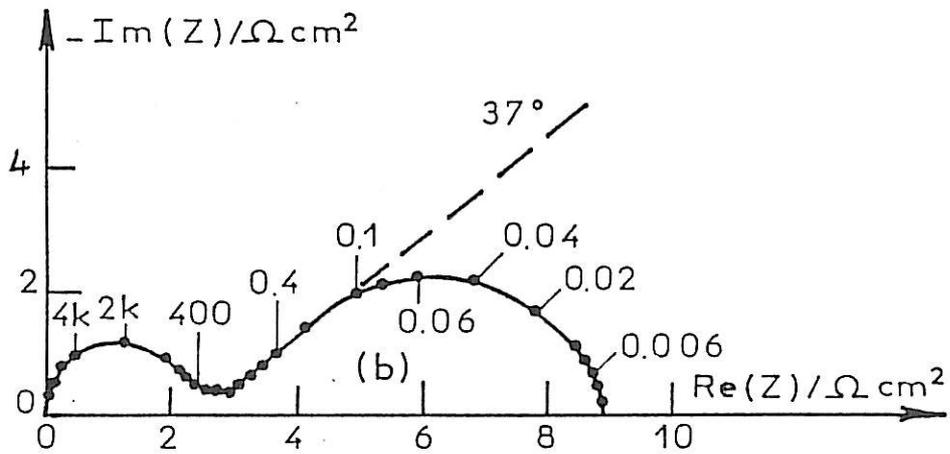
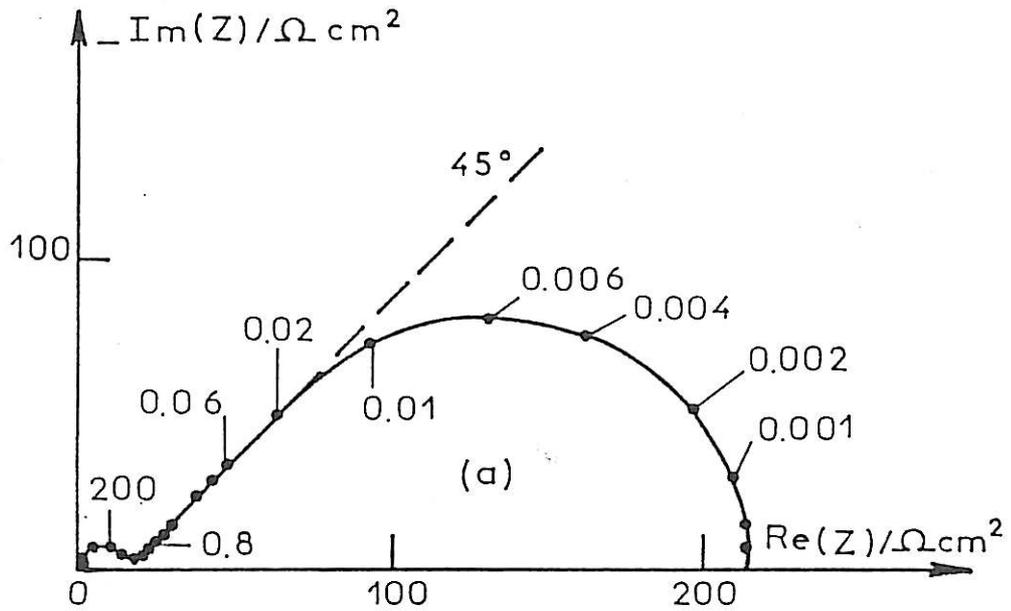


Figure III.32 : Variation du coefficient d'excitabilité X de la couche poreuse en fonction de la surtension $|\eta_c|$.



τ_{γ}/sec	0.08	0.8	8	80
γ	0.05	0.1	0.8	0.05

Figure III.33 : Diagrammes d'impédance calculés avec les paramètres figure III.30 et III.32, et $\delta = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{cm}$.

a) $\eta_{cl} = 2 \text{mV}$

b) $\eta_{cl} = 12 \text{mV}$

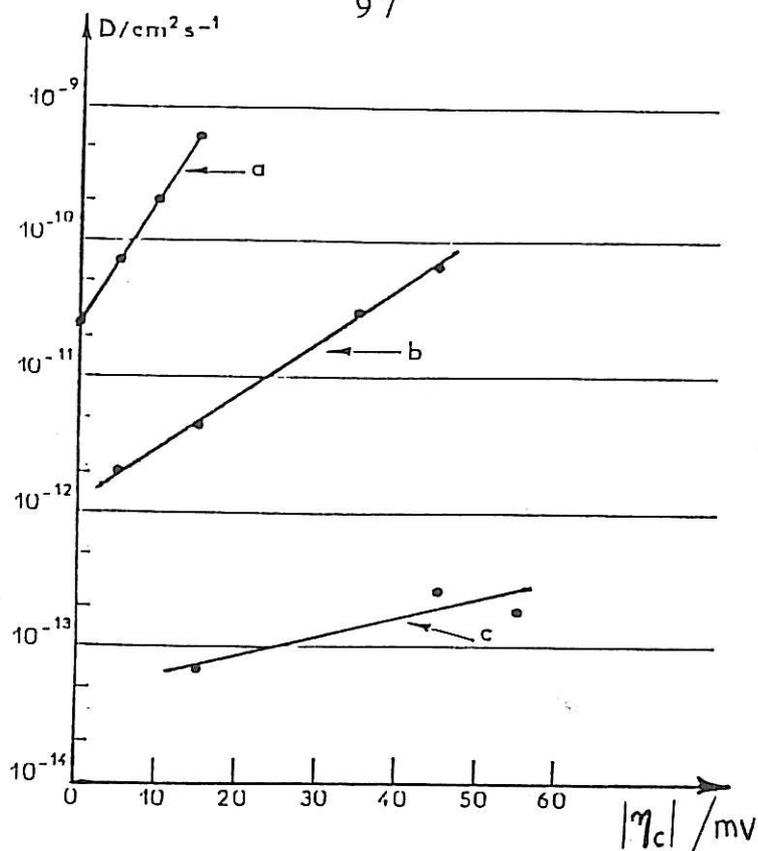


Figure III.34 : Variation du coefficient de diffusion D des ions Zn^{II} dans la couche poreuse avec la surtension η_c .

- a) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO
- b) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-5} M F1110
- c) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-3} M F1110

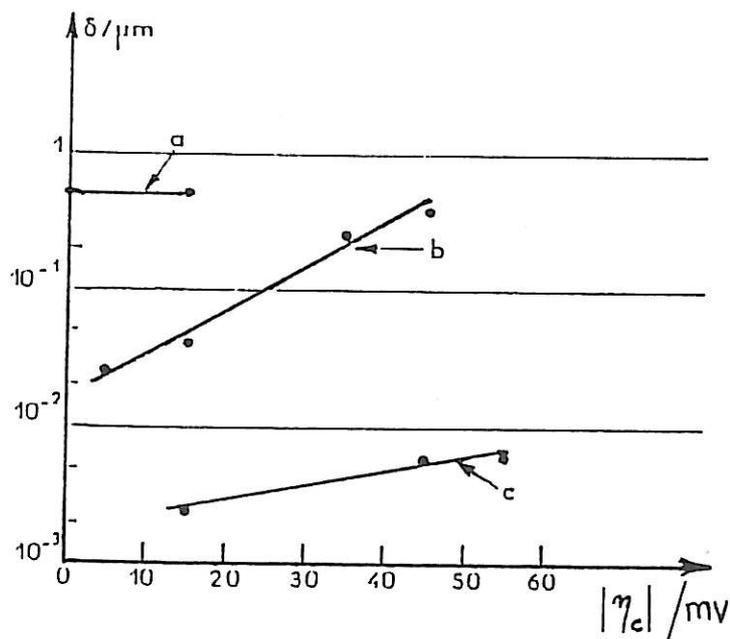


Figure III.35 : Variation de l'épaisseur δ de la couche poreuse avec la surtension η_c

- a) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO
- b) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-5} M F1110
- c) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-3} M F1110

III.2.2 Mécanisme de formation des dépôts compacts

A l'abri de l'influence du transport de matière vers l'électrode de travail et en absence d'ADZ, la formation des dépôts compacts a lieu une fois que la surtension cathodique $|\eta_c|$ atteint le seuil d'activation η^* , indiqué sur les courbes de polarisation expérimentales. La branche quasi-verticale de ces courbes ainsi que l'impédance inductive en basse fréquence, indique que le mécanisme de croissance des dépôts compacts est différent de celui des dépôts irréguliers et est régi par une autre cinétique. On conçoit que la différence réside principalement dans la modification des propriétés de la couche interfaciale avec le potentiel de l'électrode.

On peut penser que l'activation brutale de l'électrode de zinc et la disparition du contrôle diffusionnel à travers la couche poreuse semi-bloquante, quand la polarisation atteint η^* , sont dues à la dégradation de cette couche. La sous-couche conductrice responsable du produit $R_{li} < |\eta_c|$ quant à elle, subsisterait encore ce qui conduit à proposer le nouveau schéma de l'interphase représenté sur la figure III.36.

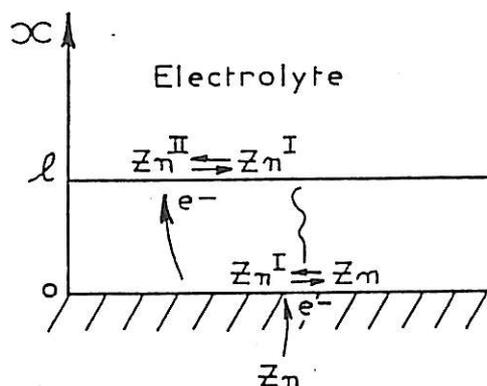


Figure III.36 : Schéma d'interphase une fois le seuil d'activation η^* dépassé

Le modèle réactionnel que nous allons décrire maintenant repose sur le rôle essentiel de cette sous-couche dans le déroulement des réactions interfaciales. Il fait intervenir, compte tenu des différents processus de relaxation observés sur les diagrammes d'impédance en basse fréquence, un mécanisme de décharge des ions zincates en deux étapes successives.



L'ion monovalent intermédiaire Zn^I est généralement désigné dans la littérature [37-39] par $ZnOH$.

Ce mécanisme réactionnel ne tient pas compte des réactions de nature chimique qui peuvent aussi se dérouler. Ces dernières sont probablement rapides devant les étapes de transfert électronique et ne sont pas mises en évidence par la technique de l'impédance électrochimique.

On suppose que la décharge des ions zincates, notés Zn^{II} sur la figure III.36, se fait dans une couche de conductivité mixte et de composition $Zn_y O_z$ ($y > z$) correspondant à un excès d'atomes de zinc dans une matrice ZnO . Le premier transfert de charge électronique peut avoir lieu donc à la distance $0 < x < l$ de l'électrode, alors que le second qui conduit à la formation d'un atome de zinc se fait nécessairement à $x = 0$.

Les diagrammes d'impédance révèlent, en plus du transfert de charge et la relaxation de la concentration de Zn^I , un phénomène en très basse fréquence que nous attribuons à l'amincissement de la couche conductrice interfaciale. Notre modèle réactionnel va s'appuyer surtout sur cette dernière constatation, qui représente à la fois une suite logique du mécanisme développé aux faibles surtensions cathodiques et une originalité par rapport aux travaux de la littérature.

Le calcul que nous développons ci-après, concerne principalement le milieu 5M KOH + 0,5 M ZnO . Une extension à d'autres cas sera envisagée ensuite.

a) Equations du système

La surtension cathodique η_c étant encore faible, les réactions réversibles de décharge (I) et (II) sont respectivement caractérisées par les vitesses v_1 et v_2 données par les équations

$$v_1 = K_1 [Zn^{II}] \ln_c / l \quad (27)$$

$$v_2 = K_2 [Zn^I] \ln_c / l \quad (28)$$

dans lesquelles K_1 et K_2 sont respectivement proportionnels à la conductivité électronique et ionique de la couche conductrice, \ln_c / l représente le champ électrique à l'intérieur de cette dernière.

Au delà du seuil η^* , on suppose que K_1 et K_2 s'activent avec la surtension $|\eta_c|$ tels que :

$$K_1 = K_1^* \exp [b_1 (|\eta_c| - \eta^*)] \quad (29)$$

$$K_2 = K_2^* \exp [b_2 (|\eta_c| - \eta^*)] \quad (30)$$

K_1^* et K_2^* sont des constantes, b_1 et b_2 sont des coefficients d'activation.

La densité de courant instantanée i est de la forme

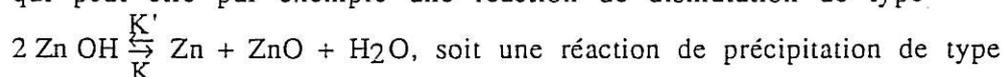
$$i = F (v_1 + v_2) \quad (31)$$

le facteur F est la constante de faraday.

Le bilan de la concentration de Zn^I dans la couche conductrice d'épaisseur l est donné par :

$$l \, d [Zn^I] / dt = v_1 - v_2 \quad (32)$$

Cette couche conductrice peut être entretenue soit par un processus lent qui peut être par exemple une réaction de dismutation de type



$Zn(OH)_4^{2-} \xrightleftharpoons[K]{K'} ZnO + H_2O + 2OH^-$, Pour rendre compte de l'activation brutale de l'électrode de zinc, il est donc nécessaire d'envisager en plus de l'amincissement de la couche interfaciale (qui est supposé indépendant de $|\eta_c|$) un claquage dû, par exemple, à une percolation d'ilôts métalliques. On peut alors écrire l'équation de la variation de l sous la forme :

$$dl/dt = K - K'l - K_5 [1 - \exp (-b_5 (|\eta_c| - \eta^*))] \quad (33)$$

où K et K' désignent les constantes de vitesses de la réaction qui renouvelle lentement la couche, le dernier membre de l'équation (33) exprime le claquage de la couche conductrice dont la vitesse s'active avec $|\eta_c|$.

b) Calcul de l'état stationnaire de l'électrode :

Dans les conditions stationnaires où

$$\frac{d[Zn^I]}{dt} = \frac{dl}{dt} = 0 \quad (34)$$

les valeurs stationnaires de la concentration $[Zn^I]$ et de l'épaisseur l sont données par les équations (32) et (33)

$$[Zn^I] = \frac{K_1}{K_2} [Zn^{II}] \quad (35)$$

$$l = \frac{1}{K'} [K - K_5 (1 - \exp(-b_5 (\eta_{cI} - \eta^*)))] \quad (36)$$

A partir des équations (27), (28), (31) et (35), nous déduisons l'expression de la densité de courant stationnaire

$$i = 2 F K_2 [Zn^I] \eta_{cI} / l \quad (37)$$

Cette expression de i va pouvoir rendre compte de la brusque activation de l'électrode de zinc, étant donné la variation exponentielle de K_1 et l'amincissement brutal de la couche lorsque $|\eta_{cI}|$ augmente. La courbe de polarisation (i , $|\eta_{cI}|$) simulée sur ordinateur et sa comparaison à la courbe expérimentale seront données ultérieurement.

c) Calcul de l'impédance interfaciale :

Avec les hypothèses adoptées dans ce modèle, l'impédance faradique Z_f s'exprime par :

$$\frac{1}{Z_f} = \left(\frac{\partial i}{\partial |\eta_{cI}|} \right)_{Zn^I, l} + \left(\frac{\partial i}{\partial [Zn^I]} \right)_{\eta_{cI}, l} \left(\frac{\Delta [Zn^I]}{\Delta |\eta_{cI}|} \right) + \left(\frac{\partial i}{\partial l} \right)_{\eta_{cI}, Zn^I} \frac{\Delta l}{\Delta |\eta_{cI}|} \quad (38)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (38) est égale à l'inverse de la résistance de transfert R_t , que l'on déduit de l'équation (31).

$$\frac{1}{R_t} = 2 F K_2 [Zn^I] \frac{1}{l} \left(1 + \frac{b_1 + b_2}{2} |\eta_{cI}| \right) \quad (39)$$

L'expression du produit R_{ti} peut être calculée donc à partir des équations (37) et (39), ce qui donne

$$R_{ti} = \frac{|\eta_c|}{1 + \left(\frac{b_1 + b_2}{2}\right)|\eta_c|} \quad (40)$$

Selon cette expression, le produit R_{ti} reste encore inférieur à $|\eta_c|$, en accord avec les résultats expérimentaux.

Les termes $(\partial i / \partial [Zn^I])_{|\eta_c|, l}$ et $(\partial i / \partial l)_{|\eta_c|, Zn^I}$ de l'expression (38) sont de la forme :

$$\left(\frac{\partial i}{\partial [Zn^I]}\right)_{|\eta_c|, l} = \frac{i}{2 [Zn^I]} \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial l}\right)_{|\eta_c|, Zn^I} = \frac{i}{l} \quad (42)$$

Les autres termes de l'équation (38) se calculent en linéarisant les équations (32) et (33) autour du point de fonctionnement considéré. Pour cela, on suppose une variation sinusoïdale $\Delta \eta_c = |\Delta \eta_c| \exp(j\omega t)$ de la tension à laquelle correspond des réponses de $[Zn^I]$ et de l du même type mais déphasées :

$$\Delta [Zn^I] = |\Delta [Zn^I]| \exp [j (\omega t + \psi_1)] \quad (43)$$

$$\Delta l = |\Delta l| \exp [j (\omega t + \psi_2)] \quad (44)$$

Dans ces conditions

$$\frac{d\Delta [Zn^I]}{dt} = j\omega \Delta [Zn^I] \quad (45)$$

$$\frac{d\Delta l}{dt} = j\omega \Delta l \quad (46)$$

En considérant que les variations de l et de $[Zn^I]$ sont bien séparées dans le temps et que l n'a pas le temps de varier pendant la relaxation de $[Zn^I]$, le système d'équation (32) et (33) devient alors

$$j\omega l \frac{\Delta[Zn^I]}{\Delta|\eta_c|} = \frac{1}{l} [K_2 |\eta_c| \frac{\Delta[Zn^I]}{\Delta|\eta_c|} + |\eta_c| (K_1 b_1 [Zn^I] - K_2 b_2 [Zn^I])] \quad (47)$$

$$j\omega \Delta l = K' \Delta l - K_5 b_5 \exp[-b_5 (|\eta_c| - \eta^*)] \Delta|\eta_c| \quad (48)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\Delta[Zn^I]}{\Delta|\eta_c|} = \frac{[Zn^I] (b_1 - b_2)}{(1 + j\omega \tau_1)} \quad (49)$$

$$\frac{\Delta L}{\Delta|\eta_c|} = - \frac{K_5 b_5 \exp[-b_5 (|\eta_c| - \eta^*)]}{K' (1 + j\omega \tau_2)} \quad (50)$$

où τ_1 et τ_2 sont respectivement les constantes de temps de relaxation relatives à l'intermédiaire Zn^I et à la couche, qui ont pour expression

$$\tau_1 = \frac{l^2}{K_2 |\eta_c|} \quad (51)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{K'} \quad (52)$$

Dans l'équation (51), il est clair que l'amincissement de la couche entraîne une diminution de τ_1 quand $|\eta_c|$ augmente. Par conséquent la fréquence de relaxation correspondante, donnée par $f_1 = 1/2\pi\tau_1$, est une fonction croissante de $|\eta_c|$. Un tel comportement de ces fréquences est en accord avec les résultats expérimentaux.

L'impédance totale Z de l'électrode si l'on tient compte de la contribution de la capacité de double couche électrochimique peut se mettre sous la forme :

$$Z^{-1} = (Z_f)^{-1} + jC\omega \quad (53)$$

Le modèle que nous venons de décrire permet de calculer la courbe de polarisation stationnaire lorsque η^* est atteint, ainsi que les diagrammes d'impédance en différents points de cette courbe. Toutefois, de tels calculs nécessitent un choix de paramètres, que nous mentionnons dans la légende des courbes simulées. La figure III.37 montre l'état stationnaire de l'électrode, calculé d'après les équations (29, 36, 37), et les diagrammes d'impédance déduits des équations (38, 39, 41, 42, 49 - 53). A titre de comparaison, la courbe de polarisation expérimentale est portée sur la même figure.

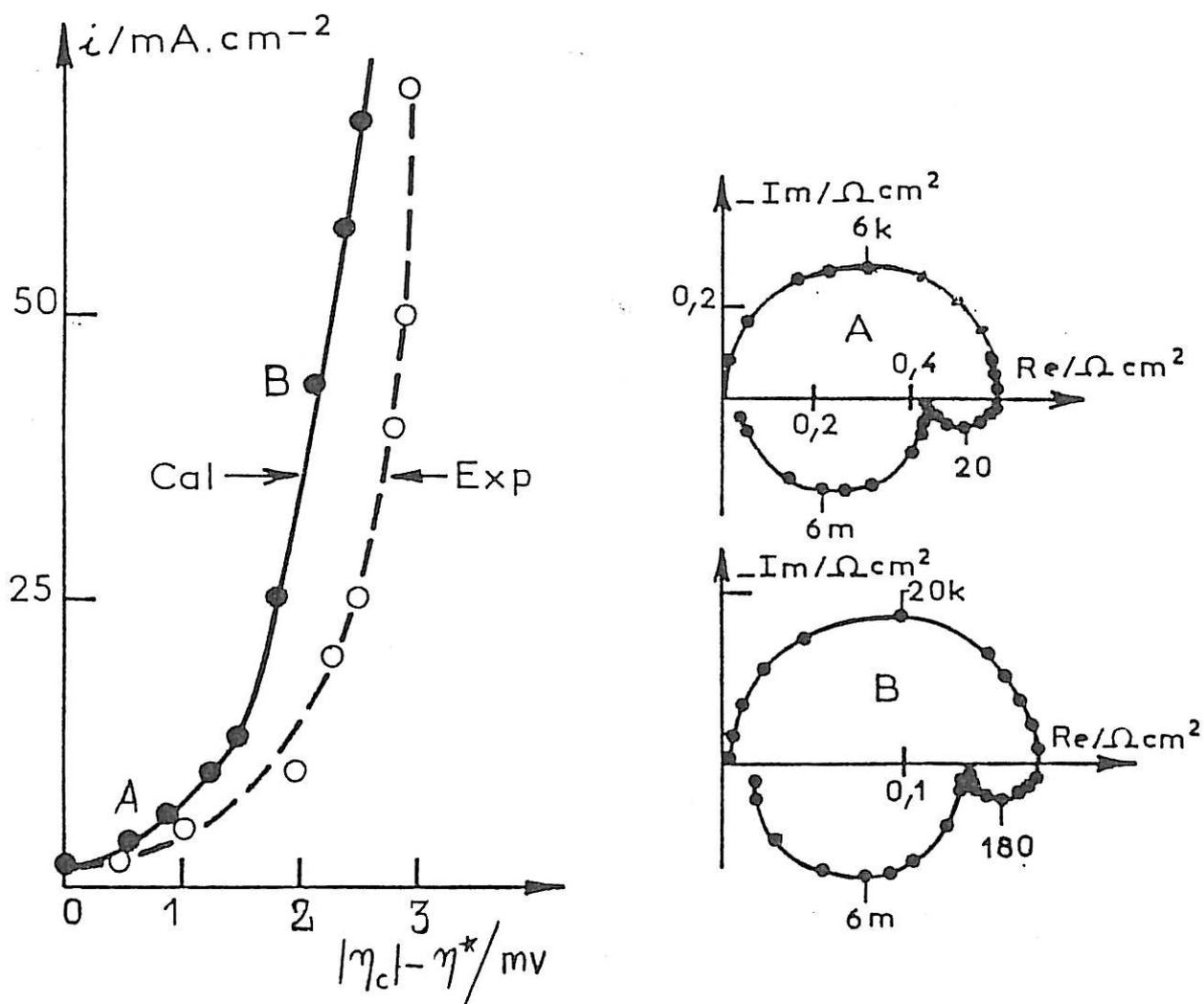


Figure III.37 : - Courbes de polarisation

(●) Courbe calculée

(○) Courbe expérimentale

- Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) simulés aux points (A) et (B) de la courbe de polarisation calculée.

Paramètres : $b_1 = 80 \text{ V}^{-1}$, $b_2 = 20 \text{ V}^{-1}$, $b_5 = 1500 \text{ V}^{-1}$,

$K_1 [\text{Zn}^{II}] = 2.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, $K_2^* = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$,

$K_5 = 2.18 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \text{ s}^{-1}$, $K = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \text{ s}^{-1}$,

$K' = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

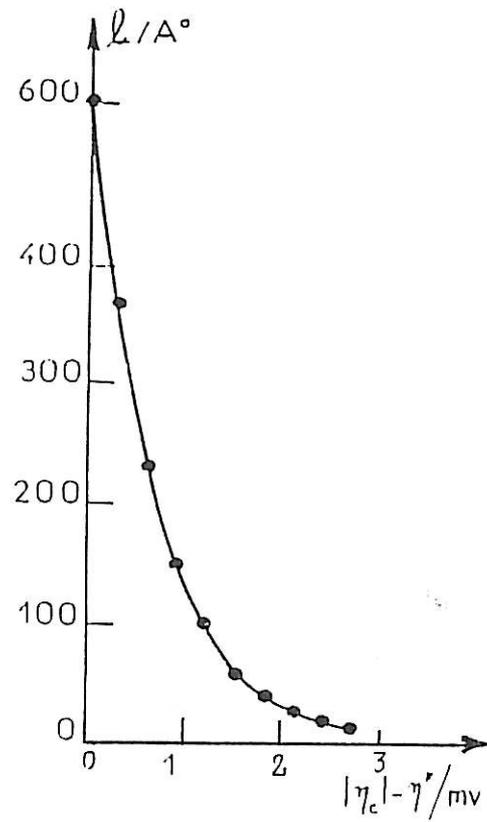


Figure III.38 : Amincissement de la couche interfaciale.

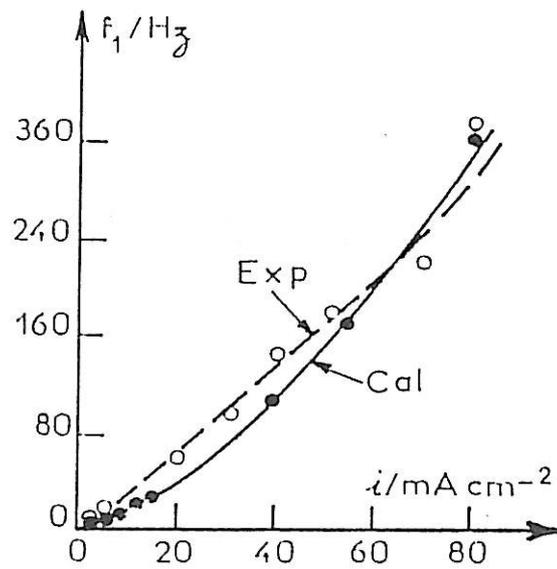


Figure III.39 : Variation de la fréquence f_1 en fonction de la densité de courant
(O) courbe expérimentale
(•) courbe calculée

D'après les résultats théoriques exprimés sur cette figure, on constate un accord raisonnable entre la courbe de polarisation expérimentale et celle simulée. De plus, les diagrammes d'impédance calculés reproduisent les deux plus grosses boucles inductives obtenues expérimentalement. Cependant, le modèle ne permet d'expliquer ni la troisième petite boucle ni la boucle capacitive basse fréquence observées expérimentalement. Ceci est dû à des simplifications faites dans le modèle en ayant, en particulier négligé l'effet diffusionnel qui se manifeste aux densités de courant supérieures à 50mA cm^{-2} .

Il apparaît, selon ce modèle, que les principaux phénomènes révélés par la méthode d'impédance électrochimique, dans le cas de la croissance des dépôts compacts de zinc, sont le transfert de charge électronique, la relaxation de la concentration de Zn^{I} , et celle de l'épaisseur l de la couche. Ces phénomènes correspondent respectivement, dans l'ordre des fréquences décroissantes, aux trois boucles des diagrammes simulés (figure III.37).

La variation de la fréquence de relaxation f_1 relative à Zn^{I} déduite des diagrammes d'impédance calculés le long de la courbe de polarisation, est en accord avec les résultats expérimentaux (figure III.38). L'origine de cette importante variation est selon l'équation (51) l'amincissement de la couche interfaciale que nous illustrons sur la figure III.39.

En conclusion, le modèle que nous avons élaboré rend compte du rôle excessivement important de la couche interfaciale dans le mécanisme de décharge des ions zincates. La cinétique de l'électrocristallisation du zinc est commandée par les propriétés de cette couche : tant qu'elle est semi-bloquante et épaisse on forme des dépôts irréguliers voire spongieux, mais une fois devenue conductrice l'électrode s'active et le dépôt compact prend place.

d) Influence de l'additif F1110 :

En présence de cet additif dans l'électrolyte alcalin, les dépôts compacts de zinc ne se forment pas d'une manière uniforme sur la surface de l'électrode. On distingue des blocages partiels de l'électrode d'autant plus importants que la concentration de l'additif dans l'électrolyte croît. Ce phénomène est sans doute lié à l'adsorption de ce produit, qui peut d'ailleurs inter-agir avec la couche interfaciale d'oxyde.

L'additif F1110 modifie considérablement l'allure des diagrammes d'impédance. De plus la variation, avec la densité de courant, de la fréquence de relaxation f_1 de la première boucle inductive est plus faible voir inexistante pour de forte concentration du F1110 ($10^{-3}M$). Pour expliquer ces résultats, nous pouvons supposer que seulement une fraction θ de la surface de l'électrode s'active alors que la fraction $(1-\theta)$ reste bloquée. Dans ces conditions l'interphase peut être représentée par le schéma de la figure III.40 où l'on remarque que la décharge en deux étapes des ions zincates s'effectue sur la partie conductrice θ de l'électrode.

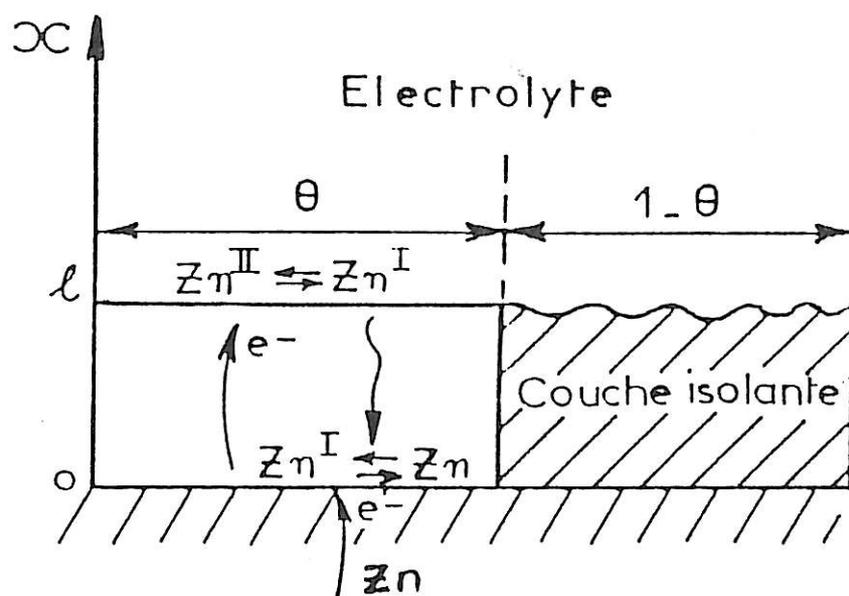


Figure III.40 = Schéma d'interphase une fois le seuil d'activation η^* dépassé et en présence d'additif F1110.

Le dépôt de zinc qui s'étale sur l'électrode au fur et à mesure que la densité de courant augmente exprime donc une diminution de la fraction $(1-\theta)$. La grosse boucle inductive révélée sur les diagrammes d'impédance expérimentaux D' et

E' de la figure III.19 peut être attribuée à cet effet. Cependant, les autres phénomènes lents de ces diagrammes gardent leur ancienne attribution à savoir la relaxation de la concentration de Zn^{II} et l'amincissement de la couche interfaciale. Pour expliquer à la fois la petite taille de la boucle très basse fréquence ainsi que la légère variation de la fréquence f_1 , avec la densité de courant nous sommes conduits à l'idée d'un faible amincissement de la couche interfaciale. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec un produit R_{Ti} qui s'approche de $|\eta_c|$ et donc un transfert de charge électronique à travers une couche interfaciale qui reste plus fine.

Par rapport au modèle décrivant la croissance des dépôts compacts en absence du F1110, nous allons introduire la relaxation de la fraction active θ pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus en milieu alcalin de composition 5M KOH + 0,5 M ZnO + 10^{-5} M F1110. Le bilan de matière relatif à θ sera donnée par l'équation

$$\frac{d\theta}{dt} = K_3 (1 - \theta) - K_4\theta \quad (54)$$

qui traduit l'équilibre dynamique entre la partie conductrice et la partie isolante de l'électrode. Le premier terme de cette équation traduit la vitesse d'activation de la partie non active $(1-\theta)$ qui dépend de la polarisation de l'électrode par le biais de la relation d'activation K_3

$$K_3 = K_3^* \exp [b_3 (|\eta_c| - \eta^*)] \quad (55)$$

où K_3^* et b_3 sont des constantes, η^* est le seuil d'activation de l'électrode qui est égal à 0,05 V, en présence de 10^{-5} M de F1110. Le dernier terme de l'équation (54) traduit le blocage de la partie active θ , le paramètre K_4 étant une constante.

Compte tenu de la fraction active de l'électrode, l'expression de la densité de courant instantanée (31) devient alors :

$$i = F\theta (v_1 + v_2) \quad (56)$$

La solution stationnaire de l'équation (54) donne la valeur stationnaire de θ à chaque point de polarisation

$$\theta = \frac{K_3}{K_3 + K_4} \quad (57)$$

d'où l'expression de i stationnaire

$$i = 2 F K_1 [Zn^{II}] \frac{K_3 |\eta_c|}{(K_3 + K_4)l} \quad (58)$$

L'impédance faradique Z_f va contenir quatre termes : le premier est relatif au transfert de charge électronique, le second à la relaxation de la concentration de Zn^I dans la couche interfaciale, le troisième à l'étalement de la fraction θ et le dernier à l'amincissement de la couche interfaciale.

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} + \left(\frac{\partial i}{\partial [Zn^I]}\right)_{\eta_c, \theta, l} \frac{\Delta[Zn^I]}{\Delta|\eta_c|} + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_{\eta_c, Zn^I, l} \frac{\Delta\theta}{\Delta|\eta_c|} + \left(\frac{\partial i}{\partial l}\right)_{\eta_c, Zn^I, \theta} \frac{\Delta l}{\Delta|\eta_c|} \quad (59)$$

Excepté l'avant dernier terme de cette équation (59), tous les autres termes ont déjà été calculés précédemment. La dérivée partielle de (56) nous donne

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_{\eta_c, Zn^I, l} = \frac{i}{\theta} \quad (60)$$

alors que la linéarisation de (54) autour d'un point de fonctionnement donné et pour une perturbation sinusoïdale de η_c permet d'obtenir :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta|\eta_c|} = \frac{b_3 \theta (1-\theta)}{1 + j\omega\tau} \quad (61)$$

La constante de temps τ de relaxation de θ a pour expression

$$\tau = \frac{1}{K_3 + K_4} \quad (62)$$

En tenant compte des modifications apportées au modèle, nous avons calculé la courbe de polarisation stationnaire et les diagrammes d'impédance illustrés sur la figure III.41, avec le jeu de paramètres mentionné dans la légende de cette dernière. A titre de comparaison, nous avons également porté sur la même figure la courbe de polarisation stationnaire obtenue expérimentalement quand le seuil d'activation de l'électrode est atteint. On voit qu'il existe un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et théoriques, et en plus le modèle rend compte de tous les phénomènes BF. La variation de f_1 en fonction de i , ralentie en présence du F1110, est aussi reproduite comme le montre la figure III.42, où sont également rappelées les variations expérimentales obtenues avec et sans additif.

On voit sur la légende des figures III.37 et 41 que les coefficients d'activation b_1 , b_2 et les constantes K_2^* , K_5 sont considérablement réduits en présence de l'additif. L'ensemble de ces constatations va dans le sens d'une inhibition de la réaction cathodique en raison du ralentissement de l'activation de la couche interfaciale.

La variation des paramètres auxquels sont attribués les phénomènes lents qui commandent la décharge des ions Zn^{II} est donnée sur la figure III.43. En présence de $10^{-5}M$ de F1110 dans l'électrolyte $5M$ KOH + $0,5 M$ ZnO, la couche interfaciale rendue moins épaisse s'amincit faiblement quand la partie active de cette couche gagne sur l'électrode. On peut également constater, dans ce cas, une concentration de l'intermédiaire Zn^I à l'intérieur de cette couche, plus importante en raison du ralentissement du second transfert électronique.

Cependant, en présence de $10^{-3}M$ de F1110 dans l'électrolyte, qu'il soit de composition $5M$ KOH + $0,5 M$ ZnO ou $8M$ KOH + $1M$ ZnO, ce modèle n'explique pas la dernière boucle inductive BF qui ne semble pas avoir pour origine l'amincissement de la couche. La fréquence f_1 calée à une valeur fixe de 10 Hz et le produit R_{tj} confondu avec $|\eta_c|$, révélés dans ce cas, supposent l'existence d'une couche interfaciale bidimensionnelle. Par conséquent un amincissement de cette dernière est désormais inconcevable, en revanche il est possible que ce phénomène, très lent, soit dû à la conductivité de la couche qui croît en fonction de $|\eta_c|$ avec un retard lié probablement à la désorption du F1110.

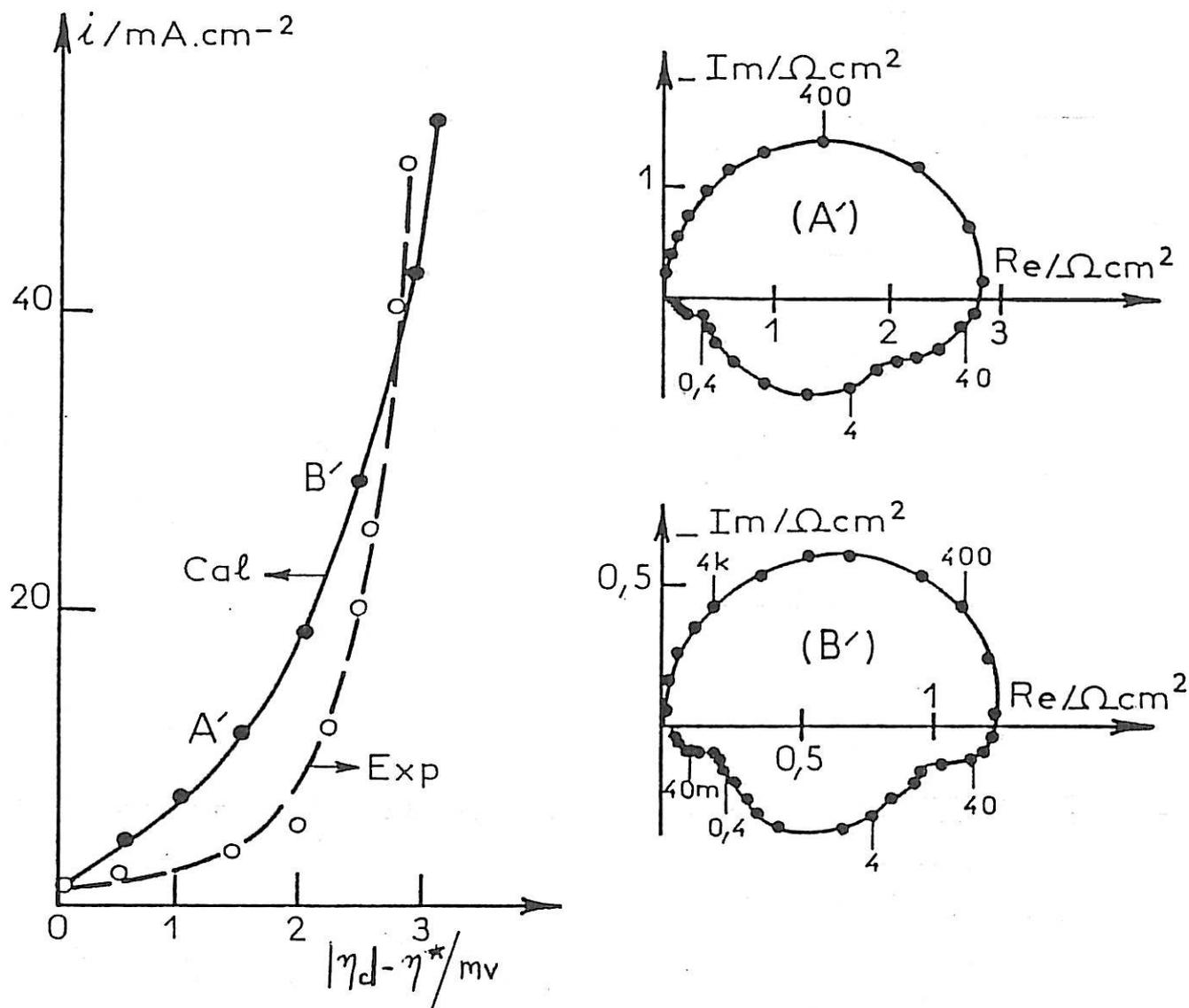


Figure III.41 : - Courbes de polarisation

(●) courbe calculée

(○) courbe expérimentale

- Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) simulés aux points

(A') et (B') de la courbe de polarisation calculée.

Paramètres : $b_1 = 20 \text{ V}^{-1}$, $b_2 = 3 \text{ V}^{-1}$, $b_3 = 400 \text{ V}^{-1}$, $b_5 = 675 \text{ V}^{-1}$,

$K_1^* [\text{Zn}^{II}] = 1.32 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $K_2^* = 7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$,

$K_5 = 1.49 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, $K = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, $K' = 7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $K_4 = 0,628 \text{ s}^{-1}$

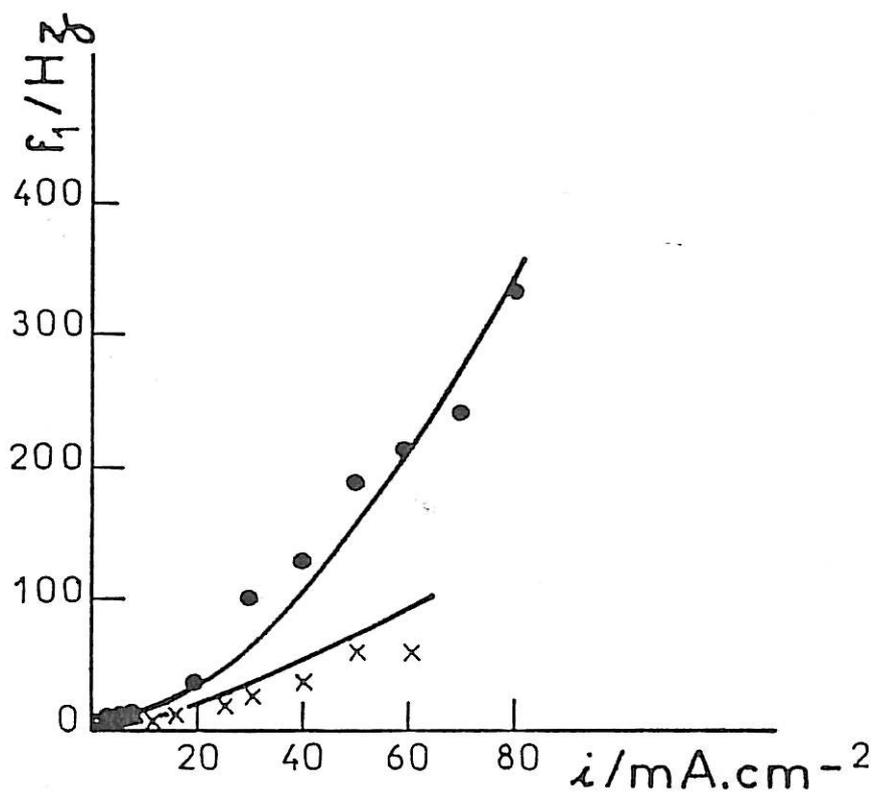


Figure III.42 : Variation de la fréquence f_1 des diagrammes d'impédance simulés

a) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO

b) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-5} M F1110

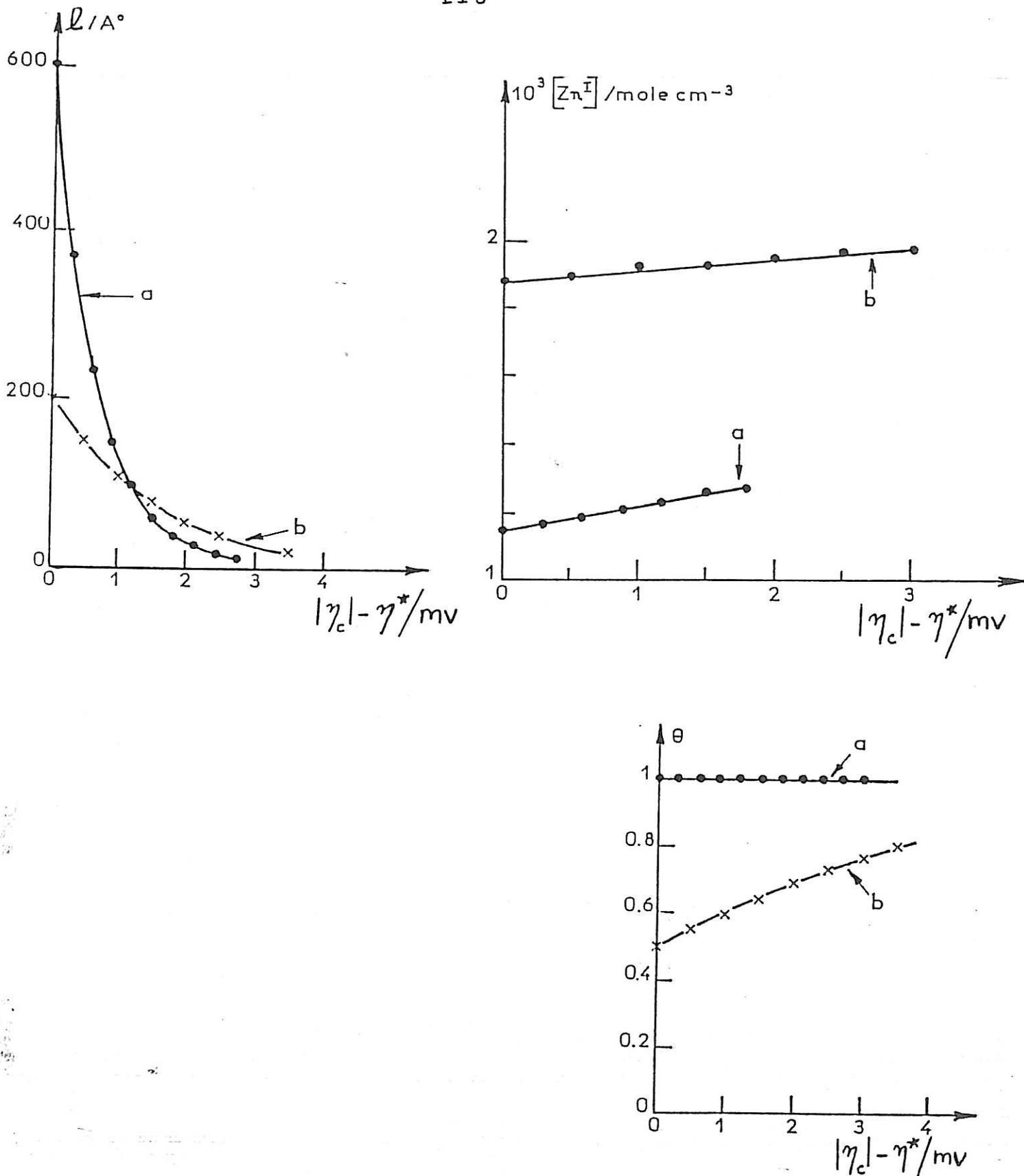
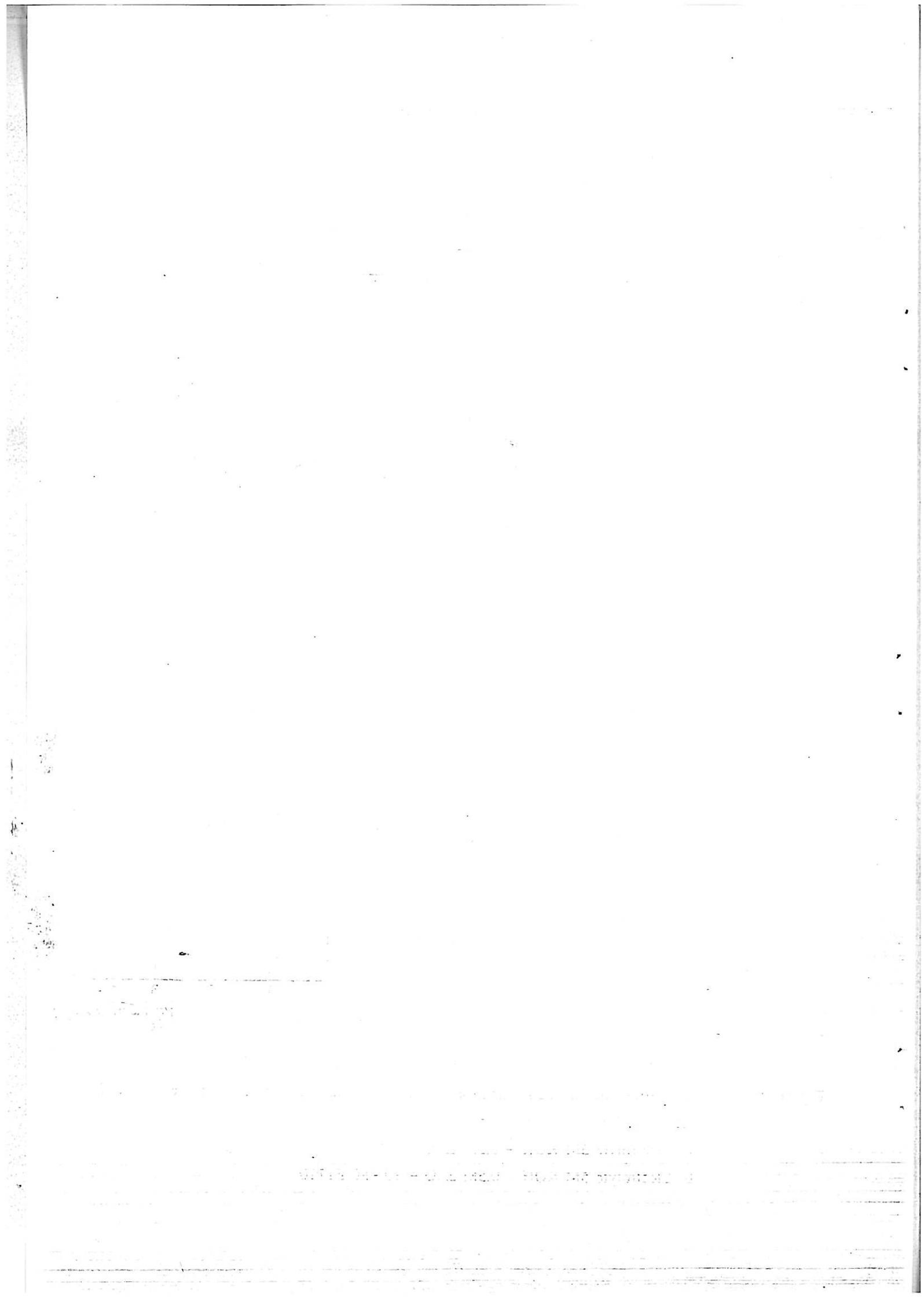


Figure III.43 : Variation de la concentration de ZnI , de la fraction de surface active θ et l'épaisseur l en fonction de la surtension.

a) Electrolyte: 5M KOH + 0,5M ZnO

b) Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO + 10^{-5} M F1110



CHAPITRE IV

CINETIQUE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE DU ZINC

1919-20

IV.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la dissolution anodique du zinc en milieu alcalin. Nous allons d'abord exposer les résultats expérimentaux auxquels succédera une analyse théorique du mécanisme réactionnel.

IV.1.1 Courbe de polarisation stationnaire et morphologie de l'électrode de zinc

La courbe de polarisation (i, E), relative à la dissolution du zinc en milieu alcalin, de composition 5M KOH + 0,5M ZnO, relevée dans les conditions stationnaires et à vitesse de rotation élevée de l'électrode ($\Omega = 2500 \text{tr/mn}$), est donnée sur la figure IV.1.a. Lors du tracé de cette courbe, nous avons remarqué que les régulations potentiostatique et galvanostatique aboutissent à des résultats similaires. Toutefois, quand la densité de courant i dépasse 70mA.cm^{-2} , la polarisation de l'électrode de zinc est mieux contrôlée par cette dernière régulation.

Nous avons vérifié dans une représentation logarithmique que la variation de la densité de courant est exponentielle quand on augmente la surtension anodique η_a . Cette dernière est définie comme étant le potentiel anodique appliqué moins le potentiel d'équilibre E_0 ; c'est à dire $\eta_a = E - E_0$. Une telle variation est portée sur la figure IV.1.b, d'où l'on peut déduire la pente anodique de Tafel (10 mV/décade) ainsi que la densité de courant d'échange ($i_0 = 2,2 \text{mA.cm}^{-2}$).

L'allure de la courbe de polarisation et la faible valeur de la pente de Tafel indiquent que la dissolution anodique du zinc s'active fortement avec la polarisation. Arrivant à $\eta_a > 300 \text{mV}$ cette activité se trouve limitée par le phénomène de passivation [40,91]. L'objet de ce travail concerne seulement le domaine d'activation.

Le long de la courbe de polarisation, nous avons examiné la morphologie de l'électrode de travail. Il s'est avéré qu'aux densités de courant inférieures à 80mA.cm^{-2} , l'électrode de zinc est recouverte d'un milieu poreux visible à l'oeil nu, à travers lequel se fait la dissolution. Un simple rinçage par un jet d'eau distillée suffit pour débarrasser l'électrode de ce milieu poreux qui formait une couche peu adhérente. On montre sur la figure IV.2 trois micrographies obtenues au microscope électronique à balayage : les deux premières, (a) et (b) sont relatives à

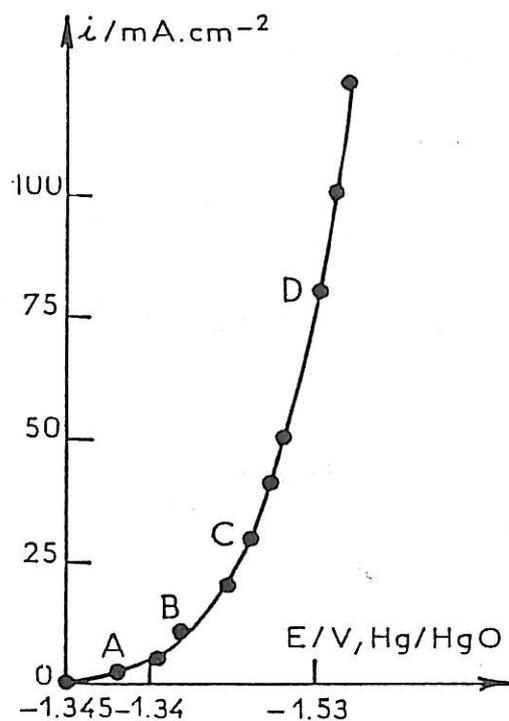


Figure IV.1.a : branche anodique de la courbe de polarisation relevée dans les conditions suivantes: Electrolyte = 5M KOH + 0,5M ZnO, CE = Pt et $\Omega = 2500$ tr/mn.

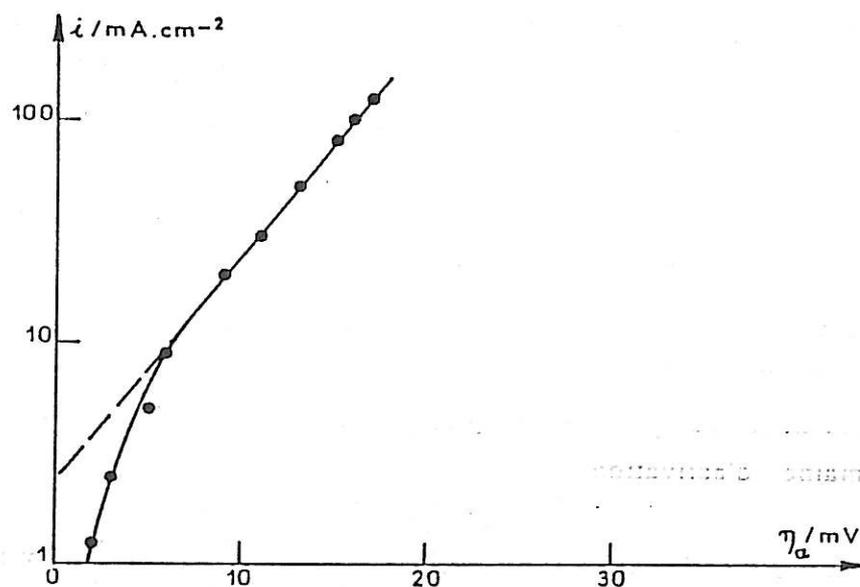
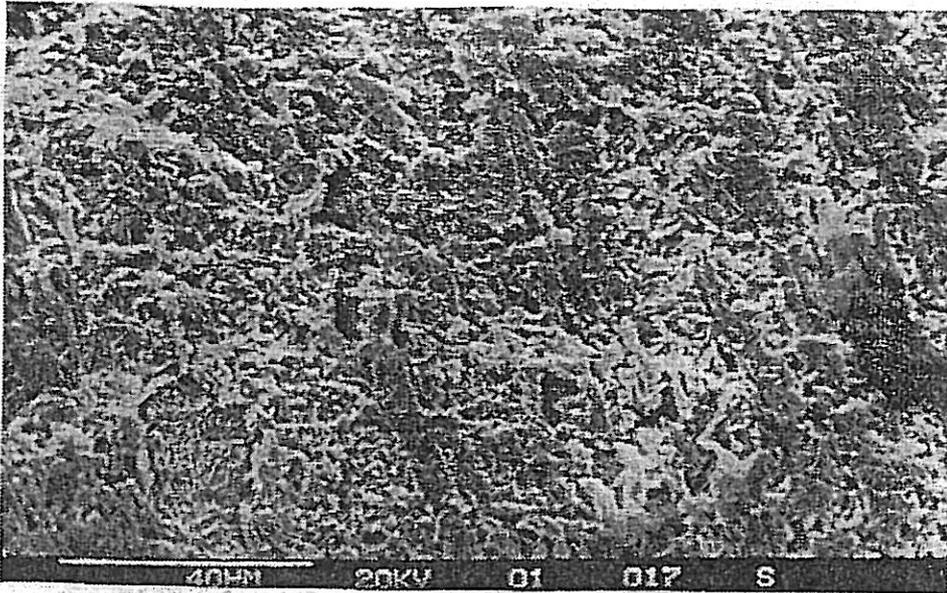
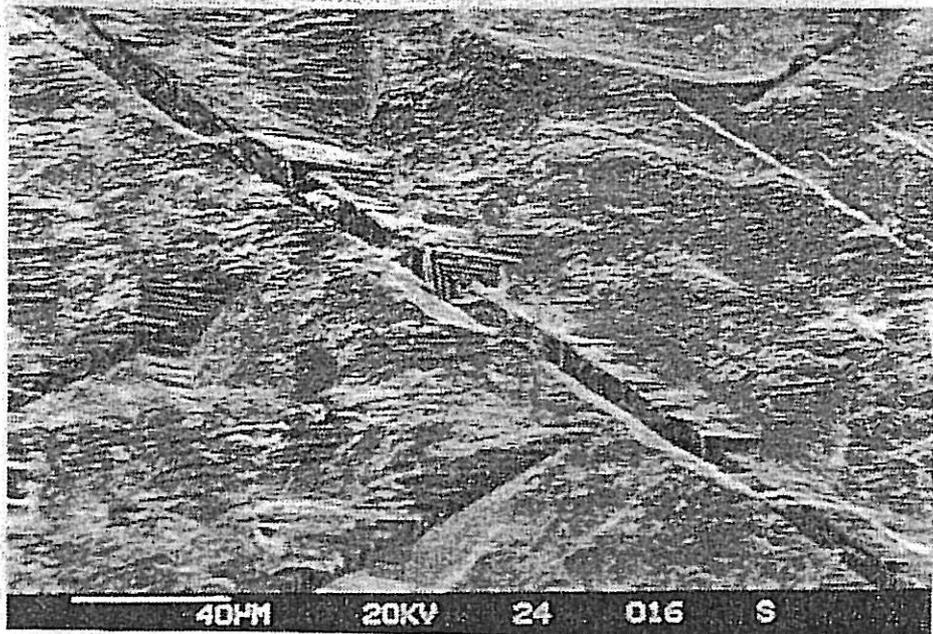


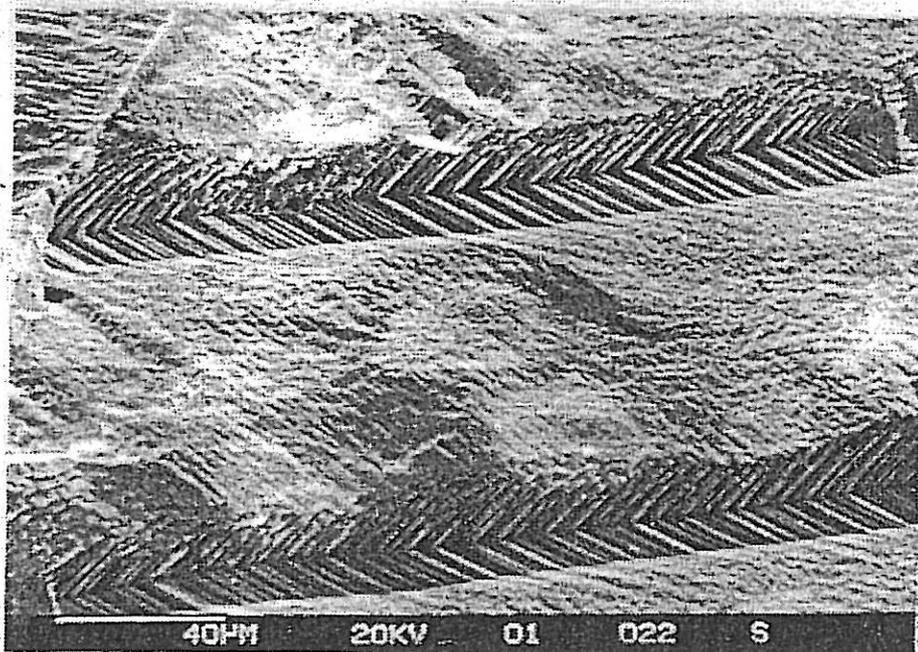
Figure IV.1.b : Représentation logarithmique de la variation de la densité de courant anodique avec la surtension η_a .



(a) micrographie d'une électrode de zinc dissoute anodiquement à $i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 1h30mn avant qu'elle soit rincée.



(b) micrographie d'une électrode de zinc dissoute anodiquement à $i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 1h30mn après avoir été rincée.



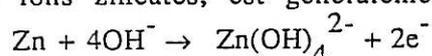
(c) micrographie d'une électrode de zinc dissoute anodiquement à $i = 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 40mn avant qu'elle soit rincée.

Figure IV.2 : Morphologie de l'électrode de zinc

une électrode de zinc polarisée à $i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$, respectivement avant (a) et après (b) le rinçage de l'électrode. La dernière (c) est obtenue à $i = 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ sans rinçage. D'après ces micrographies, on voit donc que la dissolution du zinc s'effectue à travers une couche poreuse à $i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$, alors qu'à $i = 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ elle se déroule soit directement, soit encore à travers une couche mais beaucoup plus fine ou moins adhérente, et que l'observation au microscope ne permet pas de déceler.

IV.1.2. Mesure d'ordre de réaction anodique en OH^-

La réaction globale de dissolution anodique du zinc, en milieu alcalin concentré en ions zincates, est généralement écrite de la façon suivante [38,39] :



L'expression de la densité de courant d'échange i_0 pour cette réaction peut se mettre sous la forme suivante [95,96] :

$$i_0 = 2FK_0 [\text{OH}^-]^P \exp[2\alpha F/RT (E_0 - E_0')]$$

avec F : la constante de Faraday (96490 C)

K_0 : la constante de vitesse

P : l'ordre de la réaction anodique en OH^-

α : le coefficient de transfert de la réaction anodique

R : la constante des gaz parfaits

T : la température opérationnelle

E_0 : le potentiel d'équilibre du système électrochimique

E_0' : le potentiel standard du système électrochimique

La relation précédente de i_0 peut aussi s'écrire de la façon suivante :

$$i_0 = K [\text{OH}^-]^P \exp(2\alpha FE_0/RT)$$

où K est une constante définie comme $K = 2FK_0 \exp(-2\alpha FE_0'/RT)$.

Le potentiel E_0 étant fonction de la concentration de l'électrolyte, l'ordre p peut être calculé par la relation :

$$p = \left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log [\text{OH}^-]} \right) [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] - \frac{2\alpha F}{2,3RT} \left(\frac{\partial E_0}{\partial \log [\text{OH}^-]} \right) [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

La quantité $2\alpha F/2,3RT$, qui figure dans l'expression p, représente l'inverse de la pente anodique de Tafel. Pour mesurer expérimentalement p, il convient de suivre la variation de i_0 , que l'on déduit à partir des droites de Tafel, et E_0 en fonction de la concentration des ions OH^- pour une concentration donnée des ions zincates. Ainsi à partir des courbes de la figure IV.13 et pour une pente de Tafel égale à 10 mV/décade, nous avons déduit une valeur de p voisine de 45, ce qui est énorme. Cette valeur anormalement élevée est probablement due à la présence de la couche

poreuse dont les propriétés peuvent dépendre de la concentration de l'électrolyte et ainsi contribuer à faire apparaître cet ordre.

Il semble que l'ordre $p = 3$ donné dans la littérature [38] soit plus proche de la réalité car dans les conditions pseudo-stationnaires où celui-ci est mesuré, la couche n'a pas encore le temps de se former et donc sa contribution est négligeable.

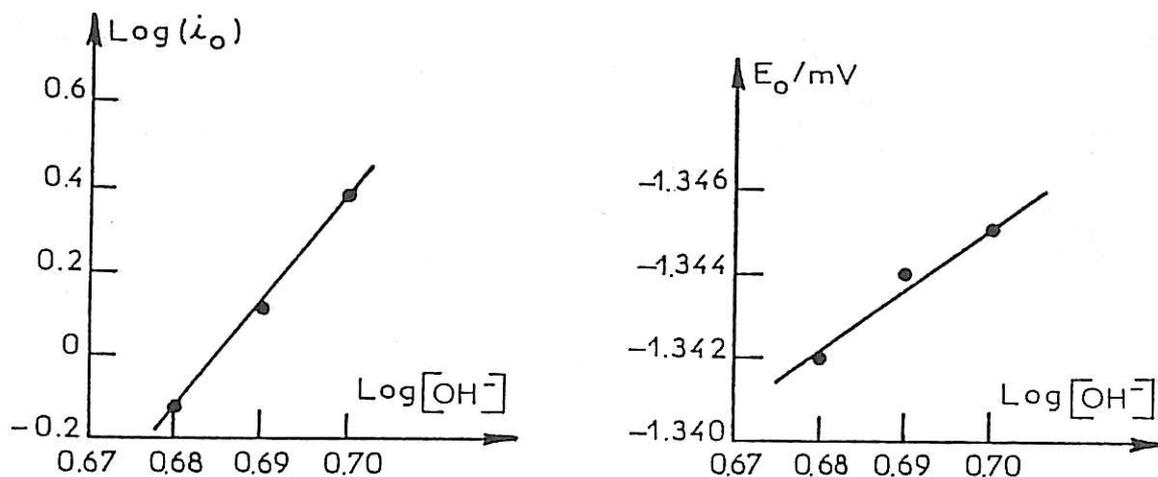


Figure IV.3 : Influence de la concentration des ions OH^- sur la densité de courant d'échange i_0 et sur le potentiel d'équilibre E_0 . $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 0,5\text{M}$.

IV.1.3 Caractéristique $(i^{-1}, \Omega^{-1/2})$

Une fois l'état stationnaire de l'électrode atteint, il est possible d'analyser l'influence de la vitesse de rotation Ω sur cet état stationnaire du système électrochimique, et cela afin d'obtenir davantage d'informations sur le mécanisme de la dissolution. Pour ce faire, nous avons suivi la variation de la densité de courant i à un potentiel réel constant, pour diverses vitesses de rotation.

Nous avons pu réaliser ces mesures grâce au dispositif de compensation de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, qui a été décrit au chapitre II, paragraphe II.1.2.b.

Les caractéristiques $(i^{-1}, \Omega^{-1/2})$ relevées à divers potentiels réels E , de la courbe de polarisation, sont données sur la figure IV.4. On voit qu'à chaque potentiel, la quantité i^{-1} suit une relation linéaire en fonction de $\Omega^{-1/2}$. Cette

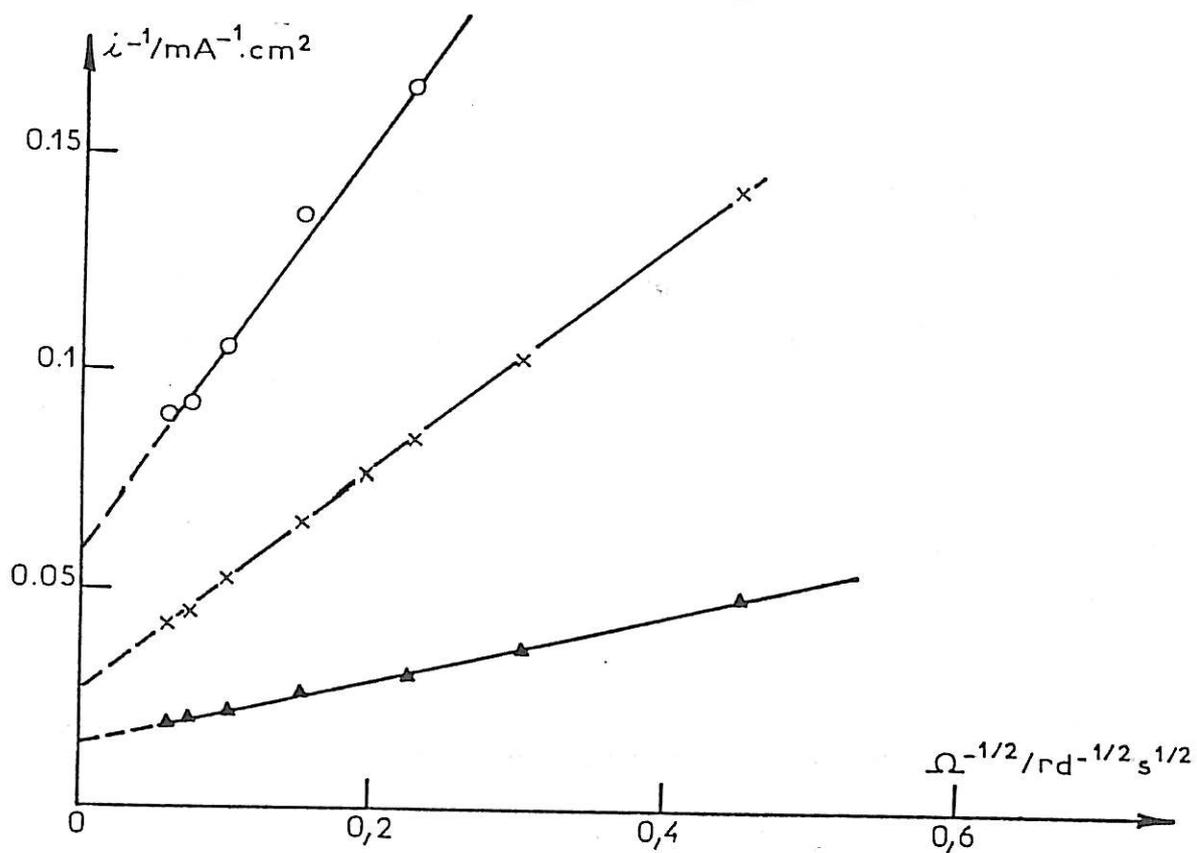


Figure IV.4 : Valeurs de l'inverse de la densité de courant (i^{-1}) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation ($\Omega^{-1/2}$).

Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO

(O) : $E = -1.338\text{V}$

(X) : $E = -1.334\text{V}$

(Δ) : $E = -1.33\text{V}$

relation est de la forme $i^{-1} = \alpha_0 \Omega^{-1/2} + \beta_0$, où α_0 et β_0 sont des constantes qui désignent respectivement la pente et l'ordonnée à vitesse de rotation infinie de la droite $i^{-1}(\Omega^{-1/2})$.

Ces droites, qui ont pour origine des valeurs non nulles de i^{-1} , sont en accord soit avec l'existence d'une composante non diffusionnelle du courant, soit avec l'existence d'une diffusion à travers une couche poreuse recouvrant l'électrode [68]. Les mesures d'impédance électrohydrodynamique, que nous aborderons ultérieurement, vont nous permettre de trancher entre ces deux phénomènes.

D'après l'allure de ces droites, on peut également remarquer la diminution progressive de la pente α_0 au fur et à mesure que la polarisation anodique croît. Une telle situation ne va pas dans le sens d'un contrôle diffusionnel par les ions OH^- , mais plutôt dans le sens d'une rétrodiffusion des zincates dissous dont la concentration influence la réaction inverse de dissolution qui s'évanouit quand la polarisation augmente.

IV.1.4 Diagrammes d'impédance électrochimique

Pour mieux analyser le mécanisme de la dissolution du zinc en milieu alcalin, plusieurs diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés le long de la courbe de polarisation anodique stationnaire. Nous avons présenté sur la figure IV.5 les diagrammes (A), (B), (C) et (D) obtenus respectivement aux points A, B, C et D de la courbe (a) de la figure IV.1. Ces diagrammes comportent quatre boucles : une boucle capacitive haute fréquence (HF) suivie, dans l'ordre des fréquences décroissantes, d'une boucle inductive, puis d'une boucle capacitive et enfin d'une dernière petite boucle inductive en très basse fréquence (BF).

Sur l'ensemble de ces diagrammes, notamment ceux obtenus aux densités de courant inférieures à 80 mA.cm^{-2} , la boucle capacitive HF est caractérisée par une constante de temps distribuée, ce qui entraîne un "écrasement" de cette boucle sur l'axe des réels. La capacité C déduite à partir des paramètres caractéristiques de cette boucle (fréquence au sommet et taille) est de l'ordre de 2 mF.cm^{-2} . Toutefois, celle correspondant au diagramme (D) est voisine de $0,6 \text{ mF.cm}^{-2}$. Ces valeurs étant énormes devant celle d'une capacité de double couche électrochimique usuelle, la boucle HF des diagrammes de dissolution ne peut être attribuée uniquement à un processus de transfert de charge sur une électrode plane.

Entre ces diagrammes d'impédance et la morphologie de l'électrode il existe une corrélation : tant que la couche poreuse recouvre l'électrode, la boucle capacitive HF reste aplatie et la valeur de la capacité C est élevée. Aux densités de courant $i \geq 80 \text{ mA.cm}^{-2}$ où cette couche n'est pas visible, l'allure de cette boucle se rapproche du demi-cercle et la valeur de la capacité décroît. Il semble donc que l'aplatissement de la boucle capacitive HF soit dû à la porosité superficielle de l'électrode qui produit une dispersion en haute fréquence [97].

Les fréquences caractéristiques des boucles observées sur les diagrammes d'impédance augmentent en fonction de i à l'exception de celle de la dernière boucle très basse fréquence qui ne varie pratiquement pas. De plus, le produit de i par la taille R de la boucle capacitive HF (figure IV.6), proche de η_a au voisinage immédiat du potentiel d'équilibre E_0 devient, au delà de trois millivolts de surtension, systématiquement inférieur à η_a .

Au cours de la formation de la couche poreuse sur l'électrode de travail, nous avons essayé de suivre le comportement de l'impédance à divers temps d'électrolyse. D'après la figure IV.7, on constate que la dispersion HF et la boucle capacitive BF se manifestent progressivement au cours du temps, et corrélativement la capacité C, de l'ordre de $400 \mu\text{F.cm}^{-2}$ après 10 minutes d'électrolyse, croît pour se stabiliser vers $1,3 \text{ mF.cm}^{-2}$. En outre les effets basse fréquence apparaissent plus nettement au cours du temps. L'ensemble de ces effets est la conséquence de la formation lente de la couche poreuse interfaciale à travers laquelle se déroule la dissolution.

Une fois cette couche formée, la variation de la vitesse de rotation Ω modifie l'allure des diagrammes d'impédance, en particulier la boucle capacitive basse fréquence. On voit sur la figure IV.8 que la taille de cette boucle augmente quand Ω diminue, ce qui traduit un contrôle partiel de la dissolution par diffusion dans l'électrolyte. La subsistance d'une petite boucle capacitive pour Ω compris entre 2500 et 5000 tr.mn^{-1} indique également la participation d'un autre processus, insensible aux conditions hydrodynamiques. En revanche, le reste du diagramme d'impédance demeure pratiquement insensible à la vitesse de rotation.

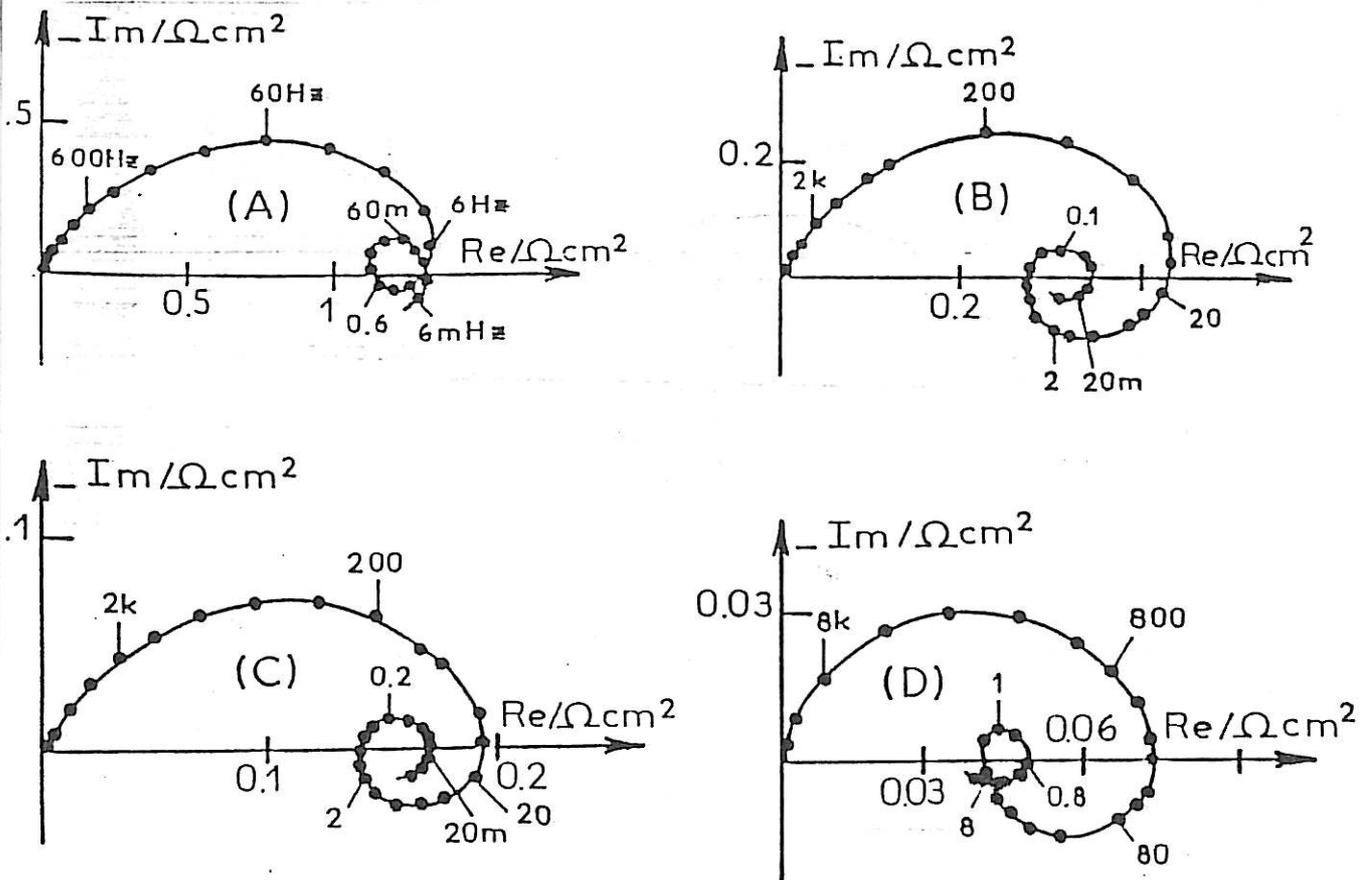


Figure IV.5 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenus aux point (A), (B), (C) et (D) de la figure IV.1.a.

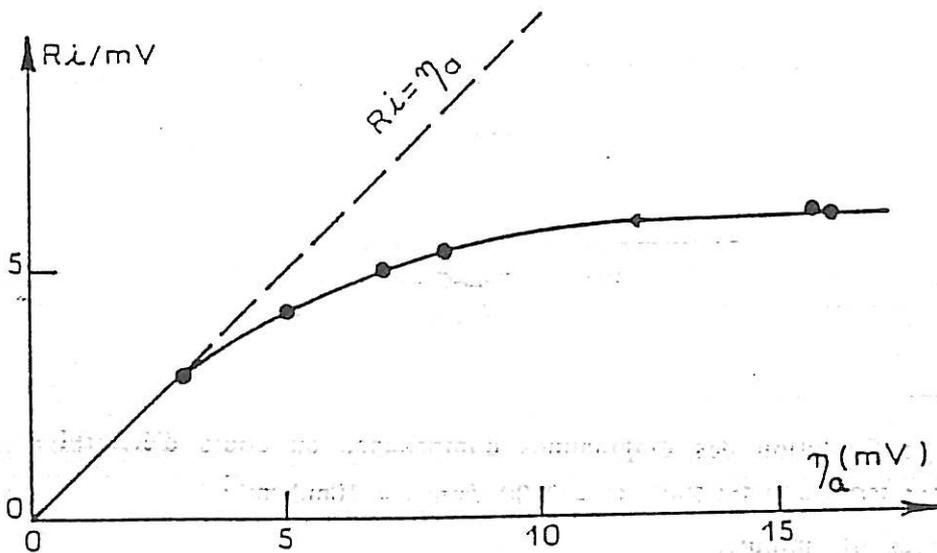


Figure IV.6 : Variation du produit Ri en fonction de la surtension.

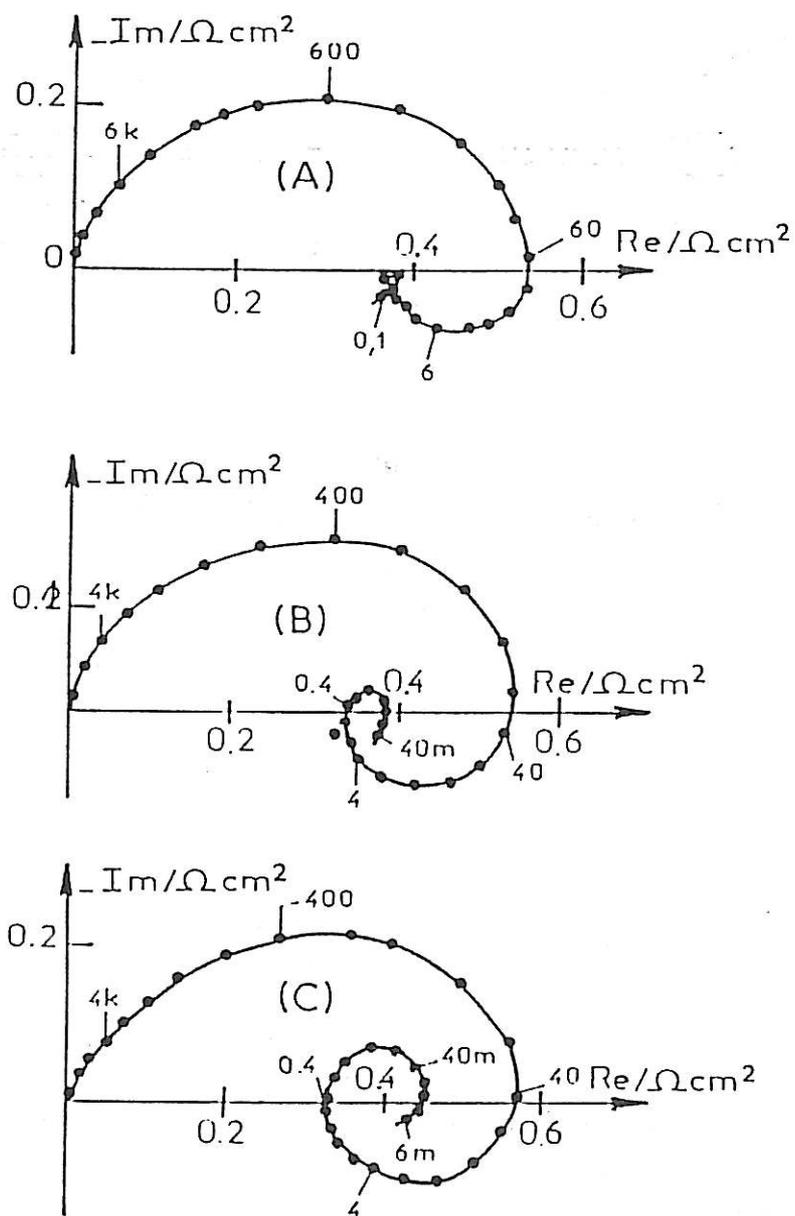


Figure IV.7 : Evolution des diagrammes d'impédance au cours d'électrolyse.
 Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO; $\Omega = 2500 \text{tr/mn}$; $i = 10 \text{mAcm}^{-1}$

(A) après 10 minutes

(B) après 30 minutes

(C) après 60 minutes

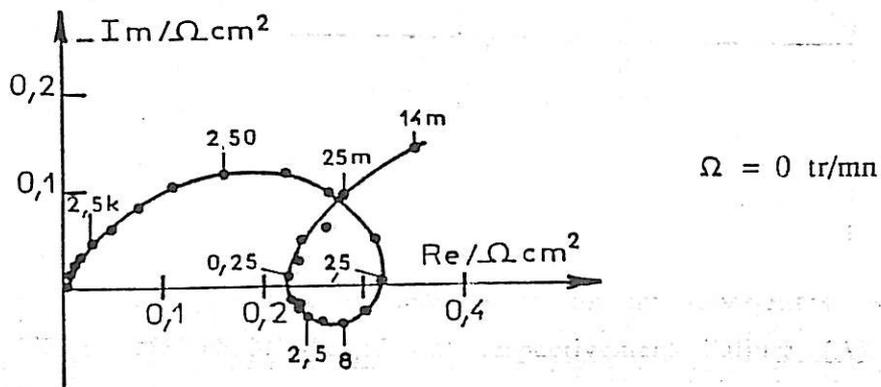
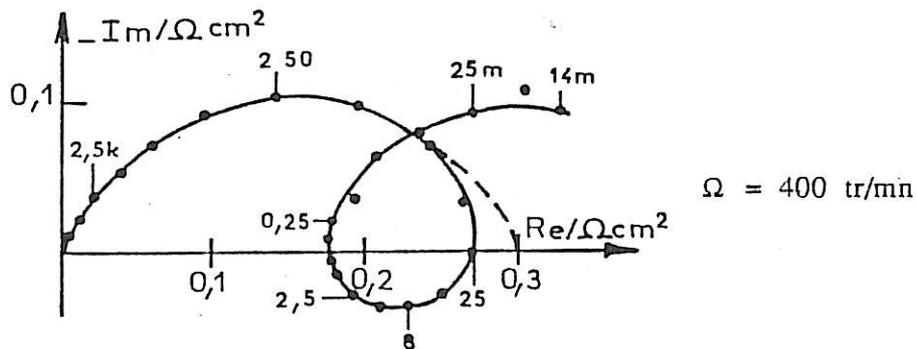
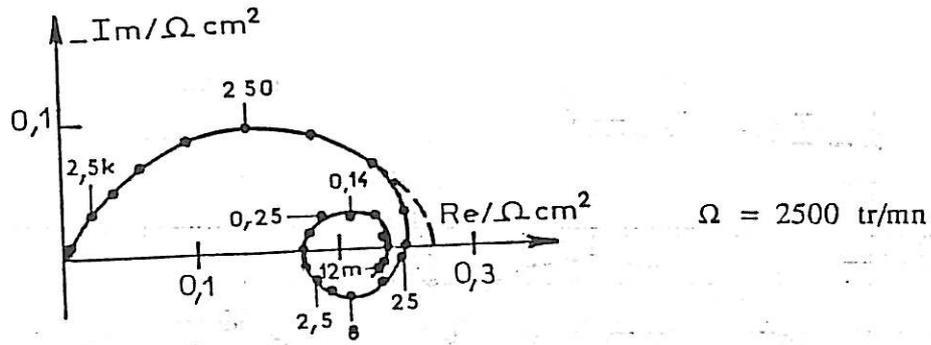


Figure VI.8 : Influence de la vitesse de rotation Ω sur les diagrammes d'impédance.

Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO; $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

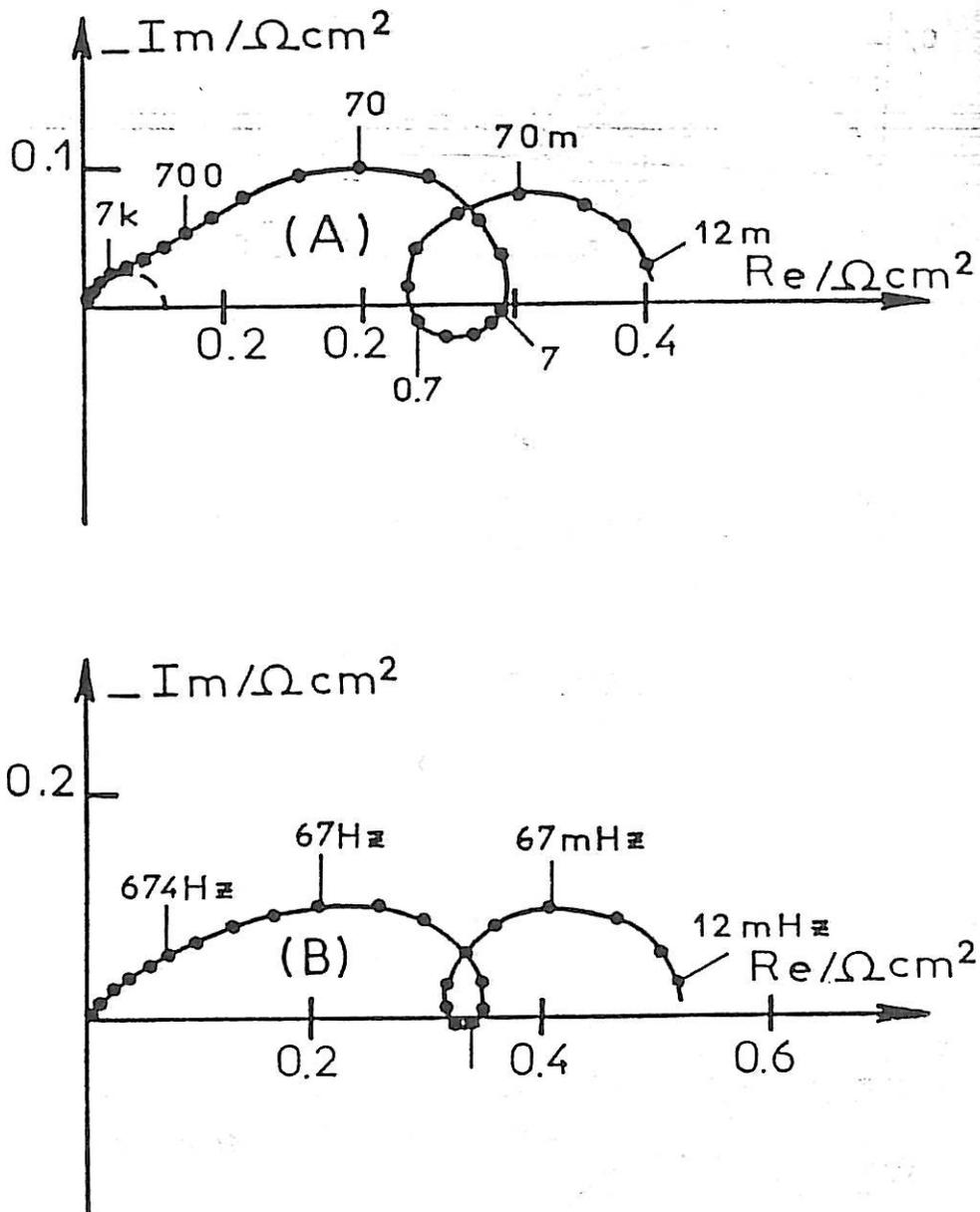


Figure IV.9 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en Hz) caractérisant la dissolution anodique d'un prédépôt électrolytique et d'épaisseur $e = 120\mu\text{m}$

A) $e = 120\mu\text{m}$

B) $e = 12\mu\text{m}$

Electrolyte $5\text{M KOH} + 0,5\text{M ZnO}$; $\Omega = 2500\text{tr/mm}$

En plus de l'étude cinétique de la dissolution anodique du zinc Johnson Matthey, constituant l'électrode de travail, nous avons effectué celle de la dissolution anodique d'un pré-dépôt électrolytique de zinc formé préalablement sur l'électrode de travail. La quantité d'électricité fournie pour former ce dépôt est de 5 coulombs. Les diagrammes d'impédance relevés dans ce cas ont sensiblement changé d'allure (voir figure IV.9) : d'une part il apparaît deux boucles capacitatives en haute fréquence et d'autre part la boucle capacitive en basse fréquence devient plus importante, ce qui gêne d'ailleurs l'apparition de la dernière boucle inductive observée précédemment. Quand on prolonge la durée d'électrolyse, le pré-dépôt s'épuise et les deux boucles capacitatives haute fréquence ont tendance à se mélanger (diagramme B de la figure IV.9), une fois que la quantité d'électricité atteint 4,5 coulombs. Nous avons vérifié, enfin, que lorsque le pré-dépôt est totalement dissout, on retrouve l'allure typique des diagrammes caractérisant la dissolution du zinc Johnson Matthey.

IV.1.5 Influence de l'additif F1110

La courbe de polarisation anodique obtenue en milieu alcalin 5M KOH + 0,5M ZnO en l'absence d'additif et à l'abri de l'influence du transport de matière est rappelée sur la figure IV.10.a. Une addition en faible quantité du produit organique F1110 dans l'électrolyte provoque un déplacement de la courbe vers des potentiels plus anodiques (courbe b). Un tel effet signifie qu'à chaque potentiel E la vitesse de dissolution du zinc est ralentie par l'additif.

La mesure de l'impédance de l'électrode de zinc permet d'analyser plus finement l'action inhibitrice du F1110 sur la cinétique de la dissolution. Le long de la courbe de polarisation b, nous avons obtenu deux types de diagramme d'impédance : ceux qui correspondent aux densités de courant inférieures à 40 mA.cm^{-2} et ceux qui correspondent aux densités de courant supérieures. Ainsi, le premier type de diagramme et le second ont respectivement l'allure (A) et (B) données sur la figure IV.11.

Le diagramme (A), relevé à $i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ en présence de 10^{-3} M de F1110 dans l'électrolyte, montre en haute fréquence une boucle capacitive, proche d'un demi-cercle, à laquelle correspond une capacité de l'ordre de $400 \text{ } \mu\text{F.cm}^{-2}$.

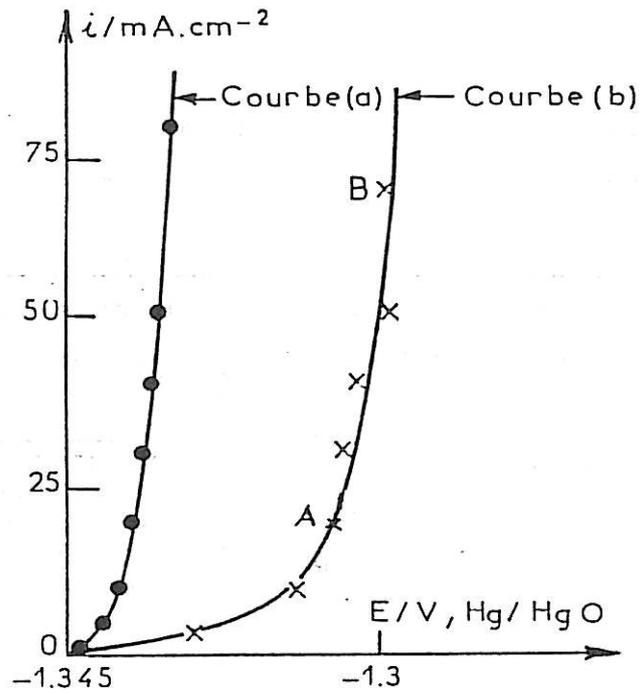


Figure IV.10 : Branches anodiques des courbes de polarisation relatives à l'électrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO;

CE = Pt ; $\omega = 2500$ tr/mn

Courbe (a) : sans additif

Courbe (b) : en présence de 10^{-3} M F1110.

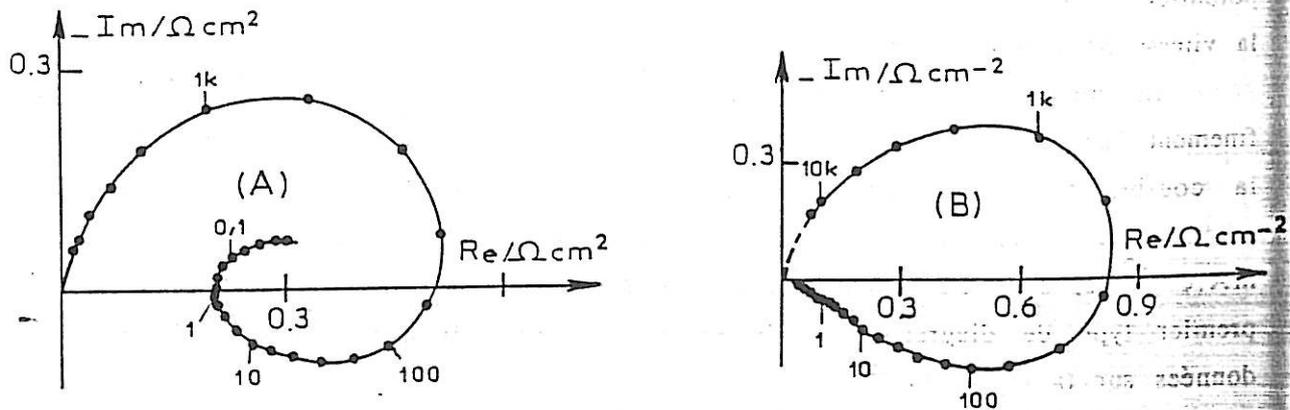


Figure IV.11 : Diagrammes d'impédance (paramétrés en hertz) obtenus aux points A et B de la figure IV.10

En basse fréquence, le diagramme est caractérisé par une boucle inductive suivie seulement d'une boucle capacitive.

Le diagramme (B), correspondant à $i = 50 \text{ mA.cm}^{-2}$, diffère nettement du précédent, notamment en basse fréquence. En effet, la boucle inductive observée précédemment est devenue beaucoup plus importante et s'est légèrement aplatie, alors que la boucle capacitive a été remplacée, sur le diagramme (B), par une petite boucle inductive. En plus de ces différences d'allure, lorsque la densité de courant croît on remarque d'une part une diminution de la valeur de la capacité déduite de la boucle capacitive HF (qui vaut maintenant $180 \text{ } \mu\text{F.cm}^{-2}$), et d'autre part une augmentation de la fréquence caractéristique de la première boucle inductive.

Les modifications observées sur les diagrammes d'impédance signifient que l'additif F1110 agit sur la cinétique de dissolution du zinc et en particulier sur les propriétés de la couche poreuse interfaciale qui subsisterait jusqu'à $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$. De tels diagrammes avaient été obtenus avec un autre inhibiteur organique, le tétrabutylammonium [55]. En observant l'électrode après dissolution, nous avons remarqué que tant que la couche poreuse recouvre l'électrode de zinc la boucle capacitive BF existe, et, dès que la couche disparaît cette dernière boucle devient inductive. Il semble donc que cet effet inductif soit lié à la disparition de cette couche aux densités de courant supérieures à 40 mA.cm^{-2} .

La présence de F1110 dans l'électrolyte, lors de la dissolution, redresse sensiblement la partie HF des diagrammes d'impédance électrochimique et en même temps réduit la valeur de la capacité correspondante. Il semble donc que cet additif soit un inhibiteur de dissolution capable aussi de ralentir la formation de la couche poreuse interfaciale, qui était à l'origine de la dispersion HF. En outre, l'adsorption de cet inhibiteur sur l'électrode de zinc peut aussi contribuer à la diminution de la valeur de la capacité, comme cela se produit généralement [15].

IV.1.6 Diagrammes d'impédance électrohydrodynamique (EHD)

Nous avons également étudié le mécanisme de la dissolution anodique du zinc en milieu alcalin ($5 \text{ M KOH} + 0,5 \text{ M ZnO}$) par une analyse de l'impédance EHD. Dans le domaine des faibles surtensions anodiques où la régulation potentiostatique permet de bien maintenir la polarisation de l'électrode, nous avons relevé plusieurs diagrammes d'impédance EHD correspondant à diverses vitesses de rotation de l'électrode de travail. La gamme de fréquences exploitée est

celle relative aux phénomènes lents ($f < 2$ Hz) qui, selon les diagrammes d'impédance électrochimique, dépendent des conditions hydrodynamiques.

Les diagrammes d'impédance EHD, déterminés en mode potentiostatique au potentiel $E = -1,334$ V, sont reportés sur la figure IV.12 en représentation de Bode.

Les diagrammes d'impédance EHD, déterminés en mode potentiostatique au potentiel $E = -1,334$ V, sont reportés sur la figure IV.12 en représentation de Bode. On constate que ces diagrammes ne sont pas réductibles par la fréquence adimensionnelle réduite $p = \omega/\Omega$ (où ω désigne la pulsation). Lorsque Ω augmente, l'amplitude normalisée de l'impédance par sa valeur à fréquence nulle et la phase $|Z(p)|/|Z(0)|$ se trouvent translatées vers les plus faibles valeurs de p . On peut également constater que les phases ne tendent pas vers une valeur limite quand la fréquence tend vers l'infini ; celles-ci restent des fonctions croissantes de p .

L'allure de ces diagrammes correspond au comportement typique d'une électrode recouverte par une couche poreuse à travers laquelle se fait une réaction électrochimique rapide [68]. En effet, dans ce cas, il a été montré que l'impédance EHD n'est pas seulement fonction du transport de matière dans la couche liquide, dite de Nernst, mais aussi de la diffusion dans la couche poreuse. L'expression de cette impédance est alors une fonction de deux fréquences adimensionnelles : l'une, correspondant à l'électrolyte, est la fréquence classique $p_{SC}^{1/3}$ (où SC est le nombre de Schmidt) ; et l'autre, dans la couche poreuse, est $\omega L^2/D$ (où D est le coefficient de diffusion dans la couche d'épaisseur L). Par conséquent les résultats obtenus ne sont alors pas réductibles par la fréquence p .

Les mesures d'impédance EHD confirment donc l'existence d'un phénomène diffusionnel dans la couche poreuse. Corrélativement avec l'allure des droites ($i_{L_1}^{-1}$, $\Omega^{-1/2}$), ce phénomène peut donc être attribué à une rétrodiffusion des ions zincates. Dans ce cas, la boucle capacitive basse fréquence, observée sur les diagrammes d'impédance électrochimique, qui subsiste lorsqu'on augmente la vitesse de rotation Ω peut s'expliquer par cette rétrodiffusion. A ce moment, il y aurait alors deux contrôles diffusionnels lors de la dissolution anodique du zinc : le premier dans la couche poreuse (non accessible à Ω) et le second dans l'électrolyte (sensible à Ω).

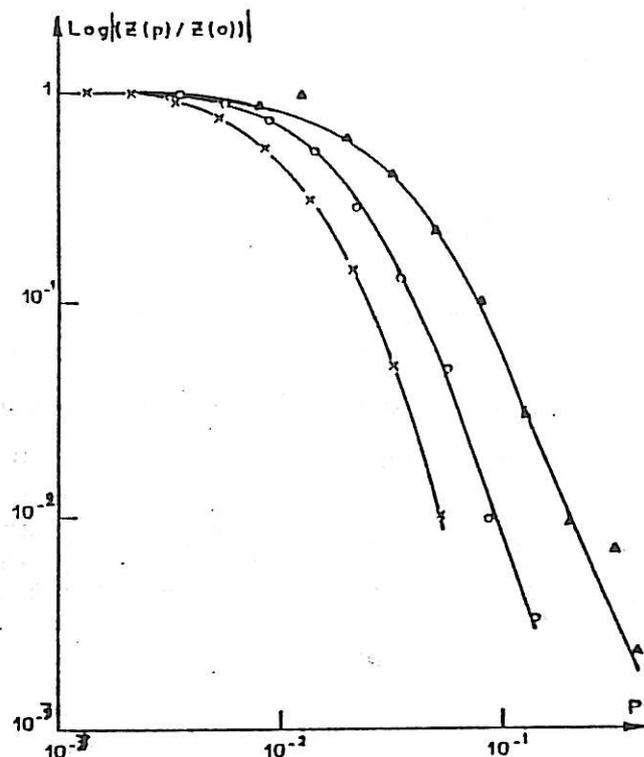


Figure IV.12.a : Variation du logarithme du module réduit de l'impédance EHD en fonction de la fréquence réduite. Electrolyte : 5M KOH + 0,5M ZnO, $E = -1.334V$

(X) $\Omega = 1800$ tr/mn

(o) $\Omega = 900$ tr/mn

(Δ) $\Omega = 300$ tr/mn

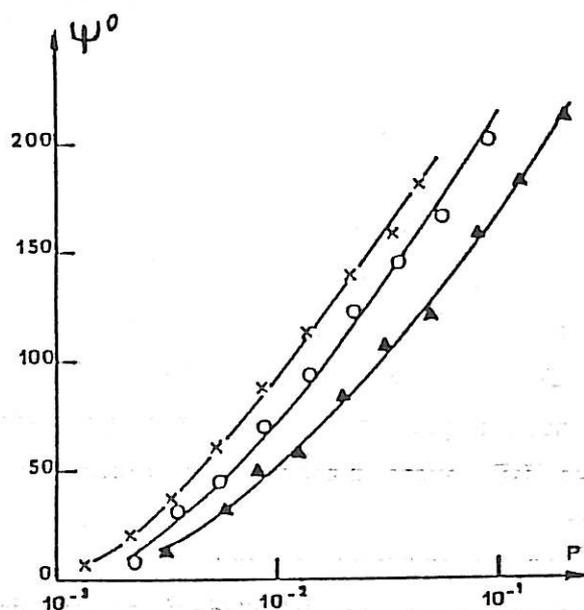


Figure IV.12.b : Variation de la phase Ψ en fonction de la fréquence réduite

$P = \frac{\omega}{\Omega}$ de l'impédance EHD, Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO, $E = -1.334V$

(X) $\Omega = 1800$ tr/mn

(o) $\Omega = 900$ tr/mn

(Δ) $\Omega = 300$ tr/mn

IV.1.7 Analyse de la composition de la couche poreuse

Pour déterminer la composition de cette couche poreuse interfaciale nous avons essayé la méthode de diffraction des électrons. Après formation anodique sur l'électrode, la couche a été placée sur un porte-échantillon et librement séchée à l'air. L'analyse au microscope électronique d'un tel échantillon révèle des diagrammes de diffraction électronique caractérisés par plusieurs anneaux (figure IV.13). D'après les tableaux répertoires des éléments, cette couche est formée de zinc et d'oxyde de zinc. L'aspect gris métal de la couche semble donc être dû au zinc intercalé dans l'oxyde.

L'analyse de cette couche par la spectroscopie Raman in-situ s'est heurtée à la difficulté de mise au point du microscope sur l'électrode, rendue impossible par la dissolution active du zinc qui produit une sorte de brouillard à la surface de l'électrode. Dans ces conditions, les spectres obtenus n'ont montré qu'un bruit de fond. Cependant, lorsque nous avons analysé cette couche ex-situ, le spectre Raman a confirmé l'existence de l'oxyde de zinc.

IV.2 ANALYSE THÉORIQUE DU MÉCANISME DE DISSOLUTION ANODIQUE DU ZINC :

Les diagrammes d'impédance électrochimique révèlent plusieurs processus lents de relaxation, auxquels s'ajoute une boucle capacitive haute fréquence de forme particulière. Cette boucle, dont la constante de temps de relaxation est distribuée, n'est pas attribuable à un transfert de charge électronique sur une électrode plane mais elle exprime probablement un transfert de charge à travers la couche poreuse qui recouvre l'électrode de zinc. Pour la clarté de la modélisation, il nous a paru plus simple d'analyser l'origine de la dispersion de la boucle capacitive HF, avant d'aborder les processus lents qui se manifestent en basse fréquence.

IV.2.1 Interprétation de la dispersion HF des diagrammes d'impédance électrochimique :

La dissolution anodique du zinc à travers une couche interfaciale formée de zinc et d'oxyde de zinc, nous a conduit à élaborer un modèle

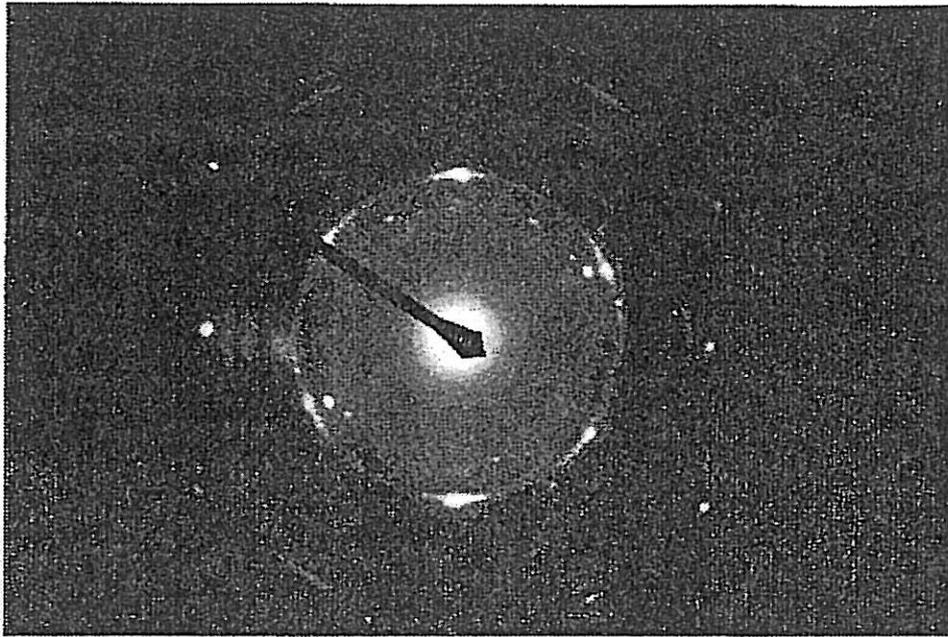


Figure IV.13 : Diagramme de diffraction relatif à la couche formée sur l'électrode
au cours de la dissolution anodique
Electrolyte 5M KOH + 0,5M ZnO
 $E = - 1,334 \text{ V}$, $\Omega = 2500 \text{ tr/mn}$

d'électrode poreuse. Comme processus faradique, seule la réaction globale de transfert électronique sera prise en compte au départ, pour expliquer la boucle HF des diagrammes d'impédance.

Le modèle que nous décrivons ci-après est inspiré des travaux de J.R.Park et D.D.MacDonald [98], concernant la croissance d'un film poreux de Fe_3O_4 lors de la corrosion du fer.

On considère que la couche poreuse formée sur l'électrode de zinc occupe une fraction de surface θ et comporte η pores cylindriques en parallèles par unité de surface de l'électrode. (Le schéma d'un pore est représenté sur la figure IV.4). Dans ces conditions l'analyse d'un seul pore suffit pour obtenir le comportement globale de l'électrode. Il faut également signaler que la forme cylindrique des pores a déjà permis de modéliser des milieux poreux [97-99] par des lignes électriques de transmission à une seule dimension, où chacune de ces lignes représente le circuit électrique équivalent d'un pore. Un tel circuit, schématisé sur la figure IV.15, comporte un grand nombre de mailles élémentaires, chacune d'elles représentant un élément de longueur dx de la couche poreuse. De plus, les paramètres R_m et R_s , définis par unité de longueur du pore, désignent respectivement la résistance du matériau constituant la couche et celle de l'électrolyte à l'intérieur des pores.

Les phénomènes interfaciaux entre la couche et la solution le long des parois latérales sont pris en compte par l'intermédiaire de l'impédance Z , exprimée en $\Omega \text{ cm}$. Au fond d'un pore, où passe un courant I' , l'impédance interfaciale est désignée par Z' , définie en Ω . Enfin le courant total I est donné le long d'un pore par la somme des deux courants I_m et I_s qui traversent respectivement la phase liquide (à l'intérieur des pores) et la phase solide (couche).

Dans ce qui suit, nous allons développer le calcul aboutissant à l'expression de l'impédance total Z_t de l'électrode. Pour cela, il faudra d'abord calculer l'impédance longitudinale Z_f relative à un pore, ensuite celle de n_0 pores en parallèles.

Partant du circuit électrique de la figure IV.15, on choisit une maille élémentaire à laquelle on applique les lois de Kirchoff. Il en découle à chaque distance x

$$I = I_m(x) + I_s(x) \quad (1)$$

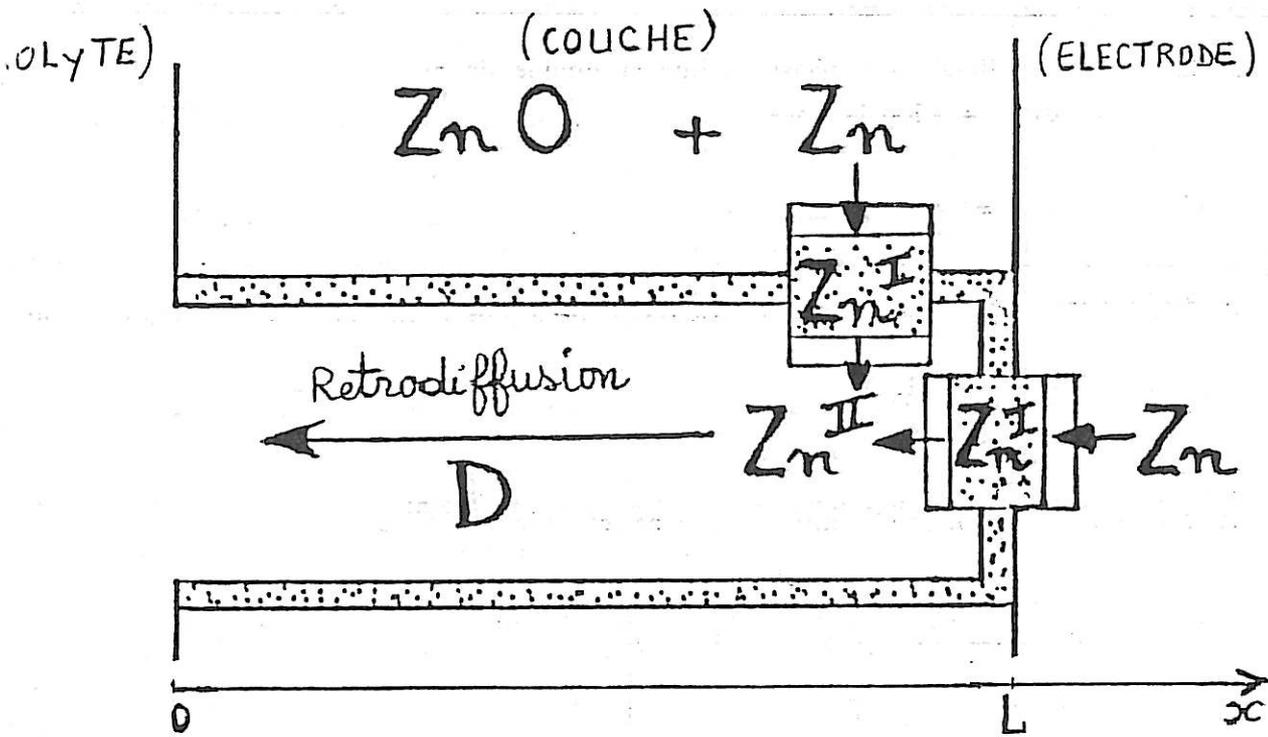


Figure IV.14 : Schéma d'un pore avec les processus de dissolution qui s'y déroulent

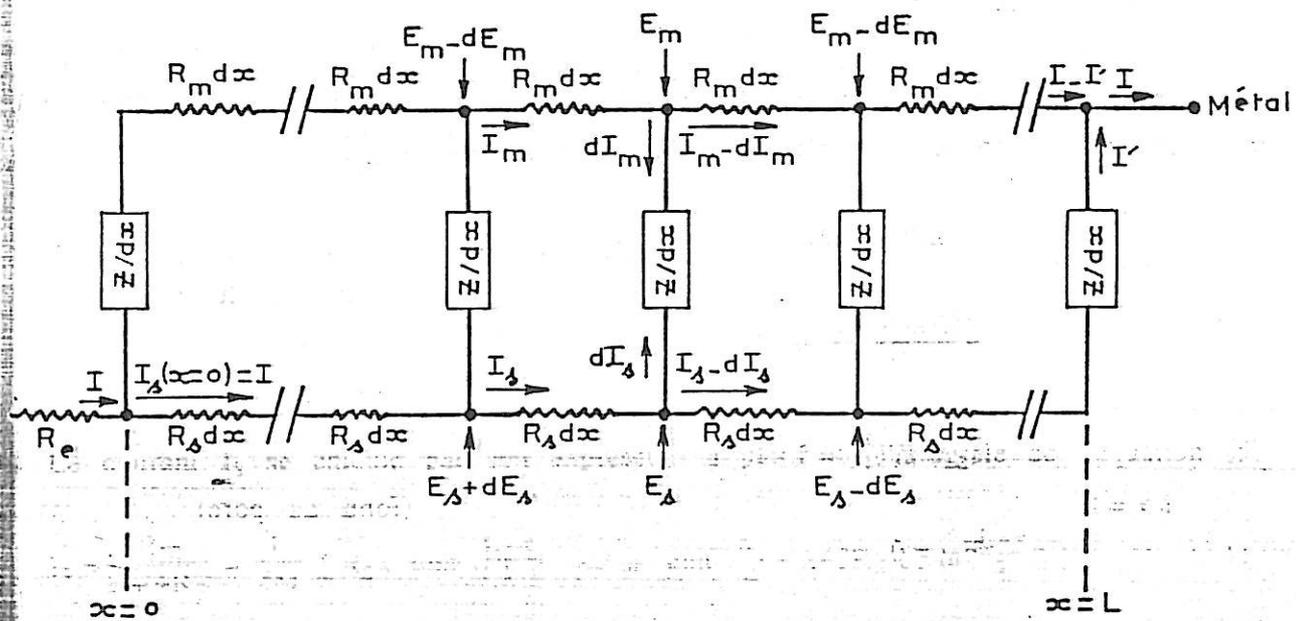


Figure IV.15 : Ligne de transmission pour un pore cylindrique.

La loi d'Ohm appliquée aux phases solide et liquide donne :

$$dE_m = -R_m I_m dx \quad (2)$$

$$dE_s = -R_s I_s dx \quad (3)$$

La différentielle totale de l'équation (1) est de la forme :

$$\frac{dI_m}{dx} + \frac{dI_s}{dx} = 0 \quad (4)$$

La différence de potentiel entre la couche et l'électrolyte est

$$\Delta E = E_m - E_s = dI_s (Z/dx) = -dI_m (Z/dx) \quad (5)$$

Admettant que R_m , R_s et Z sont indépendants de x , les dérivées de (2) et (3) et leurs combinaisons avec l'impression (5) aboutissent à une équation différentielle de second ordre :

$$\frac{d^2 (E_m - E_s)}{dx^2} - \frac{R_m + R_s}{Z} (E_m - E_s) = 0 \quad (6)$$

On considère ci-après les conditions limites aux extrémités la ligne de transmission, de longueur L , afin de résoudre l'équation (6)

$$\begin{array}{l} \text{à } x = 0 \\ I_s = I, I_m = 0 \\ \frac{d(E_m - E_s)}{dx} = -R_s I \end{array} \quad \text{(ouverture du pore)}$$

$$\begin{array}{l} \text{à } x = L \\ I_s = I', I_m = I - I' \\ E_m = 0 \end{array} \quad \text{(fond du pore)}$$

La solution générale de l'équation (6) est de la forme

$$E_m - E_s = A \exp(x/\lambda) + B \exp(-x/\lambda) \quad (7)$$

où la longueur de pénétration λ est définie par

$$\lambda = \sqrt{Z/(R_m + R_s)} \quad (8)$$

et A et B sont des constantes que l'on déduit des conditions limites. A ce moment l'équation (7) prend la forme finale qui est :

$$E_m - E_s = \frac{I}{M} [R_m \cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right) + R_m \cosh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right) + \lambda \delta R_s \sinh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)] \quad (9)$$

avec
$$M = \delta \cosh\left(\frac{L}{\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda} \sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right) \quad (10)$$

et
$$\delta = (R_s + R_m) / Z' \quad (11)$$

L'expression du courant qui traverse le fond du pore est donnée par la loi d'Ohm appliquée aux bornes de Z'

$$I' = \frac{\Delta E(x=L)}{Z'} \quad (12)$$

Si on remplace ΔE par son expression quand $x = L$, il en résulte

$$I' = \frac{I}{Z'M} [R_s + R_m \cosh\left(\frac{L}{\lambda}\right)] \quad (13)$$

Le courant I_s se calcule par son expression à partir de l'intégrale de l'équation (5)

$$I_s = \frac{IR_m}{R_m + R_s} + \frac{I}{ZM} [R_s \lambda \sinh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right) - \lambda R_m \sinh\left(\frac{x}{\lambda}\right) + \lambda^2 \delta R_s \cosh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)] \quad (14)$$

Avant d'arriver à l'expression de Z_F il reste à calculer la chute du potentiel le long du pore définie par :

$$\varphi = \Delta E(x=L) + \int_0^L R_s I_s dx \quad (15)$$

A partir des équations (9, 14 et 15), on déduit φ

$$\varphi = \frac{IR_m R_s L}{R_m + R_s} + \frac{I[R_s + R_m \cosh(L/\lambda)]}{M} + \frac{IR_s \lambda^2}{ZM} [R_s - R_m - R_s \cosh\left(\frac{L}{\lambda}\right) - \delta R_s \sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)] \quad (16)$$

L'impédance longitudinale Z_p relative à un pore est donnée par :

$$Z_p = \varphi/I \quad (17)$$

La substitution de φ dans l'équation (17) donne l'expression finale de Z_p

$$Z_p = \frac{R_m R_s L}{R_m + R_s} + \frac{1}{M(R_m + R_s)} [2R_m R_s + (R_m^2 + R_s^2) \cosh\left(\frac{L}{\lambda}\right) + \lambda \delta R_s^2 \sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)] \quad (18)$$

L'impédance totale Z_T sera celle de n_0 pores en parallèles plus l'impédance de la fraction frontale θ de la couche recouvrant l'électrode de zinc. Si l'on suppose que la réaction électrochimique de dissolution se fait seulement à l'intérieur des pores, l'expression de Z_T sera de la forme :

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{n_0}{Z_p} + j C \omega \theta \quad (19)$$

où C désigne la capacité de double couche à l'interface couche-électrolyte, ω la pulsation et j le nombre imaginaire tel que $j^2 = -1$.

Le calcul de l'impédance Z_T nécessite la connaissance des expressions de R_m , R_s , Z , Z' . Puisque n_0 est le nombre de pores par unité de surface de l'électrode de zinc, les paramètres R_m et R_s peuvent être exprimés par :

$$R_m = \frac{\rho_m n_0}{\theta} \quad (20)$$

$$R_s = \frac{\rho_s n_0}{1-\theta} \quad (21)$$

où ρ_m et ρ_s sont respectivement les résistivités de la couche et de l'électrolyte.

Si l'on considère une géométrie cylindrique de pores, les impédances Z et Z' exprimées respectivement en fonction de l'impédance Z_w (Ωcm^2) spécifique

aux parois latérales et à celle du fond des pores Z_b (Ωcm^2) se mettent sous la forme

$$Z = \frac{Z_w}{2\pi r L} \quad (\Omega) \quad (22)$$

$$Z = \frac{Z_w}{2} \sqrt{\frac{n_0}{\pi(1-\theta)}} \quad (\Omega \text{cm}) \quad (22\text{bis})$$

$$Z' = \frac{Z_b}{\pi r^2} = Z_b \frac{n_0}{(1-\theta)} \quad (\Omega) \quad (23)$$

où r est le rayon des pores cylindriques donné par l'équation

$$r = \sqrt{\frac{(1-\theta)}{n_0 \pi}} \quad (24)$$

Les processus électrochimiques, qui se déroulent sur les parois latérales et au fond des pores, sont pris en compte respectivement par Z_w et Z_b . Mais comme on ne considère ici que la réaction globale de transfert de charge, ces deux impédances spécifiques se mettent sous la forme simple :

$$\frac{1}{Z_w} = \frac{1}{R_w} + J C \omega \quad (25)$$

$$\frac{1}{Z_b} = \frac{1}{R_b} + J C \omega \quad (26)$$

où R_w et R_b , définis en Ωcm^2 , sont respectivement les résistances faradiques relatives au transfert de charge aux interfaces parois latérales-électrolyte et fond des pores-électrolyte. La capacité de double couche C à ces endroits est supposée identique à celle de la surface frontale de la couche-électrolyte.

A partir des équations (18-26) on peut calculer l'impédance totale Z_T qui dépend finalement des paramètres suivants : ρ_m , ρ_s , R_b , R_w , C , L , n_0 et θ . En fixant ces paramètres, il est possible de simuler des diagrammes d'impédance. On suppose, dans un premier temps que la réaction de dissolution anodique du zinc se fait uniquement au fond des pores; autrement dit les parois latérales de ces derniers et la surface frontale de la couche sont considérées comme étant électrochimiquement inactive ($R_w = \infty$), et donc caractérisées seulement par leur

capacité. Dans le cas où $\rho_m > \rho_s$, il s'est avéré qu'avec divers jeux de paramètres on distingue toujours l'apparition de deux boucles capacitives sur les diagrammes d'impédance calculés, comme le montre la figure IV.16. Nous avons constaté en outre que la première boucle haute fréquence est d'autant plus grosse et dispersée que la longueur L des pores est importante. La taille de la seconde boucle, caractérisée par une constante de temps beaucoup moins distribuée, est en revanche considérablement réduite.

L'allure du diagramme de la figure IV.16 et plus particulièrement la partie capacitive haute fréquence des diagrammes est différente de celle obtenue expérimentalement lors de la dissolution du zinc Johnson Matthey (figure IV.5). Par contre si l'on considère le cas de la dissolution d'un précipité électrolytique de zinc (figure IV.9), on peut constater que le modèle de couche poreuse avec un fond de pore actif rend compte de la séparation de deux boucles haute fréquence observées expérimentalement. Toutefois cette explication n'est pas la seule possible, et nous montrerons plus loin qu'en jouant sur les propriétés de la couche, on arrive à simuler des diagrammes semblables à celui présenté sur la figure IV.16.

Quand on suppose $\rho_m < \rho_s$ les deux boucles capacitives précédemment simulées coalescent en donnant une seule boucle nettement aplatie en haute fréquence, comme le montre la figure IV.17. L'allure d'une telle boucle n'a toutefois pas la forme de celle que révèlent les diagrammes expérimentaux de la figure IV.5 en haute fréquence. D'autre part, si l'on considère la résistance de transfert R_t au fond des pores $R_t = R_b / (1-\theta)$, on peut constater que la part que détient cette résistance (0.08Ω) dans la taille de la boucle simulée (0.18Ω) est inférieure à la moitié. Il est donc probable que l'introduction des phénomènes faradiques dans le modèle produira des effets basse fréquences bien plus faibles que ceux qui apparaissent en réalité. Ces inconvénients suffisent pour écarter le cas d'une résistivité ρ_m inférieure à celle de l'électrolyte ρ_s à l'intérieur des pores, en temps qu'éventuelle explication de la coalescence de deux boucles capacitives.

On s'est aperçu, par ailleurs, que l'introduction d'une réaction de transfert de charge électronique aux niveaux des parois latérales des pores (R_w fini) suffit pour que le modèle puisse aboutir à une seule boucle capacitive, tout à fait comparable à celle que l'on voit en haute fréquence lors de la dissolution du zinc Johnson Matthey. Cette hypothèse est justifiée par la composition mixte ($Zn+ZnO$) de la couche. L'exemple d'une telle boucle simulée est donnée sur la

figure IV.18, les paramètres utilisés étant indiqués dans la légende de cette figure. D'après les valeurs de R_b et R_w , on peut dire, que le transfert de charge au fond des pores est environ 10 fois plus rapide que celui qui se déroule sur les parois latérales. Il faut également signaler qu'en raison de la complexité de la ligne de transmission qui représente le circuit électrique équivalent des pores, la taille de cette boucle, donnée par la limite de l'impédance Z_T à fréquence nulle ne correspond à aucune des deux résistances de transfert. On constate que la valeur de la capacité déduite de la fréquence au sommet de la boucle capacitive qui est de l'ordre de 1mF.cm^{-2} , est en accord avec les fortes valeurs trouvées expérimentalement.

Dans ce dernier cas du transfert au fond et sur les parois latérales des pores, nous avons également étudié l'effet d'une réaction de transfert de charge se déroulant à la surface frontale de la couche (en dehors des pores) sur l'allure des diagrammes d'impédance. Cet effet était insignifiant, par conséquent l'éventualité d'une telle réaction frontale a été écartée.

En considérant donc les deux transferts de charge au fond et sur les parois latérales des pores, et dans le cas d'une résistivité ρ_m supérieure à ρ_s , nous avons constaté que le modèle permet également de simuler deux boucles capacitives distinctes et semblables à celles représentées sur la figure IV.16. En effet, il suffit pour cela de réduire les paramètres géométriques de la couche, à savoir L , n_0 et θ ou encore augmenter la résistivité ρ_s . Par conséquent, la séparation des deux boucles capacitives haute fréquence, observée lors de la dissolution d'un prédépôt électrolytique de zinc, pourrait être expliquée par un phénomène de transfert intervenant soit dans une couche active uniquement au fond des pores, soit dans une couche aux propriétés différentes et dont l'activité s'étendrait sur les parois latérales des pores. Il est malheureusement impossible, jusqu'à présent, de savoir laquelle de ces deux possibilités offerte par le modèle est la plus représentative des phénomènes existant à l'interface.

Le modèle de transfert de charge au fond et le long des pores nous a permis de rendre compte des phénomènes haute fréquence que révèlent les diagrammes d'impédance expérimentaux. Nous allons maintenant essayer de le perfectionner pour décrire les phénomènes lents se manifestant en basse fréquence lors de la dissolution du zinc.

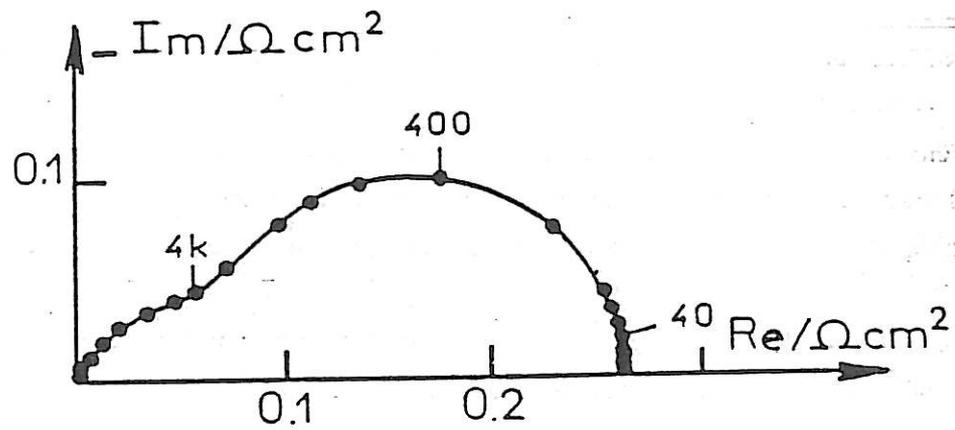


Figure IV.16 : Diagramme d'impédance simulé quand R_w est suffisamment élevé.

Paramètres : $\theta = 0,8$, $\rho_s = 2 \Omega cm$, $\rho_m = 10^3 \Omega cm$,
 $L = 2 \cdot 10^{-4} cm$, $C = 80 \mu F \cdot cm^{-2}$, $n_0 = 10^9 cm^2$,
 $R_b = 0,05 \Omega cm^2$, $R_w = 10^7 \Omega cm^2$

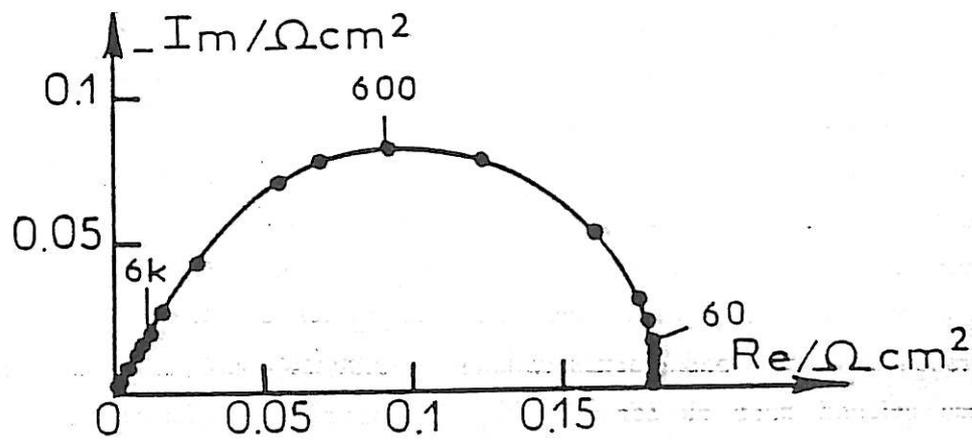


Figure IV.17 : Diagramme simulé dans le cas où $\rho_m \ll \rho_s$.

Paramètres : $\theta = 0,9$, $\rho_s = 2 \Omega cm$, $\rho_m = 10^{-4} \Omega cm$,
 $C = 80 \mu F \cdot cm^{-2}$, $L = 10^{-3} cm$, $n_0 = 1,6 \cdot 10^9 cm^2$,
 $R_b = 0,008 \Omega cm^2$, $R_w = 10^7 \Omega cm^2$

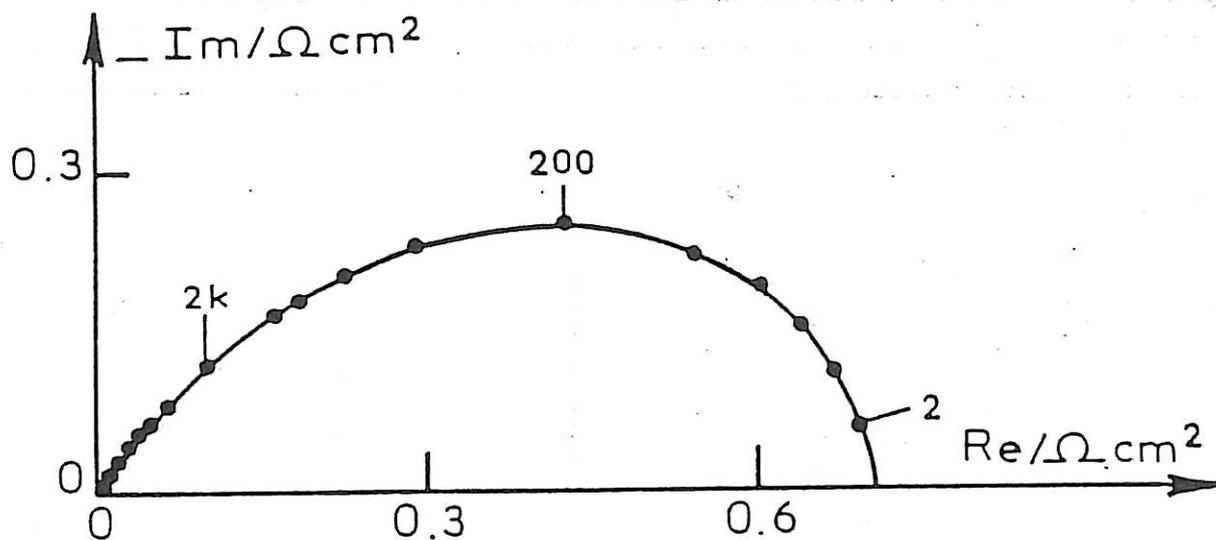


Figure IV.18 : Diagramme d'impédance simulé dans le cas où R_w est petit et

$\rho_m \gg \rho_s$.

Paramètres : $\theta = 0,7$, $\rho_m = 3500 \Omega\text{cm}$, $\rho_s = 2 \Omega\text{cm}$

$C = 80 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, $L = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $n = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$

$R_b = 1,5 \Omega\text{cm}^2$ et $R_w = 14 \Omega\text{cm}^2$

IV.2.2. Extension du modèle aux phénomènes basse fréquence

Pour rendre compte des processus lents associés à la dissolution anodique du zinc dans les pores, nous allons maintenant décrire avec plus de détails les modalités des réactions se déroulant à l'intérieur des pores cylindriques.

L'électrode de zinc qui subit une dissolution est représentée sur la figure IV.14, où sont également indiquées les zones où se déroulent les réactions électrochimiques. Les réactions considérées dans le modèle sont les mêmes que celles envisagées précédemment lors de l'étude du comportement cathodique de l'électrode de zinc.



L'intermédiaire Zn^{I} peut encore être sous la forme de ZnOH en accord avec les modèles de la littérature [38,39]. L'espèce finale désignée par Zn^{II} correspond essentiellement à l'ion majoritaire $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ présent dans l'électrolyte. Toutefois, les étapes chimiques d'association à OH^- , sans doute rapides, ne sont pas révélées par les techniques utilisées, et c'est pourquoi on se limitera aux deux réactions (I') et (II') de transfert électronique.

Avec ce schéma réactionnel en deux étapes successives, nous allons tenter de simuler une boucle inductive correspondant à la relaxation de la concentration de l'intermédiaire Zn^{I} dans une couche conductrice fine d'épaisseur l localisée à l'interface d'électrolyte - partie réactive de l'électrode (voir figure IV.14). D'autre part, en accord avec les conclusions tirées de l'impédance EHD et des courbes $(i^{-1}, \Omega^{-1/2})$, nous allons essayer d'attribuer la boucle capacitive BF à une retrodiffusion des ions Zn^{II} dans les pores. Pour la simplicité du modèle, nous ne considérons pas la retrodiffusion ionique dans la couche de Nernst, qui suit naturellement celle qui se déroule dans la couche poreuse. L'impédance calculée pourra donc être confrontée uniquement à des situations obtenues à vitesse de rotation élevée de l'électrode.

Toujours pour simplifier le modèle, nous avons supposé que les processus de dissolution qui se déroulent au fond des pores et le long des parois latérales sont identiques. Toutefois l'analyse précédente de la partie HF des

diagrammes ayant conclu à un transfert de charge électronique 10 fois plus rapide au fond des pores, nous considérerons dans la suite deux vitesses de dissolution effectivement distinctes d'un facteur dix.

a) Calcul de la densité de courant i_b au fond des pores

La vitesse v_1 et v_2 des réactions réversibles de dissolution (I') et (II'), qui suivent la loi de Tafel, varient avec la surtension anodique η_a de la manière suivante :

$$v_1 = A_1(0) \exp(b_1 \eta_a) - A'_1(0) C_1 \exp(-b'_1 \eta_a) \quad (28)$$

$$v_2 = A_2(0) \exp(b_2 \eta_a) - A'_2(0) C_2 \exp(-b'_2 \eta_a) \quad (29)$$

où $A_1(0)$, $A'_1(0)$, $A_2(0)$ et $A'_2(0)$ sont les constantes de vitesse à $\eta_a = 0\text{mV}$, C_1 et C_2 désignent respectivement la concentration de Zn^{I} dans la couche conductrice et celle de Zn^{II} au fond des pores, b_1 , b'_1 , b_2 et b'_2 représentent les coefficients d'activation des réactions. Pour alléger l'écriture des formules on pose :

$$\begin{aligned} A_1 &= A_1(0) \exp(b_1 \eta_a) \\ A'_1 &= A'_1(0) \exp(-b'_1 \eta_a) \\ A_2 &= A_2(0) \exp(b_2 \eta_a) \\ A'_2 &= A'_2(0) \exp(-b'_2 \eta_a) \end{aligned} \quad (30)$$

L'équation de conservation de matière pour l'intermédiaire Zn^{I} dans la couche conductrice d'épaisseur l est de la forme suivante :

$$l \frac{dC_1}{dt} = A_1 - A'_1 C_1 - A_2 C_1 + A'_2 C_2 \quad (31)$$

La densité de courant au fond des pores est donnée par

$$i_b = F(A_1 - A'_1 C_1 + A_2 C_1 - A'_1 C_2) \quad (32)$$

La rétrodiffusion des ions Zn^{II} le long des pores peut être exprimée par la seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial [\text{Zn}^{\text{II}}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\text{Zn}^{\text{II}}]}{\partial x^2} \quad (33)$$

La concentration de Zn^{II} au fond des pores ($x = L$) est donnée par

$$D \left(\frac{\partial [Zn^{II}]}{\partial x} \right)_L = A_2 C_1 - A'_2 C_2 \quad (34)$$

qui s'écrit dans les conditions stationnaires

$$k (C_2 - C_b) = A_2 C_1 - A'_2 C_2 \quad (34bis)$$

où C_b représente la concentration des ions Zn^{II} au sein de l'électrolyte et k le coefficient de transport de matière donnée par $k = D/L$, L étant la longueur des pores.

Dans les conditions stationnaires, la concentration C_1 déduite de l'équation (31) est de la forme :

$$C_1 = \frac{A_1 + A'_2 C_2}{A_2 + A'_1} \quad (35)$$

Ainsi à partir des équations (34bis) et (35), on déduit l'expression de C_2 à chaque surtension η_a .

$$C_2 = \left[C_b + \frac{A_1 A_2}{(A_2 + A'_1)k} \right] / \left[1 + \frac{A'_1 A'_2}{(A_2 + A'_1)k} \right] \quad (36)$$

La densité de courant stationnaire i_b d'après les équations (32), (35) et (36), a pour expression :

$$i_b = \frac{A_2 A_1 - A'_1 A'_2 C_2}{A_2 + A'_1} \quad (37)$$

Les processus faradiques correspondant à la relaxation de C_1 et à la rétrodiffusion des ions Zn^{II} conduisent à l'expression de l'impédance Z_b suivante :

$$\frac{1}{Z_b} = jC\omega + \frac{1}{R_b} + \left(\frac{\partial i_b}{\partial C_1} \right) \eta_a C_2 \frac{\Delta C_1}{\Delta \eta_a} + \left(\frac{\partial i_b}{\partial C_2} \right) \eta_a C_1 \frac{\Delta C_2}{\Delta \eta_a} \quad (38)$$

Le terme $\frac{1}{R_b}$ sera calculé à partir de l'équation (32) :

$$\frac{1}{R_b} = \left(\frac{\partial i_b}{\partial \eta_a} \right)_{C_1, C_2} = F (A_1 b_1 + A'_1 b'_1 C_1 + A_2 b_2 C_1 + A'_2 b'_2 C_2) \quad (39)$$

Les deux derniers termes de l'équation (38) sont donnés par les expressions suivantes :

$$\left(\frac{\partial i_b}{\partial C_1} \right)_{\eta_a, C_2} = F (A_2 - A'_1) \quad (40)$$

$$\left(\frac{\partial i_b}{\partial C_2} \right)_{\eta_a, C_1} = -F A'_2 \quad (41)$$

et par la résolution du système d'équation (42) ci-dessous, obtenue en linéarisant les équations (31) et (34) d'une part, et en considérant la solution de la différentielle totale de (33) d'autre part.

$$(A_2 + A'_1) (1 + j\omega\tau) \Delta C_1 - A'_2 \Delta C_2 = (A_1 b_1 + A'_1 b'_1 C_1 - A_2 b_2 C_1 - A'_2 b'_2 C_2) \Delta \eta_a$$

$$- A_2 \Delta C_1 + \left(A'_2 + \frac{D \sqrt{j\omega\tau_d}}{L \tanh \sqrt{j\omega\tau_d}} \right) \Delta C_2 = (A_2 b_2 C_1 + A'_2 b'_2 C_2) \Delta \eta_a \quad (42)$$

où les constantes τ et τ_d sont respectivement les constantes de temps de relaxation de C_1 et C_2 , ayant pour expression

$$\tau = \frac{l}{A'_1 + A_2} \quad (43)$$

$$\tau_d = \frac{L^2}{D} \quad (44)$$

Ayant ainsi obtenue la densité de courant i_b et l'impédance Z_b , nous allons maintenant suivre la même méthode pour déterminer cette fois la densité de courant i_w aux parois latérales des pores et l'impédance Z_w à ce même niveau.

b) Calcul de i_w et Z_w

Pour la raison déjà indiquée précédemment, le long des parois latérales la production de Zn^{II} sera donc environ dix fois plus lente. Afin de

simplifier le problème, on peut donc négliger les processus qui dépendent de la concentration de Zn^{II} le long de ces parois, à savoir la réaction inverse de la réaction II' ($A_2' = 0$) et la rétrodiffusion des ions Zn^{II} formés aux parois. Avec cette hypothèse la densité i_w sera donnée par :

$$i_w = 0,2 F \frac{A_1 A_2}{A_1' + A_2} \quad (45)$$

et la concentration C_1 de l'intermédiaire Zn^I issue du premier transfert de charge électronique le long des parois latérales sera de la forme :

$$C_1 = \frac{A_1}{A_1' + A_2} \quad (46)$$

L'impédance Z_w est alors définie par :

$$\frac{1}{Z_w} = jC\omega + \frac{1}{R_w} + \left(\frac{\partial i_w}{\partial C_1} \right) \eta_a \frac{\Delta C_1}{\Delta \eta_a} \quad (47)$$

Les termes de cette équation sont donnés par les expressions suivantes :

$$\frac{1}{R_w} = 0,1 F (A_1 b_1 + A_1' b_1' C_1 + A_2 b_2 C_1) \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial i_w}{\partial C_1} \right) \eta_a = 0,1 F (A_2 - A_1) \quad (49)$$

$$\frac{\Delta C_1}{\Delta \eta_a} = \frac{A_1 b_1 + A_1' C_1 b_1' - C_2 C_1 b_2}{(A_1' + A_2) (1 + j\omega \tau')} \quad (50)$$

L'équation (50) contient une constante de temps de relaxation τ' relative à C_1 , qui a pour expression

$$\tau' = \frac{10 l}{A_1' + A_2} \quad (51)$$

D'après les équations (43) et (51), on peut constater que C_1 et C_1' ne relaxent pas à la même fréquence en raison du transfert de charge ralenti sur les parois.

Avec cette extension, le modèle va nous permettre de calculer à nouveau une courbe de polarisation stationnaire et des diagrammes d'impédance.

La courbe de polarisation sera calculée à partir de la limite à fréquence nulle de l'expression (52) ci-dessous déduite des équations (13) et (37) liées par la relation $I = (1-\theta) i_b$.

$$\frac{I}{(1-\theta)} = 2F \left[\frac{A_2 A_1 - A'_1 A'_2 C_2}{A_2 - A'_1} \right] \left[\frac{Z'M}{R_s + R_m \cosh\left(\frac{L}{\lambda_0}\right)} \right] \quad (52)$$

où λ_0 est donc la longueur de pénétration du courant continu ($\lambda_0 = \sqrt{Z(\omega=0)/(R_m+R_s)}$). Les diagrammes d'impédance seront calculés à partir des équations (18) et (19), en remplaçant Z_b et Z_w figurant dans les équations (22) et (23) par leurs nouvelles expressions (38) et (47).

Un exemple de courbe et de diagrammes simulés sur ordinateur est présenté sur la figure IV.19 pour les valeurs de paramètres données ci-dessous :

$$\begin{aligned} b_1 &= 300V^{-1}; b'_1 = 50V^{-1}, b_2 = 2V^{-1}, b'_2 = 2V^{-1}, \\ A_1(0) &= 10^{-8} \text{ molé.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, A'_1(0) = 2.10^{-5} \text{ cm s}^{-1}, \\ A_2(0) &= 6.10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}, A'_2(0) = 3.10^{-5} \text{ cm s}^{-1}, \theta = 0,65, \\ \rho_m &= 3.10^3 \Omega\text{cm}, \rho_s = 2,5 \Omega\text{cm}, l = 7.10^{-7} \text{ cm}, \\ L &= 10^{-3} \text{ cm}, D = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \eta_0 = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^2, \\ C &= 80 \mu\text{F.cm}^{-2}. \end{aligned}$$

On voit sur cette figure que l'accord entre la courbe de polarisation théorique et la courbe expérimentale est seulement satisfaisant pour $\eta_a \leq 9 \text{ mV}$; par la suite ces deux courbes s'écartent mais leur sens de variation reste identique. Les diagrammes d'impédance calculés ont une allure comparable à celle obtenue expérimentalement. Ils comportent, en plus de la boucle capacitive haute fréquence écrasée, deux boucles en basse fréquence : une boucle inductive relative à l'intermédiaire Zn^I au fond et sur les parois latérales des pores et une boucle capacitive traduisant la retrodiffusion de Zn^{II} dans les pores de la couche. L'écrasement de la boucle inductive provient du fait que les constantes de temps τ et τ' de relaxation sont différentes au fond et sur les parois latérales.

La capacité de l'ordre de 1 mF.cm^{-2} , que nous avons déduite des diagrammes simulés à $\eta_a \leq 9 \text{ mV}$ est en accord avec les fortes valeurs expérimentales. Mais lorsque l'écart entre les courbes de polarisation de la figure IV.19 devient important, le modèle conduit à des valeurs nettement inférieures à la réalité. Ce désaccord est la conséquence d'une longueur de pénétration λ_0 du

courant décroissante avec la surtension, représentée sur la figure IV.20. D'après cette figure, la contribution des parois latérales est d'autant plus faible que la polarisation augmente; ceci traduit donc que la surface latérale associable au courant est plus petite, et c'est pourquoi on calcule des capacités plus faibles.

Nous avons constaté lors des simulations que le choix d'un coefficient de diffusion de $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ était nécessaire pour reproduire la boucle capacitive basse fréquence. Cependant, bien que l'allure de la boucle soit reproduite, sa fréquence de relaxation est trop basse. De plus le calcul de la concentration de Zn^{II} à l'intérieur des pores aboutit à des valeurs invraisemblables (figure IV.21). Malheureusement dès que l'on essaie une évacuation plus rapide des ions Zn^{II} pour réduire la concentration et faire augmenter la fréquence, la boucle disparaît. Il apparaît donc que l'idée de la rétrodiffusion seule ne suffit pas pour expliquer cette boucle capacitive basse fréquence. Probablement qu'à l'intérieur des pores se déroule un autre phénomène limitatif que nous avons négligé. Ce phénomène pourrait être une réaction de précipitation qui non seulement peut engendrer un effet capacitif par blocage de la partie active de l'électrode mais aussi ramener la concentration des ions Zn^{II} à des valeurs plus raisonnables et inférieures à la limite de sursaturation 2,2M.

Malgré ces défauts, le modèle de couche poreuse nous a cependant permis d'expliquer d'une manière satisfaisante le comportement particulier de l'électrode de zinc en haute fréquence ainsi que l'effet inductif le plus important. En raison de la complexité des processus qui se déroulent dans les pores et des simplifications faites, la boucle capacitive basse fréquence n'a pu être interprétée que qualitativement par un phénomène diffusionnel à travers la couche couplé à une précipitation. Dans l'avenir il serait intéressant d'approfondir cette modélisation en introduisant le processus de précipitation des produits de dissolution dans les pores. De plus, il paraît nécessaire aussi d'introduire l'idée de l'amincissement de la couche, ou de l'étalement de la fraction $(1-\theta)$ de la surface active de l'électrode lorsque la polarisation anodique augmente. Un tel effet se justifie expérimentalement car il pourrait rendre compte de la boucle inductive très basse fréquence observée sur les diagrammes d'impédance expérimentaux.

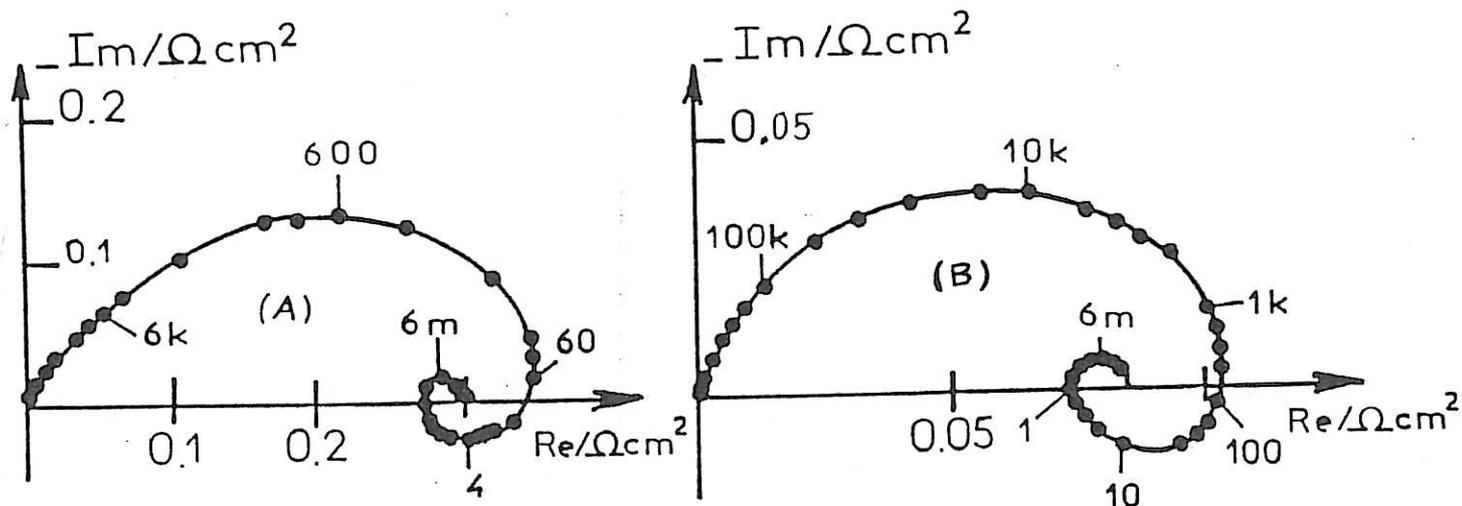
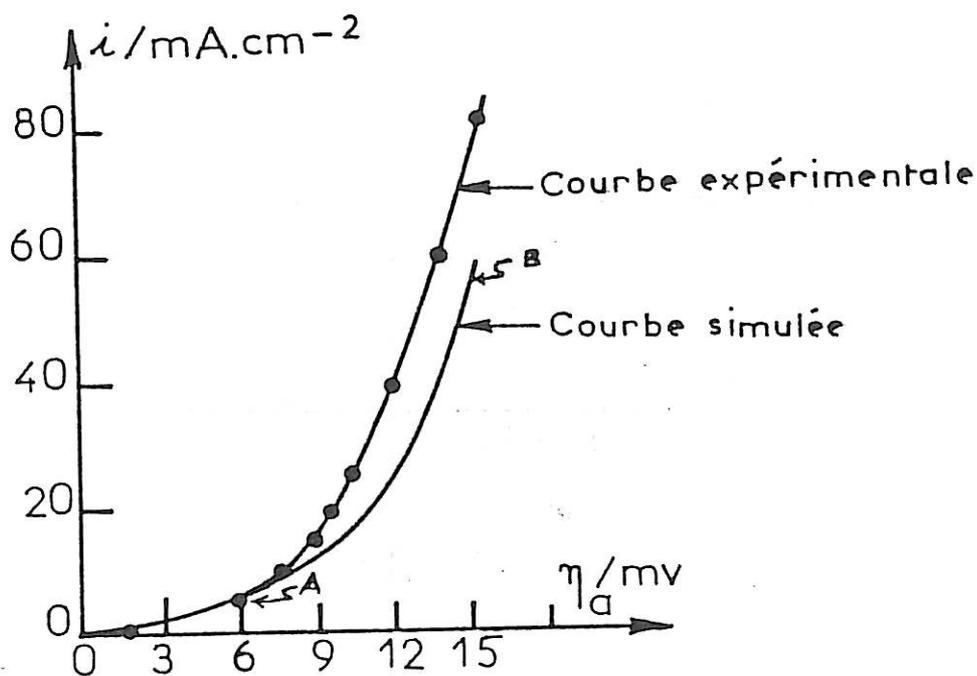


Figure IV.19 :

- * courbe de polarisation expérimentale comparée à la courbe simulée
- * Diagrammes d'impédance calculés aux points A et B de la courbe de polarisation simulée.

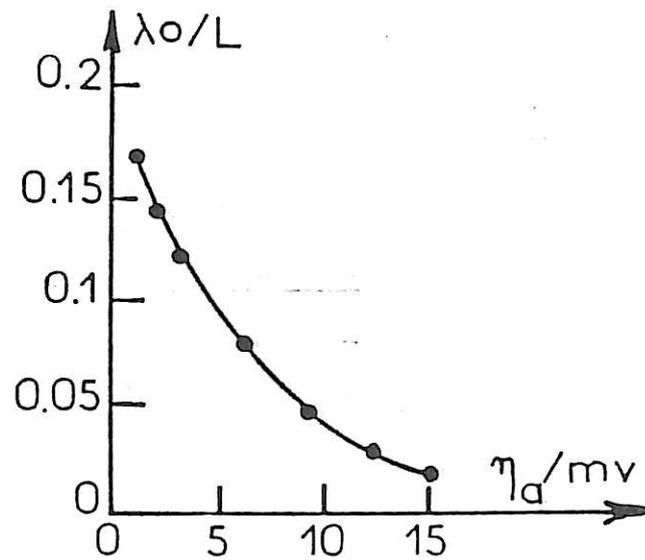


Figure IV.20 : Variation de la longueur de pénétration λ_0 du courant continu en fonction de η_a (longueur de pore $L = 10^{-3} \text{cm}$)

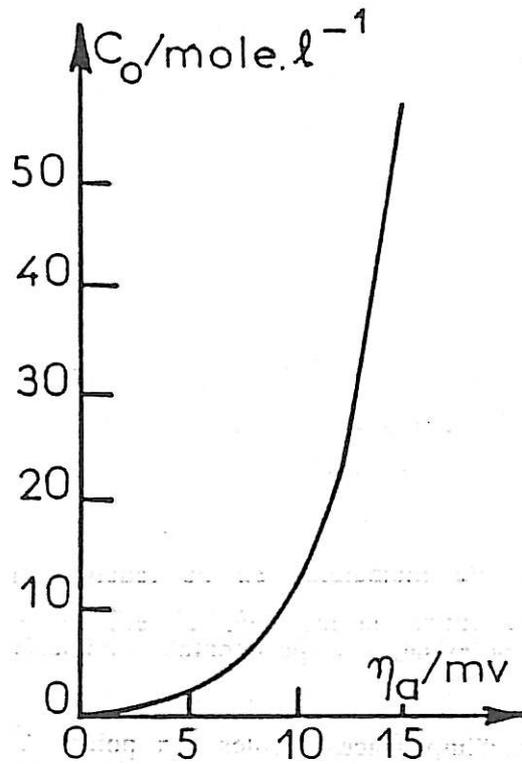
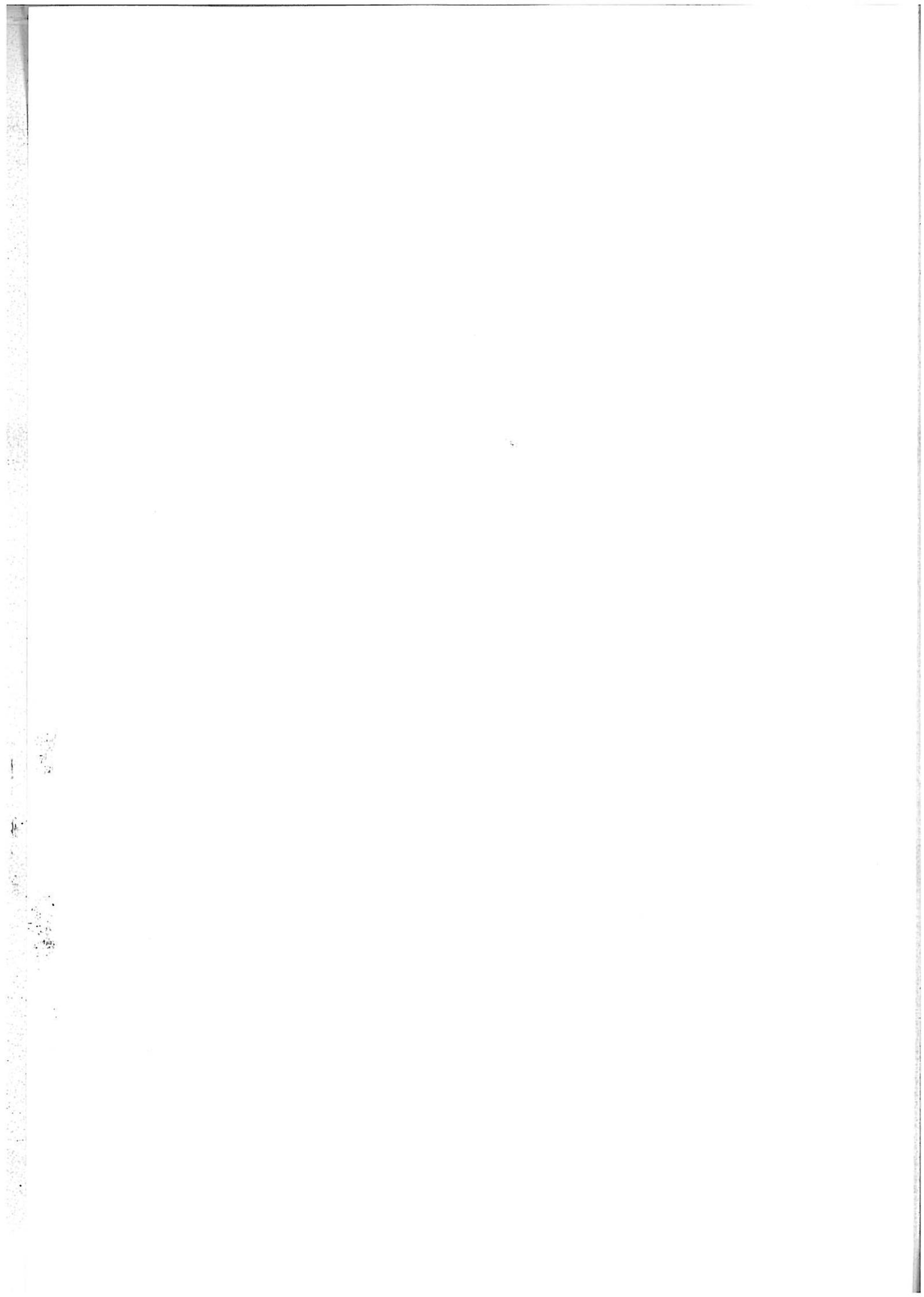


Figure IV.21 : Variation de la concentration de Zn^{II} au fond des pores.

CONCLUSION



Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique de l'électrocristallisation et de dissolution anodique du zinc en milieu alcalin. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les diverses méthodes complémentaires utilisées, nous a permis d'identifier les principaux phénomènes régissant les réactions qui se déroulent à l'électrode de zinc.

Aux faibles polarisations cathodiques, nous avons montré que la croissance irrégulière des dépôts de zinc est contrôlée par un processus diffusionnel lent des ions Zn^{II} à travers une couche poreuse interfaciale semi-bloquante. D'après l'analyse in-situ de la surface de l'électrode par la spectroscopie Raman, cette couche est formée d'oxyde de zinc mal cristallisé. Le modèle d'interphase stratifiée, proposé dans ce mémoire pour décrire la cinétique conduisant à la formation irrégulière des dépôts, indique que le coefficient de transport de matière à l'intérieur de la couche poreuse s'active avec la polarisation. Il montre également que la décharge des zincates implique, en plus de la diffusion, une migration ionique dans une sous couche conductrice dont les propriétés électriques dépendent aussi de la polarisation.

Au stade de polarisation plus avancé, la dégradation brutale de la couche semi-bloquante autorise la décharge rapide des ions zincates, ce qui engendre la formation de dépôts compacts. La cinétique de l'électrocristallisation dans ce cas est selon les diagrammes d'impédance électrochimique, complètement modifiée : au lieu du contrôle diffusionnel lent, il apparaît plusieurs effets inductifs liés à l'activation de l'électrode. Ces derniers traduisent principalement la relaxation de la concentration de l'intermédiaire monovalent Zn^I dans la couche devenue conductrice qui s'amincit et s'étale sur toute l'électrode quand la polarisation croît. D'après l'analyse théorique du mécanisme réactionnel, on conclut que la vitesse de décharge dépend du champ électrique qui règne à l'intérieur de cette couche, et qu'elle reflète la variation de conductivité et de géométrie de la couche avec la polarisation.

Nous avons montré que la présence d'une anode de zinc soluble génère des espèces dissoutes appelées ADZ qui, en arrivant à la cathode, créent des hétérogénéités dans la couche conductrice interfaciale et destabilisent la croissance des dépôts compacts en faveur des dépôts spongieux non adhérents. On retrouve alors le processus diffusionnel lent qui contrôle la croissance des dépôts irréguliers, ce qui confirme qu'il existe bien une corrélation entre l'impédance de l'électrode en basse fréquence et la morphologie des dépôts : une impédance

capacitive de type diffusionnel caractérise les dépôts spongieux ou irréguliers alors qu'une impédance selfique caractérise les dépôts.

La présence de l'additif F1110, en petite quantité dans l'électrolyte, modifie les propriétés de la couche interfaciale. Il réduit l'épaisseur de la couche semi-bloquante et inhibe la croissance des dépôts spongieux. Ayant la propriété de s'adsorber sur l'électrode et de modifier les propriétés électrique et géométrique de la couche conductrice, cet additif conduit à des dépôts compacts non uniformes.

La présence de trace de plomb dans l'électrolyte stabilise la formation de dépôts compacts en uniformisant les propriétés de la couche interfaciale.

La dissolution du zinc se fait également à travers une couche poreuse de produits d'oxydation qui se forme à l'électrode au cours d'électrolyse. Le modèle réactionnel que nous avons élaboré indique que la dissolution, impliquant deux étapes successives, se fait principalement au fond des pores. Les ions zincates dissous diffusent ensuite pour rejoindre l'électrolyte. Les résultats de la simulation du comportement anodique de l'électrode montrent qu'en plus des processus de transfert de charge électronique et de la rétrodiffusion des ions Zn^{II} , il se déroule probablement un autre phénomène qui est vraisemblablement une réaction de précipitation dans les pores.

L'ensemble de notre étude cinétique montre donc que les processus se déroulant à l'électrode de zinc sont en permanence contrôlés par une couche interfaciale dont le rôle important a pu être décrit dans ce mémoire. Pour que soient perfectionnées les batteries alcalines à électrode négative de zinc, il serait donc nécessaire de jouer sur les propriétés de cette couche, notamment en ajoutant des additifs organiques ou minéraux, de façon à la rendre plus homogène et conductrice, ce qui favoriserait la croissance de dépôts compacts lors de la recharge de ces batteries.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.C.FOLLER, J.Appl.Electrochem., 16 p.527 (1986)
2. H.R.ESPIG et D.F.PORTER, in Power Sources, D.H.COLLINS, Ed. Oriel Press, New Castl Upon Tyne, England, vol. 4, p. 327 (1973)
3. J.Mc. BREEN, J.Electroanal. Chem. 168, p.415 (1984)
4. J.Mc.BREEN et E.J.CAIRNS, Advance in Electrochemistry and Electrochem.Engineering, Ed. H.GERISHER and C.W.TOBIAS, John WILLEY, New York, vol. 11, p. 273 (1978)
5. R.V.BOBKER, "Zinc in Alkali Batteries", The Society for Electrochemistry, Joseph LUCAS LTD, Southampton, August, 1973
6. J.Mc BREEN, J.Electrochem. Soc. 119, p. 1620 (1972)
7. G.A.DELAIN, in Zinc Silver Oxide Batteries, A.FLEISCHER and J.J.LANDER, Ed.John WILLEY, New York, p. 87 (1971)
8. D.S.ADAMS, in Power Source, D.H.COLLINS, Ed. Oriel Press, New Castl Upon Tyne, England, vol. 4 p. 347 (1973)
9. S.P.POA et WU, J.Appl. Electrochem., 8, p. 437 (1978)
10. J.JORNE, K.E.YEE et Y.Y. LU, J.Electrochem. Soc. , 134 p. 1399 (1987)
11. H.B.S. ALCAZAR et P.D.NGUYEN, Proceeding of 172nd, Electrochem. Soc. Meeting, Battery session, at Honolulu Hawaiï, 19-23 october (1987)

12. C.CACHET, C.GABRIELLI, F.HUET, R.WIART et J.ZOPPAS, Communication, Journées d'Electrochimie, Montpellier (1989)
13. D.W.EMMANUEL, Thèse de Doctorat, Lyon (1988)
14. K.BOTO, J.Electrodeposition and Surface Treatment, 3 p.77 (1975)
15. J.BRESSAN, Thèse de 3ème cycle, Paris (1978)
16. J.W.DIGGLE et A.DAMJANOVIC, J.Electrochem. Soc. 119 p.1646 (1972)
17. F.MANSFELD et S.GILMAN, Congrès Electrochem. Soc. Cleveland. Abstract, 121 p.315 (1971)
18. C.CACHET, Z.CHAMI et R.WIART, Electrochim. Acta, 32 p.465 (1987)
19. S.HIGUCHI et Y.MIYAKE, Denki Kagaku (Electrochemistry Japan), 41 p.138 (1973)
20. F. MANSFELD et S.GILMAN, J.Electrochem. Soc. 117, p.588 (1970)
21. T.YAMASHITA, Bul.Chem. Soc. Japon, 12 p.2080 (1975)
22. D.P. BODEN, V.J.SPERA et R.B. WYLIE, Extended Abstract, the Electrochemical Society Inc., Fall Meeting, Detroit (1969)
23. R.E.F. EINERHAND, Thèse Eindhoven (1989)
24. "Alkaline Storage Batteries", S. Uno Falk and Alvin J.SALKIND, John WILLEY et SONS, inc. 1969.
25. C.A.ODIN et M.J.SULKES, PSC, 20, p. 120 (1965)
26. F.C.ARRANCE, R.GREVE and A.ROSA, (Mc. DONNEL Douglas Corp.) "Inorganic Separator for a high Temperature Battery"; Nasa Contract Nas 3-7639; N68-1631, june (1967)

27. Zinc-Silver Oxide Batteries, Ed. Arthur FLEISCHER et Jonh LANDER, Part V, Jonh WILLEY et SONS, inc. , New York, 1971.
28. Y.SATO, M.KANDA, H.NIKI, M.VENO, K.MURATA, T.SHIROGAMI, T.TAKAMURA, J.of Power Sources, 9, p.147-159, (1983)
29. T.P.DIRKSE, J.Electrochem. Soc. 102, p.497 (1955)
30. W.VAN DOORNE et T.P.DIRKSE, J.Electrochem. Soc. , 122 p.1 (1975)
31. T.P.DIRKSE, J.Electrochem. Soc., 128, p. 1412 (1981)
32. J.S.FORDYCE et R.L.BAUM, J.Chem. Phys. , 43, p.843 (1965)
33. G.H. NEWMAN et G.E.BLONIGREN, J.Chem. Phy. 43, p. 2744 (1965)
34. K.J. CAIN, C.A. MELENDRES et V.A. MARONI, J.Electrochem. Society, 134, p. 519 (1987)
35. C.CHOUVY-DEBIENNE, Thèse de Doctorat, Paris (1989)
36. J.Mc. BREEN et W.E. O'GRADY, Meeting Electrochem. Soc. Philadelphia, Abstract n° 348, p.511 (1987)
37. N.A.HAMPSON, G.A. HERDMAN et R.TAYLOR, J.Electroanal Chem. 25, p.9 (1970)
38. J.O'M.BOCKRIS, Z. NAGY et A.DAMJANOVIC, J.Electrochem. Soc. 119, p.285 (1972)
39. T.P. DIRKSE et N.A. HAMPSON, Electrochim. Acta, 17, p.1113 (1972)
40. R.D.ARMSTRONG et M.F.BELL, J.Electroanal. Chem. 55, p.201 (1974)
41. T.P.DIRKSE, J.Electrochem. Soc. 126, p. 541 (1979)
42. J.HENDRIKX, V.A. PUTTEN, W.VISSCHER et E.BARENDRECHT, Electrochim. Acta, 29, P.81 (1984)

76. W.WARBURG, *Ann. Physik*, 6, p.125 (1901)
77. C.CACHET, B.SAIDANI et R.WIART, *Electrochim. Acta*, 33, p.405 (1988)
78. C.CACHET, C.P. DE PAULI et R.WIART, *Cor. Sci.*, 25, p.493 (1985)
79. L.MAILLARD, DEA de Chimie Analytique, Paris (1987)
80. C.CACHET et R.WIART, *Electrochim. Acta*, 29, p.145 (1984)
81. M.M.JAKSIC', *Surf. Tech.*, 24, p.193 (1985)
82. M.M.JAKSIC', *J. Electroanal. Chem.*, 242, p.21-55 (1988)
83. J.C.PUIPPE, R.E.A COSTA et R.J.VON GUTFELD, *J. Electrochem. Soc.*, 128, p.2539 (1981)
84. K.SHARMA et M.D. REED, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, p.1971 (1976)
85. J.FORDYCE et R.BAUM, *J. Chem. Phys.*, 34, p.843 (1965)
86. P.L.L.CABOT, M.COSTES, F.A.CENTELLAS, J.A.GARRIDO et E.PEREZ, *Electrochim. Acta*, 32, p.1321 (1987)
87. R.W.POWER et M.W.BREITER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, p.719 (1969)
88. P.BAUD, H.BRUSSOT, H.JOUSSET-DUBIEN, J.LAMURE et P.PASCAL, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Paris, Tome V, Masson et Cie, p.203 (1962)
89. *The Aldrich Library of Infra-red Spectra*, Ed.III, Charles J.Pouchert
90. M.FARNSWORTH et C.H. KLINE, "Zinc Chemicals", Zinc Institut Inc, New York, 1983
91. A.HUGOT-LEGOFF, S.JOIRET, B.SAIDANI et R.WIART, *J. Electroanal. Chem.* sous presse

92. P.DROSSBACH et J.SCHULTZ, *Electrochim. Acta*, 9, p.1391 (1964)
93. D.SCHUMANN, *Compt.Rend.Acad. Sci.*, 262 (c), p.624 (1966)
94. C.CACHET, B.SAIDANI et R.WIART, 4th Fischer Inter-Symp., Karlsruhe (1988), *Electrochim. Acta*, sous presse.
95. J.O'M. BOCKRIS et A.K.N.REDDY, "Modern Electrochemistry", vol 2, Plenum Press, New York (1970)
96. A.J. BARD et L.R.FAULKNER, "Electrochimie : Principes, Methodes et Applications", Ed. Masson, Paris (1983)
97. R.De LEVIE "Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" vol 6, Ed. P.Delahy, New York (1969)
98. J.R.PARK et D.D. MACDONALD, *J.Corrosion Sci.*, 23, p.295 (1983)
99. S.ATLUNG et T.JACOBSEN, *Electrochim. Acta*, 21, p.575 (1976)

York,

ous

