



**HAL**  
open science

# Application des impédances électrochimiques à l'étude des processus d'adsorption sur des cristaux de cuivre et d'argent

François Wenger

► **To cite this version:**

François Wenger. Application des impédances électrochimiques à l'étude des processus d'adsorption sur des cristaux de cuivre et d'argent. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1975. Français. NNT: . tel-04890573

**HAL Id: tel-04890573**

**<https://hal.science/tel-04890573v1>**

Submitted on 16 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 présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

----

Spécialité : Sciences Physiques

Mention : Sciences des Matériaux

Par Monsieur François WENGER

Sujet de la Thèse : *Application des impédances électrochimiques à l'étude des processus d'adsorption sur des cristaux de cuivre et d'argent.*

Soutenue le 6 Jun 1975 Devant la Commission composée de :

M	A. ALTHIER	Président
M	H. CHEMLA.	Examineur
M	I. EPELBOIN	"
M	R. WIART	"
M		"
M		"
M		Invité

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université Pierre et Marie Curie.

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

A Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche, qui m'a proposé ce sujet et m'a toujours conseillé avec bienveillance, je suis heureux d'exprimer ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir aidé à me familiariser avec les méthodes de radiotraceurs.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur R. WIART, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a constamment guidé avec compétence et amicalement encouragé tout au long de ce travail.

L'étude de l'échange de matière par radiotraceurs a été effectuée au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Ecole Centrale de Lyon. Je remercie ici Monsieur le Professeur P. GUIRALDENQ qui a eu l'amabilité de m'accorder les facilités nécessaires à cette étude, et m'a prodigué d'utiles conseils.

Je suis heureux de remercier l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire, pour l'aide et la collaboration qu'ils m'ont apportées.

## INTRODUCTION

---

Ce mémoire est consacré à l'étude de l'adsorption aux interfaces  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  et  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ .

L'examen des données de la littérature, relatives à la vitesse de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte, ainsi qu'à la réponse transitoire de l'interface à une perturbation de potentiel, montre qu'aux interfaces  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , existent probablement des espèces adsorbées sur l'électrode, et que ne se déroulent pas uniquement les réactions de transfert actuellement admises.

Dans ce travail nous nous proposons de tester l'hypothèse qui consiste à attribuer à une variation réversible de l'aire de l'électrode, le processus de relaxation caractérisé par une grande constante de temps, que révèle l'étude du comportement transitoire des systèmes  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  et  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ . Nous nous proposons en outre d'approfondir l'étude des processus d'adsorption à l'interface métal-électrolyte.

Les méthodes expérimentales utilisées pour cette étude sont décrites dans le deuxième chapitre. Nous présentons notamment la méthode de mesure de l'impédance de l'électrode qui permet d'accéder aux différentes réactions interfaciales, ainsi qu'une méthode de radiotraceurs utilisée pour mesurer la vitesse de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte.

Dans le troisième chapitre nous comparons le comportement d'un polycristal à celui d'un monocristal de même provenance dont la surface est parallèle à la famille de plans (110), lors de leur dissolution anodique en milieu sulfate acide.

Dans le quatrième chapitre, nous tentons d'identifier la nature et le mécanisme des processus d'adsorption qui interviennent à l'interface  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Nous présentons les résultats expérimentaux et un modèle qui décrit l'essentiel du comportement de l'interface.



CHAPITRE I

-----

EXAMEN BIBLIOGRAPHIQUE

ET

POSITION DU PROBLEME

Un processus électrochimique résulte de réactions qui se déroulent généralement en plusieurs étapes élémentaires. Par exemple, dans le cas de l'électrocristallisation d'un métal, on admet en général qu'un cation hydraté dans l'électrolyte parvient au stade d'atome métallique par l'intermédiaire d'une succession de processus élémentaires :

- Transport de l'ion dans la solution jusqu'à l'interface métal-électrolyte.
- Processus hétérogène de transfert de charge à l'interface, entre le métal et le cation. Ce transfert peut avoir lieu en plusieurs étapes conduisant à la formation d'espèces intermédiaires adsorbées, adions ou adatoms métalliques recouvrant partiellement l'électrode.
- Diffusion superficielle de l'adatome métallique vers un site de croissance, sur la surface de l'électrode.
- Incorporation de l'atome au réseau métallique.

Pour comprendre la nature et la cinétique d'un processus électrochimique, il est nécessaire de pouvoir accéder à chacune de ses étapes élémentaires.

La vitesse d'une réaction électrochimique globale, et donc le courant d'électrolyse, directement proportionnel à cette vitesse, dépend de la vitesse des diverses étapes élémentaires. La vitesse de la réaction globale a notamment pour limite supérieure la vitesse de l'étape la plus lente. Divers paramètres sont susceptibles d'influer sur la vitesse d'une réaction électrochimique, c'est-à-dire sur le courant traversant l'électrode, et parmi ceux-ci, le potentiel de l'électrode est un paramètre particulièrement important. Pour comprendre l'influence du potentiel sur la réaction globale, il est nécessaire d'avoir identifié les différentes étapes de cette réaction, mais aussi de connaître l'action spécifique du potentiel sur ces diverses étapes.

Reprenons pour exemple le cas de l'électrocrystallisation d'un métal. On admet en général que les diverses étapes élémentaires du transfert d'électrons entre le métal de l'électrode et les espèces présentes dans l'électrolyte sont des réactions dont la vitesse est une fonction exponentielle du potentiel de l'électrode : c'est la loi de Tafel. Au potentiel où le courant d'électrolyse s'annule, la vitesse de la réaction de dépôt cathodique du métal devient égale à la vitesse de la réaction de dissolution anodique, les courants de dépôt et de dissolution, de sens opposés, prennent la même intensité  $i_0$ , caractéristique de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte.

Au voisinage du potentiel d'équilibre, l'influence des processus de diffusion superficielle et d'incorporation des atomes au réseau cristallin a été avancée pour expliquer l'écart observé par rapport à la loi de Tafel de la courbe courant-tension stationnaire, notamment dans le cas du cuivre (A. DAMJANOVIC, 1965), ainsi que dans le cas de l'argent (W. MEHL et J.O'M BOCKRIS, 1957 et 1959). Pour ces auteurs, cet écart s'explique si l'on considère qu'aux faibles surtensions, la diffusion superficielle des adatoms est l'étape lente qui limite la vitesse de la réaction globale. Le premier modèle quantitatif proposé pour décrire les étapes de diffusion superficielle et d'incorporation des adatoms au réseau a été proposé par LORENZ (1954), qui a adapté au problème de l'électrocrystallisation la théorie de la croissance cristalline de W. BURTON, N. CABRERA et F. FRANK (1951). Des perfectionnements dont on trouvera les détails dans K.J. VETTER (1967) ont été apportés par la suite à ce modèle. Cependant, des résultats expérimentaux en accord avec ce dernier n'ont pu être obtenus qu'au voisinage de l'équilibre et dans des cas très particuliers : croissance de couches monoatomiques d'argent sur la surface d'un monocristal, exempte d'émergences de dislocations, ou ne possédant qu'un nombre faible de sites de croissance (R. KAISCHEW et E. BUDEVSKI, 1967 ; E. BUDEVSKI, 1972). En général, il n'est pas possible de séparer les processus d'adsorptions associés au transfert de charge de ceux de diffusion superficielle et d'incorporation des adatoms au réseau.

Lorsque la surtension cathodique devient suffisamment élevée, dans le cas de l'électrocristallisation d'un métal par exemple, c'est l'étape de transport des cations vers l'interface métal-électrolyte qui impose au courant total d'électrolyse une valeur limite, indépendante du potentiel de l'électrode (F. LENOIR et R. WIART, 1972).

Lorsque le mécanisme réactionnel met en jeu un petit nombre d'étapes, la courbe courant-tension stationnaire, qui ne permet d'accéder qu'à l'étape la plus lente, suffit en général pour identifier les diverses étapes de la réaction globale, et pour évaluer les constantes de vitesse de chacune d'entre elles. Par contre, lorsque le mécanisme réactionnel est plus complexe, la courbe courant-tension stationnaire devient difficile à interpréter et ne permet pas d'accéder aux étapes élémentaires de la réaction globale.

Des informations plus précises sur le système étudié peuvent être obtenues en utilisant les méthodes dites de relaxation. Le principe de base d'une relaxation repose sur le fait qu'un état stationnaire dépend d'une ou plusieurs variables intensives, telles que la température, la pression, le champ électrique, ... etc ... En modifiant l'une de ces variables, on perturbe l'état du système. La vitesse avec laquelle le système tend vers un nouvel état stationnaire dépend des constantes de vitesse des étapes de la réaction globale.

En électrochimie, on dispose de deux paramètres réglables, le potentiel, paramètre intensif, et la densité de courant, paramètre extensif, directement proportionnelle à la vitesse instantanée de la réaction globale. Si l'un de ces paramètres est perturbé, l'évolution de l'autre, pendant que le système tend vers un nouvel état stationnaire, fournit des informations sur les différentes étapes de la réaction globale. En imposant une perturbation suffisamment petite, par exemple sinusoïdale, d'un des paramètres, courant ou tension, on peut définir une impédance électrochimique  $Z = R - jG$  (avec  $j^2 = -1$ ), qui peut être représentée par la capacité  $C$  de la double couche électrochimique en parallèle sur une impédance dite faradique  $Z_f$ . En effet, dans ces conditions, les équations cinétiques peuvent être linéarisées et le comportement

non stationnaire du système peut toujours être analysé en termes d'impédance faradique. Le courant qui traverse l'électrode, proportionnel à la vitesse instantanée de la réaction globale, dépend des valeurs instantanées du potentiel  $V$ , des taux de recouvrement  $\theta_i$  et des concentrations  $C_i$  des différentes espèces présentes à l'électrode :

$$I = f(V, \theta_i, C_i) \quad [1]$$

L'expression de l'impédance faradique peut alors être obtenue à partir de l'expression générale :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{dI}{dV} = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i, C_i} + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial C_i} \right)_{V, \theta_i} \frac{\Delta C_i}{\Delta V} + \left( \frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{V, C_i} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \right] \quad [2]$$

Aux fréquences suffisamment élevées, les valeurs de  $C_i$  et  $\theta_i$  demeurent pratiquement constantes, et seuls les processus de transfert de charge suivent instantanément le potentiel. L'équation [2] se réduit alors à :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_t} = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i, C_i} \quad [3]$$

où  $R_t$  est appelée résistance de transfert. Aux basses fréquences, l'analyse de l'impédance de l'électrode a permis de mettre en évidence notamment des relaxations de concentration et des relaxations de recouvrement, correspondant aux autres termes de l'expression [2] (I. EPELBOIN et M. KEDDAM, 1970 ; F. LENOIR et R. WIART, 1972). Le phénomène de relaxation de concentration s'observe, lorsque la vitesse du transport de matière au sein de la solution n'est pas très grande devant la vitesse de la réaction globale. Cependant, dans le cas général, où il y a simultanément relaxations de recouvrement et de concentration, l'expression de  $Z_f$  est trop compliquée pour permettre

d'isoler dans l'impédance que l'on mesure expérimentalement, la contribution du transport de matière, de celle des processus d'adsorption associés au transfert de charge à l'interface (M. KEDDAM, 1968).

A l'aide d'une électrode à disque tournant, il est possible de contrôler le transport de matière. On sait, en effet, que le flux limite de diffusion est donné dans ce cas par l'expression :

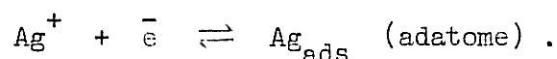
$$J = \frac{D^{2/3} C_{\infty} v^{-1/6}}{1,61} \Omega^{1/2} \quad [4]$$

où  $\Omega$  est la vitesse angulaire de rotation de l'électrode,  $C_{\infty}$  la concentration au sein de l'électrolyte de l'espèce transportée,  $D$  son coefficient de diffusion et  $v$  la viscosité cinématique (V.G. LEVICH, 1962). Lorsque le flux de diffusion est suffisamment grand, par exemple lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est suffisamment élevée, les réactions à l'électrode ne sont plus limitées par le transport de matière et les concentrations  $C_i$  deviennent constantes. Il en résulte que les termes  $\frac{\Delta C_i}{\Delta V}$  s'annulent et il ne reste alors dans l'expression de l'impédance faradique que le terme dû à la résistance de transfert et ceux dûs aux processus de recouvrement :

$$\frac{1}{Z_f} = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i} + \sum_i \left( \frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_V \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} \quad [5]$$

Dans ces conditions, l'étude de l'impédance de l'électrode permet de mettre en évidence les relaxations liées au recouvrement de l'électrode par des espèces qui s'adsorbent à sa surface, au cours des réactions de transfert de charge, comme l'ont montré de nombreuses études effectuées au laboratoire en électrocristallisation (I. EPELBOIN et R. WIART, 1971), dissolution anodique (I. EPELBOIN et M. KEDDAM, 1970), corrosion (I. EPELBOIN, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI, 1972) ou passivation d'un métal (C. GABRIELLI, 1973).

On trouve, dans la littérature, de nombreuses études sur le système  $Ag/Ag^+$ , qui ont pour but de vérifier l'existence des divers processus élémentaires de l'électrocristallisation et d'élucider leur mécanisme. De manière générale, les auteurs de ces études (H. GERISCHER und R.P. TISCHER, 1957 et 1958 ; W. MEHL and J.O'M. BOCKRIS, 1959 ; S. BRAUNSBURGER, 1970 ; T. VITANOV, A. POPOV and E. BUDEVSKI, 1974) considèrent un transfert d'électron en une seule étape :



suivie par une diffusion superficielle de l'adatome vers un site de croissance.

Avec une telle hypothèse, le système  $Ag/Ag^+$  apparaît comme un système particulièrement simple, ce qui présente un grand intérêt pour envisager d'accéder aux autres processus élémentaires de l'électrocristallisation : la diffusion superficielle et l'incorporation des adatoms au réseau métallique. Cependant, une difficulté apparaît pour interpréter l'évolution du système avec le temps : en effet, après une perturbation du potentiel de l'électrode, ou du courant qui la traverse, l'état stationnaire n'est atteint qu'après des temps relativement longs. L'influence éventuelle de la diffusion superficielle ne suffit pas pour expliquer un tel comportement du système. Celui-ci indique la présence à l'interface de processus autres que le simple transfert de charge entre les cations et le métal.

La plupart des auteurs font intervenir l'adsorption lente d'impuretés à la surface de l'électrode pour expliquer ce phénomène, sans préciser ni la nature des impuretés, ni le mécanisme de l'adsorption. Si ce processus d'adsorption est aussi lent que le laisse supposer l'étude stationnaire du système, il est alors possible de s'affranchir de son influence et d'accéder aux processus que l'on veut élucider, en étudiant le système  $Ag/Ag^+$  en régime transitoire suffisamment rapide. C'est sur cette idée que reposent la plupart des méthodes électrochimiques de mesure du courant d'échange relatives à ce système.

Ainsi W. MEHL et J.O'M. BOCKRIS (1959) mesurent le courant d'échange par la méthode de simple impulsion galvanostatique de faible amplitude. Dans le cas où le transfert de charge à l'interface se déroulerait en une seule étape, on pourrait écrire l'expression du courant stationnaire  $i$  en fonction de la surtension  $\eta$  par rapport au potentiel d'équilibre :

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right) \right] \quad [6]$$

où  $i_0$  est le courant d'échange,  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $F$  le Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Pour des valeurs de  $\eta$  telles que :  $\frac{\alpha F}{RT} \eta \ll 1$ , c'est-à-dire au voisinage de  $i = 0$ , on peut développer l'expression de  $i$  en série ; on obtient alors une relation linéaire entre  $i$  et  $\eta$

$$i = i_0 \frac{F}{RT} \eta \quad [7]$$

dont on déduit  $i_0$ .

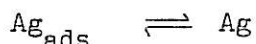
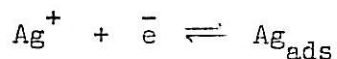
De même, H. GERISCHER et R.P. TISCHER (1957 et 1958) ont étudié le système  $Ag/Ag^+$  par la méthode de la double impulsion galvanostatique qui permet d'obtenir  $i_0$  à partir de la relation [7] en étudiant le comportement du système quelques microsecondes seulement après l'établissement du courant.

En mesurant, à des fréquences comprises entre 100 Hz et 100 kHz, l'impédance d'une électrode d'argent en contact avec une solution d'un de ses sels, et maintenue au voisinage de l'équilibre, S. BRAUNSBURGER (1970) obtient le courant d'échange  $i_0$ . Dans le cas où l'on a affaire à un transfert de charge en une seule étape, l'impédance faradique  $Z_f$  se réduit à une résistance de transfert  $R_t$ , calculable par l'équation [3] qui, au voisinage de l'équilibre donne :

$$i_0 = \frac{RT}{F} \frac{1}{R_t} \quad [8]$$



Les résultats obtenus par ces différents auteurs sont incompatibles avec un modèle ne faisant intervenir à l'interface Ag/Ag<sup>+</sup> que l'étape de transfert de charge : en effet, les résultats obtenus par les méthodes d'impulsions galvanostatiques conduisent à des valeurs de la capacité de double couche anormalement élevées, et les mesures d'impédance révèlent une dispersion, en fonction de la fréquence, des valeurs des éléments du circuit formé par la capacité de la double couche électrochimique en parallèle sur la résistance de transfert. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'influence d'une diffusion superficielle des adatoms métalliques vers des sites de croissance, intervenant en plus du transfert de charge :



Cependant, même en tenant compte cette fois de l'influence de la diffusion, les valeurs du courant d'échange  $i_0$  qu'ils obtiennent révèlent encore une grande dispersion entre elles. Ainsi, pour une concentration en cations Ag<sup>+</sup> de 0,1 mole/l, les valeurs de  $i_0$  varient suivant les auteurs de 70 mA/cm<sup>2</sup> à 4,5 A/cm<sup>2</sup>.

Une autre méthode pour mesurer le courant caractéristique de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte consiste à mesurer la vitesse de cet échange par une méthode de radiotraceurs. De cette manière, D.S. NEWMAN, J.Mc CARTHY et M. HECKAMAN (1971), avec une solution de nitrate d'argent 0,1 M trouvent pour  $i_0$ , une valeur extrêmement faible par rapport à celles trouvées par les méthodes électrochimiques décrites plus haut :

$$i_0 = 0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2 .$$

Par la même méthode, mais cette fois-ci en solution de perchlorate d'argent, H. GERISCHER et R.P. TISCHER (1954) trouvent la valeur :

$$i_0 = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2 .$$

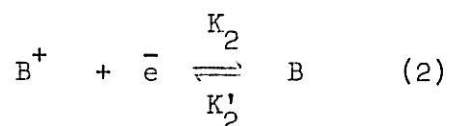
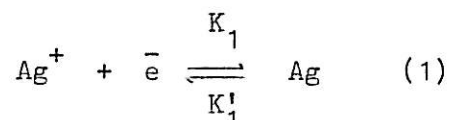
soit mille fois moins que la valeur trouvée dans les mêmes conditions, par les mêmes auteurs, par la méthode de double impulsion galvanostatique. Ils attribuent ce désaccord à l'influence de la diffusion superficielle. Cette étape serait très lente par rapport à l'étape de transfert de charge, caractérisée par le courant  $i_0$  mesuré par les méthodes électrochimiques. En conséquence, la diffusion superficielle limiterait la vitesse de l'échange de matière que l'on mesure par la méthode de radiotraceurs. Cependant, une telle hypothèse n'explique toujours pas pourquoi les résultats des mesures électrochimiques en régime transitoire sont aussi différents. Elle n'explique pas non plus pourquoi les résultats des mesures radiochimiques effectuées en milieu nitrique sont différents de ceux obtenus en milieu perchlorique. En outre, des travaux récents relatifs à la croissance de monocristaux d'argent à partir de solutions concentrées de nitrate d'argent (T. VITANOV, A. POPOV, E. BUDEVSKI, 1974), ont montré que le transfert d'électron s'effectue essentiellement sur les sites de croissance sans faire intervenir la diffusion superficielle des adions.

Par contre, ces résultats seraient compatibles avec l'idée d'un "blocage" lent d'une grande partie de la surface, tel que l'ont observé d'autres auteurs (M. KOEBEL, N. IBL, and A.M. FREI, 1974 ; A.T. VAGRAMYAN and L.A. UVAROV, 1962). Cependant, rien ne prouve jusqu'à présent que ce blocage de la surface soit dû à une adsorption d'impuretés sur l'électrode, plutôt qu'à l'adsorption d'une espèce pouvant jouer le rôle d'intermédiaire de réaction dans un mécanisme complexe de transfert de charge où interviendraient plusieurs étapes. Dans cette dernière hypothèse, le comportement du système en régime transitoire pourrait être fortement influencé par la relaxation des taux de recouvrement des intermédiaires adsorbés à la surface de l'électrode. La présence de telles espèces adsorbées à l'interface expliquerait alors le caractère inductif de l'impédance observé en basse fréquence au cours de l'électrocristallisation de l'argent (F. LENOIR, R. WIART, 1972).

En outre, certains auteurs ont comparé le comportement stationnaire (M. KOEBEL, N. IBL and A.M. FREI, 1974) ou transitoire (S. BRAUNSBURGER, 1970) du système  $Ag/Ag^+$  en milieu nitrique et en milieu perchlorique. Les résultats

obtenus mettent en évidence que ce comportement est fortement influencé par la nature de l'anion. Ce phénomène ne s'explique pas non plus par un modèle faisant intervenir à l'interface un transfert de charge en une seule étape, suivie par une diffusion superficielle des adatoms métalliques. Par contre, on conçoit qu'avec un transfert de charge où interviennent plusieurs étapes, l'anion puisse participer aux réactions et que sa concentration puisse donc intervenir dans les équations décrivant le comportement cinétique du système.

Les discordances entre les résultats des mesures de courant d'échange par les méthodes électrochimiques et radiochimiques conduisent à penser qu'à l'interface se déroule parallèlement au transfert lié à l'échange de matière :  $Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag_{ads}$ , un deuxième transfert du type :  $B^+ + \bar{e} \rightleftharpoons B_{ads}$ , et en outre que l'anion participe probablement aux réactions interfaciales. En se plaçant dans le cas le plus simple où les réactions :



sont à l'équilibre au même potentiel  $V = V_0$ , et en supposant que les constantes de vitesse  $K_1$ ,  $K'_1$ ,  $K_2$ ,  $K'_2$  suivent la loi de Tafel, le courant d'électrolyse  $i$  est donné à partir de l'expression du bilan total de matière :

$$\frac{i}{F} = k_1(Ag^+) e^{b_1 V} + k_2(B^+) e^{b_2 V} - k'_1 e^{-b'_1 V} - k'_2 e^{-b'_2 V}$$

où  $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k_2$ ,  $k'_2$  sont des constantes,  $(Ag^+)$  et  $(B^+)$  les activités des ions  $Ag^+$  et  $B^+$  dans l'électrolyte, où  $b_1 + b'_1 = b_2 + b'_2 = \frac{F}{RT}$  et où  $F$ ,  $R$  et  $T$  ont la même signification que précédemment.

Au potentiel  $V_o$  les réactions (1) et (2) sont à l'équilibre :

$$k_1(\text{Ag}^+) e^{b_1 V_o} = k'_1 e^{-b'_1 V_o} = \frac{i_{o_1}}{F}$$

$$k_2(\text{B}^+) e^{b_2 V_o} = k'_2 e^{-b'_2 V_o} = \frac{i_{o_2}}{F}$$

$i_{o_1}$  et  $i_{o_2}$  sont les courants d'échange correspondant aux réactions (1) et (2). Par suite, le courant est nul. Par la mesure de l'impédance de l'interface, on accède à la résistance de transfert  $R_t$  donnée à partir de l'expression :

$$\frac{1}{R_t} = \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=V_o} = F \left[ k_1 b_1 (\text{Ag}^+) e^{b_1 V_o} + k_2 b_2 (\text{B}^+) e^{b_2 V_o} + k'_1 b'_1 e^{-b'_1 V_o} + k'_2 b'_2 e^{-b'_2 V_o} \right]$$

soit :

$$\frac{1}{R_t} = (i_{o_1} + i_{o_2}) \frac{F}{RT}$$

La mesure de l'impédance de l'électrode au voisinage de l'équilibre ne permet donc d'obtenir que la somme des courants d'échange correspondant aux réactions (1) et (2), alors qu'à l'aide d'un radioisotope de l'argent, on accède au courant d'échange correspondant à la réaction (1).

Dans le cas plus général, où les deux réactions de transfert ne sont pas à l'équilibre au même potentiel, la résistance de transfert que l'on mesure ne permet plus d'obtenir la somme des courants d'échanges  $i_{o_1}$  et  $i_{o_2}$ ,

et en outre, les radiotraceurs ne permettent plus de mesurer  $i_{o1}$ . Cependant, dans ce cas encore, on montre que le courant correspondant au dépôt de métal, que l'on mesure par la méthode radiochimique, est inférieur au courant  $i'_o$  que l'on peut déduire des mesures de résistance de transfert, en supposant qu'à l'interface ne se déroule qu'une seule étape de transfert.

Les données de la littérature relatives au système  $Ag/Ag^+$  ne seraient donc pas à priori en désaccord avec un modèle réactionnel faisant intervenir plusieurs réactions parallèles. Il nous semble donc fondamental de tenter d'identifier la nature et le mécanisme des processus d'adsorption à la surface d'une électrode d'argent au contact d'une solution de ses sels, et de rechercher l'existence éventuelle d'espèces intermédiaires adsorbées à l'interface. C'est le but de l'étude que nous décrivons dans ce mémoire.

Nous étudierons tout d'abord le comportement du système  $Ag/Ag^+$  à courant global nul : par la mesure de l'impédance jusqu'en très basse fréquence, nous nous efforcerons de mesurer le courant d'échange et de séparer la contribution du transfert de charge de celle d'autres processus se déroulant à l'interface. Cette étude sera menée de pair avec une étude de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte par une méthode de radiotraceurs. Afin de pouvoir comparer les résultats, nous adopterons les mêmes conditions expérimentales pour les deux types d'études. Nous compléterons l'étude du système en l'écartant de l'équilibre, dans le but de rechercher comment les diverses étapes élémentaires s'activent avec le potentiel.

Avant de commencer cette étude, il est essentiel de prendre en considération l'interprétation qui a été proposée par I.R. BURROWS, J.A. HARRISON et J. THOMPSON (1974), pour expliquer le caractère inductif de l'impédance que l'on observe en très basse fréquence dans le domaine de l'électrocristallisation comme dans le domaine de la dissolution anodique, avec de nombreux métaux. Ces auteurs attribuent ce caractère inductif de l'impédance à une variation réversible de l'aire  $A$  de l'électrode, avec le potentiel. Dans cette hypothèse,

il est nécessaire d'introduire dans l'expression de l'impédance  $Z_f$ , un terme traduisant la relaxation de A.  $Z_f$  s'exprime alors par la relation :

$$\frac{1}{Z_f} = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta_i, A} + \sum_i \left( \frac{\partial I}{\partial \theta_i} \right)_{V, A} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta V} + \left( \frac{\partial I}{\partial A} \right)_{\theta_i, V} \frac{\Delta A}{\Delta V} \quad [9]$$

On conçoit qu'au dernier terme de l'équation [9] puisse correspondre une constante de temps assez élevée. En effet, on comprend que, pour atteindre un nouvel état stationnaire lors d'une perturbation imposée  $\Delta V$  l'évolution de A nécessite la croissance ou la dissolution d'un grand nombre de couches atomiques de métal.

Dans le cas de la dissolution anodique du fer en milieu sulfurique (I. EPELBOIN et M. KEDDAM, 1970), ou dans celui de l'électrocristallisation du nickel à partir d'une solution de Watts (I. EPELBOIN et R. WIART, 1971), le caractère inductif de  $Z_f$  que l'on obtient a pu être attribué à la relaxation du recouvrement de l'électrode par un intermédiaire du type  $Me OH_{ads}$ . Cette interprétation est en bon accord avec l'évolution de  $Z_f$  et du courant stationnaire en fonction du potentiel. Cependant, cette interprétation ne donne pas entièrement satisfaction. En effet, les constantes de temps de relaxation calculées à partir des constantes de vitesse des réactions interfaciales sont souvent beaucoup plus faibles que celles que l'on mesure expérimentalement.

Avant d'entreprendre l'étude des étapes d'adsorption associées au transfert de charge à l'interface  $Ag/Ag^+$ , il paraît donc essentiel de tenter de mettre en évidence une éventuelle relaxation d'aire de l'électrode afin de pouvoir trancher entre les deux interprétations proposées pour expliquer le caractère inductif de l'impédance, observé en basse fréquence. Dans une première étude, nous examinerons donc l'influence d'une modification de la structure cristalline de l'électrode sur l'impédance. En modifiant la structure cristalline, on peut espérer modifier l'aire géométrique A, et mettre en évidence

une influence du terme en  $\frac{\Delta A}{\Delta V}$  sur l'impédance.

Pour effectuer cette étude, nous avons retenu le système  $\text{Cu}/\text{Cu SO}_4 - \text{H}_2 \text{SO}_4$ . En effet, avec ce système, on sait que l'impédance, mesurée dans une bande de fréquences s'étendant jusqu'à  $10^{-2}$  Hz environ, présente dans le domaine de l'électrocristallisation, deux processus de relaxation (I. EPELBOIN, F. LENOIR et R. WIART, 1970). Le transfert s'effectuant en deux étapes successives (E. MATTSON et J.O'M. BOCKRIS, 1959 ; F. CHAO et M. COSTA, 1968), une de ces relaxations correspond probablement au taux de recouvrement de l'électrode par l'intermédiaire  $\text{Cu}^+$ . Par contre, l'autre constante de temps, caractéristique de l'effet inductif observé en basse fréquence, n'a pas encore été expliquée. Elle pourrait être due à la relaxation du taux de recouvrement de l'électrode par un deuxième adsorbat tel  $\text{SO}_4^{=}$  (J.C. REEVE, 1972). Mais elle pourrait aussi être attribuée au dernier terme de l'équation [9].

C'est dans le troisième chapitre de ce mémoire que nous essayons de tester cette dernière possibilité. L'étude qui a fait l'objet d'une publication (F. WENGER et R. WIART, 1974), est effectuée en polarisant l'électrode dans le domaine de la dissolution anodique. Dans ces conditions, la structure cristalline de l'électrode n'évolue pas au cours des mesures d'impédance en basse fréquence, ce qui ne peut être réalisé dans le domaine de l'électrocristallisation, à cause de la durée limitée de la croissance épitaxique du cuivre sur un support monocristallin (J.B. de CUSMINSKY 1970; J.B. de CUSMINSKY et H. WILMAN, 1972).

-----

C H A P I T R E    I I

-----

M E T H O D E S    E X P E R I M E N T A L E S

-----



## II-1 CELLULES D'ELECTROLYSE ET ELECTROLYTES

### II-1-1 Dispositif à disque tournant employé pour l'étude du système Cu/Cu SO<sub>4</sub> :

Nous avons étudié la dissolution anodique du cuivre dans une solution de composition : Cu SO<sub>4</sub> 0,5 M + H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 0,5 M préparée à partir de produits "purs pour analyses" et d'eau permutée sur résines échangeuses d'ions.

La solution est placée dans une cellule en verre de forme cylindrique et à double paroi, ce qui permet de thermostatier la solution à (25,0 ± 0,5)°C tout au long des mesures, au moyen d'une circulation d'eau.

La contre-électrode est constituée par un disque de cuivre de même diamètre que l'intérieur de la cellule, et posé au fond de cette dernière.

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant. Elle est constituée par la section droite d'un barreau cylindrique de cuivre dont la surface latérale a été isolée par un enrobage de résine spécifique.

Nous avons utilisé deux électrodes de travail : une électrode monocristalline et une électrode polycristalline qui ont été préparées de la manière suivante :

- L'électrode monocristalline a été découpée, à la scie électrolytique pour éviter tout phénomène de recristallisation dû à des contraintes mécaniques, dans un barreau cylindrique monocristallin de 8,5 mm de diamètre, de section droite parallèle à la famille de plans (110) et de pureté 99,95 .

- L'électrode polycristalline a été réalisée à partir du même barreau monocristallin. Un morceau de barreau monocristallin a été fondu dans un tube en quartz sous un vide de  $10^{-6}$  torr pour éviter toute introduction d'impuretés, puis trempé, toujours sous vide dans l'eau à température ambiante. Il a ensuite été ramené au diamètre de 8,5 mm. L'échantillon ainsi obtenu a été révélé, par attaque chimique dans un mélange à 30 % de  $\text{HNO}_3$  et 70 % de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , la présence de grains disposés grossièrement suivant une structure de type basaltique. Un diagramme de rayons X, en cristal tournant, a permis de vérifier que l'échantillon présentait bien une structure polycristalline. On a obtenu de cette manière une électrode polycristalline de même diamètre et de même provenance que l'électrode monocristalline.

Avant chaque expérience, la surface de l'électrode de travail a été polie, mécaniquement d'abord, puis électrolytiquement, dans une solution à 66 % d'acide orthophosphorique et 34 % d'eau, sous une tension de 1,25 Volt. Ce polissage électrolytique permet, d'une part, d'obtenir une surface plane et régulière, et d'autre part d'éliminer sur le monocristal la zone perturbée par le polissage mécanique.

Toutes les mesures présentées dans cette étude de l'interface  $\text{Cu}/\text{Cu SO}_4$ , ont été réalisées en se plaçant à l'abri de l'influence du transport de matière : ceci a été obtenu en entraînant l'électrode à disque dans un mouvement de rotation uniforme autour de son axe, à la vitesse de 3000 tours par minute. En effet, au-delà de 2000 tours par minute, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode est sans influence sur la courbe de polarisation stationnaire obtenue.

Le potentiel de l'électrode de travail a été mesuré par rapport au potentiel d'une électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl.

II-1-2 Cellule réalisée pour l'étude de l'interface Ag/Ag NO<sub>3</sub> :

Pour étudier le comportement de l'interface Ag/Ag NO<sub>3</sub> au voisinage du potentiel d'équilibre, nous avons employé une solution de nitrate 0,6 M et une solution, 0,6 M en nitrate d'argent, enrichie en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par l'addition de nitrate de potassium. Ces solutions ont été préparées à partir de produits "purs pour analyse" et d'eau permutée sur résines échangeuses d'ions.

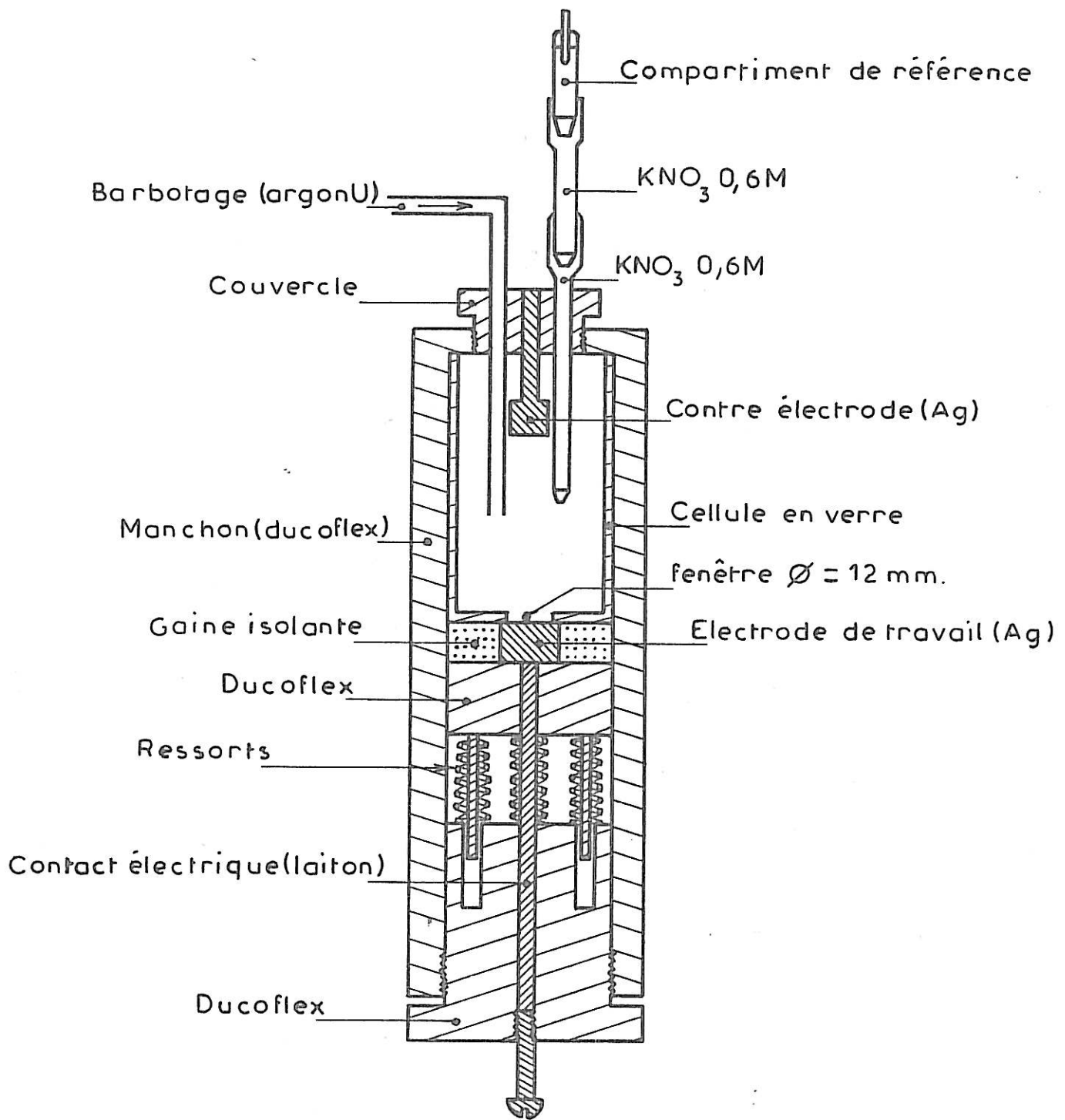
La cellule réalisée pour l'étude de l'interface Ag/Ag NO<sub>3</sub> est représentée sur la Figure II-1. Elle est constituée par un cylindre de verre de contenance 50 cm<sup>3</sup> environ. Ce volume d'électrolyte est suffisamment faible pour être désaéré efficacement par un barbotage d'argon U. Il est possible ainsi d'annuler le courant résiduel dû à la réduction de l'oxygène dissout.

La cellule de verre est emboîtée dans un manchon de résine "Ducoflex" opaque.

L'électrode de travail est constituée par la section droite d'un cylindre polycristallin d'argent de pureté 4 N, maintenue en contact avec l'électrolyte à travers une fenêtre circulaire de 12 mm de diamètre découpée dans le fond de la cellule. L'étanchéité est assurée par écrasement du métal contre le fond de la cellule. L'absence d'isolant autour de l'électrode permet d'éviter toute pollution éventuelle de la solution.

Durant toutes les expériences, l'électrode reste immobile. En effet, dans la gamme des courants étudiés avec le système Ag/Ag NO<sub>3</sub> (inférieurs au mA), le transport de matière ne constitue pas une étape qui limite la vitesse de la réaction globale.

Les courbes de polarisation stationnaires et les diagrammes d'impédance sont donc obtenus à l'abri du transport de matière.



CELLULE DE MESURE

Fig. II-1

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport au potentiel d'une électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl. Pour éviter que le contact entre les ions  $\text{Ag}^+$  de la solution et les ions  $\text{Cl}^-$  ne détériore l'électrode de référence en obstruant le fritté, il a été nécessaire d'interposer entre le compartiment de référence et la solution deux compartiments de protection munis de frittés et contenant une solution de nitrate de potassium de concentration 0,6M.

Avant chaque expérience, l'électrode a été polie mécaniquement, au papier émeri 800.

## II-2 TRACE DES COURBES COURANT-TENSION

Les courbes densité de courant-tension ont été relevées dans des conditions galvanostatiques, c'est-à-dire en imposant le courant et en mesurant la tension  $U$  entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Cette tension comprend un terme de chute ohmique  $R_e I$  où  $I$  est le courant et  $R_e$  la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce terme est mesuré par une méthode de coupure mise au point au laboratoire (Ph. MOREL, 1969) : Un relais en série avec la contre-électrode coupe le courant  $I$  en quelques nanosecondes. La tension d'origine ohmique disparaît beaucoup plus vite que la tension d'origine électrochimique, et peut ainsi être mesurée à l'aide d'un oscilloscope. Après déduction du terme de chute ohmique, on obtient une tension corrigée  $V$ .

Le tracé de la courbe de polarisation stationnaire du système  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , à des courants de l'ordre du  $\mu\text{A}$ , a nécessité la réalisation au laboratoire du galvanostat faible bruit dont le schéma est représenté sur la figure II-2a. Le galvanostat, son alimentation sur accumulateurs et la cellule sont placés dans un blindage en mummétal. De cette manière, nous parvenons

## GALVANOSTAT FAIBLE BRUIT

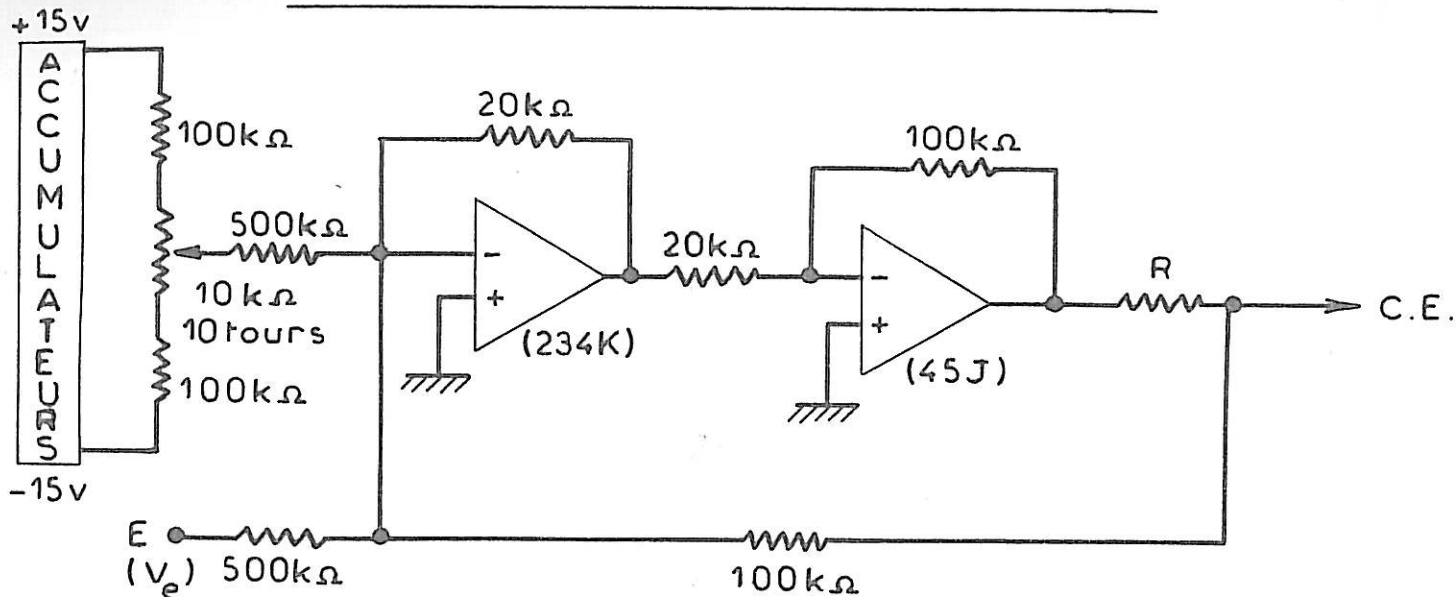
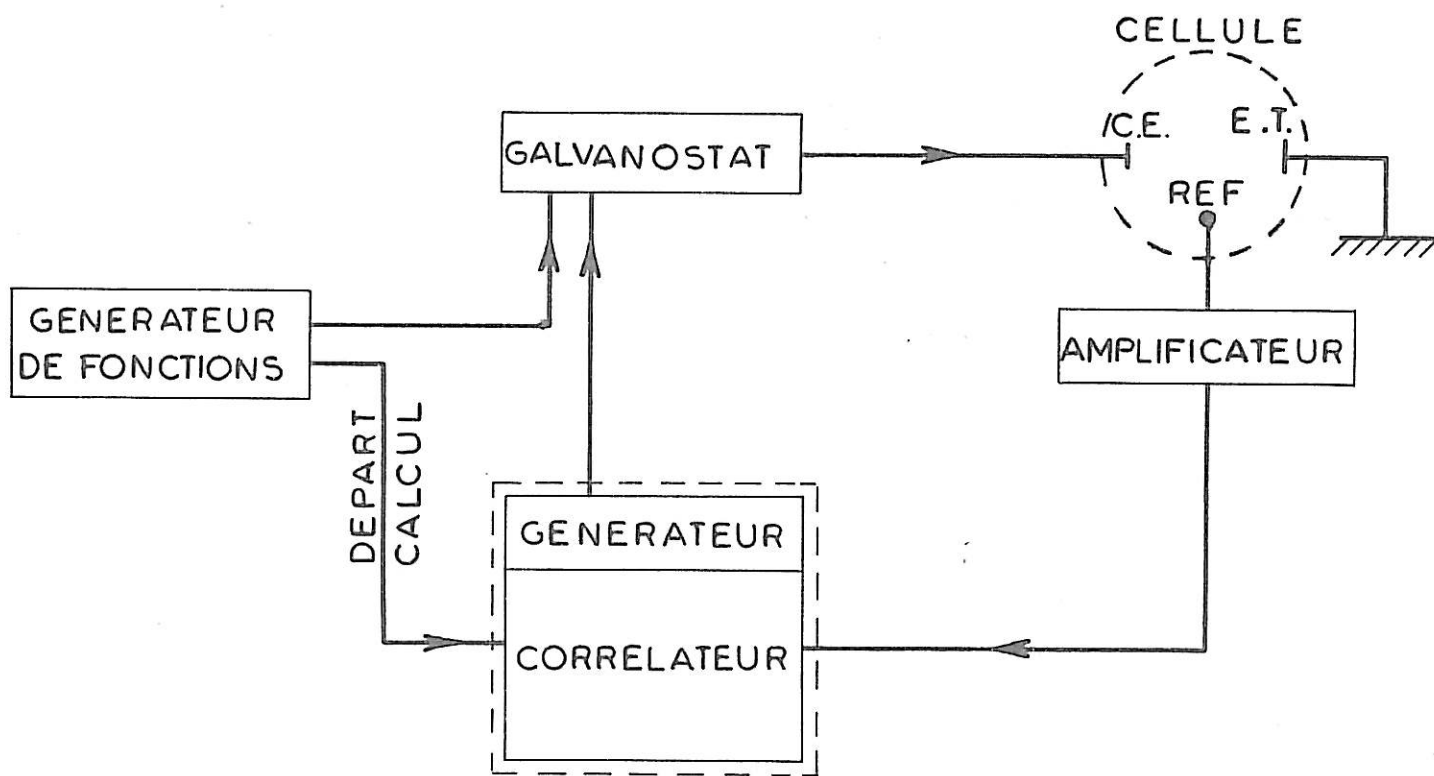


Fig. II-2 (a)

## MESURE DE L'IMPEDANCE (SCHEMA DE MONTAGE)



ANALYSEUR DE FONCTION DE TRANSFERT

Fig. II-2 (b)

à réguler le courant d'électrolyse au voisinage de l'équilibre à  $0,02 \mu\text{A}$  près (en prenant pour résistance  $R = 100 \text{ k}\Omega$ ) et les fluctuations du courant dans une large bande de fréquence ne dépassent pas cette valeur. Pour éviter toute perturbation du système par la mesure de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, nous avons employé un voltmètre à très forte impédance d'entrée, supérieure à  $20 \text{ G}\Omega$ .

### II-3 MESURE DE L'IMPEDANCE

#### II-3-1 Principe de la mesure et méthode :

Le montage réalisé pour la mesure de l'impédance d'une électrode traversée par un courant stationnaire est semblable à celui dont le schéma est représenté sur la figure II-2b, mais ne comporte pas le générateur de fonctions.

L'impédance de la cellule est mesurée à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert (Solartron JM 1600 et extension hautes fréquences JX 1639) qui nous a permis d'explorer une gamme de fréquences comprise entre  $20 \text{ kHz}$  et  $0,003 \text{ Hz}$ .

Le galvanostat règle le courant entre la contre-électrode C.E. et l'électrode de travail E.T. La tension sinusoïdale d'amplitude  $\Delta V_e$  fournie par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert est injectée à l'entrée E du sommateur réalisé à l'aide de l'amplificateur opérationnel 234 K. Ce dispositif permet de superposer au courant continu régulé par le galvanostat un courant sinusoïdal d'amplitude  $\Delta I = \frac{\Delta V_e}{5 R}$ , en phase avec le signal délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert. La réponse de la cellule, c'est-à-dire la tension sinusoïdale  $\Delta U$  prise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence REF, est amplifiée sans déphasage puis injectée dans le corrélateur où elle est comparée au signal sinusoïdal délivré

par le générateur. Si l'amplitude  $\Delta I$  de la perturbation est suffisamment faible pour que la réponse en tension de la cellule soit une fonction linéaire de cette perturbation, le corrélateur fournit alors les composantes R et G de l'impédance électrochimique  $Z = R - j G$ .

Afin de satisfaire les conditions de linéarité lors de l'étude de l'interface  $Ag/AgNO_3$ , nous avons dû superposer au courant continu délivré par le galvanostat une perturbation sinusoïdale d'amplitude  $\Delta I < 1 \mu A$ . Avec une telle amplitude, il a été nécessaire de placer la cellule et le galvanostat dans l'enceinte en mumétal, afin d'assurer au corrélateur un rapport signal sur bruit suffisant pour permettre la mesure. Nous avons dû également employer un amplificateur à gain élevé (amplificateur TEKTRONIX type 3A9 : Gains 1000 à 10000) afin d'amplifier la réponse en tension de la cellule avant de l'injecter dans le corrélateur.

#### II-3-2 Mesure de l'impédance au cours d'une variation de courant :

Nous avons mesuré en hautes fréquences l'impédance de l'interface  $Cu/CuSO_4$ , d'une part après annulation du courant d'électrolyse et d'autre part au cours d'une variation sinusoïdale de ce dernier.

Le montage réalisé pour ce type de mesures a été représenté schématiquement sur la figure II-2b : Un générateur de fonctions (type EURELCO, modèle 100) permet de superposer au courant continu régulé par le galvanostat, un signal carré ou sinusoïdal d'amplitude élevée (de l'ordre de 10 ou 20 mA) et de basse fréquence (inférieure à 0,3 Hz). Au courant résultant, on superpose le signal sinusoïdal de mesure, de haute fréquence  $f$  (supérieure à 200 Hz) et de faible amplitude ( $\Delta I = 0,5 \text{ mA}$ ), délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert.



Le premier type d'expérience consiste à annuler brutalement le courant stationnaire d'électrolyse traversant la cellule au moyen du signal carré du générateur de fonctions. Après annulation du courant, la mesure de l'impédance à la fréquence  $f$  est alors déclenchée manuellement toutes les 5 s. Au bout de 50 s, le signal carré rétablit le courant d'électrolyse qui est maintenu jusqu'à ce que le système retrouve son état stationnaire. Chaque cycle de ce type permet de suivre au cours du temps l'évolution de l'impédance mesurée à une fréquence  $f$  donnée.

Le deuxième type d'expérience consiste à faire osciller le courant d'électrolyse entre 10 et 20 mA. à des fréquences comprises entre 0 (conditions stationnaires) et 0,2 Hz. A chaque extrêmem de la sinusoïde, on mesure l'impédance. Le déclenchement de la mesure s'effectue automatiquement au moyen d'un signal carré, délivré par le générateur de fonction, dont la fondamentale est en quadrature avec le signal sinusoïdal. La période  $T$  du signal sinusoïdal délivré par le générateur de fonction reste toujours suffisamment longue par rapport au temps de corrélation  $\Delta t$  ( $\Delta t/T < 1/10$ ) pour que la variation du courant d'électrolyse soit faible durant la mesure de l'impédance.

## II-4 MESURES RADIOCHIMIQUES

### II-4-1 Principe de la mesure :

Afin de mesurer le courant d'échange entre les atomes d'argent métalliques et les cations  $Ag^+$  de la solution de nitrate d'argent, nous avons employé une méthode de radiotraceurs proposée dans la littérature (D.S. NEWMAN, J.Mc CARTHY, M. HECKAMAN, 1971 et 1972).

La méthode consiste à mettre l'électrode d'argent en contact avec une solution de nitrate d'argent contenant une quantité, fixée à l'avance, d'ions  $Ag^+$  provenant d'un radioisotope de l'argent dont l'activité spécifique

est connue. Si un phénomène d'échange de matière a bien lieu uniformément sur toute la surface de l'électrode, il tend alors à équilibrer au cours du temps la proportion d'argent marqué de part et d'autre de l'interface. En effet, les courants cathodiques et anodiques traversant l'interface étant égaux, la proportion d'argent marqué à la surface de l'électrode augmente en cours d'expérience et tend à devenir égale à la proportion d'argent marqué dans la solution.

Le coefficient d'autodiffusion de l'argent est suffisamment faible pour que la contribution des atomes d'argent radioactifs ayant pénétré à l'intérieur du métal durant le maintien puisse être négligée.

En mesurant l'activité de la surface, on peut à partir de l'activité spécifique du radioisotope employé, calculer le nombre d'atomes d'argent marqués présents à la surface de l'électrode à différents instants  $t$ . Connaissant le rapport entre le nombre d'ions  $\text{Ag}^+$  marqués et le nombre total d'ions  $\text{Ag}^+$  dans la solution, on peut alors tracer la courbe donnant, en fonction du temps  $t$  de maintien de l'électrode dans la solution, le nombre d'atomes d'argent de la surface, qui proviennent de la solution. De la pente de la tangente à l'origine de la courbe, on déduit le flux d'ions  $\text{Ag}^+$  à travers l'interface dans le sens électrolyte-métal. Ce flux permet d'obtenir le courant d'échange.

#### II-4-2 Technique d'autoradiographie :

Une autoradiographie de la surface de l'électrode permet de vérifier si l'échange de matière a bien lieu suivant le schéma idéal d'un phénomène qui se déroule uniformément sur toute la surface de l'électrode, ou bien si, sur la surface, existent des zones plutôt anodiques et des zones plutôt cathodiques.

Après maintien de l'électrode à courant global nul dans l'électrolyte, on laisse la surface en contact avec un papier photographique pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines, suivant l'activité de la surface et la sensibilité du film.

Cette technique permet de mettre en évidence et de localiser les zones cathodiques de dépôt d'argent à la surface de l'électrode.

#### II-4-3 Conditions expérimentales employées :

La solution mise en contact avec l'électrode a été préparée à partir de nitrate d'argent pur pour analyse, d'eau permutée sur résines échangeuses d'ions. Elle a été activée par une solution mère de nitrate d'argent acide (2,5 M en  $\text{HNO}_3$ ) d'activité 0,6 mCi/ml. L'électrolyte utilisé est 0,6 M en  $\text{Ag NO}_3$  et contient 2 ml de solution mère par litre.

Le radioisotope employé,  $\text{Ag}^{110}$ , ayant une activité de 6,8 Ci/g. le rapport du nombre d'ions marqués au nombre total d'ions  $\text{Ag}^+$  contenus dans l'électrolyte utilisé vaut  $2,7 \times 10^{-6}$  environ. Ce rapport s'est révélé suffisamment élevé pour qu'il soit possible de mesurer aisément, après quelques dizaines d'heures de maintien dans l'électrolyte, l'activité de la surface de l'électrode. En outre, la quantité de solution mère introduite dans l'électrolyte est suffisamment faible (2 ml par litre) pour ne pas modifier le pH de la solution 0,6 M en  $\text{Ag NO}_3$  (pH = 4,5). La concentration des ions  $\text{Ag}^+$  peut, elle aussi, être considérée comme inchangée. En effet, la solution mère étant 1 M en  $\text{Ag NO}_3$ , l'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  introduit modifie la concentration de un millième.

L'électrolyte est introduit dans la cellule dont le schéma est représenté sur la figure II-3. Dans la cellule en position 1, l'électrolyte est désaéré à l'argon U pendant une demi-heure. L'électrode est serrée dans un joint de téflon destiné à assurer l'étanchéité de la cellule. En position 2, l'électrolyte est mis en contact avec l'électrode. Pendant tout le maintien on désaère la solution à l'argon U et la cellule est maintenue dans l'obscurité.

L'électrode utilisée est constituée par la section droite d'un barreau cylindrique polycristallin d'argent de pureté 4 N, de diamètre 15 mm. Avant chaque maintien, l'électrode est polie au papier émeri de grade 800.

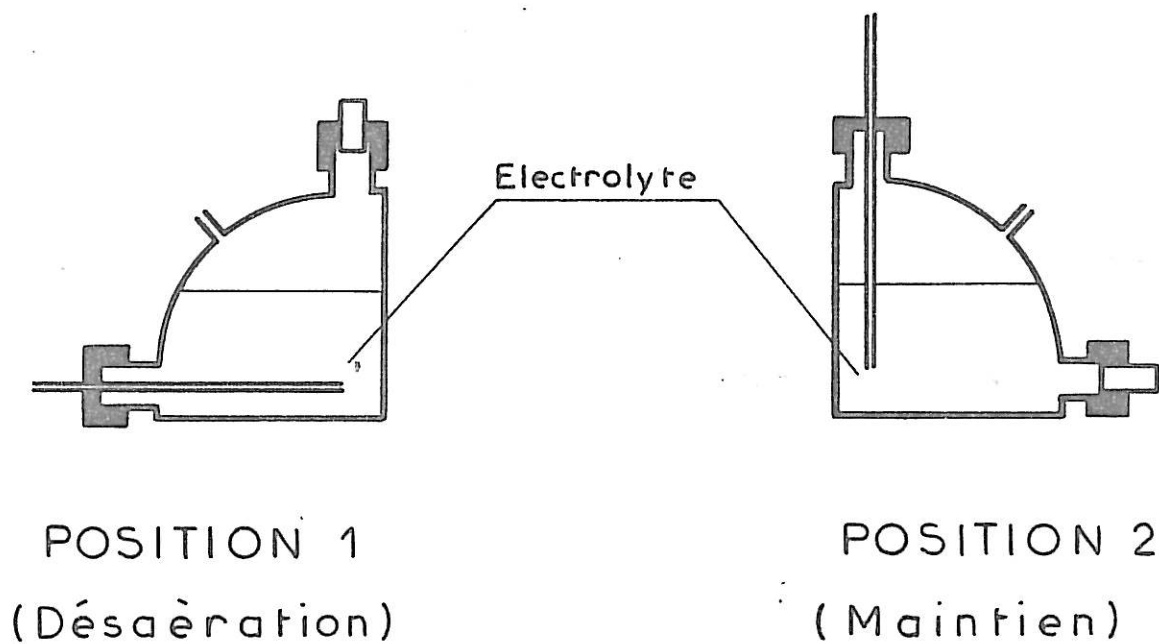
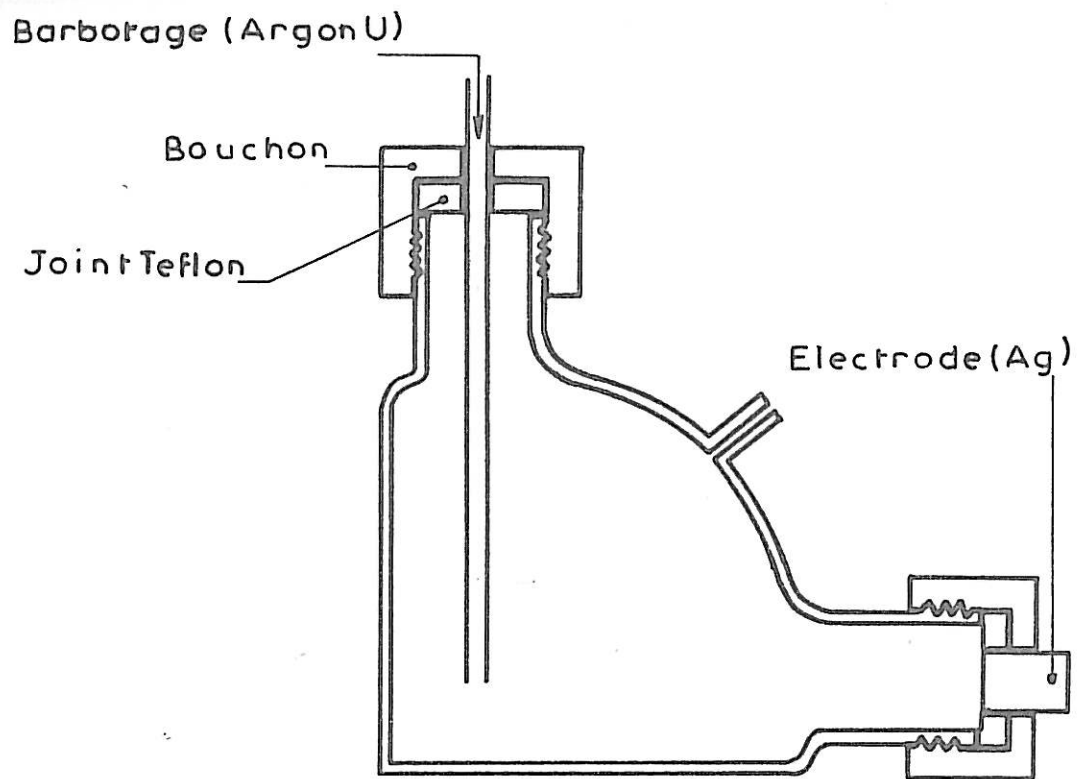


Fig. II-3

Après chaque expérience, l'électrode est lavée pour supprimer les traces de nitrate d'argent présentes à la surface. Sa surface latérale est ensuite décapée à l'acide nitrique afin de dissoudre l'argent déposé par les infiltrations d'électrolyte entre le joint de téflon et l'électrode. L'activité de l'électrode est alors mesurée au scintillateur. On la compare à l'activité d'un échantillon étalon constitué par une électrode identique sur la section droite de laquelle a été déposé 0,1 ml d'électrolyte, c'est-à-dire 0,06 milliatome-gramme d'argent. On peut calculer alors directement le nombre d'atomes-grammes d'argent présents à la surface de l'électrode au bout du maintien, et qui proviennent de l'électrolyte. Cette méthode nous permet de ne faire intervenir dans les calculs, ni le rendement du scintillateur, ni la durée de vie de l'isotope  $Ag^{110}$ .

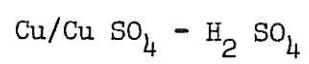
En faisant varier la durée du contact électrolyte-métal, on peut suivre, en fonction du temps, l'évolution du nombre d'atomes d'argent de la surface de l'électrode, qui proviennent de l'électrolyte.

-----

C H A P I T R E III

- - - - -

E T U D E D E L ' I N T E R F A C E



- - - - -

### III-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### III-1-1 Courbes courant-tension stationnaires :

Sur la Figure III-1, nous avons représenté les courbes courant-tension stationnaires de dissolution anodique, corrigées du terme de chute ohmique  $R_e I$ , que nous avons obtenues avec l'électrode monocristalline (courbe 1) et l'électrode polycristalline (courbe 2) de même diamètre 8,5 mm. La résistance de l'électrolyte  $R_e$  a été mesurée tout au long des courbes 1 et 2 par la méthode de coupure. Elle est indépendante du courant et vaut avec les deux électrodes  $R_e = (3,0 \pm 0,1) \Omega$ .

Aux faibles intensités, les deux courbes obtenues sont confondues puis se séparent progressivement lorsque la polarisation anodique augmente. Entre 90 et 120 mV, la courbe 2 relative au polycristal se déduit de celle qui caractérise le monocristal (courbe 1), par une affinité par rapport à l'axe des potentiels, dont le rapport  $k$  vaut :

$$k = 1,4 \pm 0,1$$

#### III-1-2 Diagrammes d'impédance :

Sur la figure III-2, nous avons représenté, à titre d'exemple, deux diagrammes d'impédance tracés dans le plan complexe ( $R-R_e ; j G$ ) obtenus avec les deux électrodes, aux points  $A_1$  et  $A_2$  de la figure III-1, c'est-à-dire pour la même tension anodique  $V = + 110$  mV/E.C.S.

Sur les deux diagrammes, on constate qu'en haute fréquence la capacité de la double couche électrochimique court-circuite l'impédance faradique et l'on retrouve la résistance  $R_e$  de l'électrolyte, qui a été choisie comme origine des abscisses.

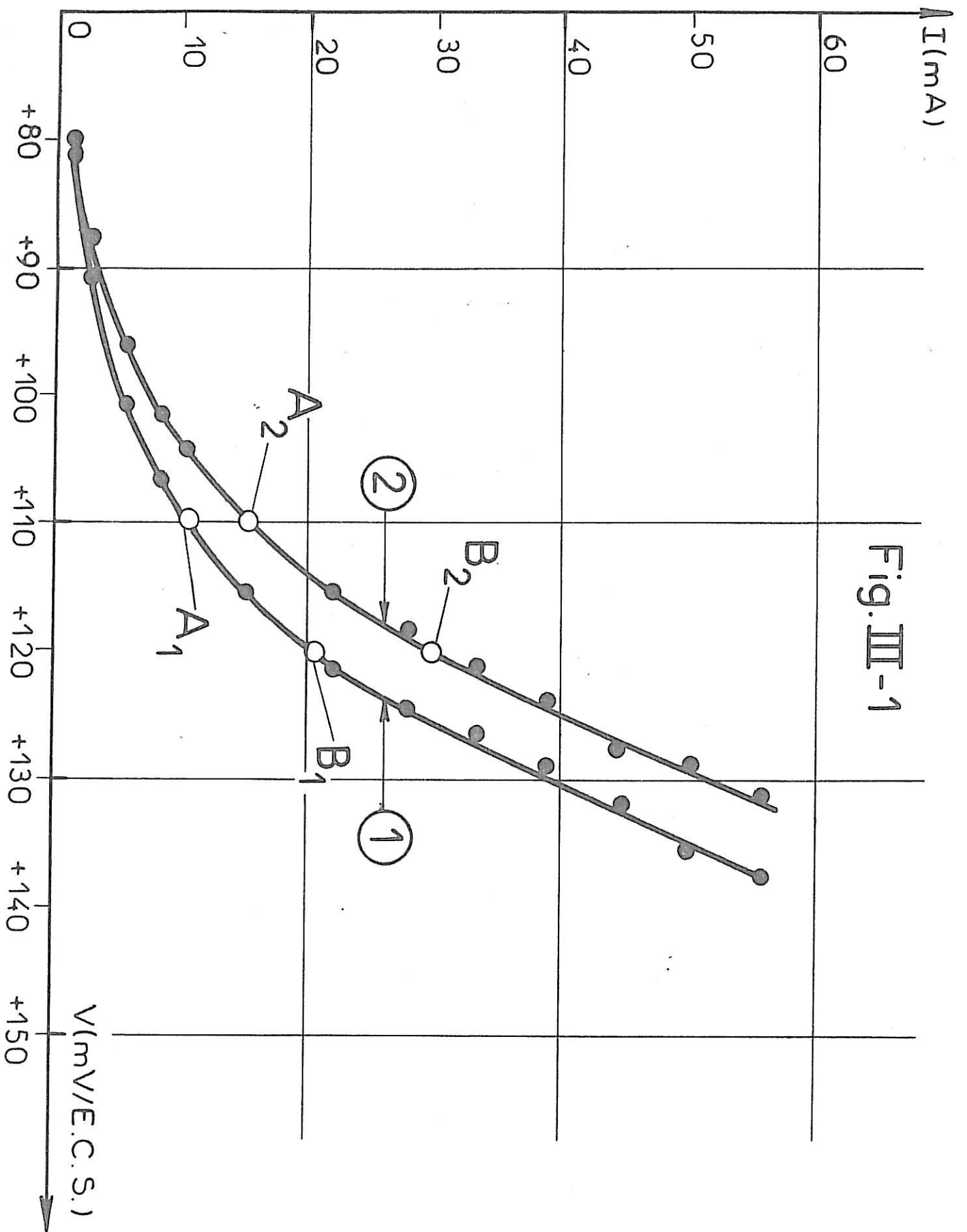


Fig. III-1



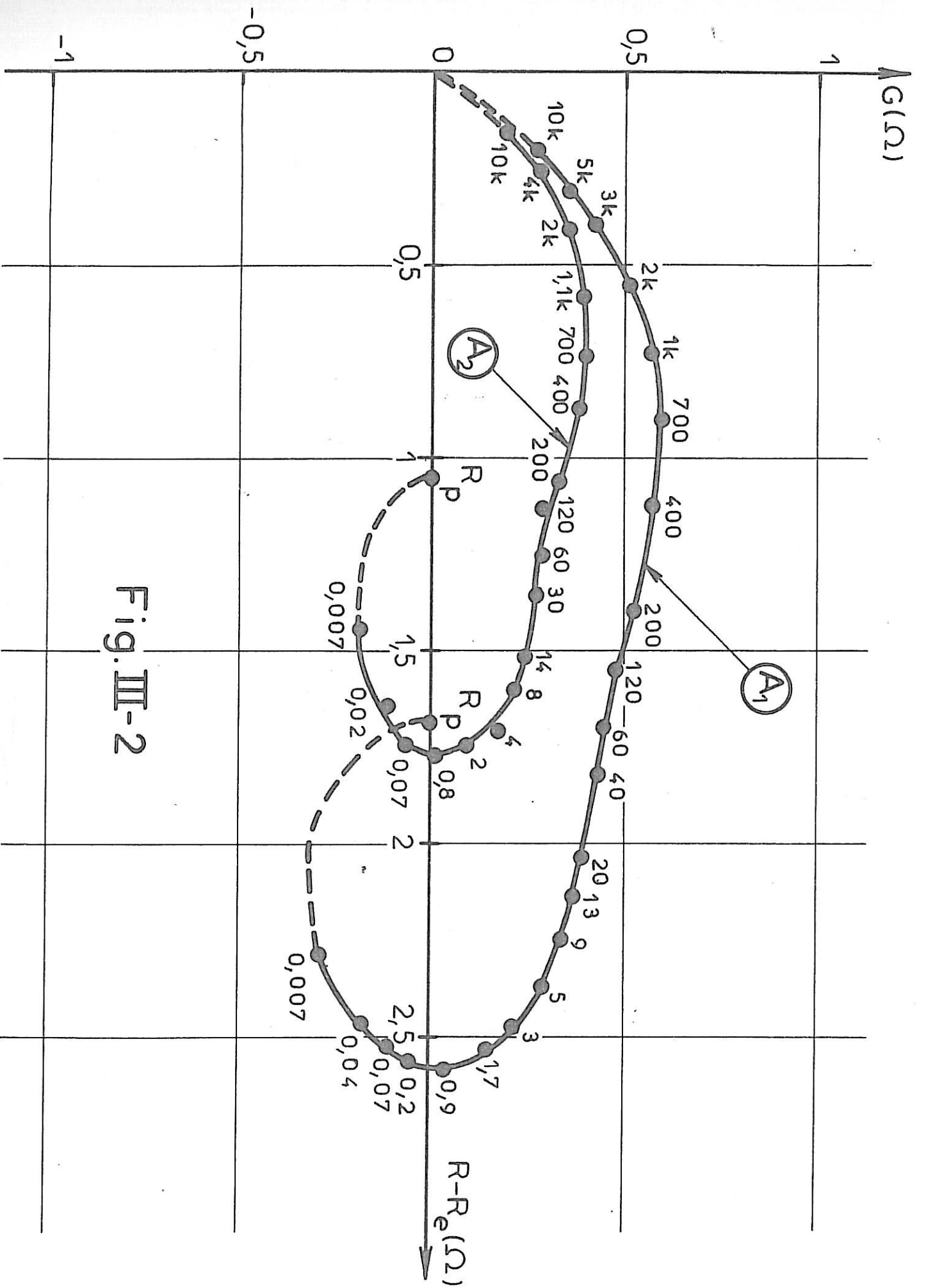


Fig. III-2

Entre 10 kHz et 200 Hz environ, chaque diagramme est un arc de cercle qui correspond au transfert de charge. Le fait que cet arc soit centré en-dessous de l'axe des potentiels indique une dispersion avec la fréquence des éléments du circuit formé par la capacité de la double couche en parallèle sur la résistance de transfert.

Aux fréquences inférieures à 200 Hz, on met en évidence deux processus de relaxation : les deux diagrammes présentent une boucle capacitive entre 200 et 1 Hz environ, puis, en-dessous de 1 Hz une boucle inductive ( $G < 0$ ). Celle-ci, extrapolée à fréquence nulle, conduit à la résistance de polarisation  $R_p$ , correspondant à l'inverse de la pente de la courbe de polarisation stationnaire, au point où a été relevé le diagramme.

Les deux diagrammes présentent la même allure, et l'on constate que le diagramme ( $A_1$ ) obtenu avec le monocristal, se déduit du diagramme ( $A_2$ ) relatif au polycristal, par une homothétie de centre 0, et dont le rapport est égal au rapport d'affinité  $k$  existant entre les courbes 1 et 2 de la figure III-1.

A d'autres potentiels, situés dans le domaine où les deux courbes de polarisation sont affines l'une de l'autre, on retrouve des résultats analogues, avec le même rapport d'homothétie  $k$  :

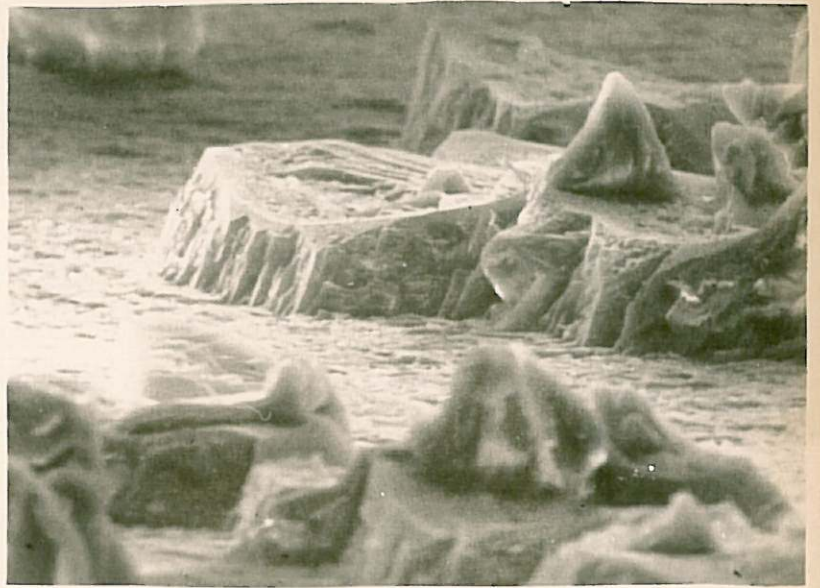
$$k = 1,4 \pm 0,1$$

### III-1-3 Observations de la surface des deux électrodes :

Sur la figure III-3, nous avons représenté à titre d'exemple, les micrographies de répliques de la surface du monocristal et du polycristal respectivement maintenus dans les conditions de polarisation des points  $B_1$  et  $B_2$  de la figure III-1. La durée du maintien galvanostatique, de l'ordre de grandeur de celle nécessaire au relevé d'un diagramme d'impédance, correspond au passage d'une même quantité d'électricité (90 coulombs) à travers les deux échantillons.



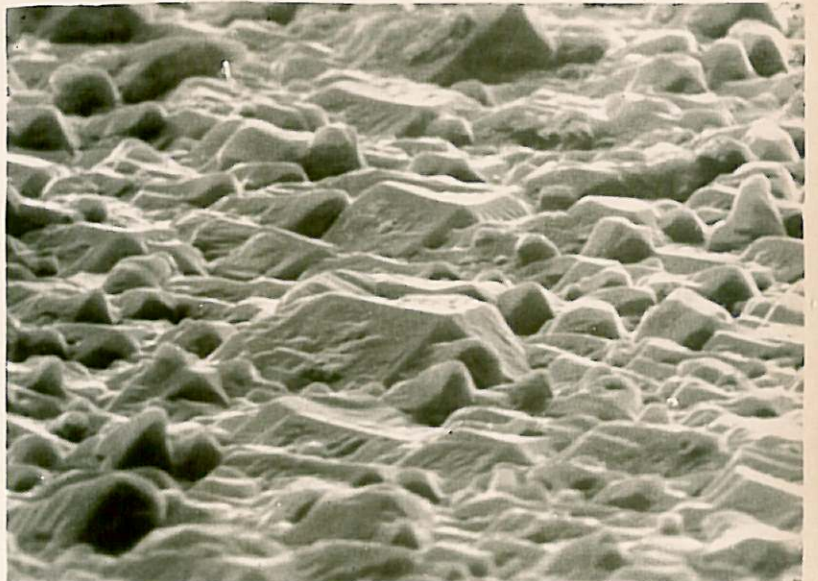
a  $200\mu$



b  $20\mu$



c  $200\mu$



d  $20\mu$

Fig. III-3



On constate que les figures d'attaque du polycristal (micrographies c et d) sont beaucoup plus nombreuses et plus petites que celles de l'électrode monocristalline (micrographies a et b), dont la surface présente quelques cavités à fond plat disséminées sur une surface plane.

#### III-1-4 Etude de l'impédance mesurée en haute fréquence :

Par la mesure de l'impédance en haute fréquence, on accède aux éléments du circuit formé par la résistance de transfert en parallèle sur une capacité. En imposant une perturbation de polarisation de l'électrode, il est possible de comparer le temps que met cette capacité pour s'ajuster à une nouvelle valeur stationnaire, à la constante de temps caractéristique de l'impédance inductive.

Une première méthode consiste à suivre la réponse de l'interface à une coupure brusque du courant stationnaire d'électrolyse. Sur la figure III-4, on a représenté l'évolution de la tension  $V$  de l'électrode avec le temps enregistrée immédiatement après coupure du courant et pendant une période de 50 s. Le monocristal (courbe 1) et le polycristal (courbe 2) ont été préalablement maintenus dans les conditions de polarisation des points  $B_1$  et  $B_2$  de la figure III-1. On constate que, pendant un intervalle de temps de 40 s, l'évolution  $V(t)$  est la même avec les deux électrodes, et qu'elle est suffisamment lente pour permettre une mesure d'impédance à des fréquences supérieures à 1 kHz. En effet, le temps nécessaire à la corrélation (inférieur à 1 s) est alors suffisamment petit pour que la dérive de la tension pendant ce temps soit sans influence sur la mesure d'impédance.

Les résultats des mesures d'impédance effectuées toutes les 5 s après l'instant de la coupure sont rassemblés sur la figure III-5. Un seul diagramme d'impédance a été tracé : il représente l'évolution en fonction du temps  $t$  de l'impédance ( $R, jG$ ), du monocristal ainsi que celle du polycristal après polarisation respective aux points  $B_1$  et  $B_2$  des courbes de la figure III-1. En effet, bien que l'état de surface des deux électrodes ait

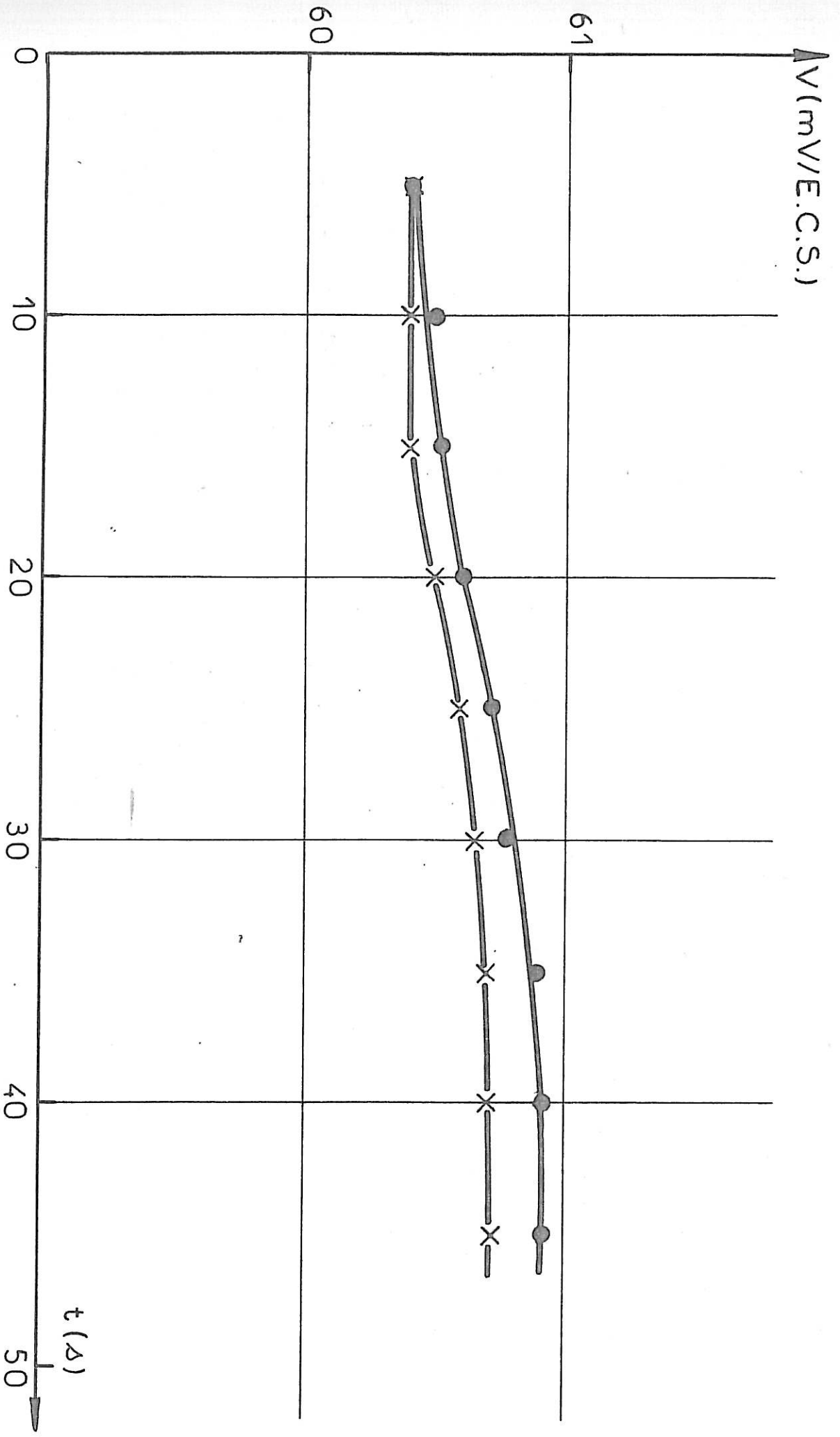


Fig. III-4

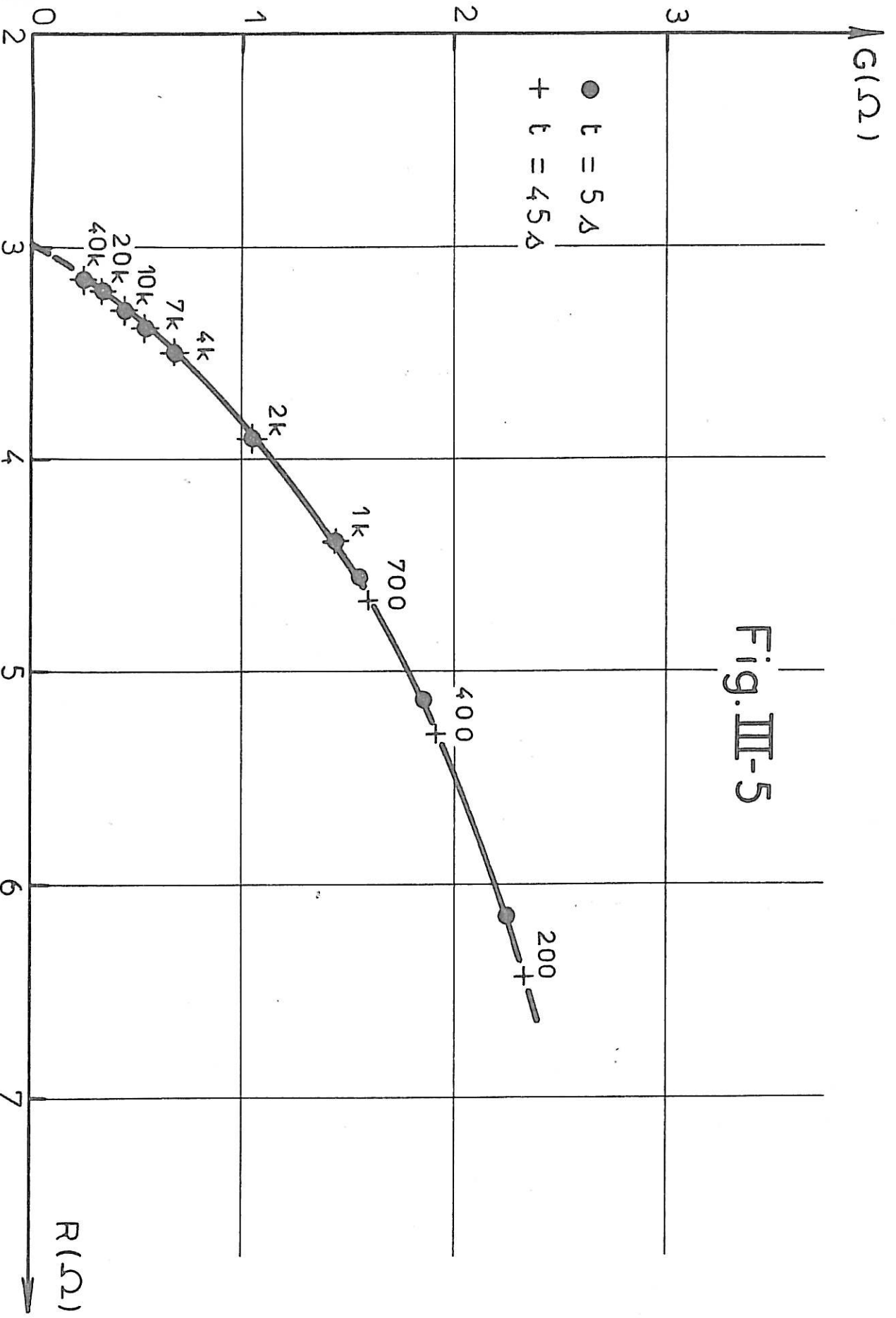


Fig. III-5



été différent à l'instant de la coupure, comme l'ont montré les micrographies de la figure III-3, l'impédance du monocristal se confond avec celle du polycristal après la coupure. Aux fréquences supérieures à 1 kHz, cette impédance n'évolue pas pendant la durée de la coupure tandis qu'il apparaît une évolution de la valeur commune de l'impédance aux fréquences inférieures, probablement à cause de processus faradiques se déroulant à l'interface. Il est de plus essentiel de remarquer qu'avec les deux électrodes, le temps nécessaire pour que la capacité prenne une nouvelle valeur est inférieur à 5 s.

Une deuxième méthode pour comparer la constante de temps de l'impédance inductive au temps nécessaire à l'ajustement de la capacité consiste à étudier, cette fois, l'évolution de la capacité en fonction d'une variation continue du courant  $I$  d'électrolyse.

Sur la figure III-6, nous avons représenté la dispersion en fréquence de la capacité, considérée en parallèle sur la résistance de transfert, que nous avons obtenue avec l'électrode monocristalline polarisée aux points  $A_1$  ( $I = 10$  mA) (courbe 1) et  $B_1$  ( $I = 20$  mA) (courbe 2) de la figure III-1, dans les conditions stationnaires. On voit qu'à chaque fréquence, cette capacité augmente considérablement lorsque le courant croît. En imposant au courant  $I$  une variation sinusoïdale ayant comme valeurs extrêmes 10 mA et 20 mA, et une fréquence  $f_0$ , il est possible de suivre l'évolution, en fonction de  $f_0$  de la capacité mesurée à l'instant où le courant passe par un extrênum. La fréquence  $f_0$  varie entre 0 (conditions stationnaires) et la valeur de 0,2 Hz. Cette valeur est la valeur maximale pour laquelle le temps de corrélation nécessaire à la mesure de l'impédance reste suffisamment petit pour que la variation de  $I$  puisse être négligée pendant la détermination de cette capacité. Pour toutes ces valeurs de  $f_0$ , à chaque extrênum de  $I$ , on retrouve les valeurs de la capacité obtenues dans les conditions stationnaires, qui sont données sur la figure III-6.

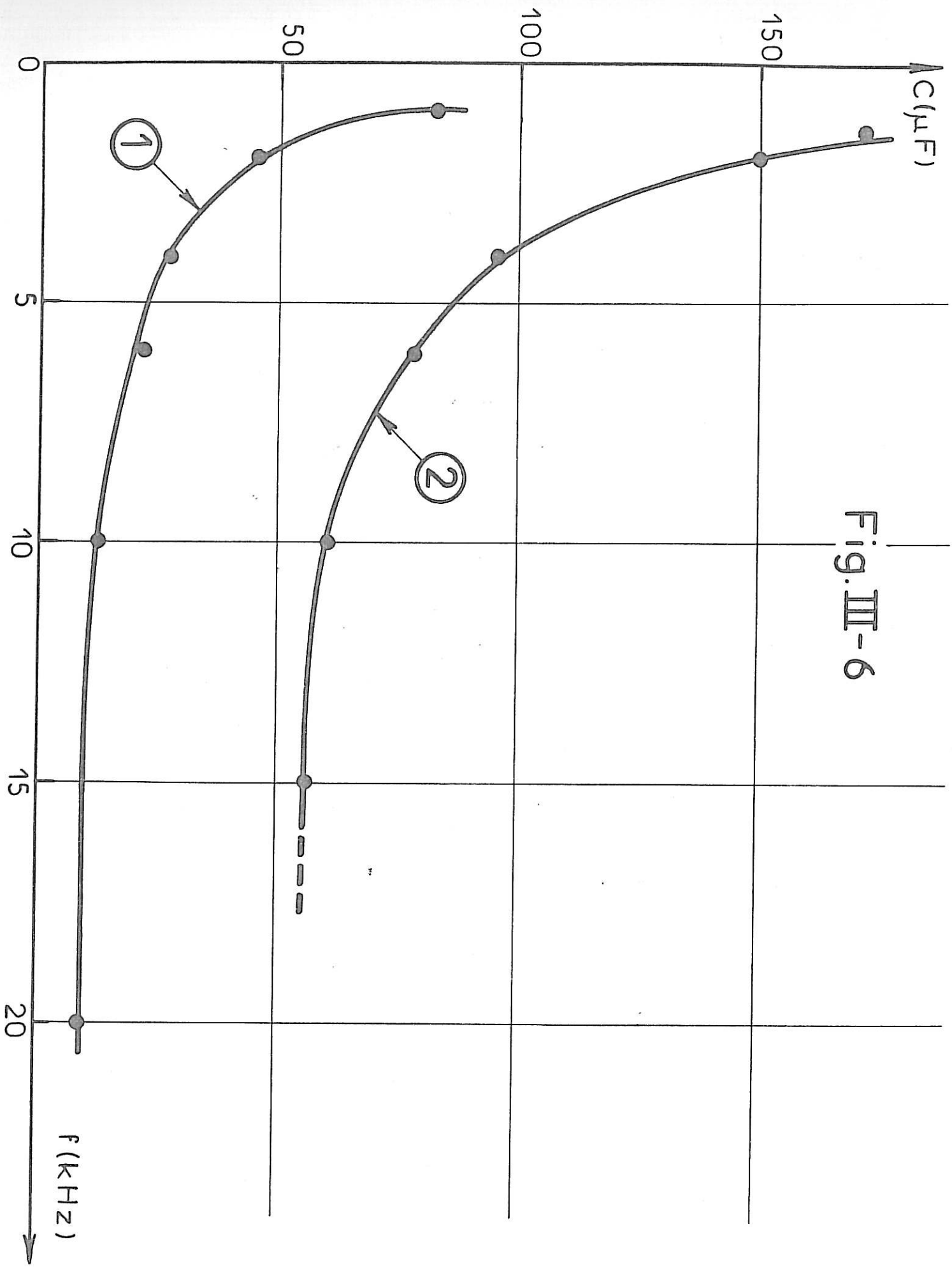


Fig. III-6



Par conséquent, même pour  $f_0 = 0,2$  Hz, valeur à laquelle le paramètre associé au processus de relaxation le plus lent, à l'origine de l'impédance inductive, peut être considéré comme "gelé", la capacité s'ajuste, à chaque extrêmu de courant, à la valeur stationnaire correspondante.

### III-2 DISCUSSION

Dans l'hypothèse où l'évolution de l'aire A avec le potentiel V est à l'origine de la constante de temps associée au caractère inductif de l'impédance, il est possible, à partir des diagrammes d'impédance, d'évaluer la variation de A avec V.

Il est tout d'abord important de souligner que les valeurs des deux constantes de temps d'origine faradiques observées sur les diagrammes d'impédance sont nettement distinctes. Par suite, pour la fréquence à laquelle le diagramme d'impédance traverse l'axe réel, le terme  $\frac{\Delta A}{\Delta V}$  peut être considéré comme nul et l'impédance  $Z_f$  se réduit à une résistance  $R_0^{\Delta V}$  telle que :

$$\frac{1}{R_0} = \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)_{\theta, A} + \left( \frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{V, A} \frac{d\theta}{dV} \quad [1]$$

où le terme  $\frac{d\theta}{dV}$  représente la variation du taux de recouvrement  $\theta$  en fonction de V dans les conditions stationnaires. D'autre part, l'extrapolation du diagramme à fréquence nulle donne la résistance de polarisation  $R_p$  telle que :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_0} + \left( \frac{\partial I}{\partial A} \right)_{\theta, V} \frac{dA}{dV} = \frac{1}{R_0} + J \frac{dA}{dV} \quad [2]$$

où  $\frac{dA}{dV}$  représente la variation de A en fonction de V dans les conditions stationnaires.

Des équations [1] et [2] , on déduit alors :

$$J \frac{dA}{dV} = \frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_o}$$

soit encore :

$$\frac{dA}{A dV} = \frac{1}{I} \left( \frac{1}{R_p} - \frac{1}{R_o} \right)$$

A partir des diagrammes expérimentaux relevés entre 100 et 120 mV/ECS, on détermine par ce calcul une variation relative d'aire avec le potentiel qui est d'environ 2 % par mV . Cet ordre de grandeur de  $\frac{dA}{A dV}$  ne correspond pas du tout à la variation relative de la capacité de l'électrode en fonction du potentiel, obtenue à partir des mesures d'impédance en haute fréquence. En effet, la figure III-6 montre qu'à des fréquences comprises entre 1 et 15 kHz, la variation relative moyenne de la capacité est de 30 à 40 % par mV .

Ce n'est donc pas une éventuelle variation de A avec V qui peut expliquer une aussi forte variation de capacité de l'électrode avec le potentiel. Ainsi, dans des conditions où l'électrode est traversée par un courant de dissolution anodique, il semble que la capacité de l'interface soit beaucoup plus influencée par la vitesse des processus faradiques liés à ce courant que par une variation d'aire géométrique de l'électrode.

Par ailleurs, l'évolution de l'impédance que l'on observe au cours du temps, après coupure du courant, à des fréquences inférieures à 1 kHz (Figure III-5) indique que, même à courant nul, l'interface est le siège de processus faradiques probablement liés à des phénomènes d'échange ou de corrosion. Par conséquent, à courant nul également, la capacité de l'électrode doit encore dépendre beaucoup des processus faradiques. Aussi, la mesure de la capacité des deux électrodes après la coupure du courant ne permet-elle pas de comparer leur surface, pas plus que les mesures de capacité effectuées en présence de courant.

L'étude dynamique de la capacité de l'électrode confirme que cette capacité est relativement peu influencée par le paramètre à l'origine du caractère inductif de l'impédance observé en basse fréquence. En effet, il apparaît clairement que, lors d'une perturbation de courant, le temps nécessaire pour que cette capacité s'ajuste à une nouvelle valeur est très inférieur à la constante de temps qui caractérise l'impédance inductive, voisine de 5 mn.

Cette étude de l'évolution de la capacité de l'électrode avec le potentiel ne semble pas du tout adaptée pour établir un lien entre la constante de temps associée au caractère inductif de l'impédance et une éventuelle variation d'aire de l'électrode avec le potentiel.

Il semble évident que le nombre d'atomes métalliques concernés par les réactions qui se déroulent à l'interface dépende de la structure cristalline de l'électrode, et le facteur  $k$  mis en évidence en comparant la courbe de polarisation (Figure III-1) et l'impédance (Figure III-2) d'une électrode monocristalline à celles d'une électrode polycristalline, peut correspondre à un rapport d'aire entre les deux électrodes. Une telle interprétation semble en accord avec les observations en microscopie électronique à balayage de l'état de surface des deux échantillons. En effet, étant donné le faciès différent des figures d'attaque observées sur deux électrodes à potentiel donné (Figure III-3), on peut raisonnablement penser que leurs aires sont différentes.

Cette interprétation du rapport  $k$  d'homothétie par un rapport d'aire est également compatible avec l'effet de rugosité prévu par R. de Levie (1965) et selon lequel le rapport de l'impédance d'une électrode rugueuse à celle d'une électrode plane est, dans certaines conditions, une quantité complexe. Un tel effet ne peut se manifester dans le domaine des fréquences étudiées ici, compte tenu de la résistivité de l'électrolyte et de la faible profondeur (environ  $10 \mu$ ) des figures d'attaque des deux électrodes.

Par contre, cette explication semble difficilement conciliable avec l'hypothèse qui consiste à attribuer la constante de temps caractéristique de l'impédance inductive à la relaxation de cette aire. En effet, pour que les diagrammes d'impédance puissent rester homothétiques dans un certain domaine de potentiel, il faudrait non seulement que, dans les conditions stationnaires, la loi de variation relative  $\frac{1}{A} \frac{dA}{dV}$  soit la même avec les deux électrodes, mais que la loi de variation  $\frac{1}{A} \frac{\Delta A}{\Delta V}$ , correspondant à la réponse dynamique des deux surfaces, soit rigoureusement la même aussi. Il semble peu probable que des conditions aussi draconiennes puissent être satisfaites avec deux électrodes d'aires différentes.

Il paraît donc difficile de concilier l'ensemble des résultats que nous avons obtenus avec l'idée d'une relaxation lente de surface à l'origine du caractère inductif de l'impédance de l'électrode.

Il semble donc que l'existence de deux boucles réactives en basse fréquence, observées tant avec une électrode monocristalline qu'avec une électrode polycristalline, pourrait fort bien correspondre à la relaxation des taux de recouvrement de l'électrode par deux adsorbats. Ceci serait plutôt en accord avec un modèle de dissolution faisant intervenir, parallèlement à la formation de l'intermédiaire  $\text{Cu}^+$  adsorbé, l'adsorption d'autres espèces, par exemple celle des ions sulfate (J.C. Reeve, 1974).

---

C H A P I T R E    I V

-----

E T U D E   D E   L ' I N T E R F A C E

Ag - Ag NO<sub>3</sub>

-----

IV-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE Ag-Ag NO<sub>3</sub> EN L'ABSENCE  
DE COURANT GLOBAL

IV-1-1 Potentiel de repos :

A courant global nul, le potentiel d'une électrode d'argent en contact avec la solution de nitrate d'argent 0,6 M a pour valeur :

$$V_o = (+ 528 \pm 1) \text{ mV/E.C.S.}$$

Ce potentiel n'est pas stable au cours du temps et subit des fluctuations lentes d'amplitude, un millivolt environ autour de la valeur moyenne que nous donnons ici.

A partir de la valeur du potentiel standard de l'électrode Ag/Ag<sup>+</sup>, que l'on trouve dans la littérature (MILAZZO)  $V_{Ag/Ag^+}^o = 559 \text{ mV/E.C.S.}$ , on peut calculer le potentiel de courant nul de l'électrode par la formule de Nernst :

$$V_o = V_{Ag/Ag^+}^o + \frac{RT}{F} \text{ Log } \gamma [Ag^+] .$$

dans laquelle  $\gamma$  est le coefficient d'activité des ions Ag<sup>+</sup> à la concentration  $[Ag^+] = 0,6 \text{ M}$ . Nous avons pris  $\gamma$  égal à  $0,5 (\text{moles/l})^{-1}$ , valeur obtenue à partir des valeurs de  $\gamma$  trouvées dans la littérature, pour différentes concentrations des ions Ag<sup>+</sup> (E. RAUB - K. MUELLER). On trouve alors pour valeur de  $V_o$  :  $V_o = 528 \text{ mV/ECS.}$

Cette valeur calculée correspond bien à la valeur que nous avons trouvée expérimentalement.

En augmentant la concentration des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par addition de nitrate de potassium, on déplace le potentiel de courant nul vers les potentiels catho-

diques. Par exemple, pour une solution  $\text{Ag NO}_3$  0,6 M +  $\text{K NO}_3$  1,2 M, on obtient :

$$V_o = (+ 516 \pm 1) \text{ mV/E.C.S.}$$

Cette variation de potentiel peut correspondre à la diminution du coefficient d'activité  $\gamma$ , liée à l'augmentation de force ionique provoquée par l'addition de  $\text{K NO}_3$ .

#### IV-1-2 Observations de la surface de l'électrode :

La planche de la figure IV-1 rassemble des photos de la surface de l'électrode prises au microscope électronique à balayage après des maintiens à courant d'électrolyse nul, dans la solution de nitrate d'argent 0,6 M, pour des durées de maintien de 20 à 100 heures :

On observe à la surface de l'électrode, des germes d'argent dont certains (micrographie 1) présentent des faciès analogues à ceux des germes formés au cours du dépôt d'argent par impulsion galvanostatique (C. DIGARD, G. MAURIN, J. ROBERT, 1973) ; d'autres (micrographie 2) ne sont que des amas polycristallins. Le nombre de ces derniers augmente d'ailleurs avec la durée du maintien. Les germes d'argent sont disséminés sur l'électrode le long des rayures laissées par le polissage mécanique et ne couvrent qu'une faible portion de la surface (micrographie 3).

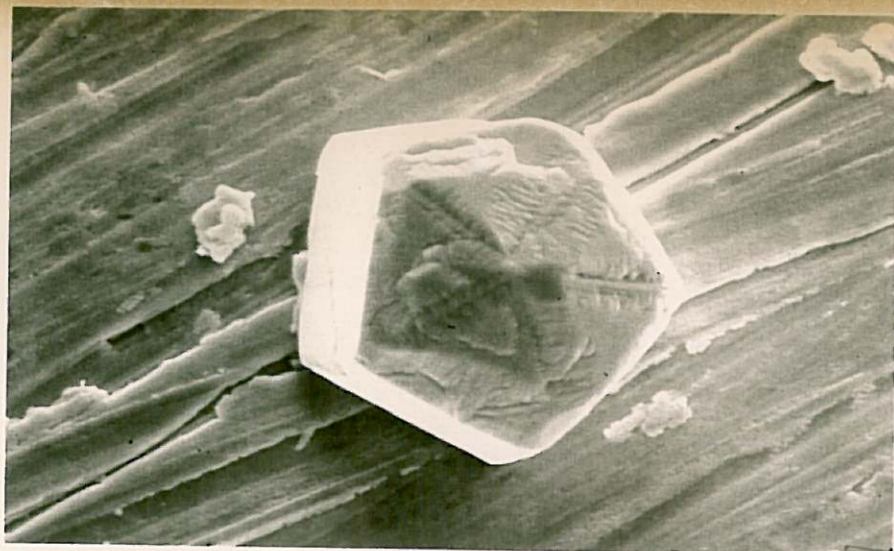
Par contre, l'état de la surface de l'électrode n'a pas permis de vérifier s'il existait des zones anodiques de dissolution, ou si cette dernière intervenait uniformément sur toute la surface de l'électrode, en dehors des zones cathodiques correspondant aux germes d'argent.

#### IV-1-3 Test de corrosion :

Afin de vérifier si, parallèlement à l'échange de matière, il ne se déroulait pas à l'interface un processus de corrosion, nous avons contrôlé, au cours du temps, l'évolution du poids d'une électrode plongée dans la solution de nitrate d'argent 0,6 M.

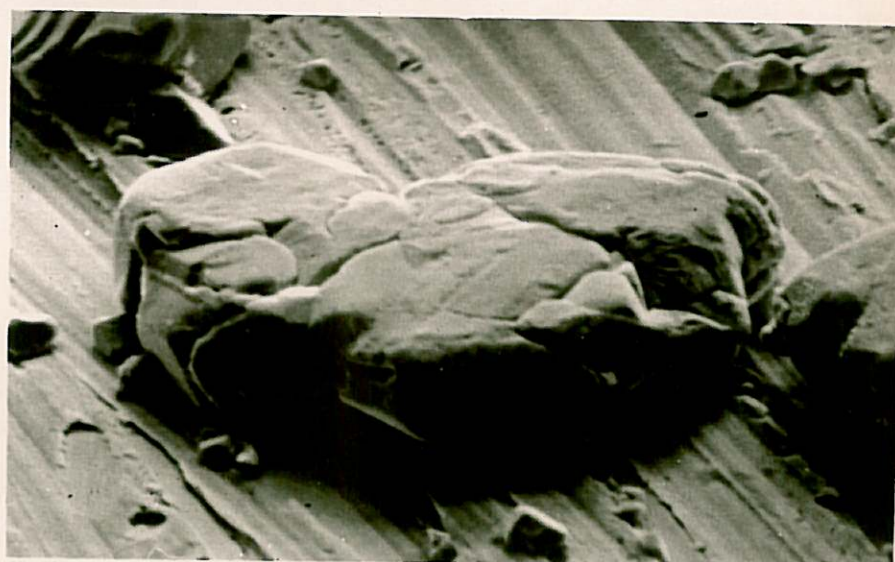
.../...





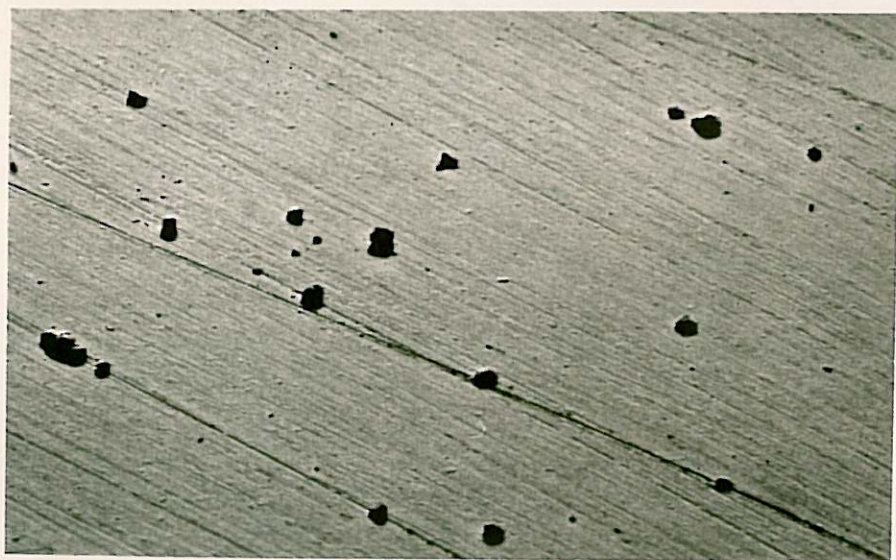
1

10 $\mu$



2

10 $\mu$



3

200 $\mu$

Fig.IV-1



Pour une électrode d'argent de surface  $1,86 \text{ cm}^2$ , après un maintien d'environ 115 heures dans la solution, aucune perte en poids n'est décelable à  $0,1 \text{ mg}$  près. On peut donc affirmer que, s'il y a corrosion, le courant de corrosion est très faible et ne dépasse pas  $0,2 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Des expériences réalisées dans les mêmes conditions, mais à partir de solutions  $\text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M} + \text{K NO}_3 \text{ } 1,2 \text{ M}$  et  $\text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M} + \text{H NO}_3 \text{ } 0,005 \text{ M}$ , employées par la suite pour l'étude du système  $\text{Ag} - \text{Ag NO}_3$ , ont donné des résultats identiques.

#### IV-2 COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE TRAVERSEE PAR UN COURANT CONSTANT

Sur la figure IV-2, nous avons rassemblé les courbes courant-tension stationnaires relevées avec les solutions de type  $\text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M}$  (courbe 1) et  $\text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M} + \text{K NO}_3 \text{ } 1,2 \text{ M}$  (courbe 2). Il n'était pas nécessaire de corriger les courbes du terme de chute ohmique, celui-ci étant négligeable. En effet, la résistance de l'électrolyte mesurée par la méthode de coupure et par la limite haute fréquence de l'impédance vaut, tout au long de la courbe :

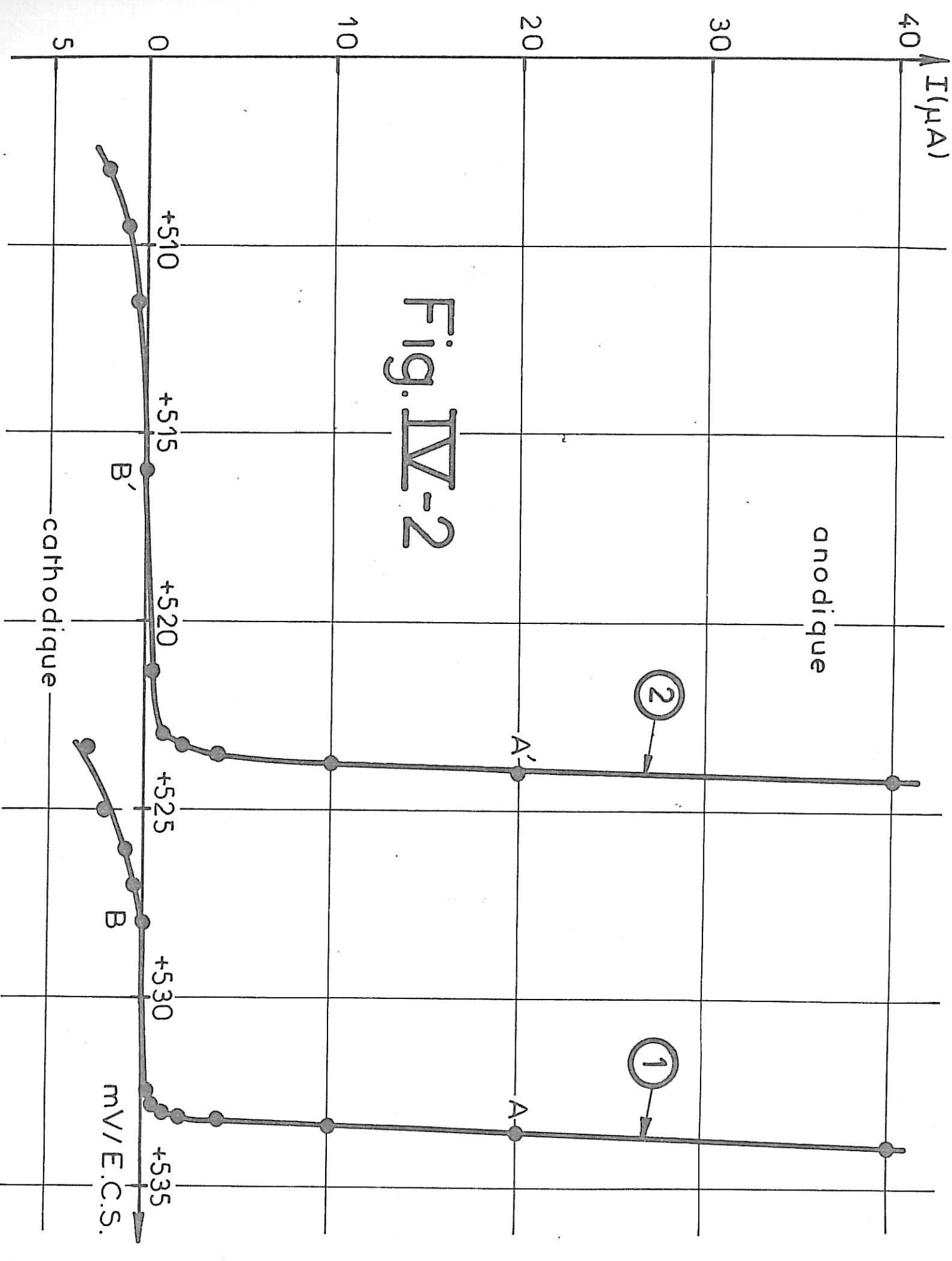
$$R_e = (12,8 \pm 0,5) \Omega, \text{ pour la solution } \text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M}$$

$$R_e = (5,4 \pm 0,2) \Omega, \text{ pour la solution } \text{Ag NO}_3 \text{ } 0,6 \text{ M} + \text{K NO}_3 \text{ } 1,2 \text{ M}$$

Dans la gamme de courant que nous étudions, le terme de chute ohmique est alors de l'ordre de grandeur de la précision avec laquelle est obtenu chaque point de la courbe ( $R_e I \leq 0,4 \text{ mV}$ ).

Ces courbes sont reproductibles dans le domaine anodique au demi-millivolt près, mais le potentiel de courant nul ne l'est qu'au millivolt près comme nous l'avons signalé plus haut. A cause de cette imprécision, aux courants inférieurs à  $0,5 \text{ } \mu\text{A}$ , il devient très difficile de préciser la valeur de la résistance de polarisation. Dans le domaine cathodique, la reproductibilité de la courbe de polarisation stationnaire est à un ou deux millivolts près.

Fig. IV-2





On constate que les courbes 1 et 2 que nous avons obtenues sont à peu près identiques, mais sont décalées l'une par rapport à l'autre d'environ 10 mV.

IV-2-1 Domaine cathodique :

Dans le domaine cathodique (courbes 1 et 2), jusqu'à des courants de 1 ou 2  $\mu\text{A}$ , la croissance de germes sur la surface de l'électrode est suffisamment lente pour permettre de relever une courbe stationnaire. Au-delà de 2  $\mu\text{A}$  environ, la croissance des germes s'accélère et l'apparition rapide de dendrites ne permet plus d'obtenir une courbe dans les conditions stationnaires.

IV-2-2 Domaine anodique :

Dans le domaine anodique (courbes 1 et 2), tant que la surtension ne dépasse pas quelques mV, la surface semble bloquée. Au-delà, la dissolution anodique se généralise très vite sur toute l'électrode. La résistance de polarisation  $\left( \frac{dV}{dI} \right)_{\text{stationnaire}}$  devient très faible vers 10  $\mu\text{A}$ , où elle atteint l'ordre de grandeur de la résistance de l'électrolyte. Au-delà de 40  $\mu\text{A}$ , il devient difficile d'obtenir une courbe stationnaire.

Les résultats que nous obtenons sont en accord avec les travaux de certains auteurs (M. KOEBEL, N. IBL, A.M. FREI, 1974), qui ont étudié l'évolution en fonction du temps, des courbes de polarisation anodique et cathodique d'une électrode d'argent en contact avec une solution de type  $\text{Ag NO}_3$  0,1 M +  $\text{K NO}_3$  0,9 M. L'évolution de ces courbes avec le temps met en évidence l'existence d'une inhibition lente des réactions cathodique et anodique, provenant sans doute d'un blocage de la surface de l'électrode par un adsorbat. Au bout d'une dizaine de minutes, ces auteurs retrouvent l'allure des courbes de polarisation stationnaires que nous avons obtenues.

IV-2-3 Influence de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  :

Sur la figure IV-2, on constate que le déplacement de la courbe courant-tension dû à l'augmentation de la concentration de la solution en  $\text{NO}_3^-$  correspond à une activation de la réaction de dissolution anodique et à une inhibition de la réaction cathodique de dépôt.

IV-3 IMPEDANCE DE L'ELECTRODE.

IV-3-1 Impédance relevée dans le domaine anodique :

A titre d'exemple, nous avons rassemblé sur la figure IV-3, deux diagrammes d'impédance relevés à 20  $\mu\text{A}$  dans le domaine anodique, aux points A et A' des courbes stationnaires 1 et 2 de la figure IV-2.

En haute fréquence, la capacité de la double couche électrochimique court-circuite l'impédance faradique sur laquelle elle est en parallèle et on retrouve la résistance de l'électrolyte. Entre 4 kHz et 0,5 Hz environ, l'allure de l'arc capacitif que l'on observe, ainsi que l'ordre de grandeur des fréquences le long de cet arc, laisse penser que ce dernier ne correspond pas uniquement au transfert d'électrons, mais qu'il résulte également de processus faradiques donnant lieu à une boucle capacitive. En effet, si l'on considère que l'arc capacitif est lié uniquement à la capacité de double couche C, on peut alors calculer l'ordre de grandeur de cette capacité, en négligeant la variation de cette capacité avec la fréquence, par la formule :

$$2\pi R_t C f_m = 1 .$$

où  $R_t$  représente la résistance de transfert obtenue, au point où l'arc capacitif recoupe l'axe des abscisses et  $f_m$  la fréquence à laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

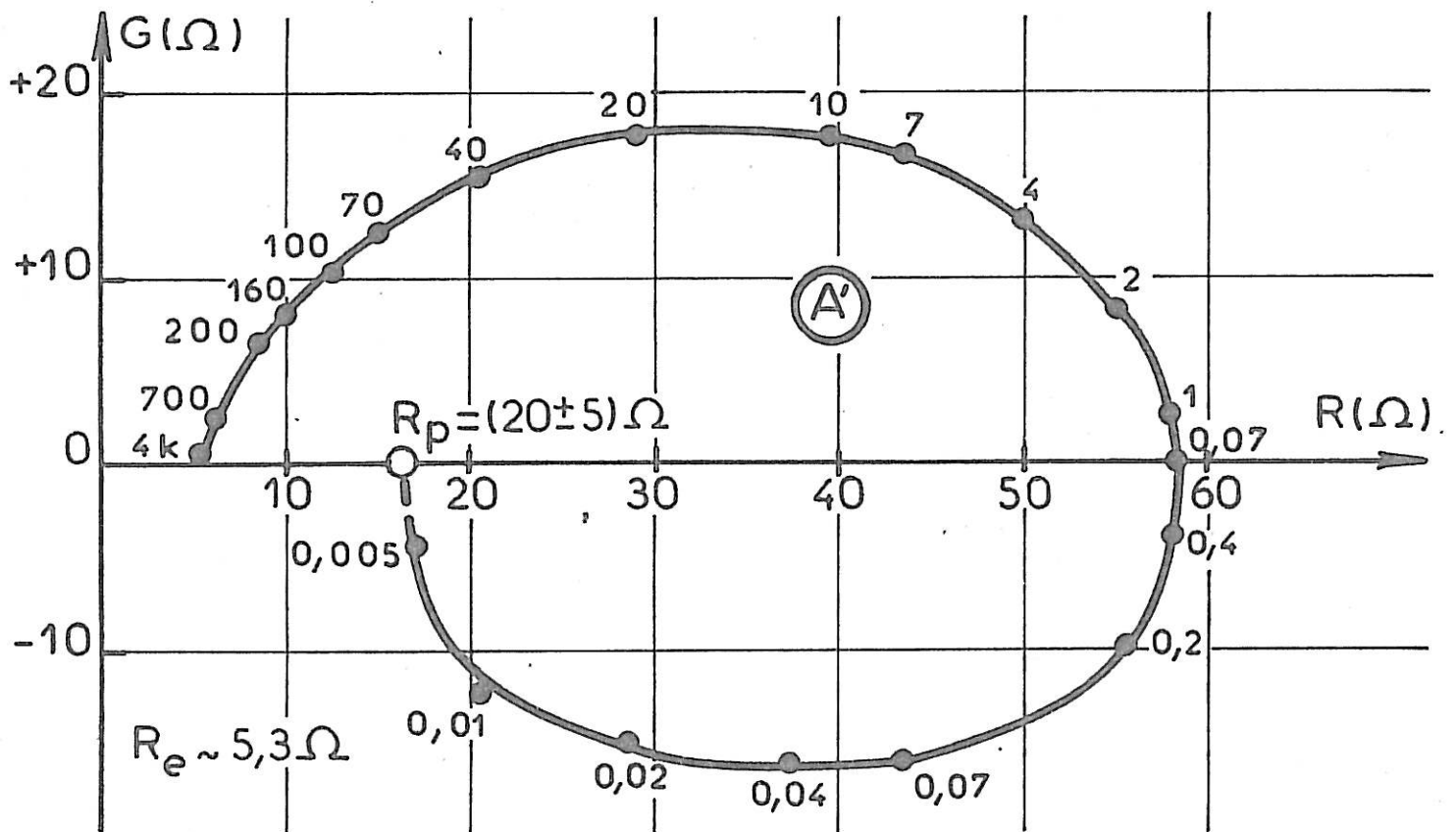
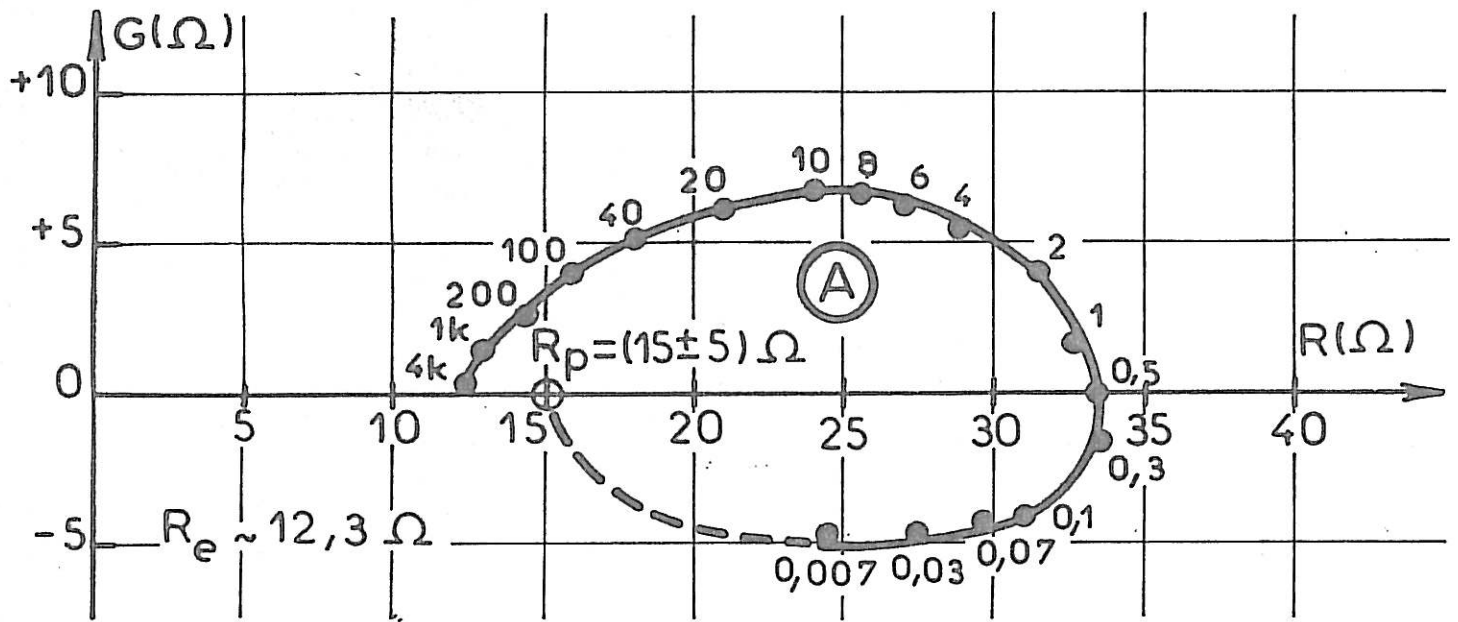


Fig. IV-3

Dans le cas du diagramme A, en prenant :

$$R_t = 22 \Omega \text{ et } f_m = 10 \text{ Hz ,}$$

on obtient :

$$C \sim 700 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

A partir du diagramme A', en prenant :

$$R_t = 55 \Omega \text{ et } f_m = 15 \text{ Hz ,}$$

on obtient une autre valeur de C :

$$C \sim 200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Aucune de ces deux valeurs n'est de l'ordre de grandeur des valeurs de la capacité de double couche communément admises ( $C$  de l'ordre de  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) dans la littérature (G. VALETTE, A. HAMELIN, 1973 et W. MEHL, J.O'M. BOCKRIS, 1959). Il semble donc bien qu'en plus d'une boucle en haute fréquence correspondant à la capacité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert, on ait une boucle capacitive en basse fréquence, liée à un processus faradique intervenant à l'interface.

En très basse fréquence, on note la présence d'une boucle inductive liée à un processus de relaxation à très grande constante de temps (de l'ordre de 100 s). Cette boucle, extrapolée à fréquence nulle, redonne la résistance de polarisation  $R_p$ , inverse de la pente de la courbe de polarisation stationnaire au point où a été relevé le diagramme. On trouve ainsi :

$$R_e + R_p = (15 \pm 5) \Omega , \text{ pour le diagramme A}$$

$$R_e + R_p = (20 \pm 5) \Omega , \text{ pour le diagramme A' .}$$

Cette allure du diagramme d'impédance persiste dans la partie anodique de la courbe jusqu'à 1 ou 2  $\mu\text{A}$ . Lorsque le courant diminue, on constate en outre que la valeur de la constante de temps associée à chaque boucle du diagramme augmente.

Enfin, on constate sur la figure IV-3 que l'augmentation de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  entraîne une augmentation de la résistance obtenue par la limite en basse fréquence de l'arc capacitif, mais ne modifie pas l'allure générale du diagramme.

L'existence en basse fréquence, de deux boucles réactives, l'une à caractère capacitif, l'autre à caractère inductif, comme dans le cas du cuivre, fait penser à la relaxation du recouvrement de l'électrode par au moins deux espèces adsorbées intervenant dans les réactions qui se déroulent à l'interface.

#### IV-3-2 Impédance relevée dans le domaine cathodique :

Dans le domaine cathodique, une étude réalisée précédemment au laboratoire (F. LENOIR, R. WIART, 1972) a permis d'obtenir le diagramme d'impédance d'une électrode d'argent en contact avec une solution de nitrate d'argent 0,6 M pour un courant de 1 mA environ.

Ce diagramme a la même allure que celui que nous avons obtenu dans le domaine anodique, confirmant l'idée d'une relaxation du recouvrement de l'électrode par au moins deux adsorbats.

#### IV-3-3 Impédance mesurée à courant nul :

Sur la figure IV-4, nous avons rassemblé les diagrammes relevés à courant nul, aux points B et B' des courbes courant-tension stationnaires de la figure IV-2.



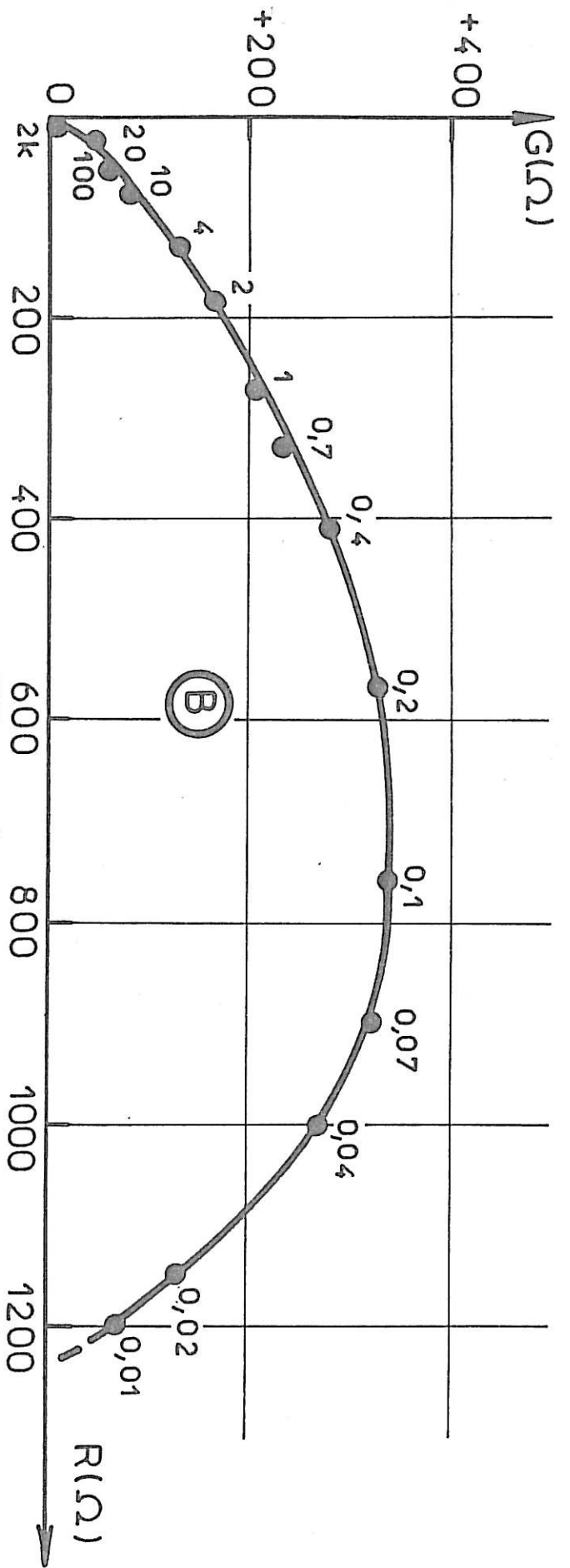
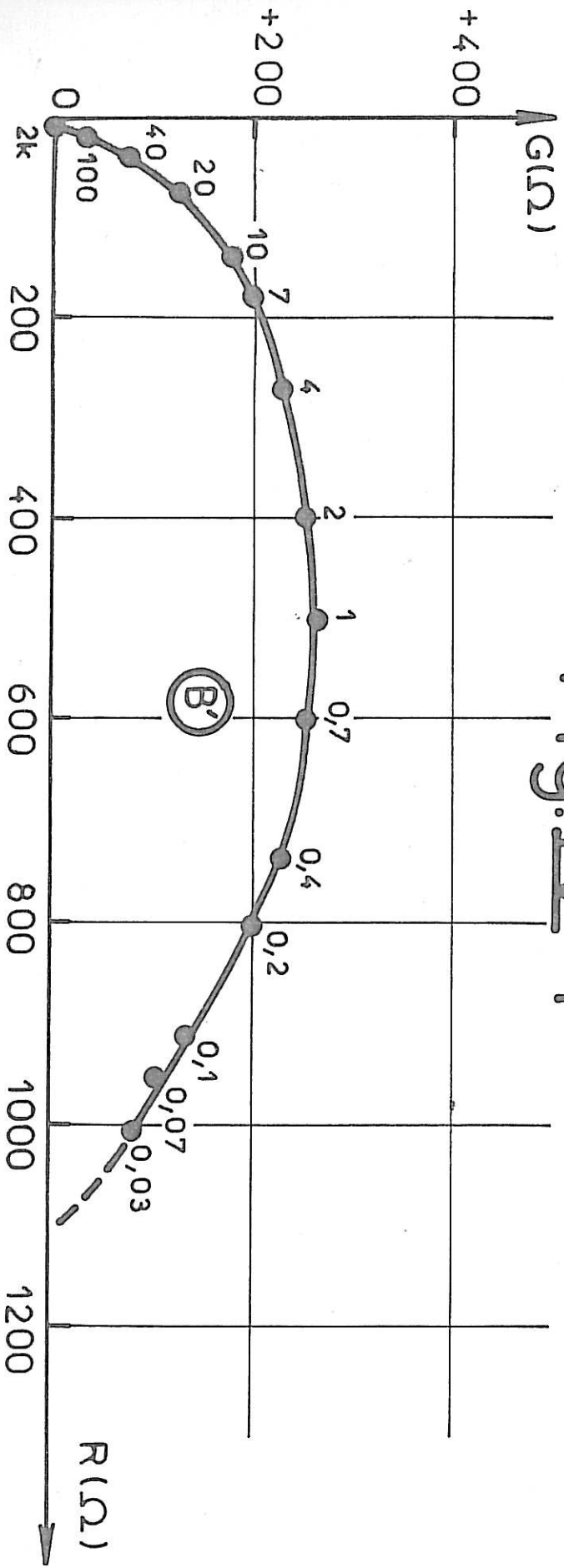


Fig. IV-4





Les deux diagrammes que nous obtenons sont analogues et consistent en un arc capacitif compris entre 2 kHz et 0,01 Hz environ.

Là encore, si l'on calcule la capacité de la double couche électrochimique  $C$ , à partir de  $f_m$  et  $R_t$ , en considérant que cet arc capacitif est uniquement dû au transfert d'électrons, et en négligeant la dispersion en fréquence de la capacité, on trouve des valeurs de  $C$  très éloignées de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans la littérature :

Pour le diagramme B ( $R_t \sim 1200 \Omega$  ;  $f_m \sim 0,4 \text{ Hz}$ ) :

$$C \sim 300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Pour le diagramme B' ( $R_t \sim 1200 \Omega$  ;  $f_m \sim 0,7 \text{ Hz}$ ) :

$$C \sim 200 \mu\text{F}/\text{cm}^2 .$$

L'arc capacitif que l'on observe à courant nul confirme donc bien l'existence de deux boucles capacitives dont l'une serait d'origine faradique.

Il est important de souligner qu'à courant nul, les fluctuations lentes du potentiel perturbent la mesure de l'impédance aux très basses fréquences. C'est pourquoi il ne nous a pas été possible d'obtenir des valeurs reproductibles de l'impédance pour des fréquences inférieures à 0,01 Hz. Il n'est donc pas possible d'atteindre la résistance de polarisation. Dans ces conditions, nous ne pouvons pas affirmer qu'il n'existe pas, en plus de l'arc capacitif observé, une boucle inductive en très basse fréquence, analogue à celle qu'on trouve aussi bien dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique.

D'autre part, l'allure des deux diagrammes ne permet pas de séparer les boucles capacitives : celle d'origine faradique et celle due à la double couche. Il n'est par conséquent pas possible de tirer des diagrammes obtenus

la valeur de la résistance de transfert  $R_t$ . Cependant, d'après la figure IV-4, on peut affirmer que cette dernière est inférieure à  $1300 \Omega$  dans les deux cas avec une électrode de surface  $1,13 \text{ cm}^2$ .

Par conséquent :

$$R_t < 1500 \Omega \cdot \text{cm}^2 .$$

Remarquons que cette valeur de la résistance de transfert ne correspond qu'à un ordre de grandeur. En effet, étant donnée l'imprécision de la courbe de polarisation stationnaire aux faibles courants, l'arc capacitif du diagramme d'impédance n'est obtenu lui-même que de manière imprécise, et la résistance correspondant à cet arc peut varier du simple au double, d'une expérience à l'autre. Cependant, ce résultat veut dire que, si les processus à l'interface se ramenaient simplement au seul échange  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$ , le courant d'échange  $i_0$  serait supérieur à  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

#### IV-4 ETUDE DE L'ECHANGE PAR RADIOTRACEURS.

##### IV-4-1 Résultats expérimentaux :

Sur la figure IV-5, nous avons représenté la courbe donnant, en fonction du temps de maintien  $t$  de l'électrode dans la solution, le nombre  $N$  total d'atomes-gramme d'argent présents à la surface de l'électrode et qui proviennent de la solution. On remarque que cette courbe peut être assimilée à une droite. De la pente de cette droite, nous déduisons l'ordre de grandeur de la densité de courant d'échange à la surface de l'électrode d'aire  $1,86 \text{ cm}^2$  :

$$i_0 \sim 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 .$$

De cette valeur de la densité de courant d'échange, on peut déduire l'ordre de grandeur de la résistance de transfert  $R$  correspondante, par la relation :

$$R = \frac{1}{i_0} \times \frac{RT}{F}$$

.../...

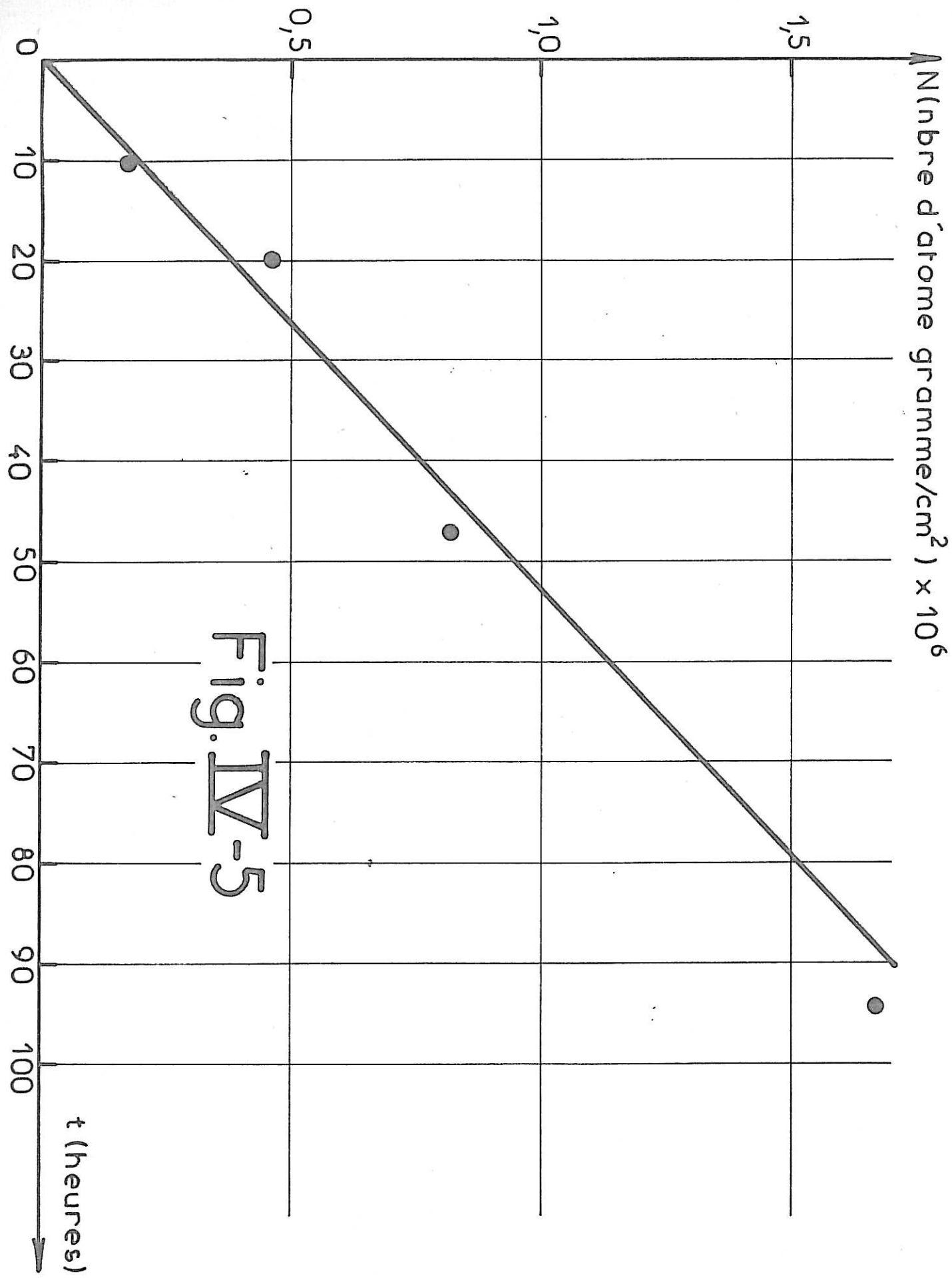


Fig. IV-5

où  $F$  est le Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue. On trouve ainsi :

$$R \sim 50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

et il est important de remarquer que cette valeur de  $R$  est environ 30 fois plus élevée que la valeur maximale déduite des mesures d'impédance.

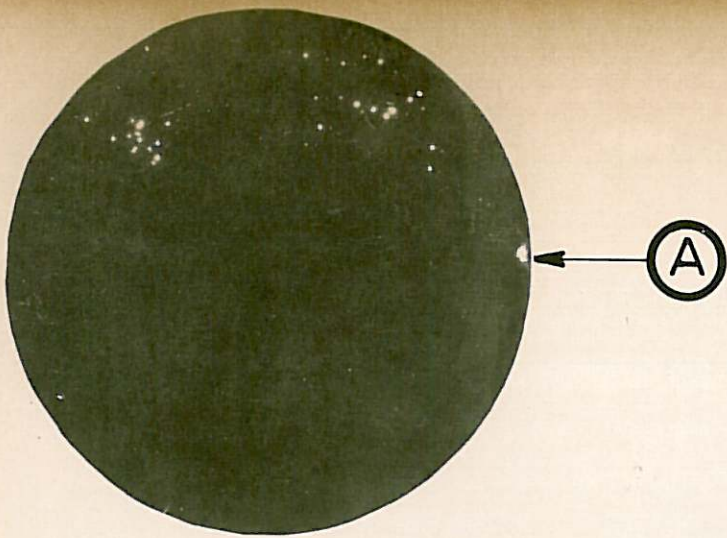
Nous présentons sur la planche de photos de la figure IV-6 une autoradiographie (1) caractéristique de celles obtenues après maintien des électrodes en contact avec la solution radioactive. L'autoradiographie représente le disque d'une électrode qui a été maintenue 94 h en contact avec la solution. On constate l'existence de zones privilégiées de dépôt d'argent disséminées à la surface de l'électrode et n'occupant qu'une très faible partie de la surface totale. L'examen d'une de ces zones de la surface de l'électrode (zone A par exemple) en microscopie électronique à balayage, révèle la présence de germes groupés en amas (micrographie 2, fig. IV-6) de tailles et de formes très diverses (micrographie 3, fig IV-6 et micrographie 2, fig. IV-1).

Les autoradiographies prouvent donc l'existence, à courant global nul, d'un processus de cristallisation de l'argent lié au phénomène d'échange de matière, et confirment la présence à la surface de l'électrode, de zones cathodiques très peu étendues.

#### IV-4-2 Interprétation des résultats :

Le désaccord entre la valeur de la résistance de transfert déduite des mesures radiochimiques de courant d'échange, et celle qu'on obtient à partir des mesures d'impédance révèle donc qu'il se déroule parallèlement à la réaction d'échange de matière, un deuxième transfert de charge à l'interface.





1

5 mm

2

20  $\mu$



3

4  $\mu$



Fig.IV-6



D'autre part, les autoradiographies de la surface de l'électrode confirment l'existence des zones cathodiques observées au microscope à balayage et prouvent que l'échange de matière n'a pas lieu uniformément sur toute la surface de l'électrode. Il semble au contraire que la plus grande partie de la surface soit bloquée.

Ceci est en accord avec les résultats d'une étude effectuée par A.T. VAGRAMYAN et L.A. UVAROV (1962) : En effet, ces deux auteurs ont pu montrer que, lorsqu'une électrode d'argent, en contact avec une solution de nitrate d'argent 3 N, est portée pendant un temps fixé, à un potentiel cathodique donné, le nombre de germes qui se sont formés à sa surface dépend du temps pendant lequel l'électrode est restée immergée dans la solution en l'absence de courant, avant d'être polarisée : plus la durée de l'immersion de l'électrode à courant nul est longue, plus le nombre de germes, qui apparaissent lorsque l'électrode est polarisée, est faible.

#### IV-5 DISCUSSION GENERALE.

D'après l'ensemble des résultats exposés dans les paragraphes qui précèdent, le système  $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$  0,6 M ne peut être considéré comme une simple électrode de première espèce car son comportement ne peut s'expliquer en considérant qu'à l'interface se déroule uniquement le transfert de charge  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \bar{e}$ .

Par contre, les résultats que nous avons obtenus ainsi que ceux de la littérature (M. KOEBEL, N. IBL, A.M. FREI, 1974 et A.T. VAGRAMYAN, L.A. UVAROV, 1962), peuvent s'expliquer en considérant l'électrode en grande partie bloquée et en admettant qu'à l'interface se déroule, parallèlement au transfert de charge  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \bar{e}$ , un deuxième processus de transfert de charge lié à l'adsorption compétitive de deux espèces recouvrant partiellement l'électrode. L'une d'entre elles a pour effet de bloquer la surface



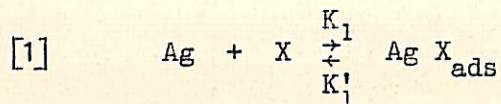
de l'électrode aux faibles surtensions, l'autre, sans doute  $\text{NO}_3^-$ , ayant pour effet d'activer la dissolution anodique et d'inhiber le dépôt cathodique aux surtensions plus élevées.

IV-5-1 Modèle réactionnel :

Nous allons à présent proposer un modèle cinétique pour rendre compte du comportement de l'électrode.

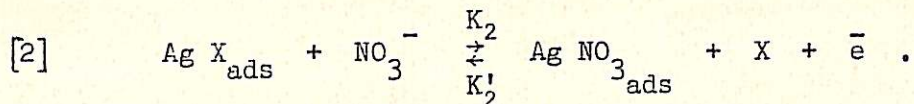
Supposons qu'à l'électrode se déroulent les réactions suivantes :

L'électrode est bloquée par une espèce inhibitrice  $\text{Ag X}_{\text{ads}}$  :

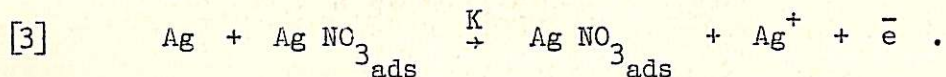


Cette substance pourrait être par exemple un oxyde ou un hydroxyde d'argent (tel  $\text{Ag OH}$ ).

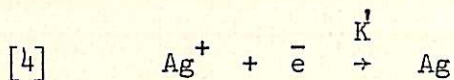
L'adsorption compétitive de X et  $\text{NO}_3^-$  s'effectue selon :



La dissolution anodique de l'argent est catalysée par  $\text{Ag NO}_{3\text{ads}}$  :



Enfin, le dépôt métallique s'effectue sur la surface libre :



Nous supposons que les recouvrements  $\theta_1$  et  $\theta_2$  par  $\text{Ag X}_{\text{ads}}$  et  $\text{Ag NO}_{3\text{ads}}$  vérifient les conditions de l'isotherme de Langmuir, et que les constantes de vitesse suivent la loi de Tafel, c'est-à-dire que :

$$K_2 = k_2 e^{+b_2 V} ; K'_2 = k'_2 e^{-b_2 V} ; K = k e^{+bV} ; K' = k' e^{-b'V} .$$

où  $V$  est le potentiel et où  $k, k', k_2$  et  $k'_2$  ainsi que  $b, b', b_2$  et  $b'_2$  sont des coefficients dépendant de la température.

Les équations d'évolution du système avec le temps s'écrivent de la manière suivante :

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1 - \theta_1 - \theta_2) - A'_1 \theta_1 - A_2 \theta_1 + A'_2 \theta_2 .$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_2 \theta_1 - A'_2 \theta_2 .$$

Dans ces équations,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  correspondent respectivement aux taux de recouvrement de la surface de l'électrode par les espèces  $\text{Ag X}_{\text{ads}}$  et  $\text{Ag NO}_{3\text{ads}}$  .

$\beta_1$  et  $\beta_2$  sont les concentrations superficielles maximales de ces espèces, et :

$$\begin{aligned} A_1 &= K[X] & A_2 &= K_2 \beta_1 [\text{NO}_3^-] & A &= K \beta_2 \\ A'_1 &= K'_1 \beta_1 & A'_2 &= K'_2 \beta_2 [X] & A' &= K' [\text{Ag}^+] . \end{aligned}$$

Dans les conditions stationnaires  $\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0$  , et l'on

obtient alors pour  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les valeurs  $\bar{\theta}_1$  et  $\bar{\theta}_2$  données par les expressions suivantes :

$$\bar{\theta}_1 = \frac{A_1}{A_1 \left(1 + \frac{A_2}{A'_2}\right) + A'_1} ; \bar{\theta}_2 = \frac{A_1 \frac{A_2}{A'_2}}{A_1 \left(1 + \frac{A_2}{A'_2}\right) + A'_1} ; (1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2) = \frac{A'_1}{A_1 \left(1 + \frac{A_2}{A'_2}\right) + A'_1}$$

.../...



Ces expressions donnent la variation dans les conditions stationnaires de  $\bar{\theta}_1$  et  $\bar{\theta}_2$  ainsi que celle de la surface libre  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$ , en fonction du potentiel V de l'électrode.

Sur la figure IV-7(a), nous avons représenté qualitativement, en fonction du potentiel V, la variation des taux de recouvrement  $\bar{\theta}_1$  et  $\bar{\theta}_2$  ainsi que celle de  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$  :

On constate que, lorsque V varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ ,  $\bar{\theta}_1$  décroît de  $\frac{A_1}{A_1 + A'_1}$  à 0,  $\bar{\theta}_2$  croît de 0 à 1 tandis que  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$  décroît de  $\frac{A'_1}{A_1 + A'_1}$  à 0.

Les faits expérimentaux indiquent qu'au voisinage du potentiel  $V_0$  de courant nul, la surface de l'électrode est presque complètement bloquée par  $Ag X_{ads}$ , qui inhibe la réaction anodique et la réaction cathodique. Cette condition impose les inégalités suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \bar{\theta}_2^0 \ll \bar{\theta}_1^0 \\ 1 - \bar{\theta}_1^0 - \bar{\theta}_2^0 \ll \bar{\theta}_1^0 \end{array} \right\} \text{ pour } V \neq V_0$$

et la figure IV-7(a) correspond à un tel cas. La variation des taux de recouvrement en fonction du potentiel traduit bien alors qualitativement le comportement du système tel qu'il a été observé expérimentalement.

Dans le domaine cathodique, la surface reste essentiellement bloquée par  $Ag X_{ads}$  et la surface libre de l'électrode n'augmente que faiblement avec la surtension en tendant vers  $\frac{A_1}{A_1 + A'_1} \ll 1$ , lorsque  $V \rightarrow -\infty$ . Ceci corres-

pond bien au comportement cathodique du système, tel que l'ont observé A.T. VAGRAMYAN et L.A. UVAROV (1962): lorsque la surtension cathodique augmente le nombre de germes présents à la surface de l'électrode augmente peu et reste

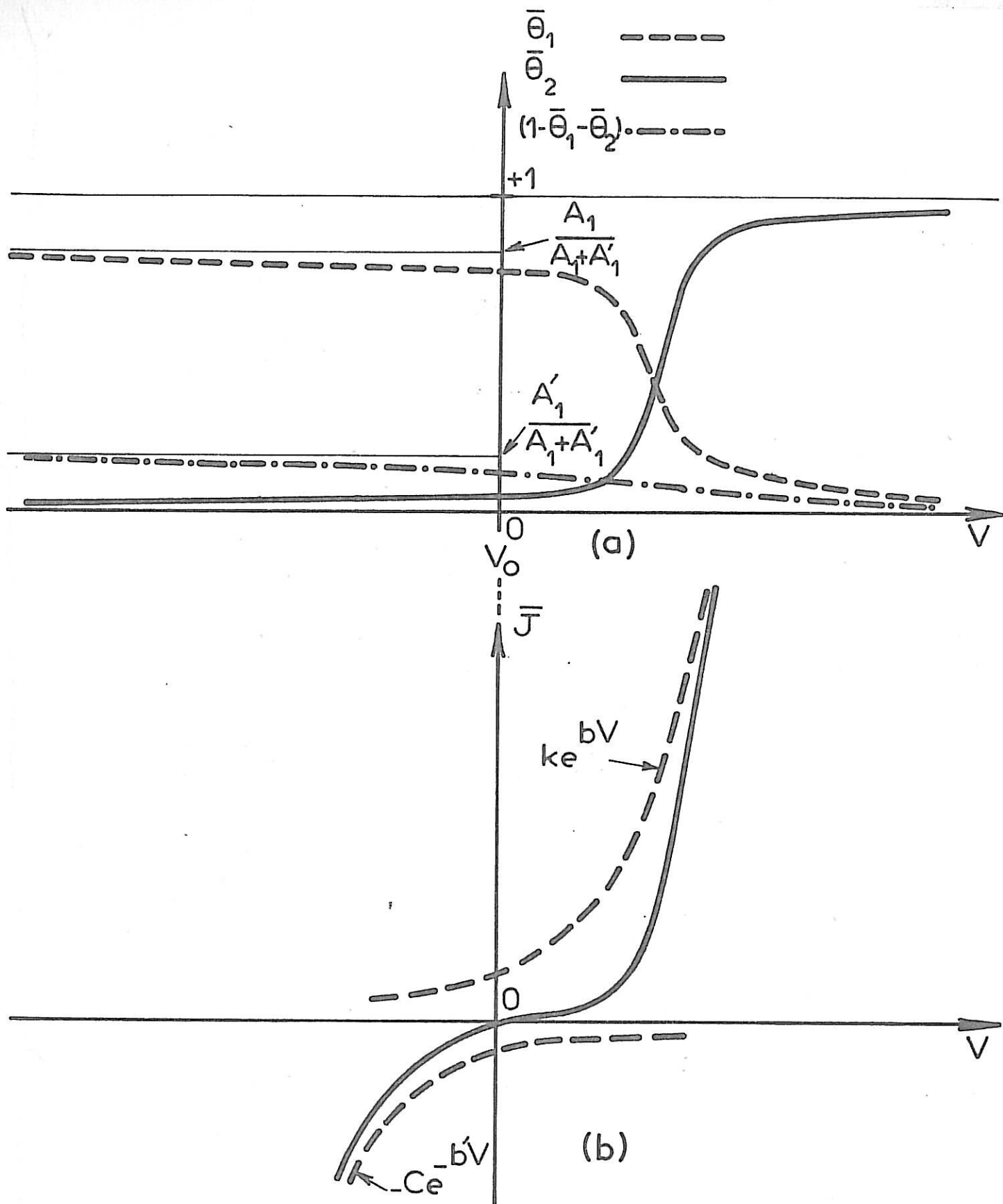


Fig. IV-7

faible. L'accroissement du courant correspond alors à la croissance de ces germes qui paraissent débloqués par rapport au reste de l'électrode. Compte tenu de la grande imperfection de la surface des électrodes polies mécaniquement, la formation de germes même à courant nul n'est pas en contradiction avec l'idée de surtension de germination étudiée par R. KAISCHEW, E. BUDEVSKI (1967).

En outre, on peut également considérer que la croissance de l'argent s'effectue sur les germes fraîchement formés avant que ceux-ci n'aient le temps de se bloquer.

Dans le domaine anodique  $\bar{\theta}_2$  augmente avec la surtension, tandis que  $\bar{\theta}_1$  et  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$  diminuent. Ceci correspond à un déblocage progressif de la surface de l'électrode, c'est-à-dire au remplacement de l'espèce inhibitrice  $\text{Ag X}_{\text{ads}}$  par l'espèce  $\text{Ag NO}_{3\text{ads}}$  qui catalyse la dissolution. La dissolution s'effectue alors sur une fraction de surface  $\bar{\theta}_2$  qui croît avec la surtension. Ceci correspond bien à la généralisation de la dissolution qu'on observe quand la polarisation anodique augmente.

Il est important de noter que l'existence d'un adsorbat, tel  $\text{Ag NO}_{3\text{ads}}$ , susceptible de catalyser la dissolution anodique de l'argent, est tout à fait en accord avec certains résultats récents. En effet, il a été démontré que l'existence sur l'électrode d'une couche de substance adsorbée, comme le soufre ou l'iode, a pour conséquence de catalyser la dissolution anodique de l'argent (R. ROUSSEAU, F. DELAMARE, N. BARBOUTH, 1974).

#### IV-5-2 Courbe de polarisation stationnaire :

A partir des contributions de chacune des diverses réactions élémentaires, il est possible d'écrire l'expression de la densité de courant  $J$  qui correspond au bilan électrique de la réaction globale :

$$J = F [A_2 \theta_1 - A'_2 \theta_2 + A \theta_2 - A'(1 - \theta_1 - \theta_2)] .$$

en comptant positivement les contributions anodiques du courant et négativement les contributions cathodiques.

Dans les conditions stationnaires  $A_2 \bar{\theta}_1 = A'_2 \bar{\theta}_2$ , c'est-à-dire que la réaction [2] est à l'équilibre quel que soit le courant, et le courant stationnaire  $\bar{J}$  se réduit à :

$$\bar{J} = F [A \bar{\theta}_2 - A' (1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2)]$$

c'est-à-dire à la différence entre le courant de dissolution et le courant de dépôt du métal.

Lorsque le courant stationnaire s'annule, à un potentiel  $V_0$ , le courant de dépôt équilibre celui de dissolution et le potentiel  $V_0$  est solution de l'équation :

$$A^0 A_1 A_2^0 = A'^0 A'_1 A'_2^0$$

Aux surtensions cathodiques élevées  $\bar{\theta}_2$  tend vers zéro lorsque  $V$  tend vers  $-\infty$ , et le courant stationnaire tend vers une courbe asymptote exponentielle :

$$\frac{\bar{J}}{F} \xrightarrow{V \rightarrow -\infty} -A' \frac{A'_1}{A_1 + A'_1} = -C e^{-b'V}$$

Aux fortes surtensions anodiques,  $(1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2)$  tend vers zéro lorsque  $V$  tend vers  $+\infty$ , et le courant stationnaire tend vers une courbe asymptote exponentielle :

$$\frac{\bar{J}}{F} \xrightarrow{V \rightarrow +\infty} +A = +k e^{bV} .$$

Nous avons tracé sur la figure IV-7(b) l'allure approximative de la courbe courant-tension stationnaire déduite du modèle. On remarquera que la variation de la résistance de polarisation tout au long de la courbe dépend directement de la variation avec le potentiel des taux de recouvrement  $\bar{\theta}_1$  et  $\bar{\theta}_2$  et par conséquent des paramètres  $A_i$  et  $A'_i$  ( $i = 1,2$ ). La brusque diminution de la résistance de polarisation que l'on observe expérimentalement à des surtensions anodiques de quelques millivolts s'expliquerait alors par une augmentation brusque de  $\bar{\theta}_2$ .

Enfin, lorsque la concentration de l'anion  $\text{NO}_3^-$  augmente, à potentiel donné, les paramètres  $A$ ,  $A'$ ,  $A_1$ ,  $A'_1$  et  $A'_2$  restent constants, tandis que  $A_2$  augmente. Il en résulte une diminution de  $\bar{\theta}_1$  et  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$ . Il s'ensuit donc une augmentation du courant de dissolution et une diminution du courant de dépôt, ce qui correspond bien à l'effet de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  que nous avons observé sur la courbe de polarisation stationnaire.

Le modèle que nous proposons explique donc bien l'allure des courbes de polarisation stationnaires que nous obtenons expérimentalement.

#### IV-5-3 Calcul de l'impédance :

L'impédance faradique  $Z_f$  peut être calculée à partir des paramètres cinétiques du modèle que nous proposons, par la formule déjà présentée au chapitre I :

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

où  $\left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\theta_1, \theta_2} = \frac{1}{R_t}$ ,  $R_t$  étant la résistance de transfert.

Quel que soit le potentiel, l'expression de cette résistance de transfert peut se mettre sous la forme simple :

$$\frac{1}{R_t} = A_2 b_2 \theta_1 + A'_2 b'_2 \theta_2 + A b \theta_2 + A' b'(1 - \theta_1 - \theta_2) .$$

Cette expression a la forme :

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R}$$

avec :

$$\frac{1}{R_2} = A_2 b_2 \theta_1 + A'_2 b'_2 \theta_2 \quad ; \quad \frac{1}{R} = A b \theta_2 + A' b'(1 - \theta_1 - \theta_2) .$$

Les termes  $R_2$  et  $R$  représentent alors respectivement les résistances de transfert correspondant à la réaction [2] et à l'échange de métal (réactions [3] et [4] ) qui se déroulent à l'interface. A courant nul, il est à noter en particulier que le terme  $R_t$  , accessible par les mesures d'impédance, doit toujours être plus petit que le terme  $R$  qui se déduit des mesures radiochimiques d'échange de métal. Cela correspond bien à ce que nous observons expérimentalement. En outre, d'après les valeurs de  $R$  et  $R_t$  mesurées, on aurait  $R_2 \ll R$  . Ceci revient à dire que la surface de l'électrode serait davantage le siège d'un échange d'électrons associé à la réaction [2] que le siège d'un échange de métal avec l'électrolyte.

Bien que le calcul de l'impédance  $Z_f$  conduise à une expression compliquée et difficilement exploitable, il est important de remarquer que le modèle que nous proposons, prévoit l'existence dans le diagramme d'impédance de deux boucles réactives en basse fréquence correspondant à la relaxation des taux de recouvrement  $\theta_1$  et  $\theta_2$  .

Ce modèle permet même d'expliquer la présence aussi bien dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique, d'une boucle inductive dans le diagramme d'impédance :

D'une part, aux surtensions cathodiques, le courant de dépôt est une fonction croissante de la surtension et de la surface libre  $(1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2)$  sur laquelle le dépôt a lieu. Une augmentation brutale de la surtension entraîne une augmentation du terme  $1 - \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_2$  donc une augmentation du courant d'électrocristallisation. Le temps nécessaire à l'ajustement du courant à sa nouvelle valeur stationnaire, correspond bien à une réponse inductive du système.

De même, dans le domaine anodique, où le courant de dissolution est une fonction croissante de  $\bar{\theta}_2$ , une augmentation brutale de la surtension entraîne une augmentation de  $\bar{\theta}_2$  surface sur laquelle a lieu la dissolution, donc une augmentation du courant anodique. Là encore, le temps nécessaire au réajustement du courant à sa valeur stationnaire, permet de prévoir l'existence d'une composante inductive de l'impédance  $Z_f$ .

#### IV-5-4 Conclusion :

Le modèle que nous avons proposé décrit donc bien l'essentiel du comportement du système  $\text{Ag}/\text{Ag NO}_3$  tel que nous l'avons observé expérimentalement. En effet, ce modèle cinétique explique que le dépôt métallique se déroule sur une faible portion de la surface de l'électrode. Il permet aussi d'expliquer l'existence des deux boucles réactives observées sur les diagrammes d'impédance relevés dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique. Enfin, il rend compte du fait que la résistance de transfert mesurée par la méthode d'impédance est beaucoup plus petite que celle qu'on déduit de la vitesse de l'échange  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \bar{e}$ , mesurée par la méthode radiochimique.



D'autre part, le modèle rend bien compte qualitativement de l'allure des courbes de polarisation stationnaires ainsi que de l'effet de la concentration de l'anion  $\text{NO}_3^-$ . Cependant, l'expression du courant stationnaire, obtenue à partir de ce modèle, se présente sous la forme d'une fraction rationnelle de termes qui varient exponentiellement avec le potentiel. Il est clair que cette expression ne peut pas rendre compte de la cassure observée sur la courbe courant-tension, pas plus que des valeurs presque nulles de la résistance de polarisation observées dès que la surtension anodique dépasse quelques millivolts.

Or des études récentes, effectuées au laboratoire (E. LEJAY, R. WIART, 1973), ont montré qu'en introduisant dans le modèle réactionnel de l'électro-cristallisation d'un métal comme le zinc, une réaction de type autocatalytique :



où X est un intermédiaire de réaction, on peut obtenir des courbes courant-tension stationnaires, présentant dans certains domaines de potentiel une résistance de polarisation très faible, voire même négative, ce dernier cas correspondant alors à l'existence d'états stationnaires multiples.

Dans le but de rendre compte du brusque déblocage de la surface, associé à une rapide activation de la dissolution anodique, tel que nous l'observons expérimentalement, il est donc possible d'envisager une amélioration du présent modèle en supposant qu'une des réactions qui se déroulent à l'interface fait intervenir une étape autocatalytique.

D'autre part, il est bien évident que les résultats de cette étude demandent à être confirmés et précisés sur des surfaces exemptes des perturbations qui résultent inévitablement du polissage mécanique. Avec une meilleure définition des conditions de préparation et de caractérisation de l'état de surface de l'échantillon, on pourra rechercher une relation entre l'orientation et la perfection des différentes faces d'un monocristal et les principaux aspects du comportement de l'interface que nous avons pu mettre en évidence avec un polycristal.

---



## CONCLUSION

---

En comparant, dans un large domaine de fréquences, l'impédance d'un monocristal de cuivre d'orientation  $|110|$  à celle d'un polycristal de même provenance, lors de leur dissolution anodique dans une solution de sulfate de cuivre, on montre que la grande constante de temps qui caractérise l'impédance inductive n'est probablement pas liée à une relaxation lente de l'aire des électrodes. Il n'est donc pas du tout évident qu'il soit indispensable de tenir compte de cette relaxation d'aire pour interpréter l'existence, de boucles inductives qui pourraient fort bien être dues au recouvrement partiel de l'électrode par des espèces adsorbées intervenant dans les étapes du transfert de charge.

Avec le système  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , à partir de la mesure de l'impédance de l'interface et de la détermination de la vitesse de l'échange de matière entre le métal et l'électrolyte, effectuée par une méthode de radiotraceurs., on confirme qu'à l'interface ne se déroule pas uniquement le transfert  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$ . On propose, pour décrire le comportement de l'interface, un modèle faisant intervenir parallèlement à ce transfert, une deuxième réaction électrochimique, associée à un transfert de charge, et liée à l'adsorption compétitive de deux anions. L'un, par exemple  $\text{OH}^-$ , bloque en grande partie l'électrode au voisinage de l'équilibre, alors que l'autre,  $\text{NO}_3^-$ , facilite la dissolution anodique du métal. Ce modèle, qui explique le désaccord entre les valeurs du courant d'échange obtenues par les méthodes électriques et les méthodes radiochimiques, rend compte de l'existence du caractère inductif de l'impédance, aussi bien dans le domaine de la dissolution anodique, que dans celui de l'électro-cristallisation.

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

- - - - -

- S. BRAUNSBURGER - Zur Elektrokristallisation einer einfachen Metallionen-Electrode bei Wechselstrombelastung in Gleichgewichtsnähe. Z. phys. Chemie. N.F (1970), 69, p. 233.
- E. BUDEVSKI - On the mechanism of electrocrystallisation. J. Crystal Growth (1972), 13/14, p. 93.
- I.R. BURROWS, J.A. HARRISON and J. THOMPSON - The deposition of gold. Electroanalytical Chemistry (1974), 53, p. 291.
- W.K. BURTON, N. CABRERA and F.C. FRANK - Role of dislocations in crystal growth. Nature (1949), 163, p. 398.
- F. CHAO et M. COSTA - Comparaison de la cinétique des réactions d'électrodes  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  solide et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (Hg). Bull. Soc. Chim. (1968), 10, p. 4015.
- J.B. de CUSMINSKY - Influence of Crystal orientation in the structure of electrodeposited copper. Electrochim. Acta (1970), 15, p. 73.
- J.B. de CUSMINSKY and H. WILMAN - Growth and structure of single-crystals electrodeposits of copper ; a systematic electron diffraction study. Electrochim. Acta (1972), 17, p. 237.
- A. DAMJANOVIC - On the mechanism of metal electrocrystallization. Plating (1965), 52, n° 10, p. 1017.
- C. DIGARD, G. MAURIN et J. ROBERT - Obtention par électrocristallisation de germes multimaclés d'argent. C.R. Acad. Sc. Paris (1973), série C, 277, p.283.
- I. EPELBOIN et M. KEDDAM - Faradaic impedance : Diffusion and reaction impedance. J. Electrochem. Soc. (1970), 117, n° 8, p. 1052.
- I. EPELBOIN, F. LENOIR et R. WIART - Etude par analyse de l'impédance cathodique, des processus élémentaires de la croissance cristalline d'un dépôt électrolytique. J. Crystal Growth (1972), 13/14, p. 417.
- I. EPELBOIN et R. WIART - Mechanism of electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution. J. Electrochem. Soc. (1971), 118, n° 10, p. 1577.
- I. EPELBOIN, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI - Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. J. Appl. Electrochem. (1972), 2, p. 71.

- C. GABRIELLI - Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. Thèse de Doctorat d'Etat, n° d'enregistrement au C.N.R.S.: AO.8060. Métaux, Corrosion, Industrie, (1973), 48, 573.
- H. GERISCHER und R.P. TISCHER - Isotopenstausch und Umlagerungs Vorgänge in Silberoberflächen. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1954), 58, p. 819.
- H. GERISCHER und R.P. TISCHER - Zum Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung fester Metalle. Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1957), 61, n° 9, p. 1159, et (1958), 62, n° 3, p. 256.
- R. KAISCHEW ; E. BUDEVSKI - Surface processes in electrocrystallization. Contemp. Phys. (1967), 8, p. 489.
- M. KEDDAM - Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par l'analyse de l'impédance faradique. Thèse de Doctorat d'Etat (1968), n° d'enregistrement au C.N.R.S.: AO.2192.
- M. KOEBEL, N. IBL, A.M. FREI - Conductivity and kinetic studies of silver-sensing electrodes. Electrochim. Acta. (1974), 19, p. 287.
- E. LEJAY et R. WIART - Modèle de réactions hétérogènes conduisant à des états stationnaires multiples : Application à l'électrocrystallisation du zinc. C.R. Acad. Sc. Paris (1973), série C, 277, p. 833.
- F. LENOIR et R. WIART - Etude du mécanisme de l'électrocrystallisation de quelques métaux par une méthode d'impédance. Métaux, Corrosion, Industrie, (1972), 47, n° 557, p. 1, et 47, n° 558, p. 59.
- V.G. LEVICH - Physicochemical Hydrodynamics, (1962), Prentice Hall, New York.
- R. de LEVIE - The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. Electrochim. Acta (1965), 10, p. 113.
- W. LORENZ - Zur Theorie des elektrolytischen Kristallwachstum. Z. physik.Chem. (1953), 202, p. 275.
- E. MATTSON and J.O'M. BOCKRIS - Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper-copper sulphate system. Trans. Faraday Soc. (1959), 55, p. 1586.
- W. MEHL and J.O'M. BOCKRIS - Mechanism of electrolytic silver deposition and dissolution. J. Chem. Phys. (1957), 27, p. 818.
- W. MEHL and J.O'M. BOCKRIS - On the mechanism of electrolytic deposition and dissolution of silver. Can. J. Chem. (1959), 37, p. 190.
- G. MILAZZO - Electrochemistry. (1963), Elsevier Publishing Company. p. 156.

- P. MOREL - Contribution à l'étude des mécanismes de la dissolution du fer, du nickel et du chrome, par l'analyse des courbes de polarisation anodiques. Thèse de Doctorat d'Etat, n° d'enregistrement au C.N.R.S.: AO.2346.
- D.S. NEWMAN, J.Mc CARTHY and M. HECKAMAN - Radiotracer studies of metal-metal ion exchange inhibition using organic corrosion inhibitors. J. Electrochem. Soc. (1971), 118, n° 4, p. 541.
- D.S. NEWMAN and S.S. TWINING - Radiotracer studies of metal-metal ion exchange inhibition using organic corrosion inhibitors. J. Electrochem. Soc. (1972), 119, n° 10, p. 1292.
- E. RAUB and K. MUELLER - Fundamentals of Metal Deposition. (1967), Elsevier Publishing Company. p. 11.
- J.C. REEVE - The influence of some anions on the anodic dissolution of copper. Communication au 23e Congrès I.S.E., Stockholm, 27 août 1972, Comptes rendus p. 227.
- R. ROUSSEAU, F. DELAMARE et N. BARBOUTH - Influence de l'adsorption chimique de l'iode sur le comportement électrochimique de l'argent en milieu nitrate d'argent. C.R. Acad. Sc. Paris, (1974), série C, 278, p. 833.
- A.T. VAGRAMYAN and L.A. UVAROV - Effect of inhibition on the electrodeposition of metals. Trans. Inst. Metal Finish. (1962), 39, p. 56.
- G. VALETTE et A. HAMELIN - Structure et propriétés de la double couche électrochimique à l'interphase argent/solution aqueuse de fluorure de sodium. J. Electroanal. Chem. (1973), 45, n° 2, p. 301.
- K.J. VETTER - Electrochemical Kinetics. (1967). Academic Press. p. 283.
- T. VITANOV, A. POPOV, E. BUDEVSKI - Mechanism of Electrocrystallization. J. Electrochem. Soc. (1974), 121, n° 2, p. 207.
- F. WENGER et R. WIART - Influence de la structure cristalline du cuivre sur la cinétique de sa dissolution anodique en milieu  $H_2SO_4$ - $CuSO_4$ . J. Chim. phys., (1974), 10, p. 1307.
-