



HAL
open science

**Analyse des méthodes à potentiel et à courant imposé
pour des réactions avec dépôt métallique rapides et
lentes : dépôt d'argent sur or dans HNO₃ 1 M, KNO₃ 1
M et dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] anhydre ou
humide**

Dongya Liu

► **To cite this version:**

Dongya Liu. Analyse des méthodes à potentiel et à courant imposé pour des réactions avec dépôt métallique rapides et lentes : dépôt d'argent sur or dans HNO₃ 1 M, KNO₃ 1 M et dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] anhydre ou humide. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066427 . tel-02426170

HAL Id: tel-02426170

<https://theses.hal.science/tel-02426170>

Submitted on 2 Jan 2020

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire PHENIX - UMR 8234 / Equipe « Electrochimie et Liquides Ioniques »

Titre de la thèse

Analyse des méthodes à potentiel et à courant imposé pour des réactions avec dépôt métallique rapides et lentes — Dépôt d'argent sur or dans HNO_3 1 M, KNO_3 1 M et dans le liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ anhydre ou humide

Par Dongya LIU

Thèse de doctorat d'électrochimie

Présentée et soutenue publiquement le ...

Devant un jury composé de :

M. Ch. COMNINELLIS

Rapporteur

M. N. SOJIC

Rapporteur

M. H. GROULT

M^{me} D. KRULIC

M^{me} Ch. LABERTY-ROBERT

M^{me} M. LOPEZ-TENES

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale

Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire PHENIX - UMR 8234 / Equipe « Electrochimie et Liquides Ioniques »

Titre de la thèse

Analyse des méthodes à potentiel et à courant imposé pour des réactions avec dépôt métallique rapides et lentes — Dépôt d'argent sur or dans HNO_3 1 M, KNO_3 1 M et dans le liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ anhydre ou humide

Par Dongya LIU

Thèse de doctorat d'électrochimie

Présentée et soutenue publiquement le ...

Devant un jury composé de :

M. Ch. COMNINELLIS

Rapporteur

M. N. SOJIC

Rapporteur

M. H. GROULT

M^{me} D. KRULIC

M^{me} Ch. LABERTY-ROBERT

M^{me} M. LOPEZ-TENES

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Denise KRULIC et à Monsieur Nicolas FATOUROS pour les conseils qu'ils m'ont constamment prodigués et pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour accomplir le travail de thèse et rédiger ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Henri GROULT de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir suivi avec beaucoup d'attention mon travail.

Je remercie Monsieur Didier DEVILLIERS pour la sollicitude qu'il a manifestée à mon égard durant ma présence dans l'équipe 'Electrochimie et Liquides Ioniques' du laboratoire PHENIX de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je remercie Monsieur Christos COMNINELLIS et Monsieur Neso SOJIC d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie Madame Christel LABERTY-ROBERT et Madame Manuela LOPEZ-TENES qui ont bien voulu porter leur attention à ma thèse et participer au jury d'examen.

A ces remerciements, j'associe tous les membres du laboratoire qui ont soutenu mes efforts.

Sommaire

	Page
Liste des principaux symboles et abréviations	1
I) Introduction	7
II) Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel (LV) et voltamétrie à escalier de potentiel (SV) : réactions rapides et lentes sans dépôt et avec dépôt métallique sur une électrode de même nature ou de nature étrangère	9
1. Introduction	9
2. Motif de polarisation et notations en SV	10
3. Système réversible	10
3.1. Electrode redox	11
3.2. Electrode métal/ion métallique	12
3.3. Potentiel et courant de pic en LV et en SV pour des électrodes redox et métal/ion métallique	13
3.4. Dépôt métallique sur substrat étranger : modélisation et résolution numérique du problème	15
3.5. Prise en compte de la chute ohmique en LV et SV	18
3.6. Evaluation de la charge en SV	22
3.6.1. Absence de chute ohmique de potentiel	23
3.6.2. Présence de chute ohmique de potentiel	26
4. Système lent	27
4.1. Système quasi-réversible	29
4.2. Système irréversible	30
5. Dissolution anodique du dépôt	31
5.1. Transfert de charge rapide	31
5.2. Transfert de charge lent	35
5.3. Intervention d'une étape de nucléation tridimensionnelle contrôlée par la diffusion	36

5.4. Ajustement et intérêt de la surtension à courant nul lors du balayage retour en LV et en SV	39
Références	42

III) Voltamétrie à signaux carrés de potentiel : réactions rapides et lentes sans dépôt et avec dépôt métallique sur une électrode de nature étrangère

44

1. Introduction	44
2. Motif de polarisation et notations en SWV	44
3. Système réversible	46
3.1. Electrode redox	46
3.1.1. Chute ohmique de potentiel négligeable	47
3.1.2. Prise en compte de la chute ohmique de potentiel	49
3.2. Dépôt métallique sur substrat étranger	49
3.2.1 Formulation et résolution numérique du problème	50
3.2.2. Morphologie et position des courbes individuelles et de la courbe différentielle	51
3.2.3. Expression approchée de la hauteur du pic	53
3.2.4. La deuxième demi-largeur adimensionnelle	53
3.2.5. Analyse des voltammogrammes	53
4. Système lent	55
4.1. Système quasi-réversible	55
4.2. Système irréversible	57
Références	58

IV) Nucléation tridimensionnelle en mode potentiostatique contrôlée par la diffusion

59

1. Vitesse de nucléation	59
1.1. Variation de la vitesse de nucléation avec le potentiel	60

1.2. Ingestion de sites actifs - Zones d'exclusion	60
2. Traitement semi-rigoureux de la chronoampérométrie basé sur le concept des zones de diffusion planes	61
2.1. Diffusion autour d'un nucleus hémisphérique	61
2.2. Modèle de nucléation A	63
2.3. Modèle de nucléation B	64
3. Expressions générales du courant	64
4. Cas limites	66
4.1. Nucléation progressive	66
4.1.2. Calcul des paramètres du système à partir du maximum de la courbe $ I =f(t)$	67
4.1.3. Densité de saturation des nuclei	69
4.2. Nucléation instantanée	70
4.3. Courbes adimensionnelles pour la nucléation progressive et la nucléation instantanée	71
Références	73
V) Concentration du métal dans l'intervalle de potentiel sous-nernstien	75
1. Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel	75
2. Voltamétrie stationnaire sur des électrodes tournantes à disque et anneau	75
3. Voltamétrie en couche mince avec deux électrodes de travail	77
4. Méthode du simple saut galvanostatique	78
Références	81
VI) Données concernant le couple Ag(I)/Ag et le liquide ionique [EMIM][NTf₂]	82
1. Milieu HClO ₄ 1 M	82
2. Milieu liquide ionique	82
3. Notre choix du liquide ionique	85

4. Quelques propriétés de [EMIM][NTf ₂]	86
5. Solubilité et réactions électrochimiques de O ₂ dans [EMIM][NTf ₂] anhydre ou humide	88
6. Fenêtre électrochimique dans [EMIM][NTf ₂] – Réactions aux limites	89
7. Complexes de Ag(I) avec [EMIM][NTf ₂]	90
Références	92
VII) Partie expérimentale	95
1. Appareillage	95
2. Solutions aqueuses de AgNO ₃	96
3. Choix de l'électrode de travail	96
4. Milieu HNO₃ 1 M	97
4.1. Détermination des constantes physiques du système	97
4.1.1. Coefficient de diffusion de Ag ⁺ _(aq)	98
4.1.2. Concentration du dépôt d'argent sous-ernstien sur l'électrode d'or en milieu HNO ₃ 1 M	98
4.1.3. Résistance non compensée	100
4.1.4. Résultats expérimentaux en SV et simulation numérique	100
5. Milieu KNO₃ 1 M	109
6. Détection de la surtension de nucléation tridimensionnelle par SWV	111
7. Milieu [EMIM][NTf₂] anhydre	113
7.1. Considérations générales	113
7.2. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or	114
7.3. Coefficient de diffusion de Ag(I)	116
7.4. Sur la nature du soluté	117
7.5. Concentration du dépôt d'argent sous-ernstien sur l'électrode d'or en milieu [EMIM][NTf ₂] anhydre	117

7.6. Voltammogrammes en SV et SWV – Détermination des paramètres cinétiques par simulation numérique	119
8. Milieu [EMIM][NTf₂] humide	124
8.1. Considérations générales	124
8.2. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or	125
8.3. Résultats expérimentaux	127
8.3.1. Dépôt cathodique	128
8.3.2. Dissolution anodique	130
Références	132
VIII) Conclusions	134
IX) Perspectives	136

Liste des principaux symboles et abréviations

Symboles

A	constante de vitesse de nucléation
a_{Red}	activité de Red (métal déposé)
C	$C = c_{\text{Ox}} / c_{\text{Ox}}^*$
c_{Ox}	concentration molaire de Ox à $x=0, t>0$
c_{Ox}^*	concentration molaire de Ox à $t=0, \forall x$
c_w	fraction massique de l'eau en ppm
c^0	concentration standard du soluté dans l'échelle des molarités
Δc_{Ox}	$\Delta c_{\text{Ox}} = c_{\text{Ox}}^* - c(0, t)$
D_{Ox}	coefficient de diffusion de Ox
D_{Red}	coefficient de diffusion de Red
E	potentiel
E^0	potentiel standard du couple rédox
$E^{0'}$	potentiel standard apparent du couple rédox
E_{Eq}	potentiel d'équilibre à courant nul
E_p	potentiel de pic en LV ou SV
E_s	potentiel en SWV
E_1	potentiel appliqué à $t=0$
$E_{1/2}$	potentiel de demi-vague polarographique
$ \Delta E $	amplitude de l'impulsion de potentiel en SWV
$ \Delta E_s $	amplitude de la marche de l'escalier de potentiel en SV ou en SWV
F	constante de Faraday
f	fraction de la surface de l'électrode occupée par les zones de diffusion lors de la nucléation tridimensionnelle
I	courant

I_A	courant de réduction sur l'anneau (électrode à disque et anneau)
I_D	courant d'oxydation sur le disque (électrode à disque et anneau)
I_L	courant limite
I_a	courant aller en SWV
I_r	courant retour en SWV
I_p	courant de pic en LV ou SV
I_0	courant d'échange
ΔI_p	courant de pic différentiel en SWV
J	vitesse (flux) de nucléation
k	$k = \sqrt{8\pi V_m \Delta c_{Ox}}$
k^0	constante de vitesse standard apparente de transfert de charge
M	masse molaire
N	nombre d'Avogadro
N	facteur de collection (électrode à disque et anneau)
N	densité du nombre de nuclei
N_{crit}	nombre critique d'atomes requis pour la formation d'un nucleus stable
N_{sat}	densité de saturation du nombre de nuclei
N_0	densité du nombre de sites de nucléation
n	nombre d'électrons
Q	charge électrique ou densité de charge électrique
\bar{Q}	charge électrique apparente ou densité de charge électrique apparente obtenue par intégration des courbes en SV
Q_1	densité de charge électrique nécessaire pour obtenir un dépôt d'activité 1
R	constante des gaz parfaits
R	rayon du nucleus
R_s	résistance de la solution
R_u	résistance non-compensée par le potentiostat
r	rayon de l'électrode à disque

r_1	rayon du disque (électrode à disque et anneau)
r_2	rayon intérieur de l'anneau (électrode à disque et anneau)
r_3	rayon extérieur de l'anneau (électrode à disque et anneau)
S	surface de l'électrode
T	température absolue
T	$T = nFvt / RT$ en LV ou SV
T	$T = t / \Delta t$ en SWV
t	temps
Δt	durée des impulsions de potentiel en SV ou en SWV
u	délai observé avant l'échantillonnage du courant en SV
V_m	volume molaire
v	$v = \Delta E_s / \Delta t$ (vitesse de balayage du potentiel)
w	largeur à mi-hauteur du voltammogramme en SWV
\mathcal{W}	$\mathcal{W} = \frac{nFw}{RT}$
$\mathcal{W}_1, \mathcal{W}_2$	première et seconde demi-largeur à mi-hauteur dans le sens négatif de la courbe adimensionnelle en SWV ($\mathcal{W} = \mathcal{W}_1 + \mathcal{W}_2$)
X	$X = x \sqrt{nFv / D_{Ox} RT}$ en LV ou SV
X	$X = x / \sqrt{D_{Ox} t}$ en SWV
x	distance à partir de l'électrode
α	$\alpha = (r_2 / r_1)^3 - 1$
α_a	coefficient de transfert de charge anodique
α_c	coefficient de transfert de charge cathodique
β	$\beta = (r_3 / r_1)^3 - (r_2 / r_1)^3$
Γ	concentration surfacique de Red (métal déposé sur substrat étranger)
Γ_1	valeur de Γ pour laquelle $a_{Red} = 1$
γ_{Ox}	coefficient d'activité de Ox
γ_{Red}	coefficient d'activité de Red

\mathcal{E}	$\mathcal{E} = nF\eta/RT$
\mathcal{E}_p	$\mathcal{E}_p = nF\eta_p/RT$
$\Delta\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E} = nF \Delta E /RT$
$\Delta\mathcal{E}_s$	$\Delta\mathcal{E}_s = nF \Delta E_s /RT$
ζ	$\zeta = \exp(F(E - R_u I - E_{Eq})/RT)$
η	$\eta = E - E_{1/2}$ pour l'électrode redox
η	$\eta = E - E_{eq}$ pour l'électrode métal/ion métallique = surtension
η_i	surtension initiale en LV, SV et SWV
η_{inv}	surtension d'inversion du balayage de potentiel en LV ou en SV
η_n	surtension de nucléation
η_p	surtension de pic en LV ou SV
η_1	surtension à courant nul lors du balayage retour en LV ou en SV
Θ	température dans l'échelle Celcius
ϑ	$\vartheta = Q/Q_1 = \Gamma/\Gamma_1$, taux de recouvrement de l'électrode
κ	conductivité (spécifique)
Λ	conductivité molaire
λ	$\lambda = \exp(nF\eta/RT)$
μ	viscosité dynamique
μ_0	viscosité dynamique de [EMIM][NTf ₂] anhydre
ν	viscosité cinématique
ρ	masse volumique
ρ	paramètre adimensionnel rendant compte de la chute ohmique :
	$\rho = (nF)^{5/2} R_u S c_{Ox}^* (D_{Ox} \nu)^{1/2} / (RT)^{3/2}$ en LV ou SV
	$\rho = (nF)^2 R_u S c_{Ox}^* (D_{Ox})^{1/2} / RT(\Delta t)^{1/2}$ en SWV
τ	temps de transition en chronopotentiométrie
ϕ	$\phi = \exp(F(E - R_u I - E^0)/RT)$

φ_i paramètre adimensionnel :

$$\varphi_i = \frac{1}{1 + \lambda_i} - \frac{1}{1 + \lambda_{i+1}} \text{ pour l'électrode redox}$$

$$\varphi_i = \lambda_{i+1} - \lambda_i \text{ pour l'électrode métal/ion métallique}$$

χ paramètre adimensionnel pour le dépôt sur substrat étranger :

$$\chi = \frac{c_{\text{Ox}}^*}{\Gamma_1} \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}} RT}{nFv}} \text{ en LV ou en SV}$$

$$\chi = c_{\text{Ox}}^* \sqrt{D_{\text{Ox}} \Delta t} / \Gamma_1 \text{ en SWV}$$

ψ paramètre adimensionnel :

$$\psi = \frac{I}{nFSc_{\text{Ox}}^*} \sqrt{\frac{RT}{nFvD_{\text{Ox}}}} \text{ en LV ou en SV}$$

$$\psi = \frac{I\sqrt{\pi\Delta t}}{nFSc_{\text{Ox}}^* \sqrt{D_{\text{Ox}}}} \text{ en SWV}$$

ψ_a ψ pour $I = I_a$ en SWV

ψ_r ψ pour $I = I_r$ en SWV

ψ_p ψ pour $I = I_p$

$$\Delta\psi_p = \frac{\Delta I_p \sqrt{\pi\Delta t}}{nFSc_{\text{Ox}}^* \sqrt{D_{\text{Ox}}}}$$

ψ_0 paramètre adimensionnel qui caractérise 'le degré de réversibilité' d'un système électrochimique avec dépôt métallique.

$$\psi_0 = k^0 \left(\frac{RT}{D_{\text{Ox}} Fv} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{\text{Ox}}^*}{c^0} \right)^{-\alpha_c} \text{ en LV ou en SV}$$

$$\psi_0 = k^0 \left(\frac{\Delta t}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{\text{Ox}}^*}{c^0} \right)^{-\alpha_c} \text{ en SWV}$$

ω vitesse radiale de rotation de l'électrode

Abréviations

CA	chronoampérométrie
CP	chronopotentiométrie
LV	voltamétrie à balayage linéaire de potentiel
SV	voltamétrie à escalier de potentiel
SWV	voltamétrie à signaux carrés de potentiel
[BMIM] ⁺	1-butyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
[BMPyr] ⁺	1-butyl-3-méthyl-pyrrolidinium
[EMIM] ⁺	1-éthyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium
Fc ⁺ /Fc	couple ferrocénium/ferrocène
[NTf ₂] ⁻	anion bis [(trifluorométhyl)sulfonyl] azanide
[OTf] ⁻	anion trifluoromethylsulfonate

I) Introduction

Les méthodes électrochimiques à potentiel ou à courant imposé sont utilisées pour l'étude des réactions avec dépôt métallique en milieux aqueux, liquide ionique et sel fondu. Dans ce travail de thèse, il est question de la voltamétrie à balayage linéaire de potentiel (LV), de la voltamétrie à escalier de potentiel (SV, 'staircase voltammetry') avec et sans inversion du sens du balayage de potentiel, de la voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV, 'square wave voltammetry'), de la chronoampérométrie (CA) et de la chronopotentiométrie (CP).

Les travaux du groupe dans lequel je me suis insérée ont montré que, contrairement à une pratique assez courante, pour traiter les résultats expérimentaux distinction doit être faite : entre la SV et la LV, entre la SV avec dépôt sur électrode de même nature et la SV avec dépôt sur électrode de nature étrangère (surtout en milieu liquide ionique où le transport de masse est très lent) ainsi qu'entre la SWV avec dépôt sur électrode de nature étrangère et la SWV sans dépôt, où les espèces redox restent en solution.

L'exposé comporte des parties inédites quant à l'effet inéluctable de la chute ohmique de potentiel sur les voltamétries avec dépôt sur macro-électrodes, à la détermination de la charge réellement écoulee en SV, à l'analyse des réactions lentes en SV et SWV, à l'analyse des courbes de dissolution anodique et à la prise en compte de la nucléation tridimensionnelle en SV. D'autre part, la nucléation tridimensionnelle en CA sous contrôle purement diffusionnel est revue et quelques précisions sont apportées. Enfin, la manière et les conditions d'une détermination par CP de la quantité de métal déposée dans l'intervalle des potentiels sous-nernstien sont exposées.

Les conclusions théoriques sont confirmées par l'étude expérimentale du système Ag(I)/Ag à température ambiante dans HNO₃ 1 M, KNO₃ 1 M et dans le liquide ionique hydrophobe [EMIM][NTf₂] (bis [(trifluorométhyl)sulfonyl]azanide de 1-éthyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium) anhydre ou en équilibre hygroscopique avec la vapeur d'eau atmosphérique. Le comportement du système Ag(I)/Ag dépend à la fois de la nature de l'électrode et du milieu. La réaction d'électrode est rapide en milieu aqueux et en milieu [EMIM][NTf₂] humide et lente en milieu [EMIM][NTf₂] anhydre.

Sur électrode millimétrique d'or, les voltammogrammes de Ag(I) présentent une bonne reproductibilité et sont caractérisés en milieux HNO₃ et [EMIM][NTf₂] anhydre par l'absence de toute surtension de nucléation tridimensionnelle.

L'étude du système Ag(I)/Ag dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] est originale et a une valeur intrinsèque. En particulier, la possibilité de déposer l'argent dans [EMIM][NTf₂] humide en atmosphère libre pourrait initier un procédé alternatif d'argenture de surfaces métalliques.

La construction du mémoire est modulaire. Chacune des unités est indépendante et comporte ses propres références bibliographiques. Les titres des parties originales sont soulignés. De plus, les formules inédites qui présentent un certain intérêt sont encadrées.

II) Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel et voltamétrie à escalier de potentiel : réactions rapides et lentes sans dépôt et avec dépôt métallique sur une électrode de même nature ou de nature étrangère

1. Introduction

La voltamétrie à escalier de potentiel (SV) est moins affectée par le courant de charge de la double couche électrique que la voltamétrie à balayage linéaire (LV). Par ailleurs, les appareils digitaux contrôlés par ordinateur ne peuvent pas appliquer une vraie rampe de potentiel mais font varier le potentiel de l'électrode par une suite de sauts de potentiel de faible amplitude [1-3]. Cependant, le courant en SV peut être nettement plus faible que celui en LV surtout dans le cas des réactions de surface réversibles [3, 4]. Différents palliatifs ont été proposés pour rendre la réponse de la SV équivalente à celle de la LV, soit par modification du délai de l'échantillonnage du courant (ce qui est inopérant pour des réactions de surface) soit par filtrage du potentiel ou du courant [2, 4, 5].

L'expression du courant de pic de la LV pour un dépôt métallique sur un substrat de même nature est connue depuis longtemps [6, 7]. Récemment, des formules suffisamment précises ont été aussi proposées pour le courant et le potentiel de pic des courbes en SV pour des dépôts qui ont lieu sur un substrat de même nature ainsi que pour la LV et la SV pour des dépôts sur un substrat étranger [8]. L'accent doit être mis sur le fait que l'influence sur le courant de pic de l'étape initiale d'adsorption et de réduction d'ions métalliques à des potentiels sous-nernstiens, peut être significative même si au potentiel de pic du voltammogramme l'électrode est complètement recouverte par le métal déposé [8].

Dans le développement qui suit nous sommes souvent amenés à utiliser des équations adimensionnelles. L'utilisation des paramètres (ou variables) sans dimensions transforme une situation individuelle, décrite par des grandeurs avec dimensions, en un cas générique. Le théorème de Vaschy-Buckingham (ou théorème Π) stipule que toute relation entre n paramètres faisant intervenir k unités

indépendantes, peut se mettre sous la forme d'une relation entre $n-k$ paramètres adimensionnels.

2. Motif de polarisation et notations en SV

En SV le potentiel appliqué au temps $t=0$ est suivi à $t=t_i$ ($i=1, \dots, k$) de k sauts de potentiel d'amplitude $|\Delta E_s|$ et de durée Δt . Les valeurs du potentiel E par intervalle de temps sont notées :

$$\begin{aligned}
 0 \leq t < t_1 & \quad E = E_1 \\
 t_{i-1} \leq t < t_i & \quad E = E_i = E_1 + (i-1)\Delta E_s \quad i \in [2, k] \\
 t_k < t & \quad E = E_{k+1} = E_1 + k\Delta E_s
 \end{aligned} \tag{1}$$

Le motif de polarisation en SV et les notations utilisées sont présentés sur la **figure 1**.

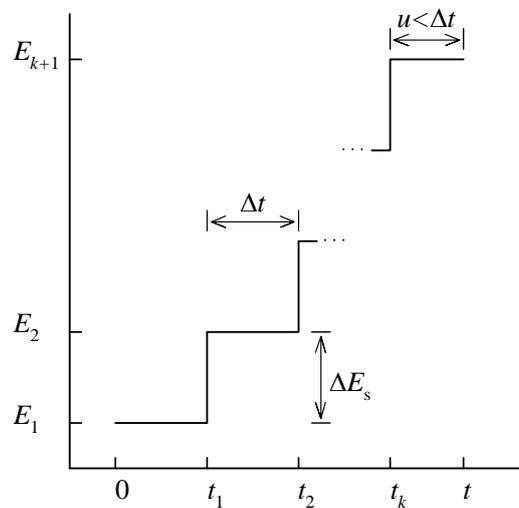


Figure 1. Motif de polarisation et notations en SV.

3. Système réversible

Il est supposé que la réaction électrochimique est réversible, l'électrode de travail plane et que le transport de masse s'effectue par diffusion pouvant être

caractérisée comme semi-infinie. Le cas de l'électrode redox, qui correspond à l'oxydoréduction d'espèces solubles par transfert d'électrons via la double couche électrique à l'interface électrode/solution, sera aussi envisagé. La chute ohmique de potentiel qui intervient en cas de fortes intensités du courant est examinée dans la partie 3.5.

3.1. Electrode redox

Tout d'abord, il est rappelé le cas des réactions où les deux formes redox sont solubles dans la phase liquide. Il est supposé que la forme Ox est seule initialement présente et que E_1 est très grand devant le potentiel standard E^0 du système. Ceci signifie que dans l'intervalle $[0, t_1[$ le courant est pratiquement nul. Dans ces conditions, le courant de la SV à $t=t_k+u$, $u < \Delta t$, est donné par [9] :

$$\frac{I}{nFSc_{\text{Ox}}^*} \sqrt{\frac{RT}{nFvD_{\text{Ox}}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta\mathcal{E}_s}} \sum_{i=1}^k \frac{\varphi_i}{\sqrt{k+r-i}} \quad (2)$$

où

$$v = |\Delta E_s| / \Delta t \quad (3)$$

est la vitesse de balayage de potentiel,

$$\Delta\mathcal{E}_s = \frac{nF|\Delta E_s|}{RT} \quad (4)$$

est une quantité adimensionnelle relative à ΔE_s ,

$$r = u / \Delta t \quad (5)$$

est le rapport du temps d'échantillonnage u sur la durée de l'impulsion Δt ,

$$\varphi_i = \frac{1}{1 + \lambda_i} - \frac{1}{1 + \lambda_{i+1}} \quad (6)$$

est une fonction du potentiel avec

$$\lambda_i = \exp\left(\frac{nF(E_i - E_{1/2})}{RT}\right) \quad (7)$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}} \sqrt{D_{\text{Red}}}}{\gamma_{\text{Red}} \sqrt{D_{\text{Ox}}}} \quad (8)$$

Dans les expressions précédentes, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique, S la surface de l'électrode, c_{Ox}^* la concentration molaire initiale de l'espèce Ox, γ_{Ox} , γ_{Red} , D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients d'activité et les coefficients de diffusion des espèces Ox et Red. Les autres symboles ont leurs significations habituelles. L'équation (2) suppose que le courant de réduction est négatif. Cette équation est identique à celles présentées sous des formes différentes dans les références [1, 10, 11].

Dans la suite, il sera noté ψ la quantité adimensionnelle qui correspond au membre de gauche de l'équation (2) :

$$\psi = \frac{I}{nFS c_{Ox}^*} \sqrt{\frac{RT}{nFvD_{Ox}}} \quad (9)$$

Le courant de la LV apparaît comme un cas limite de la SV quand ΔE_s tend vers zéro.

3.2. Electrode métal/ion métallique

On considère une réduction d'ions métalliques sur une électrode massive de même nature et on suppose que dans l'intervalle $[0, t_1[$ le potentiel E_1 est égal au potentiel d'équilibre à courant nul de l'électrode métal/ion métallique, E_{Eq} , donné par :

$$E_{Eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{Ox} c_{Ox}^*) \quad (10)$$

Dans ces conditions, le courant de la SV admet la même forme fonctionnelle que celle dans le cas de l'électrode redox [8] :

$$\frac{I}{nFS c_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k \frac{\varphi_i}{\sqrt{t-t_i}} \quad (11)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta \mathcal{E}_s}} \sum_{i=1}^k \frac{\varphi_i}{\sqrt{k+r-i}} \quad (12)$$

Cette fois-ci, on a :

$$\varphi_i = \lambda_{i+1} - \lambda_i \quad (13)$$

avec

$$\lambda_i = \exp\left(\frac{nF(E_i - E_{\text{Eq}})}{RT}\right) \quad (14)$$

3.3. Potentiel et courant de pic en LV et en SV pour des électrodes redox et métal/ion métallique

Les valeurs de $E - E_{1/2}$ pour une électrode redox, de $E - E_{\text{Eq}}$ pour une électrode métal/ion métallique et de ψ au pic des voltammogrammes seront notées η_p et ψ_p . En LV, on a les relations suivantes :

- **LV - Electrode redox** [12]

$$\frac{nF\eta_p}{RT} = \pm 1,109 \quad (15)$$

$$\psi_p = \pm 0,46295 \quad (16)$$

Le signe négatif s'applique à la réduction.

- **LV - Electrode métal/ion métallique** [6,7]

$$\frac{nF\eta_p}{RT} = -0,8540 \quad (17)$$

$$\psi_p = -0,610503 \quad (18)$$

Les équations (2) et (12) montrent que ψ_p en SV pour $r=1$ (échantillonnage à la fin du palier de potentiel), dépend uniquement de $\Delta\mathcal{E}_s$. La résolution des pics est bonne si $\Delta\mathcal{E}_s < 0,4$ (c.-à-d. $n\Delta E_s < 10$ mV à 25 °C).

Sur la **figure 2**, $nF\eta_p / RT$ est porté en fonction de $\Delta\mathcal{E}_s$ pour l'électrode redox (courbe 1) et pour l'électrode métal/ion métallique (courbe 2). Sur la **figure 3**, le

rapport de ψ_p en SV sur ψ_p en LV est aussi porté en fonction de $\Delta\mathcal{E}_s$ pour l'électrode redox (courbe 1) et pour l'électrode métal/ion métallique (courbe 2). La **figure 3** montre que l'abaissement de la hauteur de pic en SV est plus prononcé dans le cas du dépôt métallique.

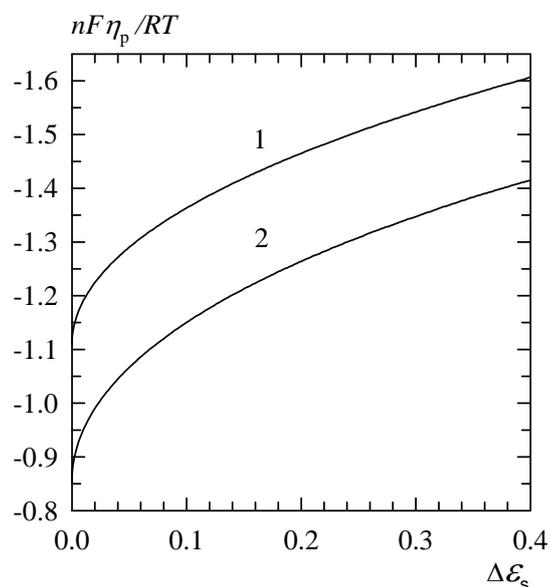


Figure 2. $nF\eta_p/RT$ en SV porté en fonction de $\Delta\mathcal{E}_s$ pour l'électrode redox (courbe 1) et pour l'électrode métal/ion métallique (courbe 2).

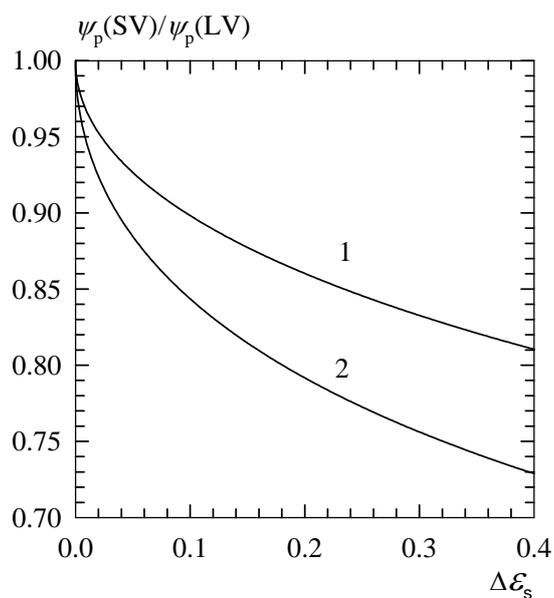


Figure 3. Le rapport de ψ_p en SV sur ψ_p en LV est porté en fonction de $\Delta\mathcal{E}_s$ pour l'électrode redox (courbe 1) et pour l'électrode métal/ion métallique (courbe 2).

η_p et ψ_p en SV sont très bien approximés (avec au moins trois chiffres significatifs) par les relations suivantes [8]:

• **SV - Electrode redox**

$$\frac{nF\eta_p}{RT} = \pm(1,109 + 0,777\Delta\mathcal{E}_s^{0,486}) \quad (19)$$

$$\psi_p = \pm \frac{0,463}{1 + 0,3756\Delta\mathcal{E}_s^{0,52}} \quad (20)$$

• **SV - Electrode métal/ion métallique**

$$\frac{nF\eta_p}{RT} = -(0,854 + 0,866\Delta\mathcal{E}_s^{0,467}) \quad (21)$$

$$\psi_p = -\frac{0,6105}{1 + 0,5878\sqrt{\Delta\mathcal{E}_s}} \quad (22)$$

3.4. Dépôt métallique sur substrat étranger : modélisation et résolution numérique du problème

La réduction de cations métalliques sur un substrat étranger en présence d'un excès d'électrolyte indifférent a été modélisée avec les hypothèses suivantes [8] :

- L'adsorption spécifique de cations métalliques dans un domaine de surtensions positives par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode métal/cation métallique, appelé « domaine de potentiel sous-nernstien », est la première étape du processus de formation du dépôt métallique.
- L'activité du métal déposé a_{Red} devient 1, dans l'échelle des molarités, lorsque sa concentration de surface, Γ , atteint la valeur Γ_1 .
- Le potentiel standard du système redox E^0 est le même que dans le cas du métal massif.

- Tout processus chimique, processus de nucléation et de cristallisation inclus, ainsi que la réaction de transfert de charge sont à l'équilibre de façon à ce que le courant soit contrôlé par la diffusion des cations métalliques (Ox). Par conséquent, on peut écrire l'équation d'équilibre $M^{n+} + S + ne^- = S - M(\vartheta)$ où M^{n+} représente les cations métalliques dans la solution et $S - M(\vartheta)$ les adatoms du métal M sur le substrat S au taux de recouvrement ϑ .

Notons x la distance à partir de l'électrode et $c_{Ox}(x, t)$ la concentration de Ox.

Compte tenu des hypothèses énoncées, la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2} \quad (23)$$

doit être intégrée avec les conditions :

$$c_{Ox}(x, 0) = c_{Ox}(\infty, t) = c_{Ox}^* \quad (24)$$

$x=0, t>0$:

$$-\frac{I}{nFS} = D_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{d\Gamma}{dt} \quad (25)$$

$$\exp \frac{nF\eta}{RT} = \frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^* a_{Red}} \quad (26)$$

$$a_{Red} = f(\Gamma) \quad (27)$$

En utilisant les quantités adimensionnelles :

$$C = c_{Ox} / c_{Ox}^* \quad (28)$$

$$X = x \sqrt{nFv / D_{Ox} RT} \quad (29)$$

$$T = nFvt / RT \quad (30)$$

$$\vartheta = \Gamma / \Gamma_1 \quad (31)$$

$$\chi = \frac{c_{Ox}^*}{\Gamma_1} \sqrt{\frac{D_{Ox} RT}{nFv}} \quad (32)$$

et ψ , définie par l'équation (9), on a :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (33)$$

$$C(X, 0) = C(\infty, T) = 1 \quad (34)$$

$X=0, T>0 :$

$$-\psi = \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=0} = \frac{1}{\chi} \frac{d\mathcal{G}}{dT} \quad (35)$$

$$a_{\text{Red}} = C \exp(-nF\eta/RT) = g(\mathcal{G}) \quad (36)$$

Les équations (25) et (35) supposent que le courant de réduction est négatif.

L'isotherme d'adsorption $a_{\text{Red}} = g(\mathcal{G})$ peut être obtenue par ajustement analytique des points expérimentaux à l'aide d'une expression convenablement choisie [13]. Toutefois, il a été constaté que l'isotherme *ad hoc* suivante rend bien compte des résultats expérimentaux [14, 15]

$$a_{\text{Red}} = 1 - \exp(-\xi \mathcal{G}) \quad \xi > 0 \quad (37)$$

Pour $\xi \mathcal{G}$ petit, $a_{\text{Red}} \approx \xi \mathcal{G}$ (loi de Henry) et pour $\xi \mathcal{G}$ grand, $a_{\text{Red}} \approx 1$. Si $\xi = 4,6$, on a $a_{\text{Red}} = 0,99$ pour $\mathcal{G} = 1$. On note que dans le domaine des surtensions négatives $\mathcal{G} \geq 1$, par conséquent une isotherme du type Langmuir [16] ne peut pas être utilisée.

Quand l'isotherme d'adsorption $a_{\text{Red}} = g(\mathcal{G})$ est définie, la courbe adimensionnelle ψ fonction de $nF\eta/RT$ dépend de χ en LV et de $\Delta\mathcal{E}_s$ et χ en SV.

Souvent, une ou deux monocouches de métal, de concentration Γ_1 , sont nécessaires pour convertir la surface de l'électrode en surface métallique d'activité 1 [15, 17]. Pour une monocouche complète la concentration surfacique est proche de $2,2 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² [13]. Comme le facteur de rugosité d'une électrode polie par abrasion est environ 1,8 [18], Γ_1 est compris entre 4×10^{-9} et 8×10^{-9} mol cm⁻². Γ_1 peut être déterminé expérimentalement en intégrant la charge écoulee dans le domaine de potentiel sous-nernstien. Les différentes techniques utilisées sont décrites dans les références [13, 17, 19].

Si l'on considère une température de 25 °C, un coefficient de diffusion $D_{\text{Ox}} = 1 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $1 \times 10^{-2} < c_{\text{Ox}}^*/M < 5 \times 10^{-2}$ et des vitesses de balayage du potentiel $25 < v / (\text{mV s}^{-1}) < 500$, on a $1 < \sqrt{n}\chi < 40$ où n est le nombre d'électrons échangés.

Une solution formelle de l'équation de diffusion avec une isotherme non-linéaire n'est pas accessible. Le problème a donc été traité numériquement par une

méthode explicite des différences finies [20], ce qui a permis de tirer les conclusions suivantes [8] :

- Pour $\chi > 2$, η_p et ψ_p , en LV et en SV, deviennent pratiquement indépendants de l'isotherme utilisée.
- η_p est plus faible que dans le cas de l'électrode métal/ion métallique.
- ψ_p peut être bien approximé par :

$$\psi_p = - \frac{0,611}{(1 + 0,588\sqrt{\Delta\mathcal{E}_s})(1 + 0,16/\chi)} \quad (38)$$

Bien entendu, en LV, $\Delta\mathcal{E}_s = 0$.

3.5. Prise en compte de la chute ohmique en LV et SV

La chute ohmique de potentiel en voltamétrie se manifeste en présence de forts courants. Elle est due à la résistance non-compensée par le potentiostat, R_u , qui représente la somme des résistances en série de la solution, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, de l'électrode de travail elle-même, des câbles et des contacts électriques. Dans le cas d'une électrode solide métallique et de bons contacts électriques, les termes de R_u externes à la solution ne dépassent pas 0,5 Ω . La résistance de la solution, R_s , dépend fortement de la forme de l'électrode. Pour une électrode à disque positionnée loin de l'électrode de référence, R_s est donné par [21] :

$$R_s = \frac{1}{4\kappa r} \quad (39)$$

où, κ est la conductivité de l'électrolyte et r le rayon du disque. Pour une électrode filaire (cylindrique) de longueur l et de rayon r à la distance d à partir de l'électrode de référence, R_s est donné par [22, 23] :

$$R_s = \frac{1}{2\pi\kappa l} \ln \frac{d+r}{r} \quad (40)$$

Comme d/r est habituellement de l'ordre de 4, $R_s \approx 1/4\kappa l$. Ainsi, la chute ohmique de potentiel dans l'électrolyte, $R_s I$, qui est proportionnelle à la surface du cylindre $2\pi r l$, ne dépend pas de la longueur du fil.

La résistance résiduelle non-compensée R_u est directement accessible par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

La réponse en LV ou SV dans le cas d'un dépôt métallique est particulièrement sensible à la chute ohmique du potentiel. Habituellement la position des courbes est corrigée en retranchant de la tension affichée le produit $R_u I$. Toutefois, cette façon de procéder sous-estime l'effet de la chute ohmique et n'est valable que pour de faibles valeurs de $R_u I$ (voir la **figure 4** plus loin). Afin de traiter correctement la rétroaction de la chute ohmique, il faut introduire d'emblée dans la loi de Nernst le potentiel réellement appliqué à électrode de travail. Ainsi, l'équation (26) devient :

$$\exp \frac{nF(\eta - R_u I)}{RT} = \frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^* a_{Red}} \quad (41)$$

Compte tenu de l'expression (9) de ψ , on a :

$$R_u I = RT\rho\psi/nF \quad (42)$$

avec

$$\rho = (nF)^{5/2} R_u S c_{Ox}^* (D_{Ox} \nu)^{1/2} / (RT)^{3/2} \quad (43)$$

ρ est un paramètre adimensionnel supplémentaire du système.

Les valeurs les plus faibles de R_u se rencontrent dans les sels fondus à haute température et les plus élevées dans les liquides ioniques. A titre d'exemple, pour une électrode à disque de 2 mm de rayon (électrode PAR du système 616 RDE de EG&G PAR utilisé pour nos expériences) dans NaNO_3 1 M dont la conductivité est $0,074 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 25 °C [24], d'après l'équation (39) R_u est égal à 17 Ω . Pour une réduction à n électrons à 25 °C avec $R_u = 17 \Omega$, $c_{Ox}^* = 10^{-2} \text{ M}$, $D_{Ox} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et une vitesse de balayage $50 < \nu / (\text{mV s}^{-1}) < 500$ on a $0,35 < \rho / n^{5/2} < 1,12$.

L'équation de la diffusion a été résolue numériquement pour un dépôt sur une électrode de même nature et sur une électrode de nature étrangère. Les courbes sur les **figures 4** et **5** montrent l'effet de la chute ohmique sur le potentiel et le courant de pic

de la SV dans le cas d'une électrode métal/ion métallique. Le potentiel et le courant de pic pour $\rho=0$ sont notés $E_p(0)$ et $I_p(0)$. Toutes les courbes ont été tracées pour $\Delta\mathcal{E}_s=0,12$, soit pour $|\Delta E_s|$ environ 3 mV à 25 °C. Sur la **figure 4**, la courbe en trait plein représente $nF(E_p-E_p(0))/RT$ en fonction de ρ . Sur la même figure, la courbe en tirets représente $nFR_u I_p/RT$ en fonction de ρ , ce qui correspond à la correction du potentiel habituellement pratiquée. Enfin, sur la **figure 5**, $I_p/I_p(0)$ est porté en fonction de ρ .

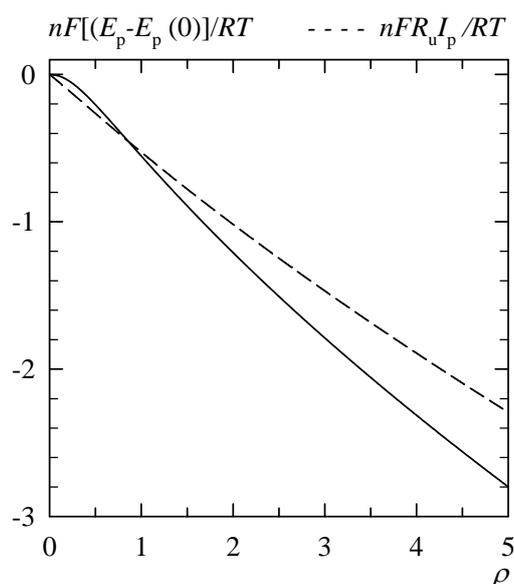


Figure 4. Effet de la chute ohmique de potentiel sur le potentiel de pic de la SV pour une électrode métal/ion métallique. $\Delta\mathcal{E}_s=0,12$. Courbe en trait plein : $nF(E_p-E_p(0))/RT$ en fonction de ρ . Courbe en tirets : $nFR_u I_p/RT$ en SV en fonction de ρ .

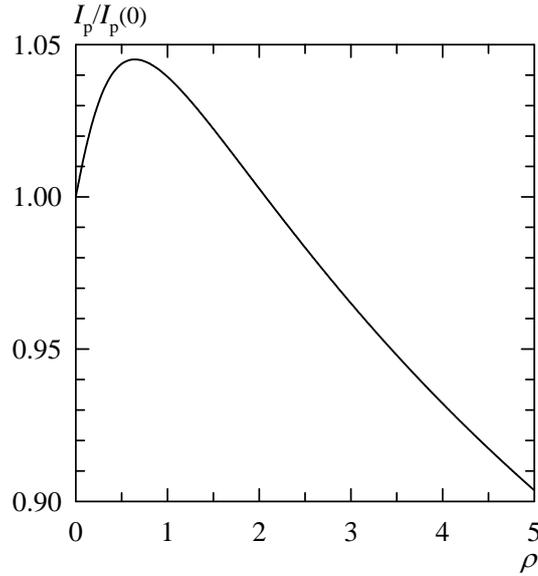


Figure 5. $I_p/I_p(0)$ en SV pour une électrode métal/ion métallique en fonction de ρ .
 $\Delta\mathcal{E}_s=0,12$.

En ce qui concerne la surtension de pic la formule suivante a pu être ajustée [25] :

$$\frac{nF\eta_p}{RT} = -0,854 - 0,525\rho - 0,571\left(1 - e^{-\rho^{1,177}}\right) + \Delta\mathcal{E}_s^{0,467} \left(0,134 - e^{-\left(0,722 + \frac{0,515}{\Delta\mathcal{E}_s^{1/2}}\right)\rho} \right) - \frac{0,34}{\chi(1 + 0,65\rho^{2,7})} \quad (44)$$

Cette formule est valable en SV et en LV ($\Delta\mathcal{E}_s = 0$) pour des dépôts sur électrode de même nature ($\chi = \infty$) et sur électrode de nature étrangère. On remarque que le terme en χ est dans l'absolu maximum pour $\rho=0$. Pour $\chi > 4$, sa contribution devient inférieure à 2 mV à 25 °C et par conséquent peut être négligée. La **figure 6** montre la précision de la formule (44) pour $\chi = \infty$ et $\Delta\mathcal{E}_s$ 0,04 ou 0,24 (1 ou 6 mV à 25 °C) en SV. $nF\Delta\eta_p/RT$ (axe de gauche) et $\Delta\eta_p$ en mV à 25 °C (axe de droite), où $\Delta\eta_p$ représente l'écart entre les valeurs trouvées par la formule (44) et le calcul numérique, sont portés en fonction de ρ .

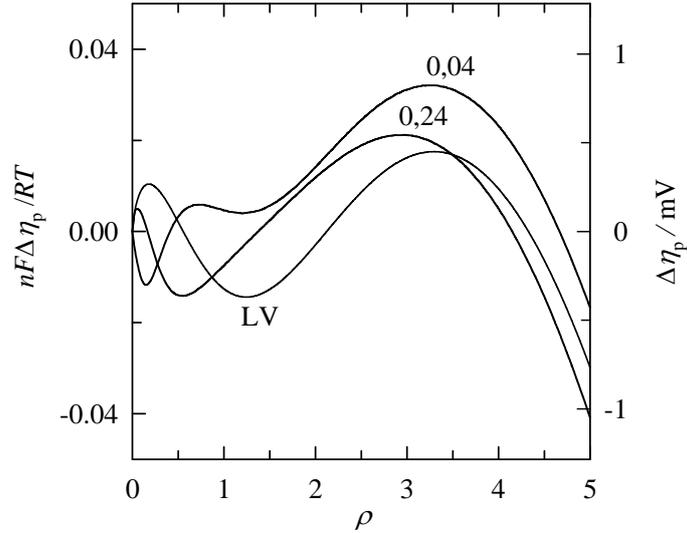


Figure 6. $nF\Delta\eta_p/RT$ (axe de gauche) et $\Delta\eta_p/mV$ à 25 °C (axe de droite) en fonction de ρ en LV et en SV pour $\Delta\mathcal{E}_s = 0,24$ et $\Delta\mathcal{E}_s = 0,04$. $\Delta\eta_p$ est l'écart entre η_p trouvé par l'équation (44) et par le calcul numérique dans le cas de l'électrode métal/ion métallique.

3.6. Evaluation de la charge en SV [25]

Il est intéressant de pouvoir évaluer la quantité de métal déposé sur l'électrode de travail par intégration du courant de la SV. Cependant, la détermination de l'aire du voltammogramme conduit à une charge apparente inférieure à celle réellement écoulée d'autant plus que l'incrément du potentiel ΔE_s est grand. La fonction $I(E)$ n'est définie qu'en un nombre de points k . Les logiciels commerciaux se servent généralement de la méthode d'intégration de Simpson qui utilise un polynôme d'interpolation quadratique passant par trois points consécutifs de $I(E)$ ce qui en fait une nouvelle fonction $\bar{I}(E)$ définie sur un intervalle.

3.6.1. Absence de chute ohmique de potentiel

Le développement qui suit ne tient pas compte de la chute ohmique de potentiel et du courant de charge de la double couche électrique électrode-solution.

La charge apparente, \bar{Q} , est :

$$\bar{Q} = -\int_0^t \bar{I} dt = \frac{1}{v} \int_{E_{Eq}}^E \bar{I} dE \quad (45)$$

Sachant que dans l'intervalle $[0, t_1[$ le courant de la SV est nul, on a pour k pair d'après l'algorithme de la méthode de Simpson [26] :

$$\bar{Q} = -\frac{\Delta t}{3} \left(2 \sum_{i=1}^{k/2-1} I(2i) + 4 \sum_{i=1}^{k/2} I(2i-1) + I(k) \right) \quad (46)$$

En prenant $r=u/\Delta t=1$ (échantillonnage à la fin de la marche de potentiel) et en posant

$$\xi = \exp(nF\Delta E_s / RT) = \exp(-\Delta \mathcal{E}_s) \quad (47)$$

on trouve à partir de l'équation (11) pour l'électrode métal/ion métallique :

$$\frac{I(m)\Delta t}{nFSc_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}} = \frac{\Delta t}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^m \frac{\varphi_i}{\sqrt{t-t_i}} = \frac{\sqrt{\Delta \mathcal{E}_s} (\xi-1) \xi^m}{\sqrt{\pi} (nFv/RT)} \sum_{i=1}^m \frac{1}{\xi^i \sqrt{i}} \quad m \in [1, k] \quad (48)$$

Les équations (46) et (48) permettent de définir la quantité adimensionnelle $[\bar{Q}]$:

$$[\bar{Q}] = \frac{\bar{Q} \sqrt{nFv/RT}}{nFSc_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}} = \frac{1}{3} \left(2 \sum_{i=1}^{k/2-1} f(2i) + 4 \sum_{i=1}^{k/2} f(2i-1) + f(k) \right) \quad (49)$$

où

$$f(m) = \frac{\sqrt{\Delta \mathcal{E}_s} (1-\xi) \xi^m}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^m \frac{1}{\xi^i \sqrt{i}} \quad m \in [1, k] \quad (50)$$

La charge Q réellement écoulee dans l'intervalle $[0, t]$ est :

$$\frac{Q}{nFSc_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k \int_{t_1}^t \frac{\varphi_i}{\sqrt{t-t_i}} dt = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k \varphi_i \sqrt{t-t_i} = -\frac{2\sqrt{\Delta t}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k \varphi_i \sqrt{k+r-i} \quad (51)$$

d'où pour $r=1$, on définit la quantité adimensionnelle $[Q]$:

$$\boxed{[Q] = \frac{Q\sqrt{nFv/RT}}{nFSc_{Ox}^*\sqrt{D_{Ox}}} = \frac{2\sqrt{\Delta\mathcal{E}_s}(1-\xi)\xi^k}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^k \frac{\sqrt{i}}{\xi^i}} \quad (52)$$

La courbe représentative de $[Q]$ en fonction de $nF\eta/RT = -k\Delta\mathcal{E}_s$ est unique quel que soit $\Delta\mathcal{E}_s$. On a donc la même courbe en LV où $\Delta\mathcal{E}_s \rightarrow 0$.

Le calcul numérique de $[\bar{Q}]$ et $[Q]$ dans le cas d'un dépôt sur électrode étrangère conduit pour $\chi \geq 2$ à des valeurs très proches de celles trouvées à partir des équations (49) et (52) pour un dépôt sur électrode de même nature. Sur la **figure 7**, $[\bar{Q}]$ et $[Q]$ sont portés en fonction de $nF\eta/RT$. La courbe supérieure représente $[Q]$ à la fois sur électrode de même nature et sur électrode étrangère. A la précision graphique près les résultats sont confondus. La courbe inférieure et les cercles vides représentent $[\bar{Q}]$ pour $\Delta\mathcal{E}_s = 0,195$ (soit pour $n|\Delta\mathcal{E}_s| = 5$ mV à 25 °C) sur électrode de même nature et sur électrode étrangère, respectivement.

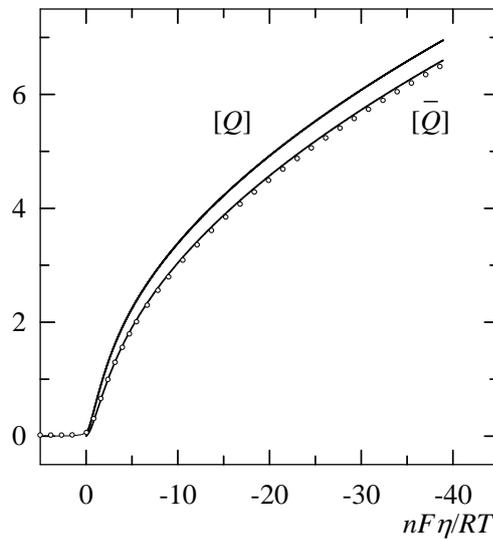


Figure 7. $[Q]$ et $[\bar{Q}]$ en fonction de $nF\eta/RT$.

- Courbe supérieure : $[Q]$ en LV et en SV sur électrode de même nature (équation (52) ou calcul numérique) et sur électrode étrangère pour $\chi = 2$ (calcul numérique).
- Courbe inférieure en trait plein : $[\bar{Q}]$ sur électrode de même nature (équation (49) ou calcul numérique).
- Cercles vides : $[\bar{Q}]$ sur électrode étrangère pour $\Delta E_s = 0,195$ et $\chi = 2$ (calcul numérique).

$[Q]$ peut être obtenue à partir de l'équation (52). Toutefois, pour $nF\eta/RT < -2,3$ (soit, $n\eta < -60$ mV à 25 °C), $[Q]$ peut être aussi obtenue avec une erreur inférieure à 0,3% à partir de la formule simple :

$$\boxed{[Q] = -1 + 1,6(nF|\eta|/RT)^{0,437}} \quad (53)$$

La constante $nFSc_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}$ qui intervient dans le calcul de la charge Q peut être déterminée par chronoampérométrie.

En l'absence de chute ohmique, il y a un moyen d'évaluer directement la charge Q réellement écoulee par intégration du courant de la SV. Soient E_p , le potentiel de pic du voltammogramme et d l'écart relatif de $[\bar{Q}]$ par rapport à $[Q]$. Les résultats numériques montrent que pour $E < E_p$ le produit $d \sqrt{(E - E_p)/\Delta E_s}$ tend rapidement vers $-0,72$. Ceci conduit à la formule suivante :

$$\boxed{[Q] = \frac{[\bar{Q}]}{1 - 0,72 \sqrt{\Delta E_s / (E - E_p)}}} \quad (54)$$

Comme il est montré dans le **tableau 1**, pour $(E - E_p)/\Delta E_s \geq 18$ l'erreur introduite par cette formule est inférieure à 1,2%.

$-n\Delta E_s / \text{mV}$ à 25°C	$-n(E - E_p) / \text{mV}$ à 25°C	$\frac{E - E_p}{\Delta E_s}$	$[\bar{Q}]$	$[Q]$ Eq. (52)	$[Q]$ Eq. (54)	-d %
2	47,3	23	9,50	11,05	11,18	14,1
	199,3	99	21,06	22,70	22,70	7,22
	399,3	200	30,39	32,03	32,02	5,12
4	80,7	20	8,83	10,44	10,52	15,42
	200,7	50	14,62	16,25	16,28	10,03
	400,7	100	21,16	22,79	22,80	7,15
6	110,8	18	8,45	10,06	10,18	16,1
	206,8	34	11,93	13,59	13,61	11,97
	398,8	76	17,10	18,63	18,64	8,70

Tableau 1. $[\bar{Q}]$, $[Q]$ à partir des équations (52) et (54) et l'écart relatif en pourcentage d % entre $[\bar{Q}]$ et $[Q]$ pour différentes valeurs en mV de $n\Delta E_s$ et de $n(E - E_p)$ sont présentés. Le rapport $(E - E_p)/\Delta E_s$ dans la troisième colonne est nécessaire pour le calcul de $[Q]$ à l'aide de l'équation (54).

3.6.2. Présence de chute ohmique de potentiel

En présence de chute ohmique l'écart entre $[\bar{Q}]$ et $[Q]$ diminue. Ceci est dû au lissage du motif de potentiel provoqué par la chute ohmique du potentiel. Pour $\rho=0,5$, cet écart est environ deux fois plus faible que pour $\rho=0$. $[Q]$ dépend de ρ et a pratiquement la même valeur en LV et en SV quelle que soit la nature de l'électrode de travail.

Sur la **figure 8**, $[Q]$ est porté en fonction de $nF\eta/RT$ pour trois valeurs de ρ : 0, 2 et 5. Les lignes verticales en pointillé passent par les abscisses correspondant à la surtension de pic des voltammogrammes en LV qui se déplacent dans le sens négatif au fur et mesure que ρ augmente. Pour $nF\eta/RT$ égal à -10 et -20 (soit, η égal à -257 et -514 mV à 25 °C) les écarts entre Q ($\rho=5$) et Q ($\rho=0$) sont respectivement de 10,2 et 4,6%.

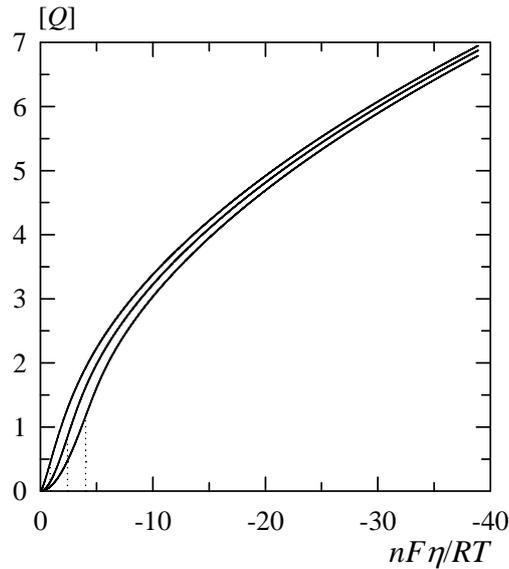


Figure 8. $[Q]$ en fonction de $nF\eta/RT$ pour $\rho=0, 2$ et 5 de haut en bas. Les abscisses des lignes en pointillé correspondent aux pics en LV.

4. Système lent

Considérons une réaction de dépôt mono-électronique en présence d'un large excès d'électrolyte indifférent. D'une façon générale, l'interaction de la diffusion et de la réaction de transfert de charge est prise en compte en introduisant à $x=0$ et $t>0$ l'équation de Butler-Erdey-Gruz-Volmer :

$$I = FSk^0(\phi^{\alpha_a} a_{\text{Red}}c^0 - \phi^{-\alpha_c} c_{\text{Ox}}) \quad (56)$$

k^0 est la constante de vitesse standard au potentiel :

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{Ox}} \quad (57)$$

ϕ est donné par :

$$\phi = \exp(F(E - R_u I - E^{0'}) / RT) \quad (58)$$

α_c et α_a sont respectivement les coefficients de transfert de charge cathodique et anodique sensés obéir à :

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad (59)$$

Lorsque l'état standard du soluté est pris dans l'échelle des molarités, l'activité du dépôt $a_{\text{Red}} \leq 1$.

Si l'on note,

$$\zeta = \exp(F(E - R_u I - E_{\text{Eq}}) / RT) \quad (60)$$

à partir des équations (10), (58) et (60) on a :

$$\phi = \zeta c_{\text{Ox}}^* / c^0 \quad (61)$$

avec $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Le courant peut être ainsi exprimé par :

$$I = I_0 \zeta^{-\alpha_c} (\zeta a_{\text{Red}} - c_{\text{Ox}} / c_{\text{Ox}}^*) \quad (62)$$

où I_0 est le courant d'échange :

$$I_0 = F S k^0 (c_{\text{Ox}}^* / c^0)^{\alpha_a} c^0 \quad (63)$$

Puisque I admet une valeur limite, pour I_0 suffisamment grand on a $\zeta \approx c_{\text{Ox}} / (a_{\text{Red}} c_{\text{Ox}}^*)$, c'est-à-dire que la loi de Nernst s'applique et le système est qualifié de réversible.

Compte tenu de l'équation (62), la solution de l'équation de diffusion (33) s'obtient avec la condition à $X=0, T>0$:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=0} = \psi_0 \zeta^{-\alpha_c} (C - \zeta a_{\text{Red}}) \quad (64)$$

où

$$\boxed{\psi_0 = k^0 \left(\frac{RT}{FD_{\text{Ox}} \nu} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{\text{Ox}}^*}{c^0} \right)^{-\alpha_c}} \quad (65)$$

Le paramètre adimensionnel ψ_0 , qui dépend à la fois de ν et de c_{Ox}^* , caractérise 'le degré de réversibilité' du système électrochimique. Sur les **figures 9** et **10**, ψ_p et $F\eta_p / RT$ calculés en LV pour un dépôt sur une électrode de même nature avec $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ et $R_u = 0$, sont portés en fonction du logarithme décimal de ψ_0 .

4.1. Système quasi-réversible

Les intervalles de réversibilité et d'irréversibilité correspondent à $\log\psi_0 > 2$ et $\log\psi_0 < -2$ où ψ_p ne varie pratiquement pas. Dans l'intervalle intermédiaire, le système sera qualifié de 'quasi-réversible'. Les bornes de l'intervalle de la quasi-réversibilité en LV et en SV sont sensiblement identiques.

Pour $\log\psi_0 < -0,5$, $F\eta_p / RT = f(\log\psi_0)$ est une droite d'équation :

$$F\eta_p / RT = -0,865 + 4,605 \log \psi_0 \quad (66)$$

Cette équation est aussi valable en SV quel que soit $\Delta\mathcal{E}_s$. Elle permet de déterminer ψ_0 avec l'hypothèse que $\alpha_c=0,5$, et par voie de conséquence k^0 , à partir de la surtension du pic.

On note qu'en présence de chute ohmique, la surtension de pic est plus faible que celle prévue par l'équation (66).

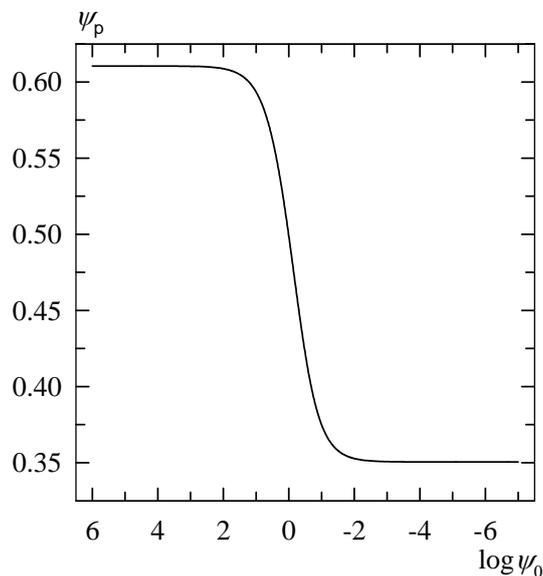


Figure 9. ψ_p en LV est porté en fonction de $\log\psi_0$ dans le cas d'une électrode métal/ion métallique. Conditions du calcul : $\alpha_c=0,5$ et $R_u=0$.

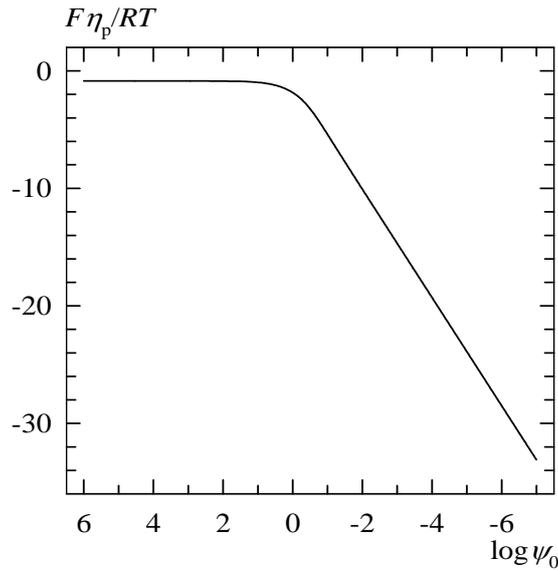


Figure 10. $F\eta_p/RT$ en LV en fonction de $\log \psi_0$ pour une électrode métal/ion métallique. Conditions du calcul : $\alpha_c=0,5$ et $R_u=0$.

4.2. Système irréversible

Dans l'intervalle d'irréversibilité la réaction d'oxydation n'intervient pratiquement plus et par conséquent ψ_p est le même que Red se dépose sur l'électrode ou qu'il reste en solution.

Pour une réaction irréversible (unidirectionnelle) ψ_p et E_p sont donnés par les équations suivantes quel que soit α_c [27] :

$$\psi_p = -0,4958\sqrt{\alpha_c} \quad (67)$$

$$E_p = E^{0'} - \frac{0,78RT}{\alpha_c F} + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln k^0 \left(\frac{RT}{\alpha_c F D_{Ox} \nu} \right)^{1/2} \quad (68)$$

Ces deux équations permettent de déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques du système.

On remarque que l'équation (66) établie par le calcul numérique est un cas particulier de l'équation (68) pour $\alpha_c=0,5$ et que l'équation (68) s'applique également au système quasi-réversible pour $\log \psi_0 < -0,5$.

Dans le cas d'une réaction irréversible avec un nombre d'électrons $n > 1$, il y a autant d'étapes de transfert de charge qu'il y a d'électrons. Parmi ces étapes, une est cinétiquement déterminante. La loi de variation du courant avec le potentiel concerne le couple $S_i + e^- = S_{i+1}$, $i \in [1, n]$ correspondant à l'étape lente et elle peut s'écrire :

$$I = nFSk^0 \left(\phi^{\alpha_a} c_{S_{i+1}} - \phi^{-\alpha_c} c_{S_i} \right) \quad (69)$$

ϕ est donné par l'équation (58) où cette fois-ci E^0 représente le potentiel standard apparent du couple S_i / S_{i+1} . Cependant, le courant reste proportionnel au nombre total d'électrons de la réaction électrochimique.

5. Dissolution anodique du dépôt

5.1. Transfert de charge rapide [25]

Pour une expérience cyclique en LV ou en SV impliquant une réaction de dépôt réversible sur substrat étranger, la courbe retour après l'inversion du sens de balayage du potentiel (interpolée dans le cas de la SV), comporte deux points caractéristiques : le point de son intersection avec l'axe de potentiels passant par zéro, p_1 , qui a comme abscisse la surtension η_1 , et le sommet du pic anodique d'abscisse η_p . Comme expliqué plus loin, le point p_1 peut être matérialisé sans ambiguïté car il est également le point d'intersection des courbes réalisées avec des vitesses de balayage différentes en prenant toutefois le même ΔE_s en SV.

Après l'inversion du sens de balayage du potentiel, la quantité $nF\eta_{inv}/RT$, où η_{inv} est la surtension d'inversion, devient un paramètre additionnel de l'équation adimensionnelle $\psi = f(nF\eta/RT)$. Par conséquent, pour une réaction de dépôt réversible sans complications $nF\eta_1/RT$ et $nF\eta_p/RT$ dépendent de $\Delta \mathcal{E}_s$, χ , ρ et de $nF\eta_{inv}/RT$. La courbe anodique devient de plus en plus pointue lorsque χ et $|\eta_{inv}|$ augmentent $\forall \rho$. Pour $\chi > 4$, son sommet est pratiquement le point d'intersection d'une courbe exponentielle croissante et d'une droite verticale. Il s'en suit qu'en SV,

la hauteur et l'abscisse du sommet sont mal définies pour $\Delta\mathcal{E}_s > 0,117$ ($n|\Delta E_s| > 3$ mV à 25 °C). L'augmentation de ρ contribue à l'élargissement de la courbe anodique.

Les courbes $\psi = f(nF\eta/RT)$ présentées sur la **figure 11** sont tracées avec $nF\eta_{inv}/RT = -7,01$ (soit, $n\eta_{inv} = -180$ mV à 25 °C), $\Delta\mathcal{E}_s = 0,0389$ ($n|\Delta E_s| = 1$ mV à 25 °C) et $\rho = 0$. Pour la courbe en trait plein, $\chi = 1$ et pour la courbe en tirets, $\chi = 10$.

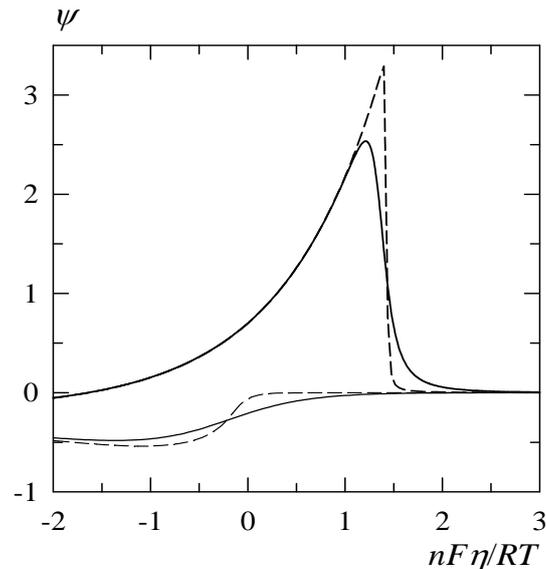


Figure 11. ψ en fonction de $nF\eta/RT$. Conditions : $\rho=0$, $\Delta\mathcal{E}_s=0,0389$, $nF\eta_{inv}/RT = -7,01$, soit $n\Delta E_s = -1$ mV et $n\eta_{inv} = -180$ mV à 25 °C. Courbe en trait plein : $\chi=1$. Courbe en tirets : $\chi=10$.

Sur les **figures 12** à **14** la grandeur y correspond alternativement à $-\eta_l$ et η_p . L'axe des ordonnées à gauche représente nFy/RT et l'axe à droite, ny en mV à 25 °C.

Sur la **figure 12**, nFy/RT et ny sont portés en fonction de χ pour $nF\eta_{inv}/RT = -9,03$ ($n\eta_{inv} = -232$ mV à 25 °C, ce qui correspond à une inversion 200 mV environ après le pic cathodique), $\rho=0$ et $\Delta\mathcal{E}_s = 0,117$ ($n|\Delta E_s| = 3$ mV à 25 °C) en SV. Cette figure montre que $-\eta_l$ en LV (courbe 1) et SV (courbe 2) est pratiquement invariant pour $\chi > 0,5$ et que η_p en LV (courbe 3) et SV (courbe 4) varie peu pour $\chi > 2$.

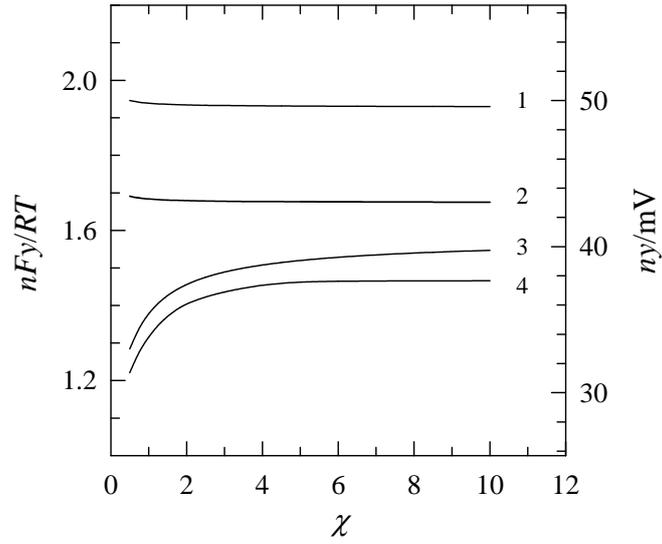


Figure 12. nFy/RT (axe de gauche) et ny/mV (axe de droite) en fonction de χ . Courbe 1 : $y=-\eta_1$ en LV. Courbe 2 : $y=-\eta_1$ en SV. Courbe 3 : $y=\eta_p$ en LV. Courbe 4 : $y=\eta_p$ en SV. Conditions : $nF\eta_{inv}/RT=-9,03$, $\rho=0$ et $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ en SV.

Sur la **figure 13**, nFy/RT et ny sont portés en fonction de ρ pour $nF\eta_{inv}/RT=-9,03$, $\chi=4$ et $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ en SV. Cette figure montre que l'influence de la chute ohmique sur η_p en LV (courbe 3) et SV (courbe 4) est importante (13/n mV déjà pour $\rho=0,2$) tandis qu'elle est très modérée sur $-\eta_1$ à la fois en LV (courbe 1) et en SV (courbe 2).

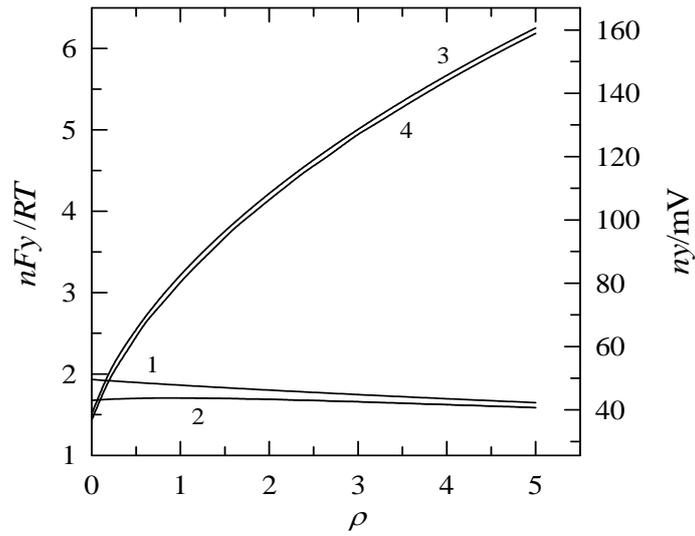


Figure 13. nFy/RT (axe de gauche) et ny/mV (axe de droite) en fonction de ρ . Courbe 1 : $y=-\eta_1$ en LV. Courbe 2 : $y=-\eta_1$ en SV. Courbe 3 : $y=\eta_p$ en LV. Courbe 4 : $y=\eta_p$ en SV. Conditions : $nF\eta_{inv}/RT=-9,03$, $\chi=4$ et $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ en SV.

Selon les expressions (32) et (43), χ et ρ dépendent de la vitesse du balayage. Toutefois, comme on vient de le voir, la variation de ces paramètres n'a pas d'influence significative sur η_1 . Ceci explique pourquoi le point p_1 est pratiquement commun aux courbes réalisées avec des vitesses variables et avec le même ΔE_s en SV.

Sur la **figure 14**, nFy/RT et ny sont portés en fonction de $nF\eta_{inv}/RT$ pour $\chi=4$, $\rho=0$ et $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ en SV. L'axe des abscisses supérieur représente $n\eta_{inv}$ en mV à 25 °C. La variation relative de $-\eta_1$ en LV (courbe 1) et SV (courbe 2), de η_p en LV (courbe 3) et SV (courbe 4) est du même ordre de grandeur dans l'intervalle $[-80, -600]$ de $n\eta_{inv}$. Cette figure montre aussi que l'influence de $\Delta\mathcal{E}_s$ sur η_1 est plus grande que sur η_p .

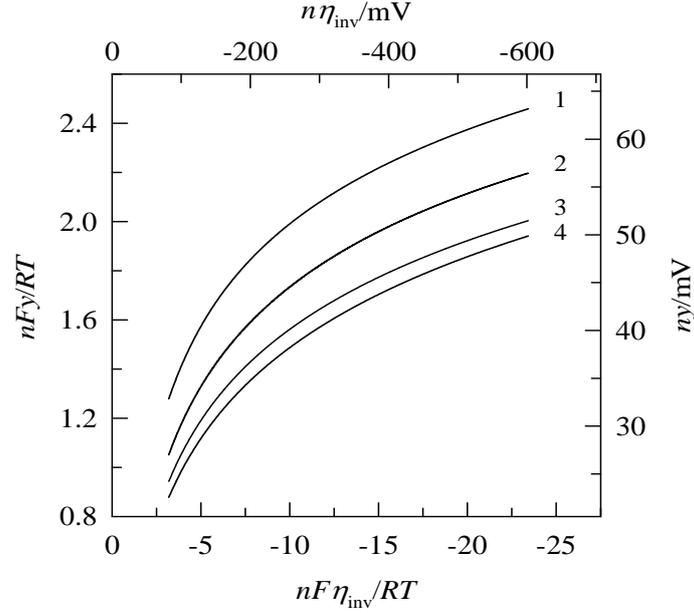


Figure 14. nFy/RT (axe de gauche) et ny/mV (axe de droite) sont portés en fonction de $nF\eta_{inv}/RT$ (axe inférieur) ou en fonction de $n\eta_{inv}/mV$ à 25 °C (axe supérieur). Courbe 1 : $y=-\eta_1$ en LV. Courbe 2 : $y=-\eta_1$ en SV. Courbe 3 : $y=\eta_p$ en LV. Courbe 4 : $y=\eta_p$ en SV. Conditions : $\rho=0$, $\chi=4$ et $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ en SV.

5.2. Transfert de charge lent

Dans cette section, il ne sera question que des réactions mono-électroniques. L'effet d'un transfert de charge lent sur η_1 dépend de ψ_0 (équation (65)) et de $F\eta_{inv}/RT$. En valeur algébrique, η_1 augmente quand ψ_0 et η_{inv} augmentent. Sur la **figure 15**, $F\eta_1/RT$ est porté en fonction de $F\eta_{inv}/RT$ pour une réaction réversible (courbe 1) et pour une réaction lente où $\psi_0=0,5$, $\alpha_a=\alpha_c=0,5$ (courbe 2). Dans les deux cas, $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$, $\chi=4$ et $\rho=0$. L'axe vertical droit représente η_1 et l'axe horizontal supérieur η_{inv} à 25 °C. Pour $\eta_{inv}<-280$ mV (abscisse indiquée par la droite verticale en pointillé) l'écart entre les courbes 2 et 1 est inférieur à 2,5 mV, ce qui est l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale sur la détermination de η_{inv} .

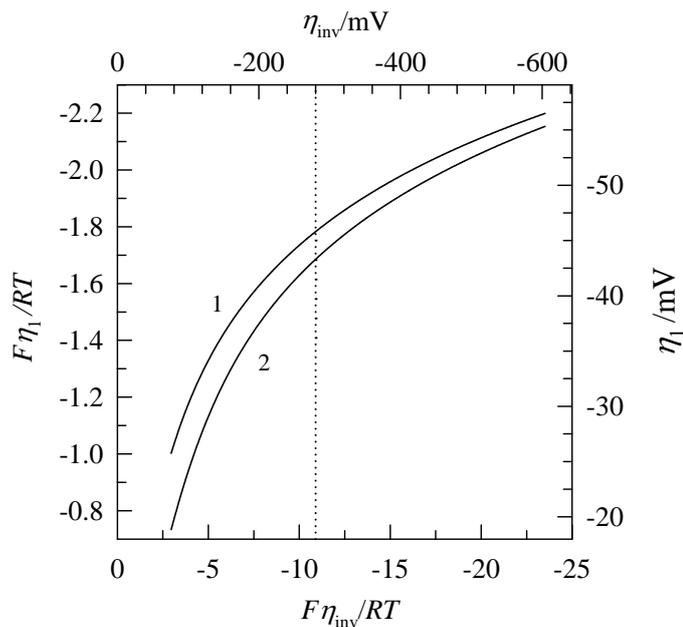


Figure 15. $F\eta_1/RT$ (axe de gauche) et η_1/mV (axe de droite) sont portés en fonction de $F\eta_{inv}/RT$ (axe inférieur) ou en fonction de η_{inv}/mV à 25 °C (axe supérieur) pour une réaction mono-électronique. Courbe 1 : réaction réversible. Courbe 2 : réaction irréversible avec $\psi_0=0,5$ et $\alpha_a=\alpha_c=0,5$. A droite du trait verticale en pointille l'écart entre les deux courbes est inférieur à l'incertitude expérimentale (2,5 mV).

5.3. Intervention d'une étape de nucléation tridimensionnelle contrôlée par la diffusion

La quasi-invariabilité de η_1 lors de l'intervention d'une étape de nucléation tridimensionnelle en LV ou SV (expérimentalement constatée) explique l'apparition des courbes à boucle après inversion du sens de balayage du potentiel. En effet, la boucle se forme lorsque η_1 est plus grand que la surtension de nucléation, η_n .

Pour illustrer l'effet d'une nucléation progressive sous contrôle diffusionnel en SV, il a été considéré le cas particulier où la surtension de nucléation est importante de sorte que pour $\eta \leq \eta_n$ la concentration à $x=0$ est pratiquement nulle. Sous cette condition, le phénomène peut être traité comme en chronoampérométrie à la différence

près que la constante de nucléation est susceptible de varier en fonction du temps. Avec les idées reçues [28-33] et sans aucune prétention d'exhaustivité, on suppose que la surface de l'électrode est initialement parfaitement plane et dépourvue de marches et décrochements ('kinks'). Sur cette surface, des nuclei sont progressivement formés qui croissent dans une direction radiale. Autour de chaque nucleus hémisphérique, créé au temps $t=u$ après le début de la nucléation à $t=0$, se développe, à cause de l'ingestion des sites actifs, une zone circulaire exempte d'autres nuclei dont la surface, S_1 , est proportionnelle au temps compté à partir de la naissance du nucleus. Ces zones d'exclusion sont assimilées aux zones de diffusion créant ainsi un équivalent de diffusion plane à la diffusion hémisphérique. La vitesse de nucléation dN/dt , où N est la densité du nombre de nuclei, dépend en général du nombre d'atomes requis pour la formation d'un nucleus de taille critique pour assurer sa croissance et est une fonction exponentielle de la surtension [34]. Par simplicité, nous allons considérer, comme cela a été parfois constaté par l'expérience [35], que la vitesse de nucléation peut s'écrire :

$$dN/dt = A^* \exp(nF\eta/RT) \equiv A^* \lambda \quad (70)$$

avec l'hypothèse supplémentaire que le terme pré-exponentiel A^* est indépendant du potentiel.

Le courant en fonction du temps, est donné par :

$$\frac{I}{nFS} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} f(t) \quad (71)$$

$f(t)$ est la fraction de la surface occupée par les zones de diffusion comportant les nuclei créés dans l'intervalle $[0, t]$. $f(t)$ se calcule à partir du rapport de la surface étendue de toutes les zones de diffusion sur la surface de l'électrode, notée $f_E(t)$, à l'aide de la formule de Kolmogorov [36] et Avrami [37] :

$$f(t) = 1 - \exp[-f_E(t)] \quad (72)$$

où $f_E(t)$ est donnée par l'intégrale [33, 38, 39] :

$$f_E(t) = \int_0^t (dN/dt)_{t=u} S_1(t,u) du \quad (73)$$

Un développement plus détaillé des concepts et des hypothèses utilisés pour traiter la nucléation tridimensionnelle sous contrôle diffusionnel est présenté dans le chapitre IV.

Compte tenu de l'équation (70) et du signal de polarisation en SV présenté sur la **figure 1** avec les notations associées, on trouve :

$$f_E(t) = b \int_0^t \lambda(u)(t-u) du = b \Delta t^2 \left(\sum_{i=0}^{k-1} \lambda_{k-i} (i+r+1/2) + \lambda_{k+1} r^2 / 2 \right) \quad (74)$$

où b est une constante. On rappelle que k est le nombre de discontinuités de la fonction du potentiel et que $r = (t - t_k) / \Delta t \in [0, 1[$.

Sur la **figure 16**, la courbe en trait plein a été calculée dans le cas d'une réaction réversible avec une surtension de nucléation $\eta_n = -180/n$ mV à 25 °C, $c_{Ox}(x, t < t_1) = c_{Ox}^*$, $\eta = \eta_n$ dans l'intervalle $[t_1, t_2[$. Les valeurs des autres paramètres sont indiquées dans la légende de la figure. A $t > t_1$ et jusqu'au temps d'inversion du sens de balayage, la concentration de Ox à $x=0$ est pratiquement nulle. Pour la valeur choisie de la constante $b \Delta t^2$, le pic de la courbe cathodique apparaît à $-230/n$ mV et la fonction $f(t)$ approche 1 à 10^{-3} près à $-246/n$ mV à 25 °C. Après l'inversion du balayage la fonction $f(t)$ est maintenue égale à 1. La courbe en pointillé correspond au courant non modulé par la fonction $f(t)$ qui varie en fonction du temps selon l'équation de Cottrell. Finalement, la courbe en tirets a été calculée pour une réaction sans nucléation avec les mêmes valeurs de $\Delta \mathcal{E}_s$, χ , ρ et $nF\eta_{inv}/RT$ que précédemment et une surtension de départ positive.

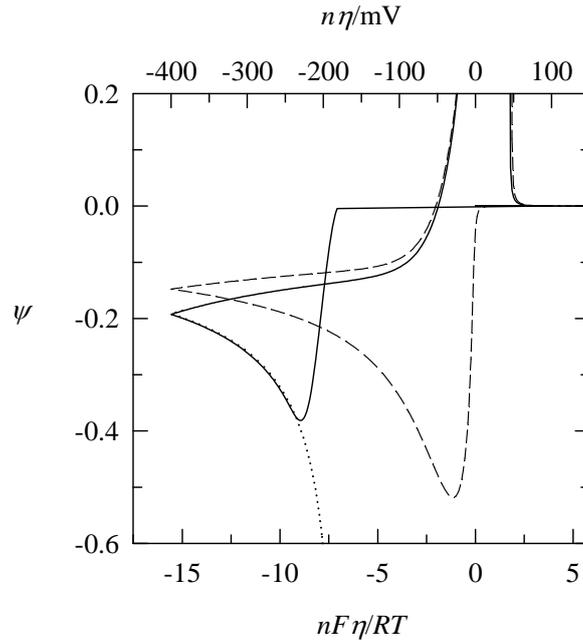


Figure 16. ψ en SV en fonction de $nF\eta/RT$ (axe inférieur) et de $n\eta/mV$ (axe supérieur) pour une réaction réversible. Courbe en trait plein : dépôt avec nucléation tridimensionnelle. Courbe en tiret : dépôt sans nucléation. Courbe en pointillé : dépôt sans nucléation avec une surtension de départ égale à la surtension de nucléation. Conditions : $\rho=0$, $\chi=4$, $b\Delta t^2=3,2\times 10^{-8}$, $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$, $nF\eta_{inv}/RT=-15,569$, $nF\eta_c/RT=-6,943$ ou $\Delta E_s=-3$ mV, $n\eta_{inv}=-400$ et $n\eta_{inv}=-180$ mV à 25 °C.

Malgré la différence des profils de concentrations de Ox à la surtension d'inversion, l'écart entre les valeurs de η_1 avec et sans nucléation est à peine de 2 mV à 25 °C. Cet écart devient encore plus faible si $|\eta_{inv}|>400/n$ mV.

5.4. Ajustement et intérêt de la surtension à courant nul lors du balayage retour en LV et en SV

$nF|\eta_1|/RT$ en fonction de $nF|\eta_{inv}|/RT$ et de $\Delta\mathcal{E}_s$ est donné par l'ajustement suivant :

$$\boxed{nF|\eta_1|/RT = 8,8165 - 0,7405\Delta\mathcal{E}_s^{0,5} - 8,2578(nF|\eta_{inv}|/RT)^{-0,08257}} \quad (75)$$

Sur la **figure 17**, $nF\eta_1/RT$ est porté en fonction de $nF\eta_{inv}/RT$ pour $\chi=4$ et $\rho=0$ en LV (courbe 1) et SV (courbes 2 et 3). Les courbes en trait plein sont calculées numériquement et les points sur ces courbes, signalés par des croix, à l'aide de l'équation (75). Dans le cas de la courbe 2, $\Delta\mathcal{E}_s=0,0389$ ($n|\Delta E_s|=1$ mV à 25 °C) et dans le cas de la courbe 3, $\Delta\mathcal{E}_s=0,156$ ($n|\Delta E_s|=4$ mV à 25 °C). La hauteur des croix correspond à $n|\eta_1|=1$ mV. En fait, l'équation (75), pour $0<\Delta\mathcal{E}_s\leq 0,234$ ($0<n|\Delta E_s|\leq 6$ mV à 25 °C) et $nF|\eta_{inv}|/RT > 3,8$ ($|\eta_{inv}|>100$ mV à 25°C), introduit une erreur inférieure à 0,5 mV.

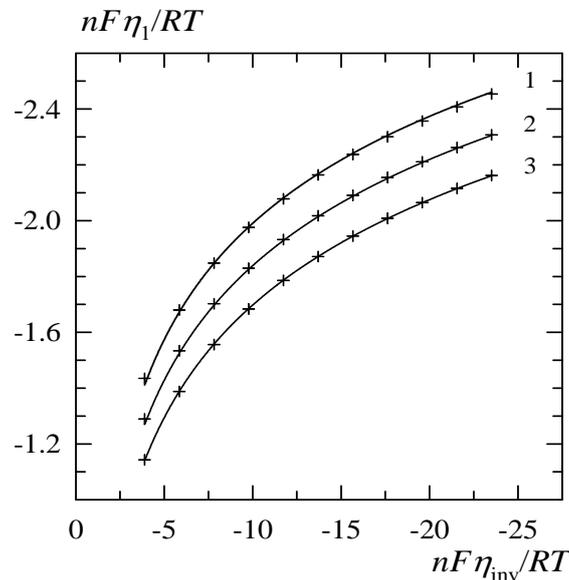


Figure 17. $nF\eta_1/RT$ en fonction de $nF\eta_{inv}/RT$ en LV (courbe 1) et en SV (courbes 2 et 3). Les courbes sont calculées numériquement et les points représentés par des croix à partir de l'équation (75). Conditions : $\chi=4$ et $\rho=0$. Pour la courbe 2, $\Delta\mathcal{E}_s=0,0389$. Pour la courbe 3, $\Delta\mathcal{E}_s=0,156$.

Soit p_0 le point d'intersection de la droite de linéarisation de la montée de la courbe cathodique avec la droite d'extrapolation de la ligne de base qui précède. En l'absence de nucléation et pour χ suffisamment grand (concentration des ions métalliques élevée et vitesse de balayage faible) le potentiel correspondant à p_0 est

très proche du potentiel d'équilibre du couple redox. Par conséquent, lorsque la surtension de nucléation est exclue *a priori*, la comparaison de η_1 , calculé à l'aide de la formule (75), avec l'écart entre les points p_0 et p_1 conduit au nombre d'électrons de la réaction électrochimique.

Finalement, vu le grand nombre de paramètres intervenant dans le cas des réactions avec dépôt métallique, l'utilisation de l'écart entre les sommets des pics cathodique et anodique comme critère analytique est incertaine.

Références

- [1] M. Seralathan, R. Osteryoung, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 241(1986)141-156.
- [2] R. Bilewicz, R. Osteryoung, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 58(1986)2761-2765.
- [3] Z. Stojek, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* 63(1991)839-841.
- [4] U. Kalapathy, D. E. Tallman, *Anal. Chem.* 64(1992)2693-2700.
- [5] P. He, *Anal. Chem.* 67(1995)986-992.
- [6] T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1953)555-559.
- [7] D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 201(1986)199-203.
- [8] N. Fatouros, D. Krulic, H. Groult, *J. Electroanal. Chem.*, 625(2009)1-6.
- [9] D. Krulic, N. Fatouros, M. M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, 385(1995)33-38.
- [10] D. R. Ferrier, R. R. Schroeder, *J. Electroanal. Chem.*, 45(1973)343-359.
- [11] A. Molina *J. Electroanal. Chem.*, 443(1998)163-167.
- [12] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd edition, Ellis Horwood, New York, 1994.
- [13] W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wüthrich, F. Hilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 121(1974)1167-1177.
- [14] Kh. Z. Brainina, *Talanta* 18(1971)513-539.
- [15] Kh. Z. Brainina, N. F. Zakharchuk, D. P. Synkova, I. Yudelevich, *J. Electroanal. Chem.* 35(1972)165-176.
- [16] E. Gileadi, *Electrochim. Acta* 32(1987)221-229.
- [17] G. W. Tintall, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta*, 16(1971)245-253.
- [18] R. F. Carvalhal, R. S. Freire, L. T. Kubota, *Electroanalysis* 17(2005)1251-1259.
- [19] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 706(2013)76-85.
- [20] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.* 443(1998)262-265.
- [21] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 113(1966)501-503.
- [22] B. Kabanov, *Acta Physicochim. USSR* 5(1936)193-200.
- [23] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects*, Academic Press New-York 1967 p. 541.

- [24] International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, first electronic edition, vol. VI, Knovel, Norwich, New York, 2003, page 238.
- [25] N. Fatouros, D. Krulic, D. Liu, résultats non publiés.
- [26] M. Abramowitz, I. A. Stegun, « Handbook of mathematical functions », Dover Publications, Inc, New-York, page 886.
- [27] Z.Galus, Fundamentals of electrochemical analysis, Polish Scientific Publishers PWN Ltd, Warsaw, page 297.
- [28] G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, J.Electroanal. Chem., 138 (1982) 225-239.
- [29] B.R. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem., 177(1984)13-23.
- [30] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 236(1987)1-20.
- [31] L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem., 470(1999)70-76.
- [32] L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, Electrochim. Acta 47(2001)905-911.
- [33] E. Matthijs, S. Langerock, E. Michailova, L. Heerman, J. Electroanal. Chem. 570(2004)123-133.
- [34] S. Stoyanov, Thin Solid Films, 18(1973)91-98.
- [35] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998) 1927–1949.
- [36] A.N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. URSS (Cl. Sci. Math. Nat.), 3(1937)355, Selected works of A.N. Kolmogorov, édité par A.N. Shiriyayev (Kluwer, Dordrecht, 1992), traduction anglaise vol. 2, page188.
- [37] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7(1939)1103-1112.
- [38] V. Sessa, M. Fanfoni, M. Tomellini, Phys. Rev., B 54(1996) 836-841.
- [39] M. Tomellini, M. Fanfoni, Phys. Rev., E 85, 021606(2012) (8 pages).

III) Voltamétrie à signaux carrés de potentiel : réactions rapides et lentes sans dépôt et avec dépôt métallique sur une électrode de nature étrangère

1. Introduction

La voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV) a été introduite par Barker [1] et, sous sa mise en œuvre actuelle par l'équipe Osteryoung [2].

De toutes les méthodes différentielles, la SWV est la plus rapide (la vitesse de balayage du potentiel peut atteindre 1 V s^{-1}) et est très bien adaptée à l'usage des électrodes solides. La mesure différentielle élimine en grande partie les courants parasites subjacents et confère aux voltammogrammes, en forme de cloche, un excellent rapport signal/bruit. En outre, la SWV présente un grand pouvoir de discrimination : des réponses réversibles interférentes peuvent être distinguées pour des écarts entre potentiels standard de couples redox supérieurs à $30/n \text{ mV}$.

Lorsque les deux formes redox sont solubles en solution la SWV est analytique par son courant de pic. Dans le même cas, la largeur des voltammogrammes à mi-hauteur offre un critère de réversibilité immédiat et permet de préciser le nombre d'électrons de la réaction électrochimique.

Pour une réaction réversible avec dépôt sur substrat étranger les mêmes renseignements sont fournis par la deuxième demi-largeur à mi-hauteur du voltammogramme dans le sens du balayage de potentiel.

Pour une réaction irréversible, que l'espèce Red soit en solution ou bien qu'elle se dépose sur l'électrode, la première demi-largeur à mi-hauteur du voltammogramme donne accès au coefficient de transfert de charge de la réaction électrochimique.

2. Motif de polarisation et notations en SWV

On peut considérer que le motif de polarisation en SWV résulte de la superposition d'une impulsion de potentiel rectangulaire de hauteur $|\Delta E|$ et de durée Δt au début de chaque marche, de hauteur $|\Delta E_s|$ et de durée $2\Delta t$, d'un escalier de potentiel.

On suppose que ΔE et ΔE_s ont le même signe. Les valeurs du potentiel E par intervalle du temps t sont notées :

$$\begin{aligned}
 0 \leq t < t_1 & & E = E_1 \\
 t_{2j-1} < t < t_{2j} & & E = E_{2j} \\
 t_{2j} < t < t_{2j+1} & & E = E_{2j+1} & & j > 0 \\
 t_{2j} - t_{2j-1} = t_{2j+1} - t_{2j} = \Delta t & & & & (1) \\
 E_{2j} - E_{2j+1} = \Delta E \\
 E_{2j+1} - E_{2j-1} = \Delta E_s
 \end{aligned}$$

Le motif de polarisation en SWV et les notations utilisées sont présentés sur la **figure 1**.

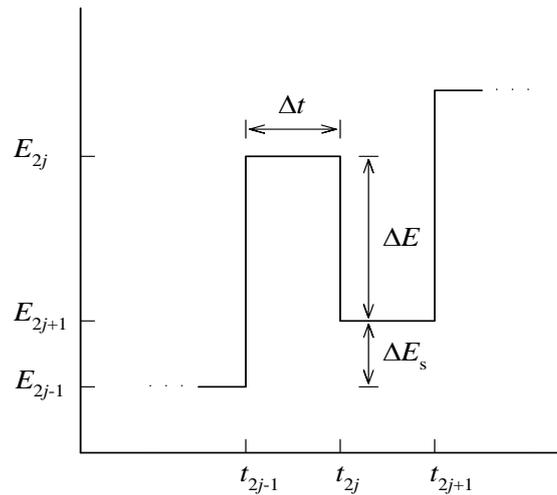


Figure 1. Motif de polarisation et notations en SWV.

Le courant est échantillonné à $t_{2j}-0$ et $t_{2j+1}-0$, c.-à-d. vers la fin de deux paliers de potentiel consécutifs situés sur une même marche. La différence des courants,

$$\Delta I = I(t_{2j}) - I(t_{2j+1}) \quad (1)$$

est portée en fonction du potentiel à mi-hauteur de chaque impulsion, E_s , soit formellement :

$$E_s = E_{2j+1} + \Delta E / 2 \quad (2)$$

Le voltammogramme est construit par interpolation des points isolés obtenus en portant ΔI en fonction de E_s .

Dans la description qui suit on considérera, comme dans le chapitre II, que l'espèce Ox est seule initialement présente en solution à la concentration c_{Ox}^* , que l'électrode de travail est plane et la diffusion semi-infinie.

Il faut signaler que dans le cas des logiciels commerciaux le terme 'hauteur de l'impulsion' indique pour la plupart $|\Delta E|/2$. Cela vient du fait qu'initialement le motif de la SWV avait été conçu comme le résultat de la superposition d'une paire d'impulsions opposées sur les marches d'un escalier de potentiel [2]. Bien entendu, exception faite du potentiel E_1 , où de toute façon $c_{Ox}(x, t < t_1) = c_{Ox}^*$, le motif de polarisation reste le même. D'autre part, la fréquence du signal $1/2\Delta t$ est souvent utilisée comme paramètre d'entrée.

3. Système réversible

3.1. Electrode redox

Pour une réaction de transfert de charge réversible simple sur électrode plane avec les deux formes redox solubles dans la phase liquide, l'analyse dimensionnelle de la SWV introduit les nombres adimensionnels suivants :

$$\psi = \frac{I\sqrt{\pi\Delta t}}{nFSc_{Ox}^*\sqrt{D_{Ox}}} \quad (3)$$

$$\Delta\mathcal{E}_s = \frac{nF|\Delta E_s|}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{nF|\Delta E|}{RT} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{n^2F^2SR_u c_{Ox}^*\sqrt{D_{Ox}}}{RT\sqrt{\Delta t}} \quad (6)$$

La définition de $\Delta\mathcal{E}_s$ est identique à celle en SV équation (II-4). La définition de ψ , qui se réfère à I , et celle de ρ , qui quantifie la chute ohmique de potentiel, tiennent compte

du temps caractéristique de la SWV qui est Δt . La valeur de ρ en LV ou SV, donnée par l'équation (II-43), et la valeur de ρ en SWV donnée par l'équation (6), sont dans un rapport $\sqrt{nFv\Delta t/RT}$. A titre d'exemple, pour une réduction à n électrons dans NaNO_3 1 M à 25 °C avec $R_u=17 \Omega$, $S=4\pi \text{ mm}^2$, $c_{\text{Ox}}^*=1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $D_{\text{Ox}}=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $10 < \Delta t/\text{ms} < 50$ on a $1,13 < \rho/n^2 < 2,54$.

Les grandeurs spécifiques du voltammogramme sont le courant de pic, ΔI_p , le potentiel de pic, E_p , et la largeur à mi-hauteur, w . Les grandeurs adimensionnelles correspondant à ΔI_p et w sont :

$$\Delta \psi_p = \frac{\Delta I_p \sqrt{\pi \Delta t}}{nFS c_{\text{Ox}}^* \sqrt{D_{\text{Ox}}}} \quad (7)$$

$$w = \frac{nFw}{RT} \quad (8)$$

Typiquement, les fréquences utilisées en SWV sont comprises entre 10 et 50 Hz ($10 < \Delta t/\text{ms} < 50$).

A 25 °C, la résolution des voltammogrammes est suffisante pour $n|\Delta E_s| < 5 \text{ mV}$. Quant à $n|\Delta E|$, il est habituellement compris entre 20 et 120 mV. En effet, en dehors de ces limites le rapport signal sur bruit peut être défavorable, soit à cause de la faiblesse de l'intensité du courant faradique, soit à cause de l'importance du courant de charge de la double couche électrode/solution. Les conditions précédentes correspondent à $\Delta \mathcal{E}_s < 0,19$ et $0,78 < \Delta \mathcal{E} < 4,67$.

3.1.1. Chute ohmique de potentiel négligeable

Lorsque la chute ohmique de potentiel est négligeable ($\rho=0$), il existe une expression du courant en SWV sous forme de sommes partielles [2, 3] qui peut se séparer en deux parties dépendant distinctement de $\Delta \mathcal{E}_s$ et de $\Delta \mathcal{E}$, c.-à-d., de l'escalier de potentiel et des impulsions superposées sur cet escalier [3, 4]. A partir de cette expression, moyennant quelques approximations, la formule suivante de $\Delta \psi_p$ a pu être établie [4] :

$$\Delta\psi_p = \left(1,2 + \frac{\Delta E_s}{2\Delta E}\right) \tanh(-\Delta\mathcal{E}/4) \quad (9)$$

$\Delta\psi_p$ a le signe de ΔE , c.-à-d, négatif. Pour $\Delta E/\Delta E_s > 3$, l'erreur sur $\Delta\psi_p$ introduite par la formule (9) est inférieure à 2%. Les équations (7) et (9) montrent que ΔI_p est proportionnel à c_{Ox}^* et à $1/\sqrt{\Delta t}$.

Pour $\Delta E/\Delta E_s > 10$, le voltammogramme est presque symétrique par rapport à l'axe vertical passant par son sommet et le potentiel du sommet E_p est très proche de $E_{1/2}$, donné par l'équation (II-8). D'autre part, w est bien approximé par l'équation suivante [5, 6] :

$$w = \frac{nFw}{RT} = \ln \frac{b + \sqrt{b^2 - a}}{b - \sqrt{b^2 - a}} \quad (10)$$

où

$$a = \exp(-\Delta\mathcal{E}) \quad (11)$$

et

$$b = \frac{1+a}{2} + 2 \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{2}\right) \quad (12)$$

En faisant tendre $\Delta\mathcal{E}$ vers zéro on trouve :

$$w = \frac{nFw}{RT} = 3,53 \quad (13)$$

L'équation (13) est évidemment moins précise que l'équation (10), mais elle présente l'avantage de faire apparaître explicitement le nombre d'électrons de la réaction électrochimique. Les résultats présentés dans le **tableau 1**, obtenus avec $\Delta E/\Delta E_s = 10$, permettent d'évaluer les équations (10) et (13) par comparaison avec la simulation numérique.

n	w/mV Simulation	w/mV Eq. (10)	w/mV Eq. (13)	$\Delta\mathcal{E}$	\mathcal{W} Simulation
1	92,28	91,74	90,58	0,778	3,59
2	48,37	47,92	45,29	1,557	3,77
3	34,65	34,20	30,19	2,334	4,05

Tableau 1. Largeur à mi-hauteur w/mV à 25 °C déterminée par simulation et à partir des équations (10) et (13) avec $\Delta E_s = -2$ mV, $\Delta E = -20$ mV et $n=1$ à 3. Dans les deux dernières colonnes $\Delta\mathcal{E}$ et les valeurs simulées de \mathcal{W} sont également indiquées.

Finalement, nous notons que l'étude des courbes individuelles 'aller' et 'retour' correspondant respectivement à $I(t_{2j})$ et à $I(t_{2j+1})$, qui pour plus de clarté seront indiqués dorénavant comme I_a et I_r , est parfois utile pour l'analyse des réactions. Dans le contexte de cet exposé, I_a est toujours un courant de réduction négatif tandis que I_r est au début du balayage un courant d'oxydation positif qui devient vers la fin du balayage un courant de réduction.

3.1.2. Prise en compte de la chute ohmique de potentiel

L'influence de la chute ohmique de potentiel sur le voltammogramme dépend essentiellement de la valeur de $\Delta\mathcal{E}$. Cette influence, diminue fortement lorsque des impulsions de grande amplitude sont utilisées [5]. Pour $\Delta\mathcal{E} = 3,8$, c.-à-d.; $n\Delta E = -98$ mV à 25 °C, $\Delta\psi_p$ est approché par l'équation (9) à mieux que 2,5 % si $\rho < 2,5$ et w par l'équation (10) à mieux que $2/n$ mV si $\rho < 4$.

3.2. Dépôt métallique sur substrat étranger

Pour des réactions avec dépôt métallique réversibles et quasi-réversibles, l'emploi de la SWV n'est guère possible que sur un substrat étranger. En effet, sur une

électrode de même nature lors de l'impulsion retour le métal déposé s'oxyde à des surtensions positives où l'électrode elle-même s'oxyde.

L'analyse de la SWV pour un dépôt sur électrode étrangère sous contrôle diffusionnel est présentée dans la référence [7].

3.2.1 Formulation et résolution numérique du problème

La formulation du problème est faite avec les mêmes hypothèses que dans le cas de la LV ou de la SV (section 3.4 du Chapitre II). Pour tenir compte de la spécificité de la méthode et de l'influence de la chute ohmique de potentiel, certaines équations sont modifiées. Leurs numéros d'ordre dans le chapitre II précèdent les numéros actuels :

$$\exp\frac{nF(\eta - IR_u)}{RT} = \frac{c_{Ox}(0, t)}{c_{Ox}^* a_{Red}} \quad (\text{II-26, 14})$$

$$X = x/\sqrt{D_{Ox}\Delta t} \quad (\text{II-29, 15})$$

$$T = t/\Delta t \quad (\text{II-30, 16})$$

$$\chi = c_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}\Delta t} / \Gamma_1 \quad (\text{II-32, 17})$$

χ en LV ou en SV, défini par l'équation (II-32), et χ en SWV, défini par l'équation (17), sont dans un rapport $\sqrt{RT/nFv\Delta t}$. Selon les conditions expérimentales, χ varie entre 0,1 et 10.

$$-\frac{\psi}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{X=0} = \frac{1}{\chi} \frac{d\mathcal{G}}{dT} \quad (\text{II-35, 18})$$

ψ est défini par l'équation (3).

$$a_{Red} = C \exp\left(-nF\eta/RT + \rho\psi/\sqrt{\pi}\right) = g(\mathcal{G}) \quad (\text{II-36, 19})$$

ρ est défini par l'équation (6). η est une combinaison linéaire de ΔE_s et ΔE , ce qui introduit les quantités $\Delta \mathcal{E}_s$ et $\Delta \mathcal{E}$ définies par les équations (4) et (5).

Soit enfin :

$$\mathcal{E} = nF\eta/RT \quad (20)$$

Les résultats présentés sont obtenus avec l'expression de $g(\mathcal{G})$ (II-37) où $\xi=4,6$.

Une fois que l'isotherme d'adsorption $a_{\text{Red}}=g(\mathcal{E})$ est définie, la courbe différentielle $\Delta\psi=f(\mathcal{E})$ et en particulier sa hauteur $|\Delta\psi_p|$ et sa largeur à mi-hauteur w dépendent de $\Delta\mathcal{E}_s$, $\Delta\mathcal{E}$, χ et de ρ .

3.2.2. Morphologie et position des courbes individuelles et de la courbe différentielle

Contrairement au cas où les deux formes redox sont solubles en solution, les courbes individuelles en SWV avec dépôt du métal sont plutôt angulaires. Les courbes retour $I_r=f(E_s)$ ou $\psi_r=h(\mathcal{E})$ sont plus pointues et plus fines que les courbes aller $I_a=f(E_s)$ ou $\psi_a=h(\mathcal{E})$. Sur les **figures 2** à **3**, ψ_a , ψ_r et $\Delta\psi$ sont tracés en fonction de \mathcal{E} pour un petit et un grand $\Delta\mathcal{E}$. Pour la **figure 2**, $\rho=0$, et pour la **figure 3**, $\rho=1,7$. Les autres conditions sont précisées dans les légendes des figures.

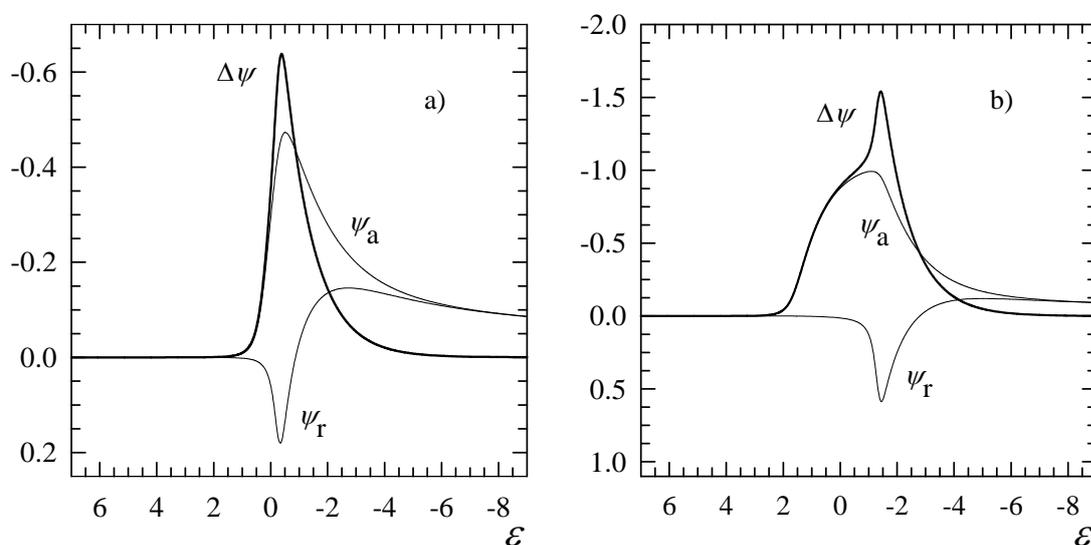


Figure 2. ψ_a , ψ_r et $\Delta\psi$ en fonction de \mathcal{E} . Conditions du calcul : $\rho=0$, $\chi=1,2$, $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$, a) $\Delta\mathcal{E}=0,778$, b) $\Delta\mathcal{E}=3,503$.

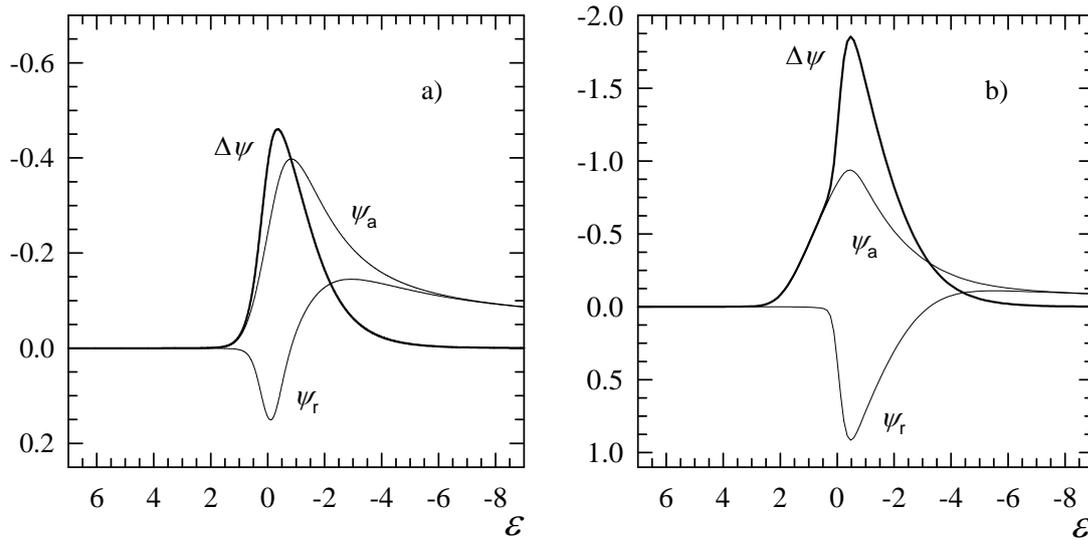


Figure 3. ψ_a , ψ_r et $\Delta\psi$ en fonction de \mathcal{E} . Conditions du calcul : $\rho=1,7$, $\chi=1,2$, $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$, a) $\Delta\mathcal{E}=0,778$, b) $\Delta\mathcal{E}=3,503$.

La morphologie des courbes est essentiellement déterminée par $\Delta\mathcal{E}$ et ρ . Le potentiel de pic de la courbe différentielle, \mathcal{E}_p , est négatif, c.-à-d., il est en dehors du domaine sous-nernstien. Pour $\rho=0$, $|\mathcal{E}_p|$ augmente lorsque $\Delta\mathcal{E}$ augmente. Pour $0,8 < \Delta\mathcal{E} < 4,7$ (soit $20 < n|\Delta E|/\text{mV} < 120$ à 25°C), \mathcal{E}_p varie entre $-0,4$ et -2 (soit $n\eta_p$ varie entre -10 et -50 mV à 25°C).

La courbe différentielle est divisée en deux parties par l'axe vertical passant par son sommet. Les largeurs à mi-hauteur de la première et de la deuxième partie dans la direction négative seront notées, respectivement, \tilde{w}_1 et \tilde{w}_2 . Pour $\rho=0$ et $\Delta\mathcal{E}$ petit, $\tilde{w}_1 < \tilde{w}_2$ (voir **figure 2a**). Au-delà d'une certaine valeur de $\Delta\mathcal{E}$, l'inégalité s'inverse : $\tilde{w}_1 > \tilde{w}_2$ (**figure 2b**). Dans ce dernier cas, la courbe présente un épaulement suivi dans la direction négative par une flèche. La valeur de $\Delta\mathcal{E}$ pour laquelle la transition s'effectue diminue lorsque χ augmente.

3.2.3. Expression approchée de la hauteur du pic

Lorsque $\rho=0$, $\Delta\psi_p$ est donné avec un écart inférieur à 1% par rapport aux valeurs de la simulation numérique par l'équation :

$$\Delta\psi_p = -0,888 \Delta\mathcal{E}_s^{-0,103} - 2,593 \Delta\mathcal{E} + 1,77 \Delta\mathcal{E}^{1,161} + 0,513 \exp(-0,98\chi) + 0,921 \quad (21)$$

Cette équation a une portée assez générale car la hauteur du pic est relativement peu sensible au choix de l'isotherme [7]. $|\Delta\psi_p|$ décroît avec $\Delta\mathcal{E}_s$ et croît avec $\Delta\mathcal{E}$ et χ .

3.2.4 La deuxième demi-largeur adimensionnelle

La largeur complète à mi-hauteur w varie en sens inverse de $\Delta\psi_p$ et elle dépend de tous les paramètres du système. Cependant, la deuxième demi-largeur w_2 est quasi-indépendante de $\Delta\mathcal{E}_s$ et de $\Delta\mathcal{E}$. Ceci est vrai même pour de grands $\Delta\mathcal{E}$ pour lesquels la courbe est déformée. Par conséquent, w_2 peut être considéré comme une fonction de χ et de ρ . w_2 est bien approximé par l'équation :

$$w_2 = \frac{nFw_2}{RT} = 0,37 \chi^{-0,5} + 0,45 \chi^{0,11} + (0,26 + 0,01\chi)\rho \quad (22)$$

où w_2 est la demi-largeur du voltammogramme réel $\Delta I = f(E_s)$.

Pour $\chi > 3,7$, cette équation peut être remplacée par l'équation :

$$w_2 = \frac{nFw_2}{RT} = 0,7 + 0,3\rho \quad (23)$$

3.2.5. Analyse des voltammogrammes

Souvent l'analyse des voltammogrammes avec dépôt métallique s'effectue par analogie avec celle où les deux formes redox sont solubles dans la phase liquide. En effet, il est considéré que quand le courant de pic varie proportionnellement à la concentration et à la racine carrée de la fréquence, la demi-largeur w_2 a la moitié de la valeur prévue par l'équation (13). A ce propos, de nombreux travaux, pour la plupart

effectués en milieu sel fondu, sont cités dans la référence [7]. Il faut insister que cette façon de procéder est infondée et, surtout, qu'elle peut conduire à des conclusions erronées.

Compte tenu des définitions (7) et (17), l'équation (21) montre qu'à cause de la présence du terme en χ , ΔI_p n'est pas proportionnel à c_{Ox}^* ou à $1/\sqrt{\Delta t}$. Toutefois, pour $\chi > 3,7$ et $\rho = 0$, $\Delta \psi_p$ tend asymptotiquement vers un maximum et ainsi ΔI_p devient à la fois quasiment proportionnel à c_{Ox}^* et à $1/\sqrt{\Delta t}$. Ceci est aussi valable en présence d'une chute ohmique de potentiel modérée.

C'est un fait que, plus de la moitié du voltammogramme avec dépôt se développe à des potentiels plus faibles ('plus négatifs') que le potentiel d'équilibre. Cependant, même pour des voltamétries où le dépôt sous-nernstien n'intervient pas, comme la SV dans le cas de l'électrode métal/ion métallique ou la polarographie dans le cas de formation de produits insolubles, les caractéristiques des voltammogrammes sont tout-à-fait différentes de celles observées avec des couples redox solubles.

Un traitement unifié de la SWV avec et sans dépôt sur l'électrode de travail du produit de la réaction électrochimique n'est guère possible. La mise en évidence d'une réaction de dépôt directe ou d'une étape intermédiaire de réduction doit précéder l'analyse des voltammogrammes. L'aspect angulaire des courbes retour en SWV, en particulier avec de grands $|\Delta E|$, permet de reconnaître un dépôt réversible.

Le nombre d'électrons n impliqués dans la réaction électrochimique, peut être trouvé à partir de w_2 en utilisant les équations (22) ou (23) qui sont du deuxième degré par rapport à n . Dans le **tableau 2**, sont présentées des valeurs de w_2 trouvées par simulation numérique et à partir de l'équation (23) avec $\chi = 4$ et différentes valeurs de ρ . Dans le même tableau, $3,53/(2w_2)$ est le rapport du nombre d'électrons issu de l'équation (13) sur le nombre d'électrons effectif. On constate que l'utilisation de cette équation est inadaptée.

Les conclusions théoriques qui viennent d'être décrites ont été confirmées expérimentalement dans le cas du dépôt de Ag(I) en milieu nitrate acide sur une électrode millimétrique à disque d'or [7].

ρ	\tilde{w}_2 Simulation	\tilde{w}_2 Eq. (23)	$3,53/(2 \tilde{w}_2)$
0	0,70	0,70	2,5
1	1,03	1,00	1,7
2	1,39	1,30	1,3
3	1,70	1,60	1,0
4	1,96	1,90	0,9
5	2,20	2,20	0,8

Tableau 2 \tilde{w}_2 trouvé par simulation et à partir de l'équation (23) avec $\chi=4$ et ρ variable. $3,53/(2 \tilde{w}_2)$, avec \tilde{w}_2 de la simulation, représente le rapport du nombre d'électrons prévu par l'équation (13) sur le nombre réel d'électrons.

4. Système lent

Les équations présentées dans la section 4 du chapitre II sous la rubrique « 4. Système lent » pour une réaction mono-électronique sont immédiatement transposables en SWV. Toutefois, à cause de la définition (3) de ψ en SWV, l'expression II-(65) du paramètre ψ_0 devient ici :

$$\psi_0 = k^0 \left(\frac{\Delta t}{D_{Ox}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{Ox}^*}{c^0} \right)^{-\alpha_c} \quad (24)$$

4.1. Système quasi-réversible [8]

La quasi-réversibilité correspond approximativement à $1,5 > \log \psi_0 > -2,5$. Sur les **figures 4 et 5** sont présentées des courbes adimensionnelles en SWV pour les systèmes réversible, irréversible et quasi-réversible. Le paramètre qui différencie ces courbes est ψ_0 . Toutes les échelles horizontales sont identiques.

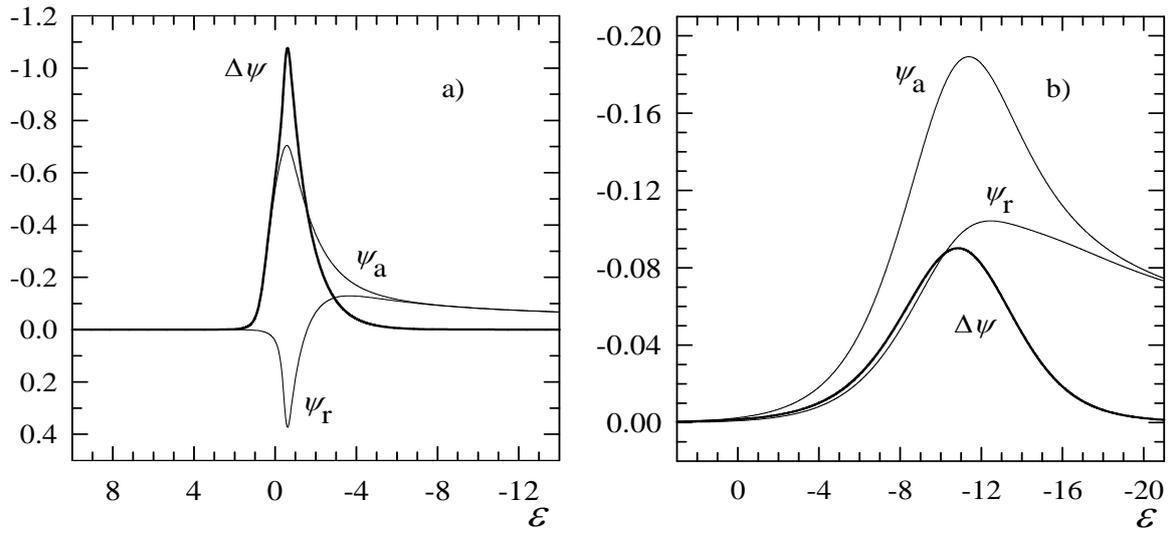


Figure 4. Courbes adimensionnelles en SWV. a) Système réversible. b) Système irréversible avec $\log \psi_0 = -3$. Les autres paramètres sont : $n=1$, $\rho=0$, $\chi=1,2$, $\Delta\varepsilon_s=0,117$, $\Delta\varepsilon=1,557$, $\alpha_a=\alpha_c=0,5$.

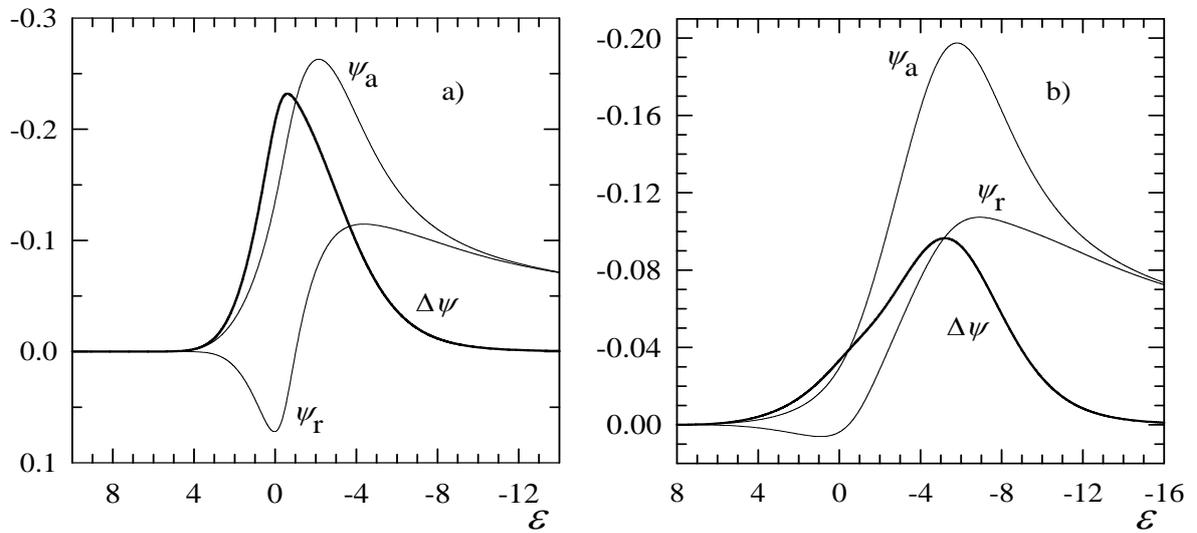


Figure 5. Courbes adimensionnelles en SWV. Système quasi-réversible. a) $\log \psi_0 = -1$. b) $\log \psi_0 = -1,8$. Les autres paramètres sont identiques à ceux de la **figure 4**.

Au fur et à mesure que $|\Delta\psi_p|$ diminue dans l'intervalle de quasi-réversibilité, w augmente, voir les **figures 4 et 5**. Pour les systèmes lents, la courbe ψ_a est plus haute que la courbe $\Delta\psi$. Sur la **figure 5b**, on voit que pour $\log\psi_0=-1,8$, un faible courant d'oxydation persiste autour du potentiel d'équilibre (où $\mathcal{E}=0$). \mathcal{E}_p commence à se déplacer vers la direction négative quand $\log\psi_0<-1$. La valeur de $\log\psi_0$ pour laquelle $\Delta\psi_p$ est la moyenne arithmétique des valeurs limites de $\Delta\psi_p$ réversible et irréversible, varie de -0,4 à -0,6 lorsque $0,78<\Delta\mathcal{E}<2,34$ ($20<|\Delta\mathcal{E}|/\text{mV}<60$ à 25 °C) [8].

4.2. Système irréversible

Dans l'intervalle d'irréversibilité la réponse du système est indépendante de χ . D'autre part, la variation de ψ_0 ne fait que translater les courbes le long de l'axe horizontal. Pour une réduction irréversible, que l'espèce Red reste en solution ou qu'elle se dépose sur l'électrode, $\Delta\psi_p$ est donné pour $\rho=0$ avec une erreur inférieure à 2% par la formule suivante [9] :

$$\Delta\psi_p = -0,8(a_c\Delta\mathcal{E}_s)^{0,405} \tanh(0,47a_c\Delta\mathcal{E}) \quad (26)$$

$|\Delta\psi_p|$ croît à la fois avec $\Delta\mathcal{E}_s$ et $\Delta\mathcal{E}$ tandis que dans le cas réversible $|\Delta\psi_p|$ est une fonction croissante pour $\Delta\mathcal{E}$ mais décroissante pour $\Delta\mathcal{E}_s$.

Finalement, le coefficient de transfert de charge cathodique α_c peut être directement déterminé à partir de la première demi-largeur à mi-hauteur du voltammogramme dans le sens du balayage de potentiel, w_1 [9]. En effet, pour $\alpha_c|\Delta\mathcal{E}_s| \leq 5$ mV et $\alpha_c|\Delta\mathcal{E}| \leq 60$ mV, $\alpha_c F w_1 / RT$ est égal à $1,70 \pm 0,04$. Ainsi on a :

$$\alpha_c = \frac{1,7RT}{w_1 F} \quad (27)$$

Références

- [1] G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, 77(1952)685-696
- [2] J. H. Christie, J. A. Turner, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 49(1977)1899-1903.
- [3] N. Fatouros, J. P. Simonin, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.*, 213(1986)1-16.
- [4] D. Krulic, N. Fatouros, M.M. El Belamachi, *J. Electroanal. Chem.*, 385(1995)33-38.
- [5] D. Krulic, N. Fatouros, *J. Electroanal. Chem.*, 652 (2011) 26–31.
- [6] J. Gonzalez, A. Molina, N. Abenza, C. Serna, M. Moreno, *Anal. Chem.* 79(2007)7580-7587.
- [7] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 706(2013)76-85.
- [8] N. Fatouros, D. Krulic, D. Liu, résultats non publiés.
- [9] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 443(1998)262-265.

IV) Nucléation tridimensionnelle en mode potentiostatique contrôlée par la diffusion

Dans cette partie nous rappelons quelques notions concernant la nucléation tridimensionnelle et nous dégagons les hypothèses qui ont été utilisées pour la description de la chronoampérométrie sous contrôle diffusif. Deux modèles théoriques, largement utilisés, sont détaillés et quelques précisions inédites sont apportées.

1. Vitesse de nucléation

On considère la réduction en mode potentiostatique de cations métalliques sur une électrode plane de nature étrangère et la formation subséquente de germes de métal, appelés aussi nuclei, dont la croissance en volume est contrôlée par la diffusion de la matière vers l'électrode. La densité du nombre de sites où la nucléation peut avoir lieu, dépend de l'état de la surface de l'électrode et croît avec l'amplitude de la surtension appliquée. Toutefois, elle reste en général inférieure à 10^9 cm^{-2} et correspond ainsi à une fraction infime de la surface de l'électrode compte tenu du fait que la densité du nombre de sites disponibles pour un dépôt en monocouche compacte est de l'ordre de 10^{15} cm^{-2} .

La vitesse de formation des nuclei sur des sites aléatoirement répartis sur la surface de l'électrode, ou plus précisément le flux de nuclei J , est donnée par l'équation :

$$J = dN/dt = (N_0 - N)A \quad (1)$$

où N est la densité du nombre de nuclei, N_0 la densité du nombre des sites de nucléation potentiellement actifs et A la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (1) avec la condition $N=0$ à $t=0$, conduit à :

$$N/N_0 = 1 - \exp(-At) \quad (2)$$

et

$$J = AN_0 \exp(-At) \quad (3)$$

On peut distinguer deux cas limites :

- La nucléation progressive ($At \rightarrow 0$) où :

$$N = AN_0t \quad (4)$$

et

$$J = AN_0 \quad (5)$$

- La nucléation instantanée ($At \rightarrow \infty$) où :

$$N = N_0 \quad (6)$$

1.1. Variation de la vitesse de nucléation avec le potentiel

La croissance d'un nucleus devient énergétiquement plus favorable que sa dissolution à partir d'un nombre critique d'atomes, N_{crit} . Lorsque l'amplitude de la surtension à l'électrode $|\eta|$ augmente, N_{crit} diminue fortement et peut représenter seulement quelques atomes voire un seul. Un modèle atomistique initié par Walton [1] et développé par Stoyanov [2] prévoit la variation suivante de la vitesse de nucléation tridimensionnelle J en fonction de la surtension η pour une réaction à n électrons :

$$J = A^* \exp\left[\frac{nF(\beta + N_{\text{crit}})|\eta|}{RT}\right] \quad (7)$$

La valeur de β dépend du mécanisme d'attachement d'un atome sur d'autres atomes lors de la formation du nucleus critique. S'il s'agit de l'attachement d'adatoms, $\beta=1$. Si l'attachement s'effectue directement par adsorption et réduction simultanée d'ions métalliques, β s'identifie au coefficient de transfert de charge cathodique, c'est-à-dire, qu'il est environ 0,5. Le terme pré-exponentiel A^* est constant tant que N_{crit} ne varie pas dans un intervalle de surtension donné. Dans cet intervalle, la valeur de N_{crit} peut être obtenu à partir de la pente de la représentation linéaire de $\ln J$ en fonction de $|\eta|$.

1.2. Ingestion de sites actifs - Zones d'exclusion

Des sites libres proches d'un nucleus qui croît peuvent être désactivés. Ce phénomène, appelé « ingestion des sites actifs », entraîne une diminution de la vitesse

d'apparition des nuclei. L'équation (1) doit être modifiée en conséquence afin de tenir compte de la densité du nombre des sites ingérés, N_{ing} :

$$J = (N_0 - N(t) - N_{\text{ing}}(t))A \quad (8)$$

Les nuclei qui auraient pu se développer sur les sites désactivés sont désignés comme nuclei « fantômes ».

La probabilité de la formation d'un nucleus est une fonction continue de la distance à partir du centre d'un nucleus déjà existant. Toutefois, pour raison de simplification, il a été introduit la notion de « zones d'exclusions » : une zone d'exclusion est un cercle homocentrique de la base d'un nucleus hémisphérique dont le rayon croît avec la racine carrée du temps compté à partir de la naissance du nucleus. La probabilité de formation d'un autre nucleus est nulle à l'intérieur de la zone d'exclusion et conserve sa valeur initiale en dehors de cette zone.

2. Traitement semi-rigoureux de la chronoampérométrie basé sur le concept des zones de diffusion planes

Le problème consiste à décrire le courant en fonction du temps en tenant compte de la transition d'une diffusion hémisphérique en une diffusion plane dès lors que les champs de diffusion hémisphériques autour des nuclei interfèrent. En effet, il a été observé qu'au bout d'un certain temps le courant à travers la surface géométrique de l'électrode obéit à la loi de Cottrell. Plusieurs modèles existent avec des choix théoriques différents [3-17] qui ont souvent été contestés [7, 10, 11, 12, 15]. Parmi ces modèles, celui dit « standard » de Scharifker et Mostany [6] dorénavant indiqué comme « modèle A » et surtout celui de Sluyters-Rehbach *et al.* [7], indiqué comme « modèle B », rendent compte d'une façon satisfaisante de nombreux résultats expérimentaux [18].

2.1. Diffusion autour d'un nucleus hémisphérique

Soit un nucleus hémisphérique créé au temps $t=u$ après l'application d'un potentiel constant à $t=0$. On définit

$$\tau = t - u \quad (9)$$

et on note c_{Ox}^* la concentration de l'ion métallique (Ox), D_{Ox} son coefficient de diffusion, $R(\tau)$ le rayon du nucleus et r une direction radiale. La solution de l'équation de diffusion avec les conditions

$$c_{\text{Ox}}(r, \tau = 0) = c_{\text{Ox}}(r = \infty, \tau \geq 0) = c_{\text{Ox}}^* \text{ et } c_{\text{Ox}}(r = R, \tau > 0) = \bar{c} \quad (10)$$

conduit à [3, 19] :

$$c_{\text{Ox}}(r, \tau) = \Delta c_{\text{Ox}} \left(1 - \frac{R}{r}\right) \operatorname{erfc} \left(\frac{r-R}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}\tau}} \right) + \bar{c} \quad (11)$$

où

$$\Delta c_{\text{Ox}} = c_{\text{Ox}}^* - \bar{c} \quad (12)$$

On peut noter que cette solution ne tient pas compte de la convection engendrée par l'expansion du nucleus. Pour une réaction réversible où l'activité du métal déposé (Red) est prise égale à 1, \bar{c} est donné par :

$$\bar{c} = c_{\text{Ox}}^* \exp(nF\eta / RT) \quad (13)$$

Pour une réaction irréversible, l'équation (11) n'est valable qu'à un potentiel où \bar{c} est pratiquement nul.

A partir de l'équation (11) on trouve :

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(r, \tau)}{\partial r} = \Delta c_{\text{Ox}} \left\{ \frac{R}{r^2} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-R}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}\tau}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}\tau}} \left(1 - \frac{R}{r}\right) \exp \left[- \left(\frac{r-R}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}\tau}} \right)^2 \right] \right\} \quad (14)$$

d'où

$$\left(\frac{\partial c_{\text{Ox}}(r, \tau)}{\partial r} \right)_{r=R(\tau)} = \frac{\Delta c_{\text{Ox}}}{R(\tau)} \quad (15)$$

Soit $I_1(\tau)$ le courant à travers la surface d'un seul nucleus. Avec la convention d'un courant de réduction négatif, on a :

$$-I_1(\tau) = nFS(\tau)D_{\text{Ox}} \left(\frac{\partial c_{\text{Ox}}(r, \tau)}{\partial r} \right)_{r=R(\tau)} = 2\pi mFR(\tau)D_{\text{Ox}}\Delta c_{\text{Ox}} \quad (16)$$

et

$$-I_1(\tau) = \frac{nF dV}{V_m dt} = \frac{2\pi nFR^2(\tau) dR(\tau)}{V_m dt} \quad (17)$$

avec

$$V_m = M / \rho \quad (18)$$

ρ représente la masse volumique du métal déposé et M sa masse molaire.

Il s'ensuit que :

$$R(\tau) = (2V_m D_{Ox} \Delta c_{Ox} \tau)^{1/2} = \frac{k}{2} \left(\frac{D_{Ox} \tau}{\pi} \right)^{1/2} \quad (19)$$

où

$$k = \sqrt{8\pi V_m \Delta c_{Ox}} \quad (20)$$

On précise que pour la plupart des métaux déposés à partir d'une solution aqueuse le rayon R au bout d'une seconde est compris entre 20 et 40 nm.

A partir des équations (16) et (19) on trouve :

$$-I_1(\tau) = nFD_{Ox} \Delta c_{Ox} \sqrt{\pi D_{Ox}} k \sqrt{\tau} \quad (21)$$

2.2. Modèle de nucléation A

L'équation (21) peut s'écrire :

$$-I_1(\tau) = nFD_{Ox} \Delta c_{Ox} \frac{S_1}{\sqrt{\pi D_{Ox} \tau}} \quad (22)$$

Cette formulation montre que le courant I_1 est équivalent à un courant de diffusion à travers la surface d'un cercle

$$S_1 = \pi D_{Ox} k \tau \quad (23)$$

de rayon

$$R_1 = \sqrt{D_{Ox} k \tau} \quad (24)$$

L'épaisseur de la couche de diffusion plane correspondante, propre au nucleus considéré, est $\sqrt{\pi D_{Ox} \tau}$. D'autre part, on remarque que $R_1 / R = 2\sqrt{\pi / k} \gg 1$.

2. 3. Modèle de nucléation B

Pour le modèle B, l'équivalence avec la diffusion plane se fait par le biais d'une couche de diffusion uniforme $\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}$ qui commence à se développer dès l'application du potentiel à $t=0$. Ainsi, l'équation (21) se met sous la forme :

$$-I_1(\tau) = nFD_{\text{Ox}}\Delta c_{\text{Ox}} \frac{S_1}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} \quad (25)$$

Cette fois-ci la surface fictive de diffusion plane S_1 et son rayon R_1 sont donnés par :

$$S_1 = \pi D_{\text{Ox}} k \tau^{1/2} t^{1/2} \quad (26)$$

$$R_1 = (D_{\text{Ox}} k)^{1/2} (t - u)^{1/4} t^{1/4} \quad (27)$$

Le rapport $R_1 / R = 2\sqrt{\pi/k} (1 - u/t)^{-1/4}$ ($t \geq u$) dépend de u et t et il est plus grand que dans le cas du modèle A.

3. Expressions générales du courant

Les zones de diffusion planes, qui à cause de l'ingestion des sites actifs devraient être en grande partie exemptes d'autres nuclei, que ceux qui les ont créés, ont été assimilées aux zones d'exclusion. Ceci n'a aucun fondement théorique. Toutefois, la variation du nombre de nuclei en fonction du temps calculée avec cette hypothèse rend bien compte des résultats de l'observation directe [15, 18].

Soit $f_E(t)$ le rapport de la surface de toutes les zones (cercles) de diffusion-exclusion, appelée « surface étendue », sur la surface de l'électrode. La fraction de la surface réellement occupée par les zones de diffusion-exclusion $f(t)$, qui contient les nuclei créés dans l'intervalle $[0, t]$, peut être calculée à l'aide de la formule de Kolmogorov [20] et d'Avrami [21] :

$$f(t) = 1 - \exp[-f_E(t)] \quad (28)$$

Cette formule tient compte des aires de recouvrement d'un grand nombre de cercles aléatoirement répartis sur une surface plane.

$f_E(t)$ est donnée par l'intégrale :

$$f_E(t) = \int_0^t J_{t=u} S_1(t, u) du \quad (29)$$

Afin de préserver le caractère aléatoire du système, les nuclei fantômes doivent aussi être pris en compte [22, 23]. Il s'ensuit que dans le calcul de $f_E(t)$ on doit utiliser l'expression (3) de J et non pas l'expression (8).

Avec l'expression (23) de S_1 (modèle A) on trouve [5-6] :

$$A) \quad f_E(t) = \pi D_{Ox} k N_0 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \quad (30)$$

Avec l'expression (26) de S_1 (modèle B) on trouve [6] :

$$B) \quad f_E(t) = \pi D_{Ox} k N_0 \left[t - \frac{\sqrt{At} F(\sqrt{At})}{A} \right] \quad (31)$$

où $F(\sqrt{At})$ est la fonction de Dawson [24] :

$$F(\sqrt{At}) = \exp(-At) \int_0^{\sqrt{At}} \exp(z^2) dz = -\frac{i\sqrt{\pi}}{2} \exp(-At) \operatorname{erf}(i\sqrt{At}) \quad (32)$$

Pour \sqrt{At} proche de 0 on a $F(\sqrt{At}) \approx (At)^{1/2} - 2(At)^{3/2}/3$ et pour \sqrt{At} grand, $F(\sqrt{At}) \approx 1/(2\sqrt{At})$ [25].

Pour les deux modèles, le courant observé I correspond au flux de diffusion au temps t au travers d'une surface plane $S f(t)$, où S est la surface géométrique de l'électrode :

$$A) \text{ et } B) \quad -I = \frac{nFS\sqrt{D_{Ox}}\Delta c_{Ox}}{\sqrt{\pi t}} f(t) \quad (33)$$

A l'aide des équations (28), (33) et une des équations (30) ou (31), selon le modèle adopté, il est parfois possible d'ajuster par régression non-linéaire A et N_0 .

4. Cas limites

4.1. Nucléation progressive

• Modèle A

En faisant tendre At vers 0 dans l'équation (30), on trouve :

$$A) \quad f_E(t) = \frac{1}{2} \pi D_{Ox} kAN_0 t^2 \quad (34)$$

A partir des équations (28), (33) et (34) il vient :

$$A) \quad -I = \frac{nFS\sqrt{D_{Ox}}\Delta c_{Ox}}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \pi D_{Ox} kAN_0 t^2\right) \right] \quad (35)$$

• Modèle B

En faisant tendre At vers 0 dans l'équation (31), on trouve :

$$B) \quad f_E(t) = \frac{2}{3} \pi D_{Ox} kAN_0 t^2 \quad (36)$$

A partir des équations (28), (33) et (36) il vient :

$$B) \quad -I = \frac{nFS\sqrt{D_{Ox}}\Delta c_{Ox}}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{3} \pi D_{Ox} kAN_0 t^2\right) \right] \quad (37)$$

Contrairement à l'équation (37), l'équation (35) ne décrit pas correctement le courant aux temps courts. En effet, lorsque t tend vers 0 la superposition des zones de diffusion et l'ingestion de sites actifs deviennent négligeables et la limite de I peut être directement calculée comme suit :

$$\begin{aligned} -\lim_{t \rightarrow 0} I &= -S \int_0^t J_{t=u} I_1(t, u) du = \sqrt{\pi} nFS \Delta c_{Ox} D_{Ox}^{3/2} kAN_0 \int_0^t \sqrt{t-u} du \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{3} nFS \Delta c_{Ox} kAN_0 (D_{Ox} t)^{3/2} \end{aligned} \quad (38)$$

D'autre part, on a $\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = f_E(t)$. L'expression (38) ne peut être retrouvée qu'en introduisant l'équation (36) dans l'équation (33). Par conséquent, l'équation (37) rend à la fois compte des deux limites de I , quand $t \rightarrow 0$ et quand $t \rightarrow \infty$, dont les expressions sont incontestables.

4.1.2. Calcul des paramètres du système à partir du maximum de la courbe $|I|=f(t)$

Soit $(|I|_{\max}, t_{\max})$ le maximum de la courbe $|I|=f(t)$. La dérivation de l'équation (35) ou (37) conduit à :

$$-dI/dt = \exp(-bt^2) \left(at^{-3/2}/2 + 2abt^{1/2} \right) - at^{-3/2}/2 \quad (39)$$

où

$$a = nFSD_{Ox}^{1/2} \Delta c_{Ox} / \sqrt{\pi} \quad (40)$$

Pour l'équation (35)

$$b = \frac{1}{2} \pi D_{Ox} kAN_0 \quad (41)$$

et pour l'équation (37)

$$b = \frac{2}{3} \pi D_{Ox} kAN_0 \quad (42)$$

t_{\max} est racine de $dI/dt = 0$ qui peut se réarranger sous la forme :

$$\exp(-bt^2) (1 + 4bt^2) - 1 = 0 \quad (43)$$

La solution numérique de cette équation conduit à l'expression suivante de t_{\max} qui constitue la clef de l'analyse du système :

$$t_{\max} = (2,33666 / b)^{1/2} \quad (44)$$

• Modèle A

Avec l'expression (41) de b on trouve :

$$A) \quad t_{\max} = (4,6733 / \pi D_{Ox} kAN_0)^{1/2} \quad (45)$$

L'introduction de cette expression dans l'équation (35) donne :

$$A) \quad |I|_{\max} = 0,4615 nFSD_{Ox}^{3/4} \Delta c_{Ox} (kAN_0)^{1/4} \quad (46)$$

En combinant ces deux expressions on trouve pour le produit AN_0 :

$$A) \quad AN_0 = \frac{0,3865 (nFS \Delta c_{Ox})^2}{k |I|_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (47)$$

• Modèle B

Avec l'expression (42) de b on trouve de la même façon :

$$B) \quad t_{\max} = (3,5050 / \pi D_{\text{Ox}} k A N_0)^{1/2} \quad (48)$$

$$B) \quad |I|_{\max} = 0,4959 n F S D^{3/4} \Delta c_{\text{Ox}} (k A N_0)^{1/4} \quad (49)$$

et

$$B) \quad A N_0 = \frac{0,2898 (n F S \Delta c_{\text{Ox}})^2}{k |I|_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (50)$$

•Modèles A et B

Pour les deux modèles on obtient une même expression de D_{Ox} :

$$A) \text{ et } B) \quad D_{\text{Ox}} = \frac{|I|_{\max}^2 t_{\max}}{0,2598 (n F S \Delta c_{\text{Ox}})^2} \quad (51)$$

Les équations (35) et (37) se mettent aussi sous la même forme adimensionnelle :

$$A) \text{ et } B) \quad \frac{|I|}{|I|_{\max}} = 1,1070 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^{-1/2} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\} \quad (52)$$

Aux fins de comparaison, sur la **figure 1** nous avons porté $|I|/|I|_{\max(A)}$ pour les modèles A et B ainsi que la loi de Cottrell en fonction de $t/t_{\max(A)}$, $t_{\max(A)}$ et $|I|_{\max(A)}$ se réfèrent au modèle A et sont donnés par les équations (45) et (46). Pour le modèle B les écarts relatifs de $|I|_{\max}$ et t_{\max} , sont respectivement 7,5% et -13,3%. Ces écarts s'amenuisent au fur et à mesure du passage de la limite de la nucléation progressive vers la limite de la nucléation instantanée où les deux modèles coïncident (voir partie 4.2. plus loin).

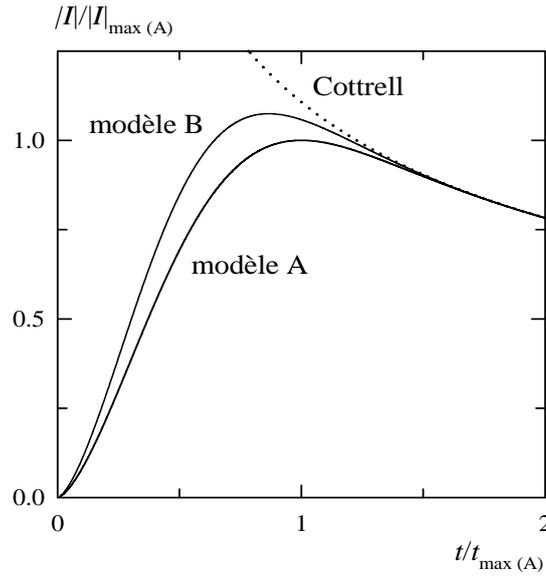


Figure 1. Nucléation progressive : $|I|/|I|_{\max(A)}$ est porté en fonction de $t/t_{\max(A)}$ pour les modèles A et B ainsi que pour la loi de Cottrell. $|I|_{\max(A)}$ et $t_{\max(A)}$, pour le modèle A, sont donnés par les équations (46) et (45) respectivement.

4.1.3. Densité de saturation des nuclei

Compte tenu du fait que la densité du nombre de sites occupés et ingérés est égale à $N_0 f(t)$, on trouve à partir de l'équation (8) que la vitesse de nucléation J est proportionnelle à la fraction de la surface libre $1 - f(t)$. Ainsi on peut écrire :

$$J = dN / dt = AN_0 [1 - f(t)] = AN_0 \exp(-bt^2) \quad (53)$$

d'où

$$N(t) = AN_0 \int_0^t \exp(-bx^2) dx = \frac{AN_0}{b} \int_0^{\sqrt{bt}} \exp(-z^2) dz = \frac{\sqrt{\pi} AN_0}{2\sqrt{b}} \operatorname{erf}(\sqrt{bt}) \quad (54)$$

Pour $\sqrt{bt} > 1,8$, $\operatorname{erf}(\sqrt{bt}) \approx 1$ et la densité de saturation du nombre de nuclei, N_{sat} , est atteinte :

$$N_{\text{sat}} = \frac{\sqrt{\pi} AN_0}{2\sqrt{b}} \quad (55)$$

Avec l'expression (41) de b (modèle A) on trouve :

$$A) \quad N_{\text{sat}} = \sqrt{\frac{AN_0}{2kD_{\text{Ox}}}} \quad (56)$$

N_{sat} peut-être aussi exprimé en fonction de $|I|_{\text{max}}$ et t_{max} :

$$A) \quad N_{\text{sat}} = \frac{0,2241}{k} \left(\frac{nFS\Delta c_{\text{Ox}}}{|I|_{\text{max}} t_{\text{max}}} \right)^2 \quad (57)$$

Avec l'expression (42) de b (modèle B) on trouve

$$B) \quad N_{\text{sat}} = \sqrt{\frac{3AN_0}{8kD_{\text{Ox}}}} \quad (58)$$

et

$$B) \quad N_{\text{sat}} = \frac{0,1680}{k} \left(\frac{nFS\Delta c_{\text{Ox}}}{|I|_{\text{max}} t_{\text{max}}} \right)^2 \quad (59)$$

Les formules (57) à (59) n'apparaissent pas dans la bibliographie.

N_{sat} est une grandeur directement observable par microscopie photonique classique ou mieux par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie à force atomique (AFM). Dans le domaine des surtensions où $\Delta c_{\text{Ox}} = c_{\text{Ox}}^*$, N_{sat} est fonction croissante de l'amplitude de la surtension $|\eta|$ et fonction décroissante de c_{Ox}^* . En effet, AN_0 croît exponentiellement avec $|\eta|$ (voir l'équation (7)) et k est proportionnel à $\sqrt{c_{\text{Ox}}^*}$.

4.2. Nucléation instantanée

En faisant tendre At vers ∞ dans les équations (30) et (31), on trouve :

$$f_E(t) = N_0 S_1(t) = \pi D_{\text{Ox}} k N_0 t \quad (60)$$

A partir des équations (28), (33) et (60), il vient :

$$-I = \frac{nFS\sqrt{D_{\text{Ox}}}\Delta c_{\text{Ox}}}{\sqrt{\pi t}} [1 - \exp(-\pi D_{\text{Ox}} k N_0 t)] \quad (61)$$

Par une démarche analogue à celle utilisée pour la nucléation progressive, on trouve :

$$t_{\max} = 1,2564 / \pi D_{\text{Ox}} k N_0 \quad (62)$$

$$|I|_{\max} = 0,6382 n F S D^{3/4} \Delta c_{\text{Ox}} (k N_0)^{1/2} \quad (63)$$

$$D_{\text{Ox}} = \frac{|I|_{\max}^2 t_{\max}}{0,1629 (n F S \Delta c_{\text{Ox}})^2} \quad (64)$$

$$N_0 = \frac{0,06514}{k} \left(\frac{n F S \Delta c_{\text{Ox}}}{|I|_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (65)$$

et

$$\boxed{\frac{|I|}{|I|_{\max}} = 1,3980 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^{-1/2} \left[1 - \exp \left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]} \quad (66)$$

4.3. Courbes adimensionnelles pour la nucléation progressive et la nucléation instantanée

Les courbes adimensionnelles $|I|/|I|_{\max} = f(t/t_{\max})$ pour la nucléation progressive, la nucléation instantanée et pour la loi de Cottrell sont montrées ensemble sur la **figure 2**. On constate que le courant de Cottrell est pratiquement atteint à $t = 1,5t_{\max}$ pour la nucléation progressive et à $t = 4t_{\max}$ pour la nucléation instantanée.

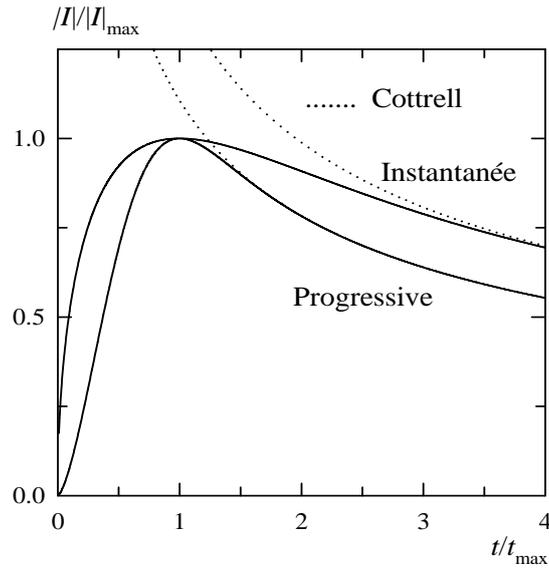


Figure 2. $|I|/|I|_{\max}$ est porté en fonction de t/t_{\max} pour les nucléations progressive et instantanée ainsi pour la loi de Cottrell.

Enfin, nous remarquons qu'habituellement on considère le carré de $|I|/|I|_{\max}$ en fonction de t/t_{\max} ce qui ne présente aucun intérêt particulier. Par ailleurs, la présentation que nous avons adoptée est cohérente avec celle utilisée pour les courbes adimensionnelles de la nucléation bidimensionnelle [26].

Références

- [1] D. Walton, *J. Phys. Chem.* 37(1962)2182-2186.
- [2] S. Stoyanov, *Thin Solid Films*, 18(1973)91-98.
- [3] G.J. Hills, D.J. Schiffrin and J. Thompson. *Electrochim. Acta*, 19(1974)657-670.
- [4] G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225-239.
- [5] B.R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28(1983)879-889.
- [6] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177(1984)13-23.
- [7] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 236(1987)1-20.
- [8] P.A. Bobbert, M.M. Wind, J. Vlieger, *Physica A*, 146(1987)69-88.
- [9] M.V. Mirkin, A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.* 283(1990)35-51.
- [10] B.R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999)1005-1012.
- [11] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470(1999)70-76.
- [12] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Commun.* 2(2000)85-89.
- [13] P.C.T. D'Ajello, M.L. Munford, A.A. Pasa, *J. Chem. Phys.*, 111(1999)4267-4272.
- [14] C. Johans, R. Lahtinen, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 488(2000)99-109.
- [15] L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, *Electrochim. Acta* 47(2001)905-911.
- [16] E. Matthijs, S. Langerock, E. Michailova, L. Heerman, *J. Electroanal. Chem.* 570(2004)123-133.
- [17] D. Branco, J. Mostany, C. Borrás, B.R. Scharifker, *J. Solid State Electrochem.*, 13(2009)565-571.
- [18] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31(1998) 1927-1949.
- [19] R.L. Deutscher, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 239(1988)17-54
- [20] A.N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. URSS (Cl. Sci. Math. Nat.)*, 3(1937)355, Selected works of A.N. Kolmogorov, édité par A.N. Shiryayev (Kluwer, Dordrecht, 1992), traduction anglaise vol. 2, page 188.

- [21] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7(1939)1103-1112.
- [22] V. Sessa, M. Fanfoni, M. Tomellini, Phys. Rev., B 54(1996) 836-841.
- [23] M. Tomellini, M. Fanfoni, Phys. Rev., E 85, 021606(2012) (8 pages)
- [24] M. Abramowitz, I.A. Stegun, "Handbook of mathematical functions", Dover publications, Inc. New-York, 1972, page 319.
- [25] <http://mathworld.wolfram.com/DawsonsIntegral.html>
- [26] J.A. Harrison, H.R. Thirsk, "Electroanalytical Chemistry", (édité par A. J. Bard) Marcel Dekker, Inc., New-York (1971) Vol. 5, page 94.

V) Concentration du métal dans l'intervalle de potentiel sous-nerstien

Les méthodes électrochimiques principalement employées pour l'étude du processus d'adsorption et de réduction sous-nerstien des ions métalliques sont : la LV, la voltamétrie en régime stationnaire sur des électrodes tournantes à disque et anneau et la voltamétrie en couche mince avec deux électrodes de travail. Il a été montré récemment que la méthode du simple saut galvanostatique permet également de déterminer avec une précision satisfaisante la concentration de l'argent déposé sur une électrode d'or dans l'intervalle de potentiel sous-nerstien [1].

Dans la suite on se placera dans le cas d'une réaction simple à température constante où le nombre d'électrons échangés coïncide avec le nombre de charges du cation métallique. Quelle que soit la méthode utilisée, la surface de l'électrode est initialement oxydée pendant quelques dizaines de secondes à une surtension positive suffisamment élevée pour éviter le dépôt du métal.

1. Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel

L'emploi de la LV pour des mesures de charge suppose l'utilisation d'une vraie rampe de potentiel. Le balayage du potentiel est souvent cyclique entre une surtension positive où le dépôt sous-nerstien du métal n'a pas lieu et une surtension proche de zéro [2]. La charge écoulée est calculée par intégration du voltammogramme. Toutefois, les résultats peuvent être affectés par la présence du courant capacitif et du courant de réduction ou d'oxydation de la surface de l'électrode. Ceci est en particulier le cas de l'électrode de platine dans un électrolyte aqueux [3].

2. Voltamétrie stationnaire sur des électrodes tournantes à disque et anneau

La voltamétrie en régime stationnaire sur des électrodes tournantes à disque et anneau permet de s'affranchir des courants résiduels lors du dépôt ou de la dissolution d'un métal dans l'intervalle de potentiel sous-nerstien.

L'embout rotatif du système convectif est un cylindre fabriqué en polyéthylène, en téflon (polytétrafluoroéthylène) ou en PEEK (polyétheréthercétone). Il comporte sur sa base deux électrodes de nature identique ou différente, l'une est un disque de rayon r_1 et l'autre un anneau circulaire, concentrique et coplanaire au disque, de rayons intérieur et extérieur r_2 , r_3 . Typiquement, les trois rayons sont de 2, 2,5 et 3,5 mm. Chacune des électrodes est contrôlée séparément par un bi-potentiostat, la contre électrode et l'électrode de référence étant communes.

La concentration initiale des ions métalliques c_{Ox}^* utilisée est relativement faible, de l'ordre de 10^{-5} M [3]. La surtension de l'anneau est fixée à une valeur négative telle que $c_{Ox}(x=0)=0$. Le disque, après nettoyage de sa surface, est porté pendant quelques minutes à une surtension positive η_i où le dépôt sous-nerstien du métal a lieu. La surtension est ensuite augmentée linéairement jusqu'à une valeur η_f suffisamment élevée pour assurer la dissolution complète du métal. Durant ce processus, le courant de l'anneau est mesuré en fonction de la surtension du disque [3, 4].

Il est possible de corréler le courant de réduction des ions métalliques sur l'anneau, I_A , avec le courant d'oxydation du métal sur le disque, I_D , exempte des contributions résiduelles, à l'aide de l'équation suivante [3, 4]:

$$I_A = \beta^{2/3} I_L - N I_D \quad (1)$$

Le terme $\beta^{2/3} I_L$ dans l'équation (1) représente le courant sur l'anneau en l'absence d'oxydation du métal sur le disque. Ce courant est exprimé en fonction du courant limite I_L qui serait observé dans les mêmes conditions sur le disque de rayon r_1 si le circuit de l'anneau était ouvert [3, 4]. I_L est donné par l'équation de Levitch [5] :

$$I_L = -0,62 F S c_{Ox}^* D_{Ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (2)$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution et ω la vitesse de rotation angulaire de l'électrode (rad s^{-1}). β est donné par :

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1} \right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 > 1 \quad (3)$$

N dans le deuxième terme de l'équation (1), appelé 'facteur de collection' ou 'coefficient de capture', représente la fraction du métal dissous à la surface du disque qui est récupérée sur l'anneau. N dépend des rayons r_1 , r_2 , r_3 et se calcule à partir de l'équation (6.1) dans la référence [6] que nous avons mise sous la forme :

$$N = \Phi\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3}\Phi(\alpha) - (1 + \alpha + \beta)^{2/3}\Phi\left(\frac{\alpha(1 + \alpha + \beta)}{\beta}\right) \quad (4)$$

où, β est définie par l'équation (3),

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad (5)$$

et

$$\Phi(x) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \frac{1+x}{(1+x^{1/3})^3} - \frac{3}{2\pi} \tan^{-1} \frac{2x^{1/3}-1}{\sqrt{3}} + \frac{3}{4} \quad x \geq 0 \quad (6)$$

Pour l'exemple présenté plus haut, $N=0,424$.

La charge écoulée, Q , et par voie de conséquence la concentration Γ du métal déposé à η_i , est obtenue en intégrant I_D par rapport au potentiel du disque dans l'intervalle (η_i, η_f) . En effet, si v est la vitesse de balayage du potentiel, on a :

$$Q = \int_0^t I_D dt = \frac{1}{v} \int_{\eta_i}^{\eta_f} I_D dE \quad (7)$$

et

$$\Gamma = \frac{Q}{nFS} \quad (8)$$

La variation de η_i à l'intérieur de l'intervalle sous-nernstien permet de tracer l'isotherme d'adsorption $\Gamma = f(\eta_i)$. Γ_1 correspond à $\eta_i=0$. Toutefois, ce point est plutôt mal défini car près du potentiel d'équilibre l'isotherme est abrupte [2, 3].

3. Voltamétrie en couche mince avec deux électrodes de travail

La voltamétrie en couche mince avec deux électrodes de travail offre une possibilité supplémentaire pour établir des isothermes d'adsorption d'ions métalliques

sur un substrat étranger en présence d'autres processus de surface perturbateurs dans l'intervalle sous-nernstien [2, 7].

La solution est confinée entre deux électrodes planes parallèles distantes de 50 μm environ qui sont contrôlées indépendamment : l'électrode génératrice, réversible par rapport aux ions métalliques et l'électrode indicatrice de nature étrangère concernée par le dépôt sous-nernstien. Le montage est complété par la contre électrode et l'électrode de référence. Le balayage du potentiel de l'électrode indicatrice est effectué en mode cyclique entre les deux bornes de l'intervalle sous-nernstien avec une vitesse d'environ 1 mV s^{-1} pour laquelle l'état stationnaire s'établit. En même temps, le potentiel de l'électrode génératrice est maintenu à sa valeur d'équilibre à circuit ouvert. Dans ces conditions, toute modification de la concentration provoquée par la réaction sur l'électrode indicatrice est aussitôt compensée par celle sur l'électrode génératrice. L'intégration du courant dans le circuit de l'électrode génératrice conduit à la concentration surfacique du métal déposé sur électrode indicatrice.

La méthode présente l'avantage d'être insensible aux impuretés de la solution à cause du rapport très élevé entre la surface de l'électrode et le volume de la solution. Cependant, son application est limitée aux quelques cas existant d'électrodes génératrices réversibles métal/ion métalliques. D'autre part, la cellule de mesure n'est pas commercialement disponible en l'état.

4. Méthode du simple saut galvanostatique

La variation de la concentration de Ox en fonction du temps à l'interface électrode/solution lors de l'application d'un courant constant, $I < 0$, est donnée dans le cas de la diffusion plane semi-infinie par l'équation de Sand [8] :

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^* + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{I\sqrt{t}}{nFS\sqrt{D_{\text{Ox}}}} \quad (9)$$

Au bout d'un temps de transition, τ , la concentration $c_{\text{Ox}}(0, \tau)$ devient nulle et l'on obtient à partir de l'équation (9) :

$$\tau = \frac{\pi}{4} D_{\text{Ox}} \left(\frac{nFS c_{\text{Ox}}^*}{I} \right)^2 \quad (10)$$

A partir des équations (II-62), (9) et (10) il vient :

$$-\frac{I\zeta^{\alpha_c}}{I_0} + \zeta a_{\text{Red}} = 1 - \sqrt{t/\tau} \quad (11)$$

On rappelle que I_0 est le courant d'échange et $\zeta = \exp(F\eta/RT)$. L'équation (II-62), et par conséquent l'équation (11), est donnée pour une réaction mono-électronique et ne prend pas en compte la contribution du courant de charge de la double couche électrique à l'interface électrode/solution. Pour une réaction réversible $I\zeta^{\alpha_c}/I_0$ tend vers zéro et la loi de Nernst s'applique. On peut alors écrire, quel que soit le nombre d'électrons n de la réaction électrochimique :

$$\exp\frac{nF\eta}{RT} = \frac{1 - \sqrt{t/\tau}}{a_{\text{Red}}} \quad (12)$$

L'expérience est réalisée avec une faible densité de courant I/nS inférieure à $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ et une concentration c_{Ox}^* aux alentours de 10^{-2} M. Dans ces conditions, la chute ohmique de potentiel est négligeable et la valeur de τ , dont la signification est ici purement théorique, est de quelques milliers de secondes. Le courant est appliqué après avoir porté l'électrode à une surtension positive où les ions métalliques ne se réduisent pas. La décroissance du potentiel de l'électrode est rapide jusqu'à un temps t_1 , en général inférieur à 20 s, qui correspond à $a_{\text{Red}}=1$. Au-delà de ce temps, la variation du potentiel est lente et pratiquement linéaire. La charge écoulee $Q_1=|I|t_1$ conduit directement à la concentration surfacique du métal déposé dans l'intervalle de potentiel sous-nernstien $\Gamma_1 = Q_1/nFS$.

Le principe de la méthode est illustré sur la **figure 1** où $nF\eta/RT$ est tracé en fonction de t/t_1 . En effet, compte tenu de l'équation (12) et de l'équation (II-37) de a_{Red} , c.-à-d., $a_{\text{Red}}=1-\exp(-\xi\mathcal{G})$ où $\mathcal{G} = \Gamma/\Gamma_1 = t/t_1$, on a :

$$\frac{nF\eta}{RT} = \ln \frac{1 - \sqrt{(t/t_1)(t_1/\tau)}}{1 - \exp[-\xi(t/t_1)]} \quad (13)$$

Le calcul est effectué avec $t_1/\tau=6 \times 10^{-3}$ et $\xi = \ln 10^3$ ce qui implique $a_{\text{Red}}=0,999$ à $t=t_1$. La partie de la courbe entre les points d'abscisse 1 et 2 est confondue avec la droite qui passe par ces deux points. La courbe en pointillé correspond à l'électrode

métal/ion métallique où l'activité du métal est constamment égale à 1. Cette courbe, permet de se rendre compte de l'influence du dépôt sous nernstien sur le potentiel de l'électrode. On note que dans les mêmes conditions, pour une réaction quasi-réversible l'équation (11) prévoit également une variation quasi-linéaire de $\eta=f(t)$ pour $t \geq t_1$.

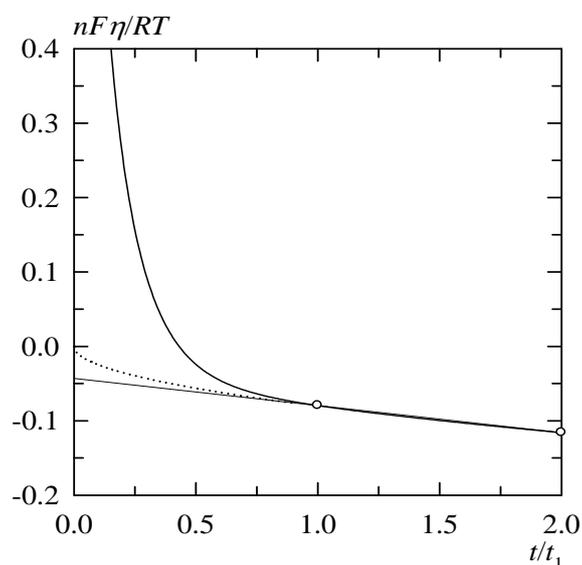


Figure 1. $nF\eta/RT$ en fonction de t/t_1 à partir de l'équation (13) pour $t_1/\tau=6 \times 10^{-3}$. Courbe en trait plein (dépôt sur électrode étrangère) : $\xi = \ln 10^3$. La droite superposée à sa partie inférieure permet de matérialiser le point d'abscisse 1. Courbe en pointillé (dépôt sur électrode de même nature) : $\xi = \infty$.

Comme en LV, les résultats peuvent être sérieusement affectés par la réduction de la surface de l'électrode ce qui exclut l'emploi du platine. Cependant, la méthode s'applique bien avec des électrodes d'argent, d'or et de carbone. Compte tenu des capacités différentielles de ces électrodes, qui sont de 10 à 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$ dans les électrolytes aqueux [9] et de 1 à 19 $\mu\text{F cm}^{-2}$ dans les liquides ioniques [10, 11], et de l'étendue de l'intervalle de variation rapide du potentiel, qui est environ 0,5 V, la densité de charge de la double couche est inférieure à 20 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Par contre, la densité de charge Q_1/nS requise pour la formation d'une monocouche métallique sur une surface d'électrode bien polie est de l'ordre de 400 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [2].

Références

- [1] N. Fatouros, D. Krulic, *J. Electroanal. Chem.*, 706(2013)76-85.
- [2] W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wüthrich, F. Hilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 121(1974)1167-1177.
- [3] G. W. Tindall, S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta* 16(1971)245-253.
- [4] D. T. Napp, D. C. Johnson, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.*, 39(1967)481-485.
- [5] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc. Englewoods Cliffs, N. J. 1962 page 69.
- [6] W. J. Albery, S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.*, 62(1966)1920-1931.
- [7] E. Budevski, G. Staikov, W J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1996, page 41.
- [8] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects*, Academic Press New-York 1967 pages 207-213.
- [9] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects*, Academic Press New-York 1967 pages 79.
- [10] A. Lewandowski, M. Galinski, S. R. Krajewski, *Z. Naturforsch.* 62A(2007)187-190.
- [11] A. Lewandowski, M. Galinski, S. R. Krajewski, *Proceedings of the International Workshop "Portable and Emergency Energy Sources – from Materials to Systems"* 16–22 Sept. 2005, Primorsko, Bulgarie.

VI) Données concernant le couple Ag(I)/Ag et le liquide ionique [EMIM][NTf₂]

Nos expériences avec le couple Ag(I)/Ag ont été effectuées dans HNO₃ 1 M, KNO₃ 1M et dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] à 25°C avec des électrodes à disque d'or et d'argent. Dans cette partie nous passons en revue des données bibliographiques sur le couple Ag(I)/Ag en milieux aqueux non complexant et liquide ionique ainsi que sur [EMIM][NTf₂] qui a constitué notre choix de milieu liquide ionique.

1. Milieu HClO₄ 1 M

A 25 °C, le potentiel standard E^0 de l'électrode Ag⁺_(aq)/Ag est 799,1 mV [1]. A partir de mesures galvanostatiques effectuées dans HClO₄ 1 M à 25 °C, la densité du courant d'échange I_0/S , pour $c_{Ox}^* = 0,1$ M, a été trouvée égale à (4,5±0,5) A cm⁻² et le coefficient de transfert de charge anodique α_a égal à 0,74±0,02 [2]. Avec ces valeurs, la constante de vitesse standard k^0 , d'après l'équation (II-63), est égale à (0,26±0,04) cm s⁻¹. Comme l'anion ClO₄⁻ ne forme pas de complexes avec Ag⁺, les valeurs de α_a et k^0 trouvées dans HClO₄ 1 M devraient être proches de celles dans HNO₃ 1 M.

2. Milieu liquide ionique

• AlCl₃ (2/3)-[EMIM][Cl] (1/3)

La première étude que nous avons répertoriée concerne la détermination de la coordination de Ag(I) dans les liquides ioniques AlCl₃ (2/3)-chlorure de 1-butylpyridin-1-ium (1/3) et AlCl₃ (2/3)-[EMIM][Cl] (1/3) à 40 et 60 °C [3]. Des mesures de forces électromotrices réalisées avec la cellule électrochimique du type 'sans jonction liquide' : (-)Al/AlCl₃-RCl/verre fritté/AlCl₃-RCl, AgCl(dilué)/Ag (+), montre que Ag(I) forme des complexes mononucléaires très stables [AgCl_p]^{1-p}, $p \in (2, 4)$.

L'électrodéposition de l'argent sur des électrodes à disque de platine, d'or, de carbone vitreux de $0,2 \text{ cm}^2$ et de tungstène de $0,07 \text{ cm}^2$ a été étudiée par SV cyclique avec des vitesses de balayage, v , comprise entre 10 et 200 mV s^{-1} , par SV stationnaire avec rotation des électrodes et par chronoampérométrie avec une solution de Ag(I) $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans AlCl_3 (2/3)-[EMIM][Cl] (1/3) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Sur platine, le système Ag(I)/Ag est irréversible. Sur or, une pré-vague de faible intensité se développe à des surtensions positives, attribuable au dépôt sous-nernstien de Ag(I), qui interfère avec la vague principale aux surtensions négatives. La nucléation tridimensionnelle existe sur tungstène (instantanée) et sur carbone vitreux (progressive).

- **AlCl_3 (2/3)-[BMIM][Cl] (1/3)**

Une autre étude pour le dépôt de Ag sur Au(1,1,1) dans AlCl_3 (2/3)-chlorure de 1-butyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (1/3) (soit [BMIM][Cl]) [5] effectuée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ par microscopie électrochimique à effet tunnel, par voltamétrie cyclique ($c_{\text{Ox}}^* = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) et par chronoampérométrie, met en évidence la formation de deux monocouches d'argent dans l'intervalle de potentiel sous-nernstien. La réaction à $\eta < 0$ est contrôlée par la diffusion de Ag(I) et procède sans surtension de nucléation.

Les liquides ioniques de la famille des chloroaluminates sont très sensibles à l'humidité ambiante et doivent être manipulés sous vide ou sous atmosphère sèche afin d'éviter leur hydrolyse [6]. Cet inconvénient est, en grande partie, évité avec les liquides ioniques de deuxième génération où des cations imidazolium ou pyrrolidinium sont associés à des anions inorganiques et organiques peu complexant comme BF_4^- et NTf_2^- [6].

- **[EMIM][BF₄]**

Un premier travail sur la cinétique électrochimique du couple Ag(I)/Ag sur disque de platine de surface $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ dans [EMIM][BF₄] à température ambiante, accompli par voltamétrie cyclique avec $c_{\text{Ox}}^* = 2,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ et v compris entre 10 et 50

mV s⁻¹, a été publié [7]. Le potentiel d'équilibre en fonction de la concentration de Ag(I) suit la loi de Nernst. La réduction de Ag(I) n'est toutefois pas réversible. Les voltammogrammes ont été analysés comme s'il s'agissait d'une réaction irréversible unidirectionnelle en combinant les expressions (II-67) et (II-68) présentées dans la section 4 du chapitre II. Les valeurs suivantes des paramètres cinétiques ont été trouvées : $D_{Ox} = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $k^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_c = 0,7$. Compte tenu de D_{Ox} et de la viscosité du milieu, le calcul du rayon solvodynamique par la relation de Stokes-Einstein conduit à la conclusion que Ag^+ n'est pas complexé. Nous remarquons que le courant d'échange du couple redox doit être assez élevé car le potentiel d'équilibre est bien défini et suit la loi de Nernst, ce qui *a priori* est incompatible avec une réaction électrochimique 'totalement' irréversible. Secundo, les valeurs des paramètres cinétiques déterminées et les vitesses de balayage de potentiel utilisées conduisent à $\log \psi_0 > -0,85$ qui correspond bien à une réaction quasi-réversible (cf. section 4 du chapitre II). Ceci est incohérent avec l'hypothèse utilisée pour l'analyse des voltammogrammes. En réalité, le coefficient de diffusion devrait être plus faible et par conséquent le rayon solvodynamique plus grand. Toutefois, on pourrait accorder crédit à la valeur de α_c car la loi de variation de E_p en fonction de $\log v$ est linéaire pour $\log \psi_0 < -0,5$.

• [BMPyr][NTf₂]

La cinétique électrochimique du couple Ag(I)/Ag a été aussi étudiée dans le liquide ionique bis [(trifluorométhyl)sulfonyl]azanide de 1-butyl-1-méthylpyrrolidin-1-ium ([BMPyr][NTf₂]) à température ambiante par voltamétrie cyclique sur une électrode de platine de 10 μm de diamètre avec des solutions de trifluorométhane-sulfonate d'argent (AgOTf) $8,47 \times 10^{-2} \text{ M}$, de AgNTf₂ $1,02 \times 10^{-1} \text{ M}$ et de AgNO₃ $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ [8]. En effet, dans ce liquide ionique le processus de réduction de Ag(I) sur platine est lent et initialement contrôlé par la nucléation. Les coefficients de diffusion ont été déterminés par chronoampérométrie et sont dans l'ordre de l'énoncé des solutés $1,05 \times 10^{-7}$, $5,60 \times 10^{-8}$ et $5,00 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs correspondantes de la vitesse

standard k^0 , trouvées par simulation numérique des courbes ‘retour’, sont 2×10^{-4} , $1,5 \times 10^{-4}$ et $0,19 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Afin de s’affranchir de la nucléation, non-prévue par le modèle, les courbes ‘retour’ ont été simulées individuellement, comme s’il s’agissait d’une simple voltamétrie linéaire avec un potentiel de départ plus faible que le potentiel d’inversion utilisé dans les expériences cycliques. L’activité de Red a été prise égale à 1 et $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$. Nous remarquons que le modèle de l’électrode métal/ion métallique ne peut être suffisamment approché que si $\chi > 2$. Dans le cas de AgNO_3 , qui à cause de sa faible solubilité a été utilisé à la concentration $8 \times 10^{-4} \text{ M}$, malgré une vitesse de balayage relativement lente de 20 mV s^{-1} , χ , calculé avec $\Gamma_1 = 8,3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (voir la partie expérimentale VII) est à peine égal à 0,077. Par conséquent, la valeur de k^0 trouvée avec la solution de AgNO_3 peut être sujet à caution.

3. Notre choix du liquide ionique

Les liquides ioniques [EMIM][NTf₂] et [EMIM][BF₄] sont parmi les mieux adaptés à l’étude électrochimique du couple Ag(I)/Ag car, exception faite des liquides ioniques binaires de la famille des haloaluminates, ils possèdent à 25 °C la plus faible viscosité dynamique (34 et 32 mPa s) et la plus grande conductivité électrique (9,2 et 14 mS cm⁻¹) [9]. [EMIM][NTf₂] est très peu soluble dans l’eau ($1,7 \times 10^{-2} \%$ en masse à la température ambiante, soit $4,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) [10] et il est communément caractérisé comme hydrophobe. [EMIM][BF₄] est entièrement soluble dans l’eau (hydrophile). Toutefois, ce dernier présente l’inconvénient que son anion BF₄⁻ s’hydrolyse faiblement, même à température ambiante et génère HF [11, 12]. En présence de 3300 ppm d’eau, la teneur en F⁻ à 60 °C est environ de 400 ppm [11] tandis que dans les mêmes conditions elle est de 7 ppm pour [EMIM][NTf₂].

Avant tout, il faut insister sur le fait qu’une viscosité élevée de la solution peut ralentir sérieusement le transport diffusionnel et rendre ainsi hasardeuse l’interprétation quantitative des résultats en SV à cause d’une faible intensité du courant de réduction et d’une activité du dépôt pour l’essentiel inférieure à 1 ($\chi < 2$). Compte tenu de la discussion précédente, notre choix s’est porté vers [EMIM][NTf₂]

qui a été utilisé à la fois anhydre dans une boîte à gants sous argon et également humide après une longue exposition à l'air libre.

4. Quelques propriétés de [EMIM][NTf₂]

Le liquide ionique [EMIM][NTf₂] est incolore, il a une masse molaire $M=391,31 \text{ g mol}^{-1}$. Des valeurs non concordantes pour la température de transition vitreuse, entre -98 et -78 °C, pour la température de fusion, entre -3 et -21 °C et pour la température de décomposition, entre 417 et 455 °C, ont été rapportées [13]. Ces différences devraient principalement être attribuées au degré de pureté et à la teneur en eau du produit. Par souci d'homogénéité, toutes les valeurs de la teneur d'eau que nous citerons seront converties en fraction massique exprimée en ppm.

La cinétique d'absorption de la vapeur d'eau par [EMIM][NTf₂] a été étudiée par gravimétrie pour des taux d'humidité relative de 43 et 81% à 25 °C [14]. Au bout des cinq premières minutes d'exposition, la fraction massique de l'eau absorbée, c_w , est de 244 et de 616 ppm, respectivement. Pour le taux d'humidité de 43%, la saturation correspond à $c_w=4670$ ppm. Pour le liquide ionique exposé à l'air libre à 25 °C la valeur de c_w 3385 ppm a été aussi publiée [15].

La spectroscopie infrarouge, la spectroscopie diélectrique et la simulation par dynamique moléculaire, suggèrent [16] que l'eau, présente en faible quantité, est mono-dispersée et liée par des liaisons hydrogène avec l'anion NTf₂⁻. A partir d'une valeur de $c_w \approx 2300$ ppm des dimères d'eau commencent à se former ce qui affaiblit les interactions eau-anion. L'eau réduit la mobilité de l'anion tandis qu'à la fraction massique de 4580 ppm elle contribue à augmenter à la fois la mobilité de l'anion et du cation et donc la conductivité du liquide ionique.

L'effet de l'addition d'eau sur la viscosité de [EMIM][NTf₂] a été expérimentalement étudié à 25 °C sous la pression atmosphérique pour des teneurs en eau allant jusqu'à 12590 ppm [17]. A partir de ces résultats, nous avons ajusté la formule suivante pour la viscosité du liquide ionique, μ , en fonction de sa teneur en eau c_w (en ppm) :

$$\mu = \mu_0 / (1 + 4 \times 10^{-5} c_w) \quad (1)$$

μ_0 représente la viscosité du liquide anhydre sous la pression atmosphérique. L'erreur standard sur le rapport μ / μ_0 est de $0,27 \times 10^{-2}$. Pour $c_w = 12590$ ppm, la diminution relative de la viscosité est de 33,5 %.

Pour la viscosité de [EMIM][NTf₂] anhydre ($c_w < 24$ ppm) à 25 °C, nous avons retenu la valeur de $\mu_0 = (34,3 \pm 0,1)$ mPa s [18]. La viscosité μ_0 en fonction de la température en kelvin est donnée avec une bonne précision par l'équation empirique suivante [18] :

$$\mu_0 / (\text{mPa s}) = 0,8423 \exp(9,792 \times 10^7 / T^3) \quad (2)$$

D'autres formules pour le calcul de μ_0 ont été également publiées [19].

Un ajustement polynômial a été proposé pour la variation du logarithme népérien de la conductivité spécifique, κ , en fonction de $1/T$ [19]. La valeur de κ calculée à 25 °C, $9,1 \text{ mS cm}^{-1}$, est en bon accord avec celle, $9,2 \text{ mS cm}^{-1}$, citée dans la référence [9].

La masse volumique, ρ , de [EMIM][NTf₂], nécessaire pour le calcul de la viscosité cinématique $\nu = \mu / \rho$ et de la conductivité molaire $\Lambda = \kappa M / \rho$, peut être obtenue avec une précision de cinq chiffres significatifs pour T compris entre 273,15 et 313,15 K à partir d'un ajustement linéaire que nous avons effectué à l'aide des données expérimentales présentées dans la référence [20] :

$$\rho / (\text{g cm}^{-3}) = 1,820461 - 1,012762 \times 10^{-3} T \quad (3)$$

Le produit de la conductivité et de la viscosité de [EMIM][NTf₂] pur, mesurées à une même température, suit la règle fractionnaire de Walden :

$$\Lambda \mu_0^\alpha = Cte \quad (4)$$

avec $\alpha = 0,906$ [19]. Ainsi, compte tenu de l'équation (2), on peut écrire pour deux températures différentes T_1 et T_2 :

$$\frac{\Lambda(T_1)}{\Lambda(T_2)} = \exp \left[8,87 \times 10^7 \left(\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3} \right) \right] \quad (5)$$

D'autre part, on a :

$$\boxed{\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} = -\frac{\alpha}{\mu_0} \frac{d\mu_0}{dT} = 2,938 \times 10^8 \frac{\alpha}{T^4}} \quad (6)$$

A partir des équations (6), les coefficients de température autour de 25 °C de A et de μ_0 sont respectivement 3,4% et -3,7% par degré (A augmente et μ_0 diminue lorsque la température augmente).

Le coefficient de diffusion D_{Ox} peut être corrélé à la viscosité du milieu par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_{Ox} = \frac{RT}{Nc\pi\mu r} \quad (7)$$

N est le nombre d'Avogadro, r le rayon de l'espèce qui diffuse et c un nombre égal à 4 pour un frottement statique et 6 pour un frottement cinétique (ou dynamique). Il a été constaté que cette relation s'applique dans les liquides ioniques et en particulier dans [EMIM][NTf₂] [21-24] avec $c=4$ [23,24]. Compte tenu des équations (6) et (7), le coefficient de température de D_{Ox} est de 4% par degré.

Finalement, il faut signaler que [EMIM][NTf₂] est potentiellement dangereux pour la santé [25] et doit être manipulé avec précaution. Selon l'avis de OSHA (U.S. Department of Labor : Occupational Safety and Health Administration) il est toxique par ingestion, par absorption cutanée et corrosif. Les classements HMIS et NFPA sur une échelle de 0 à 4 sont : Risques pour la santé 3, inflammabilité 1, risques de réactivité chimique 0.

5. Solubilité et réactions électrochimiques de O₂ dans [EMIM][NTf₂] anhydre ou humide

La solubilité de l'oxygène dans les liquides ioniques n'est pas négligeable. Dans [EMIM][NTf₂] et pour une température proche de 20 °C, la constante K_H de la loi de Henry écrite sous la forme :

$$c_{O_2} = K_H p_{O_2} \quad (8)$$

où c_{O_2} est la concentration en mol L⁻¹ de O₂ et p_{O_2} sa pression partielle en atm, a été trouvée égale à 3,9x10⁻³ M atm⁻¹ [26].

L'oxygène dissous dans [EMIM][NTf₂] anhydre se réduit réversiblement en anion superoxyde :



Le potentiel de génération de O₂^{-•} est environ -1,2 V par rapport au potentiel redox du couple Fc⁺/Fc (ferrocénium/ferrocène) [27]. Le coefficient de diffusion de O₂, déterminé par chronoampérométrie, et celui de O₂^{-•}, ajusté par simulation des courbes en voltamétrie cyclique sur une microélectrode d'or, sont respectivement 7,3x10⁻⁶ et 2,7x10⁻⁶ cm² s⁻¹ [26]. La durée de vie du radical O₂^{-•} produit électrochimiquement est courte. Toutefois, l'existence d'un pic anodique lors du balayage retour en SV indique qu'il reste stable pendant la durée de l'expérience.

O₂^{-•} est fortement nucléophile et en présence d'eau dans le liquide ionique il enclenche le processus suivant [27,28] :



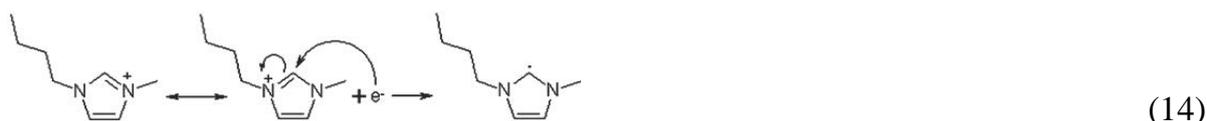
ce qui conduit à la réaction irréversible globale :



6. Fenêtre électrochimique dans [EMIM][NTf₂] – Réactions aux limites

La fenêtre électrochimique de [EMIM][NTf₂] sur électrode de carbone vitreux pour des coupures à des densités de courant de 0,5 mA cm⁻² est de 4,5 V [29]. Sur une électrode de platine l'étendue de la fenêtre est sensiblement identique [15].

La limite cathodique de la fenêtre est due à la réduction mono-électronique du cation EMIM⁺ à -2,4 V par rapport au potentiel de Fc⁺/Fc, soit -2,7 V environ par rapport au potentiel du couple Ag⁺(10⁻² M)/Ag. Dans le cas du cation BMIM⁺ (cation 1-butyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium) la réduction a été modélisée par la formation de radicaux, en particulier du radical BMIM[•] :



Ce radical, peut ensuite donner des réactions de couplage ou de dismutation [30].

L'anion NTf_2^- est aussi susceptible de subir une dégradation cathodique qui sur or et platine commence à -1,3 V environ par rapport à Fc^+/Fc [31-33]. La première étape impliquerait la rupture de la liaison S-N selon les réactions [33] :



Cette étape, serait suivie dans l'ordre par les réactions de rupture des liaisons S-C :



et



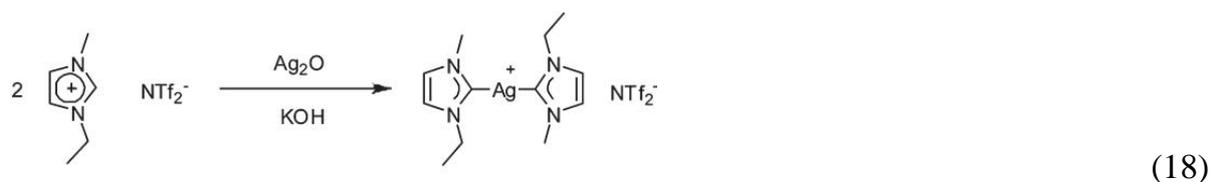
Sur carbone vitreux, l'oxydation de NTf_2^- apparaît à 2,1 V par rapport à Fc^+/Fc [29]. Pour cette réaction, nous n'avons pas trouvé de données bibliographiques. Sur Au(111) la limite anodique à 2 V a été attribuée à l'oxydation de l'électrode elle-même [32].

En présence d'eau la fenêtre électrochimique est plus réduite. Les limites de potentiel dépendent de la teneur en eau du liquide ionique [15] et sont vraisemblablement dues à l'électrolyse de l'eau [34].

7. Complexes de Ag(I) avec [EMIM][NTf₂]

Des complexes de Ag(I), à la fois avec le cation EMIM^+ [35] et l'anion NTf_2^- [36], ont été synthétisés et caractérisés.

Les cations imidazolium sont précurseurs des carbènes N-hétérocycliques (NHC) qui se comportent comme des coordinats monodentates. Lorsque [EMIM][NTf₂], exempt d'ions chlorures, est traité avec Ag_2O à température ambiante, il y a formation lente quasi-quantitative (~ 3 jours) du complexe bis-NHC Ag(I). La réaction est accélérée par addition de KOH aqueux [35] :



La synthèse de AgNTf_2 ($M=388,01 \text{ g mol}^{-1}$) remonte aux années 1990 mais la caractérisation de sa structure cristalline à l'état solide est récente. AgNTf_2 cristallise dans le système triclinique et sa masse volumique est $3,035 \text{ g cm}^{-3}$ [36].

L'anion NTf_2^- est un coordinaat relativement faible. Des complexes homoleptiques avec des métaux sont connus. Lorsque $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ est mélangé avec AgNTf_2 en proportion équimolaire, il y a formation quantitative du corps pur $[\text{EMIM}][\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]$ selon l'équation suivante [36] :



La coordination de NTf_2^- avec Ag(I) affaiblit les interactions anion-cation dans la solution car elle supprime des liaisons hydrogène entre l'anion et le proton en position 2 du cation imidazolium [36]. $[\text{EMIM}][\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]$ est incolore, a une température de transition vitreuse de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, une température de fusion de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ et se décompose à $392 \text{ }^\circ\text{C}$ [36]. D'après l'équation quantitative (19), la solubilité de AgNTf_2 dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ est au maximum 49,8% en masse.

La suppression de liaisons hydrogène devrait en principe diminuer à la fois la température de fusion et la viscosité des solutions. Pourtant, la température de fusion de $[\text{EMIM}][\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]$ est bien supérieure à celle de $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ et, comme nous l'avons constaté, l'addition de AgNTf_2 dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ à la concentration 10^{-1} M fait augmenter la viscosité de 34,3 à 38,3 mPa s. Un comportement similaire a été observé avec des liquides ioniques formés avec BMIM^+ [37]. En effet, la substitution de l'hydrogène en position 2 dans EMIM^+ par un groupe méthyle entraîne une augmentation du point de fusion et de la viscosité. Pour expliquer cela, il a été émis l'hypothèse que la perte de liaisons hydrogène est surcompensée par une perte d'entropie due à une meilleure structuration de l'électrolyte [37].

Références

- [1] W. M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. 1952, 2. Ed., p. 343.
- [2] K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects, Academic Press New-York 1967 page 668.
- [3] T. M. Laher, C. L. Hussey, Inorg. Chem. 22(1983)1279-1283.
- [4] X.-H. Xu, C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc. 139(1992)1295-1300.
- [5] C. A. Zell, F. Endres, W. Freyland. Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 697-704.
- [6] Ph. Hapiot, C. Lagrost, Chem. Rev. 108(2008)2238–226.
- [7] Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, T. Kishi, J. Electrochem. Soc. 148(2001)C102-C105.
- [8] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, Ch. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies, R. G. Compton, J. Phys. Chem. C, 111(2007)13957-13966.
- [9] Ionic Liquids in Synthesis. Edité par Peter Wasserscheid, Thomas Welton, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002 p. 60.
- [10] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, J. Phys. Chem. B, 108(2004) 5113-5119.
- [11] Electrodeposition from Ionic Liquids, édité par Frank Endres, Douglas MacFarlane et Andrew Abbott, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 p. 25 et 26.
- [12] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, J. Phys. Chem. A 114(2010)3744–3749.
- [13] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(2006)1475-1517.
- [14] F. Di Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo, C. Chiappe, Green Chem. 13(2011)1712-1717.
- [15] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, Ch. Hardacre, R. G. Compton, J. Chem. Eng. Data, 53(2008)2884–2891.
- [16] G. Dimitrakis, I. J. Villar-Garcia, E. Lester, P. Licence, S. Kingman, Phys. Chem. Chem. Phys. 10(2008)2947-2951.

- [17] J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, *Chem. Commun.* (2005)1610-1612.
- [18] A. Aghosseini, A. M. Scurto, *Int. J. Thermophys.* 29(2008)1222-1243.
- [19] Ch. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* 55(2010) 4372-4377 et “Supporting Information” : <http://pubs.acs.org>.
- [20] A. P. Fröba, H. Kremer, A. Leipertz, *J. Phys. Chem. B* 112(2008)12420-12430.
- [21] Ph. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* 108(2008)2238–226.
- [22] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O_Mahony, E. I. Rogers, D. S. Silvester, *Chem. Asian J.* 5(2010)202–230.
- [23] D. S. Silvester, S. Uprety, P. J. Wright, M. Massi, S. Stagni, S. Muzzioli, *J. Phys. Chem. C* 116(2012)7327–7333.
- [24] T. Umecky, Y. Saito, H. Matsumoto, *ECS Trans.* 25(2010) 23-29.
- [25] Boulderionic, Material safety data sheet, <http://boulderionics.com/wp-content/uploads/2012/01/EMIM-TFSI-MSDS-120112.pdf>
- [26] M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, Ch. Hardacre, K. R. Seddon, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. A* 107(2003) 8872-8878.
- [27] Y. Katayama, H. Onodera, M. Yamagata, T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, 151(2004)A59-A63.
- [28] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects*, Academic Press New-York 1967 page 637.
- [29] *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, édité par Hiroyuki Ohno, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005 p. 42 et 49.
- [30] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Petersa, G.-J. Witkamp, *Green Chem.*, 8(2006)241-245.
- [31] *Electrodeposition from Ionic Liquids*, édité par Frank Endres, Douglas MacFarlane et Andrew Abbott, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 p. 158.
- [32] F. Endres, S. Zein El Abedin, N. Borissenko, *Z. Phys. Chem.* 220(2006)1377-???
- [33] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Z. Phys. Chem.* 220(2006)1483-1498.
- [34] U. Schro, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, .P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupon, *New J. Chem.*, 24(2000)1009-1015.

- [35] U. Hintermair, U. Englert, W. Leitner, *Organometallics* 30(2011)3726-3731.
- [36] M. Stricker, B. Oelkers, C. Ph. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* 19(2013)1042-1057 et “Supporting Information”.
- [37] P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007)4844-4853.

VII) Partie expérimentale

1. Appareillage

La cellule de mesure de conception classique recevait un montage à trois électrodes et pouvait être thermostatée. L'électrode auxiliaire était un fil d'argent, plutôt que de platine qui favorise la réduction de l'anion NTf_2^- . L'électrode de référence était également un fil d'argent de 1 mm de diamètre, directement immergé dans la solution. Les potentiels d'électrode se sont ainsi référés directement au potentiel d'équilibre à courant nul du couple Ag(I)/Ag . La surface exposée de l'électrode de référence, a été choisie grande, de l'ordre de $1,3 \text{ cm}^2$, afin d'accroître l'intensité du courant d'échange dans le cas de $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ où la réaction électrochimique est lente. Les électrodes à disque font partie des dispositifs d'électrode tournante 616 RDE de EG&G PAR et de EDI101 de Radiometer Analytical. La rotation de l'embout portant le disque d'or a été utilisée uniquement avec le dispositif 616 RDE de EG&G PAR afin de déterminer le coefficient de diffusion de Ag(I) dans HNO_3 1 M par mesure du courant stationnaire en SV. Les électrodes de travail étaient des disques d'or et d'argent polycristallins, de 1 ou 2 mm de rayon enchâssés dans des embouts cylindriques de Teflon de 6 mm de rayon. Pour les expériences électrochimiques dans HNO_3 et dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ en équilibre hygroscopique avec l'air ambiant, un potentiostat-galvanostat EG&G PARC 263 A piloté par le logiciel M270 a été utilisé. La résistance non compensée de la cellule a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique avec un potentiostat Metrohm Autolab modèle PGSTAT30 et un module d'analyse de la réponse en fréquence FRA 4.9 incluant le logiciel de modélisation et d'ajustement des données d'impédance. Pour les expériences dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ anhydre, effectuées dans une boîte à gants sous argon contenant O_2 et H_2O à des fractions molaires inférieures à 10^{-6} , un potentiostat Biologic modèle VMP3 piloté par le logiciel EC-Lab 10.23 a été utilisé. Les mesures de la viscosité dynamique ont été effectuées avec un viscosimètre à bille tombante Anton Paar modèle AMVn et les mesures de masse volumique avec un appareil Anton Paar modèle DSA-5000 M. Les mesures de la teneur en eau des solutions de

[EMIM][NTf₂] ont été effectuées soit par pesée soit par titrage Karl Fischer à l'aide d'un coulomètre Mettler Toledo V20.

2. Solutions aqueuses de AgNO₃

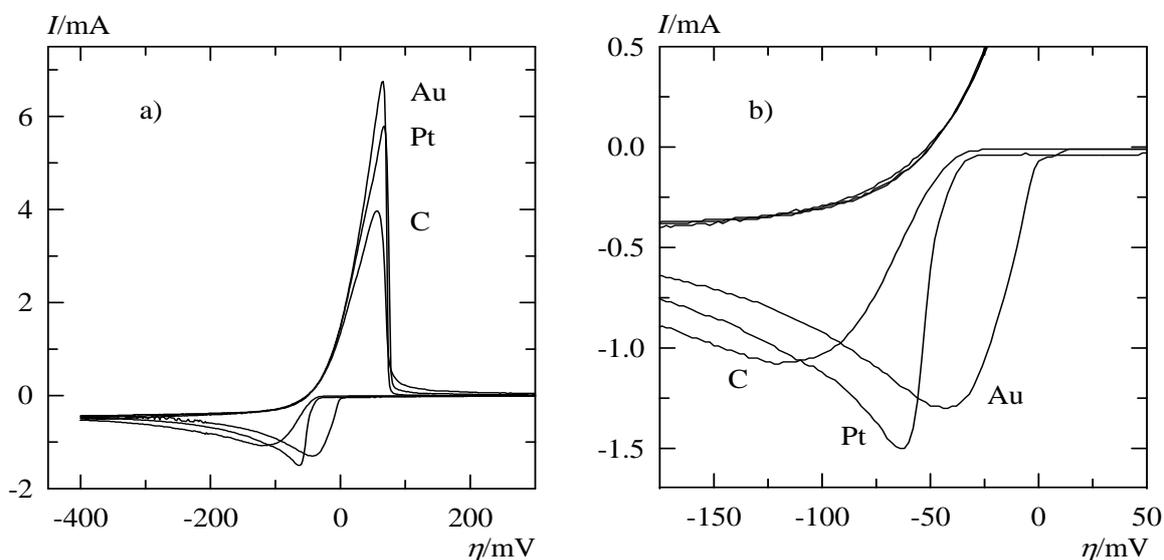
Les expériences ont été réalisées avec des solutions de AgNO₃ de concentration c_{Ox}^* inférieure ou égale à $3,5 \times 10^{-2}$ M dans HNO₃ 1 M et dans KNO₃ 1 M. Dans ces conditions, la concentration de l'électrolyte support était au moins 29 fois supérieure à celle de Ag⁺, ce qui suffit pour éliminer le courant de migration des ions Ag⁺ [1].

Tous les réactifs étaient de qualité analytique. La solution de AgNO₃ a été préparée par pesée. La poudre de AgNO₃ a été séchée à 110°C pendant 2 heures et ensuite refroidie dans un dessiccateur à l'abri de la lumière. L'oxygène dissous a été éliminé par bullage prolongé d'argon humidifié via un barboteur rempli d'eau et le flux d'argon a été ensuite maintenu au-dessus de la solution. Les solutions ont été thermostatées à (25±0,1) °C par circulation d'eau. La surface des électrodes de travail a été lissée par abrasion rotative avec un papier abrasif de Radiometer Analytical de granulométrie 0,3 µm, traitée aux ultra-sons et rincée avec de l'eau ultra-pure.

3. Choix de l'électrode de travail

Notre choix d'électrode de travail s'est porté vers l'électrode d'or pour laquelle, en milieu HNO₃, aussi bien qu'en milieu [EMIM][NTf₂] anhydre, il n'y a pas de surtension de nucléation tridimensionnelle pour le dépôt de l'argent. Les **figures 1a et 1b** montrent des voltammogrammes de AgNO₃ dans HNO₃ 1 M en SV cyclique réalisés sur des électrodes d'or, de platine et de carbone vitreux de 2 mm de rayon dans les mêmes conditions expérimentales précisées dans la légende. Sur les trois électrodes, les courbes anodiques se développent dans le même intervalle de surtension. Sur l'électrode d'or le courant de réduction apparaît dès le potentiel d'équilibre du couple redox et la surtension à courant nul lors du balayage 'retour' η_1 est proche de la valeur théorique de -52 mV prévue par la formule (II-75) dans le cas

d'une réaction réversible sans complications. Par contre, pour les électrodes de platine et de carbone vitreux une surtension de nucléation de -35 mV environ est manifeste.



Figures 1a et 1b. Voltammogrammes en SV de $3,5 \times 10^{-2}$ M $AgNO_3$ dans 1 M HNO_3 sur des électrodes d'or, de platine et de carbone vitreux de 2 mm de rayon. $\Theta=25$ °C, surtension initiale $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{inv} = -400$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

Figure 1b. Vue de détail de la **figure 1a**. L'existence d'une surtension de nucléation est nettement visible dans le cas des électrodes de platine et de carbone vitreux.

4. Milieu HNO_3 1 M

4.1. Détermination des constantes physiques du système

Dans un premier temps, des expériences sur l'électrode d'or ont servi à déterminer les constantes physiques du système nécessaires pour simuler les voltammogrammes.

4.1.1. Coefficient de diffusion de $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$

Le coefficient de diffusion D_{Ox} de Ag^+ dans HNO_3 1 M a été déterminé à partir du courant limite en SV stationnaire sur électrode tournante d'or à l'aide de l'équation (V-2). Les voltammogrammes ont été réalisés avec $c_{\text{Ox}}^* = 7 \times 10^{-3}$ M, $\Delta E_s = -3$ mV, $\Delta t = 100$ ms et des vitesses angulaires, comprises entre 209 et 419 rad s^{-1} (2000 et 4000 tours min^{-1}). La viscosité cinématique de HNO_3 1 M à 25 °C, $8,943 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a été calculée à partir de la viscosité dynamique et de la masse volumique présentées dans « International Critical Tables » [2]. Les mesures ont conduit à la valeur moyenne $D_{\text{Ox}} = (1,46 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, qui est en bon accord avec celle trouvée dans KNO_3 0,2 M [3].

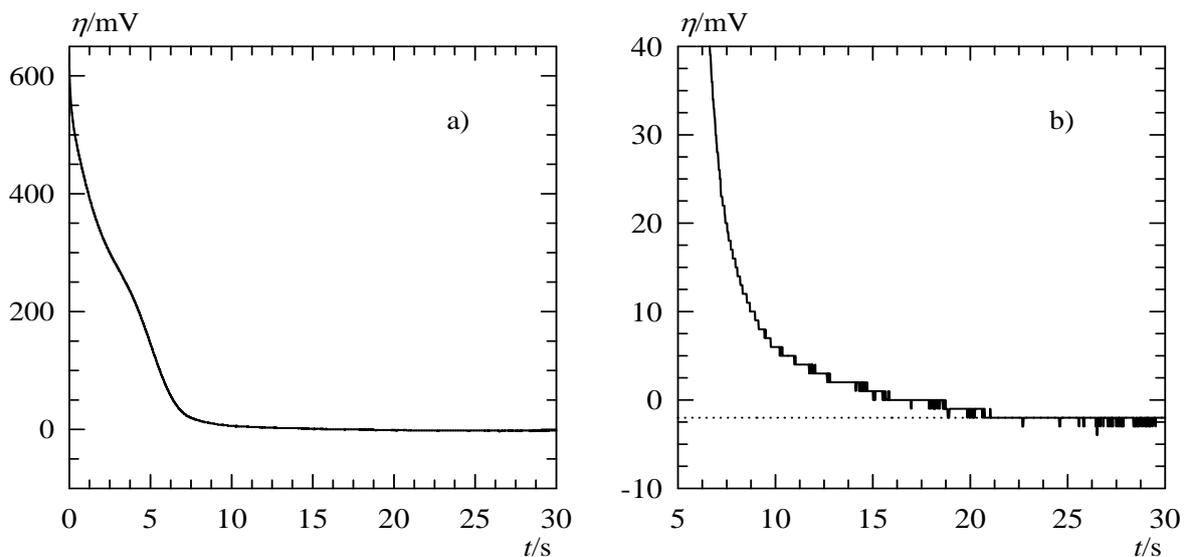
4.1.2. Concentration du dépôt d'argent sous-nernstien sur l'électrode d'or en milieu HNO_3 1 M

Il a été établi qu'en milieux H_2SO_4 [4] et AlCl_3 (2/3)-[BMIM]Cl (1/3) [5] deux couches épitaxiales d'argent se déposent dans l'intervalle de potentiel sous-nernstien sur l'électrode d'or. Le dépôt commence à une surtension $\eta = 600$ mV, bien avant le dégagement de O_2 qui apparaît à $\eta = 1100$ mV [4, 6]. Des expériences de chronopotentiométrie en milieu nitrate acide confirment ces conclusions [7]. On note qu'il en est de même sur l'électrode de platine [8].

Le principe de la détermination de la quantité d'argent déposé dans l'intervalle sous-nernstien par la méthode du saut galvanostatique a été exposé dans le chapitre V. La courbe de la surtension en fonction du temps présentée sur la **figure 2a** a été obtenue avec l'électrode à disque d'or polycristallin de 2 mm de rayon avec une solution de 7×10^{-3} M en Ag(I) et 1 M en HNO_3 . Après conditionnement de l'électrode pendant 40 s à $\eta = 650$ mV, un courant constant $I = -5 \mu\text{A}$ a été appliqué. Compte tenu de ces conditions et de la valeur de D_{Ox} , le temps de transition τ calculé à partir de l'équation (V-10) est 3320 s. La partie linéaire de la courbe qui correspond à $a_{\text{Red}} = 1$ commence à $t_1 \approx 21$ s. Ceci permet de calculer une densité de charge écoulee, Q_1 ,

d'environ $800 \mu\text{C cm}^{-2}$ conforme avec un dépôt de deux couches atomiques d'argent. On rappelle que l'incertitude due à la charge de la capacité de la double couche lors de la variation rapide du potentiel est inférieure à $20 \mu\text{C cm}^{-2}$. Il s'ensuit que la concentration surfacique Γ_1 nécessaire pour la simulation des voltammogrammes, est égale à $800 \times 10^{-6} / F = 8,29 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

La courbe sur la **figure 3** représente a_{Red} en fonction de la densité de charge, Q , consommée pour le dépôt de l'argent. Elle a été calculée à partir de la courbe présentée sur la **figure 2a** en utilisant l'équation (V-12) et la valeur de τ indiquée auparavant. On remarque que dans nos conditions expérimentales l'influence de la limitation du champs de diffusion causée par la convection naturelle sur $c_{\text{Ox}}(0, t)$, et par conséquent sur η , n'est pas significative pour $t < 25 \text{ s}$ [7, 9]. La **figure 3** montre aussi clairement que $a_{\text{Red}} = 1$ pour $Q \geq 800 \mu\text{C cm}^{-2}$.



Figures 2a et 2b. Courbe de la surtension en fonction du temps réalisée par simple saut galvanostatique sur une électrode à disque d'or polycristallin de 2 mm de rayon en milieu HNO_3 1 M. $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{Ox}}^* = 7 \times 10^{-3} \text{ M}$, conditionnement de l'électrode à $\eta = 650 \text{ mV}$ pendant 40 s, $I = -5 \mu\text{A}$.

Figure 2b. Vue de détail de la **figure 2a** qui permet de préciser le temps t_1 à partir duquel η varie quasi-linéairement en fonction du temps.

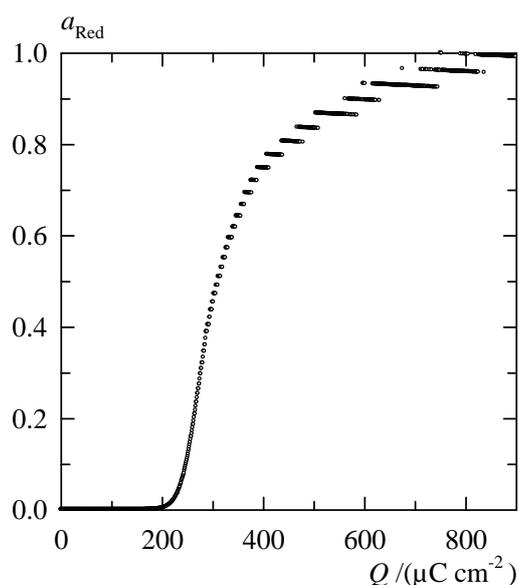


Figure 3. a_{Red} en fonction de la densité de charge Q . Cette courbe est une des représentations possibles de l'isotherme d'adsorption du système Au/Ag⁺.

4.1.3. Résistance non compensée

La résistance non compensée de la cellule R_u a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique avec l'électrode d'or dans HNO₃ 1 M seul dans l'intervalle de potentiel du dépôt sous-nernstien de l'argent. Les fréquences du courant sinusoïdal étaient comprises entre 1 et 100 kHz. L'analyse des spectres d'impédance, qui repose sur le circuit équivalent de Randles, a permis d'ajuster $R_u = (4 \pm 0,3) \Omega$ avec une valeur de l'exposant de l'élément à phase constante de 0,92. On note que la formule (II-39) avec la conductivité $\kappa = 0,3332 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour HNO₃ 1 M [10], prévoit une résistance de solution $R_s = 3,8 \Omega$.

4.1.4. Résultats expérimentaux en SV et simulation numérique

La validité de l'analyse théorique de la SWV a été expérimentalement prouvée pour le dépôt réversible de l'argent sur électrode d'or en milieu nitrate acide [7]. Les résultats inédits présentés dans cette partie ne concernent que la SV cyclique sur

l'électrode d'or de 2 mm de rayon. L'utilisation de deux concentrations c_{Ox}^* de AgNO_3 , 7×10^{-3} et $3,5 \times 10^{-2}$ M, de $|\Delta E_s|/\text{mV} \in (1, 8)$, de $v/(\text{mV s}^{-1}) \in (50, 200)$ et le branchement en série de résistances ohmiques dans le circuit de l'électrode de travail conduisent aux valeurs des paramètres adimensionnels $\Delta \mathcal{E}_s \in (0,0389 ; 0,311)$, $\chi \in (1,16 ; 11,56)$ et $\rho \in (0,07 ; 5,92)$.

Après polissage et rinçage de la surface de l'électrode la reproductibilité globale des voltammogrammes s'est avérée satisfaisante pendant une dizaine de cycles de dépôt et de dissolution d'argent. Avant chaque expérience, l'électrode était maintenue à $\eta = 650$ mV pour une durée de 40 s afin d'éliminer les traces résiduelles d'argent.

L'incertitude expérimentale sur I_p et sur η_p de la courbe cathodique était de l'ordre $\pm 3\%$ et de ± 5 mV, respectivement. Compte tenu de la forte intensité du courant de pic cathodique, qui était comprise entre -0,2 et -2,5 mA, la contribution du courant résiduel restait inférieure à 2%.

Il a été constaté que la reproductibilité de la partie montante de la courbe anodique était, pour ainsi dire, parfaite. L'inclinaison de la partie montante diminue lorsque la chute ohmique augmente. La courbe anodique est très pointue et I_p souvent mal défini. D'autre part, il est sujet aux fluctuations de la quantité de métal déposé lors de la phase cathodique.

Les **figures 4 à 7** montrent quelques voltammogrammes en SV, expérimentaux ou simulés, de Ag^+ sur l'électrode d'or. La concentration de AgNO_3 était de 7×10^{-3} M sauf pour la **figure 6** où elle était de $3,5 \times 10^{-2}$ M.

Pour les voltammogrammes présentés sur la **figure 4**, seule la résistance non compensée R_u varie de 4 à 336 Ω . Chaque fois, R_u a été modifié par addition d'une résistance calibrée dans le circuit de mesure. L'effet de la chute ohmique est très prononcé à la fois sur la position et sur la hauteur des courbes anodiques. La simulation de chaque voltammogramme est présentée séparément sur les **figures 5a à 5d**. La coïncidence des courbes anodiques expérimentales et calculées, qui sont de forte intensité, montre que la maîtrise de la chute ohmique de potentiel par notre modèle est excellente et que, de ce fait, l'emploi des macro-électrodes ne présente aucun inconvénient pour l'interprétation des résultats.

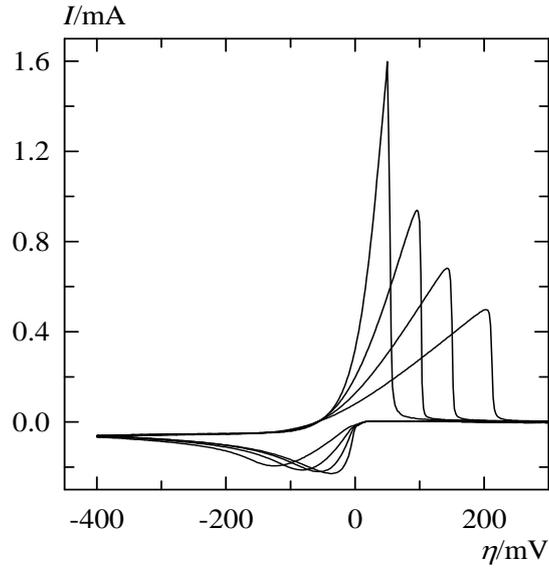
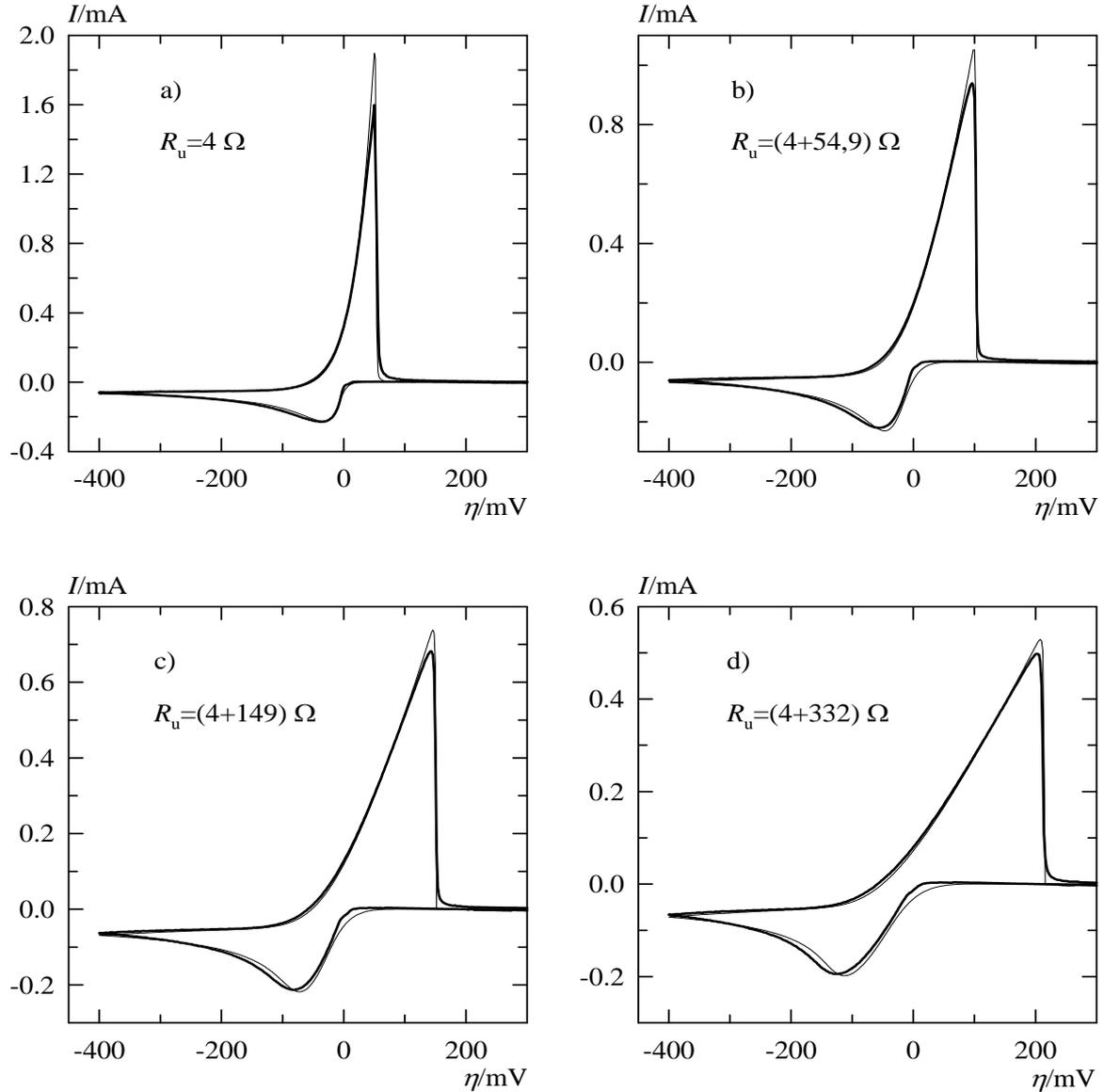


Figure 4. Effet de variation de la résistance non compensée R_u en SV cyclique de AgNO_3 7×10^{-3} M dans HNO_3 1 M sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. Les valeurs de R_u sont : 4, (4+54,9), (4+149) et (4+332) Ω dans l'ordre de décroissance des pics anodiques. La deuxième valeur dans les parenthèses correspond à la résistance ohmique ajoutée à la valeur intrinsèque de 4 Ω de R_u . $\theta=25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{inv} = -400$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV, $\nu = 50$ mV s $^{-1}$.



Figures 5a à 5d. Simulation des voltammogrammes expérimentaux en SV présentés sur la **figure 4**. Les voltammogrammes simulés sont tracés en trait fin et les voltammogrammes expérimentaux en trait épais. $\Theta=25$ °C, $c_{\text{Ox}}^*=7 \times 10^{-3}$ M, $\eta_i=650$ mV, $\eta_{\text{inv}}=-400$ mV, $|\Delta E_s|=2$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s=0,0778$), $\nu=50$ mV s $^{-1}$ $D_{\text{Ox}}=1,46 \times 10^{-5}$ cm 2 s $^{-1}$, $\Gamma_1=8,29 \times 10^{-9}$ mol cm $^{-2}$, $\chi=2,31$. **a)** $\rho=0,07$, **b)** $\rho=1,04$, **c)** $\rho=2,69$, **d)** $\rho=5,92$. χ et ρ en SV sont définis par les équations (II-32) et (II-43).

Le voltammogramme expérimental et le voltammogramme calculé présentés sur la **figure 6** correspondent à la concentration élevée de $3,5 \times 10^{-2}$ M en AgNO_3 et à une vitesse de balayage de 200 mV s^{-1} . D'après le calcul numérique, à $\eta = 12 \text{ mV}$, c.-à-d. à 31% de la hauteur de la partie ascendante de la courbe anodique, $c_{\text{Ox}}(x=0) = c_{\text{Ox}}^*$ et au sommet de la courbe $c_{\text{Ox}}(x=0) = 3,3 c_{\text{Ox}}^*$. Cette forte concentration pourrait en principe modifier le mode de transport près de l'électrode en faisant intervenir la migration de Ag^+ . Cependant, la simulation numérique effectuée avec l'hypothèse d'un contrôle purement diffusionnel rend bien compte de l'ensemble de la courbe 'retour'.

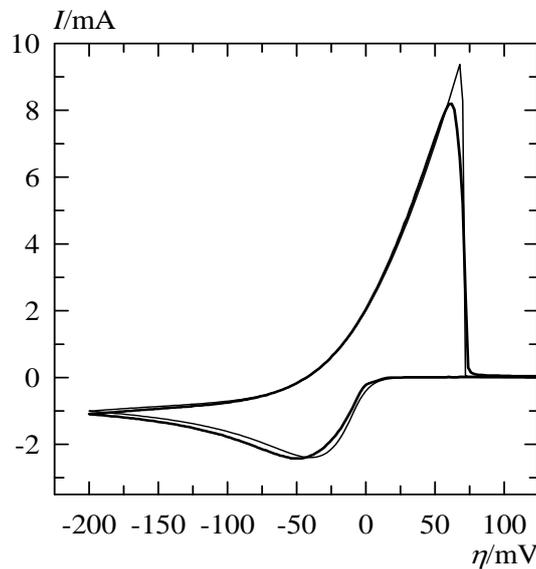
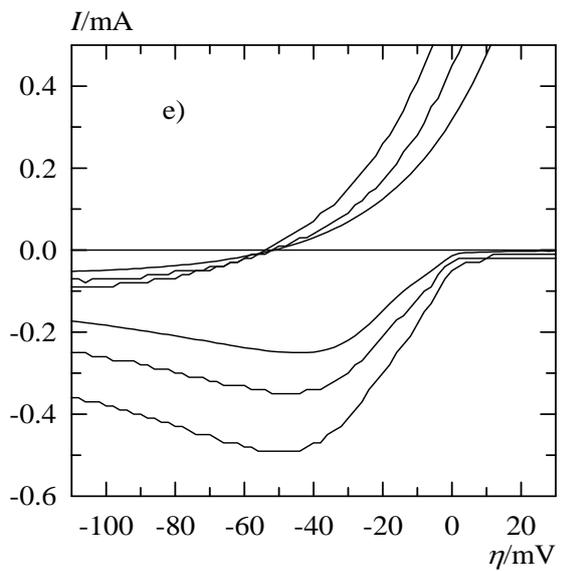
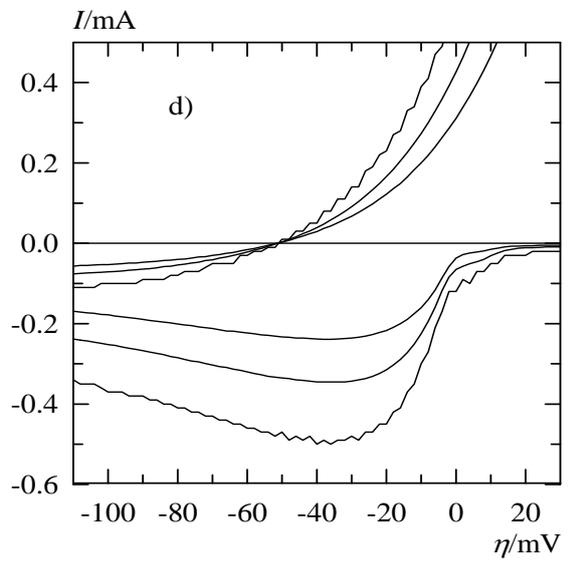
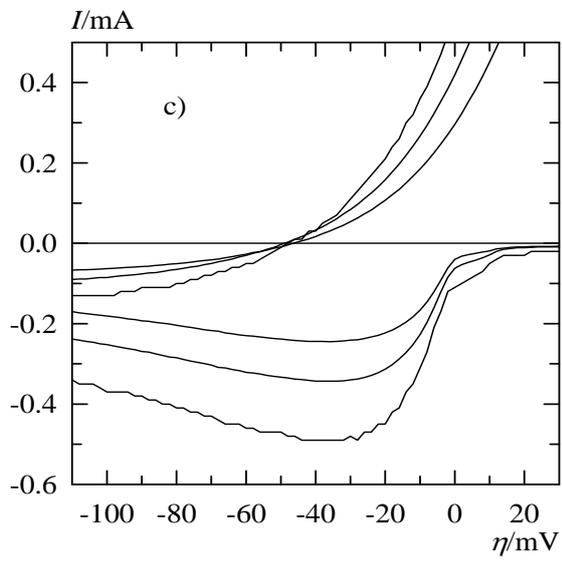
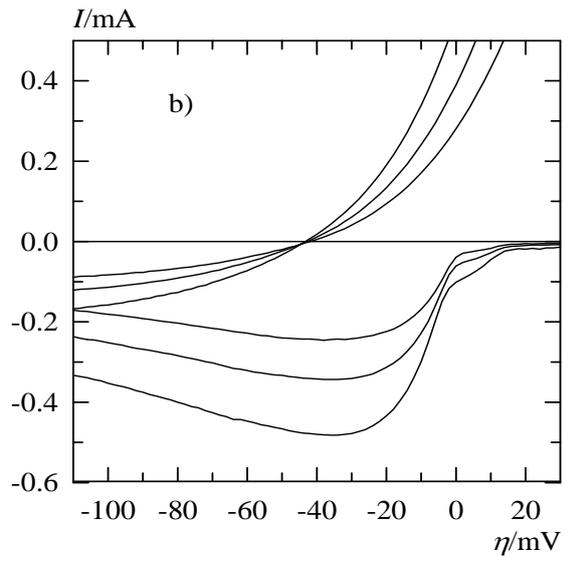
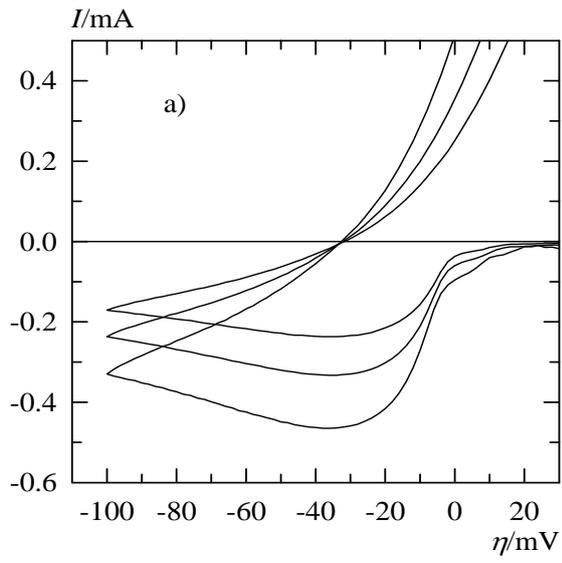


Figure 6. Voltammogramme expérimental (trait épais) et voltammogramme calculé (trait fin) en SV de AgNO_3 $3,5 \times 10^{-2}$ M dans HNO_3 1 M sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. $\Theta = 25$ °C, $\eta_i = 650 \text{ mV}$, $\eta_{\text{inv}} = -200 \text{ mV}$, $|\Delta E_s| = 2 \text{ mV}$ ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,0778$), $\nu = 200 \text{ mV s}^{-1}$, $D_{\text{Ox}} = 1,46 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, $\chi = 5,78$, $\rho = 0,704$.

Les voltammogrammes montrés sur les **figures 7a à 7e** ont été réalisés avec un même $|\Delta E_s|$ de 2 mV et trois vitesses de 50, 100 et 200 mV s^{-1} . D'une figure à l'autre la surtension d'inversion du sens de balayage η_{inv} varie de -100 à -500 mV. Le but était de déterminer la valeur de la surtension η_1 du point de croisement des courbes 'retour' et de la comparer avec celle donnée par l'équation (II-75). Le courant au point

de croisement est pratiquement nul comme prévu par le modèle théorique. Ceci montre que les courants résiduels sont négligeables. L'incertitude expérimentale sur η_1 est de l'ordre de ± 2 mV. Comme il apparaît dans le **tableau 1**, pour η_{inv} allant jusqu'à -500 mV, il y a un excellent accord entre les valeurs expérimentales et calculées de η_1 .



Figures 7a à 7e. Effet de la variation de la surtension d'inversion η_{inv} sur la surtension η_1 du point de croisement des courbes 'retour' en SV cyclique de AgNO_3 7×10^{-3} M dans 1 M HNO_3 sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. Vitesses 50, 100 et 200 mV s^{-1} dans l'ordre de la croissance de la hauteur des courbes. $\Theta = 25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV. **a)** $\eta_{inv} = -100$ mV, **b)** $\eta_{inv} = -200$ mV, **c)** $\eta_{inv} = -300$ mV, **d)** $\eta_{inv} = -400$ mV, **e)** $\eta_{inv} = -500$ mV.

$-\eta_{inv}$	η_1/mV Eq. (II-75)	η_1/mV Expérience
100	31,5	33
200	42,0	42
300	47,9	48
400	51,9	52
500	55,0	56

Tableau 1. Surtensions η_1 du point de croisement des courbes 'retour' en SV cyclique à vitesse variable établies à partir des voltammogrammes présentés sur les **figures 7** et à partir de l'équation (II-75) pour différentes surtensions d'inversion du sens de balayage η_{inv} .

Finalement, un ensemble de valeurs de η_p et ψ_p cathodiques établies par l'expérience, par le calcul numérique et par les équations approchées (II-44) et (II-38) dans des conditions variées est présenté dans le **tableau 2**. On rappelle que l'équation (II-38) de ψ_p ne tient pas compte de la chute ohmique du potentiel. L'utilisation de la grandeur adimensionnelle ψ_p au lieu de I_p permet de comparer des résultats obtenus avec des concentrations et des vitesses différentes. Pour la plupart, entre la simulation et l'expérience, l'écart relatif sur ψ_p est inférieur à 3% et l'écart absolu sur η_p inférieur à 5 mV. Le premier bloc du tableau à partir du haut montre l'influence de $\Delta \mathcal{E}_s$ sur η_p et ψ_p . La variation de $\Delta \mathcal{E}_s$ de 0,0389 à 0,311, c.-à-d. de ΔE_s de -1 à -8

mV, entraîne une baisse de la hauteur des courbes de 15%. Le troisième bloc montre l'influence de ρ . Les résultats présentés dans le bloc intermédiaire dépendent à la fois de χ et de ρ . Nous remarquons que les valeurs de $|\psi_p|$ s'échelonnent de 0,431 à 0,566 et s'écartent bien de la valeur 0,611 souvent utilisée sans discernement pour l'analyse de résultats expérimentaux. En effet, cette dernière valeur de ψ_p n'est valable qu'en LV pour un dépôt sur une électrode massive de même nature (Equation II-18).

$\Delta \mathcal{E}_s$	χ	ρ	$-\eta_p$ /mV Sim.	$-\eta_p$ /mV Eq. (II-44)	$-\eta_p$ /mV Exp.	$-\psi_p$ Sim.	$-\psi_p$ Eq. (II-38)	$-\psi_p$ Exp.
0,0389	2,31	0,07	31,4	31,0	34	0,520	0,512	0,528
0,0778	2,31	0,07	33,0	32,8	36	0,501	0,491	0,506
0,156	2,31	0,07	35,2	35,2	36	0,475	0,464	0,486
0,311	2,31	0,07	38,3	38,6	44	0,442	0,430	0,449
0,0778	1,16	0,14	36,7	37,2	37	0,479	0,461	0,502
0,0778	1,64	0,10	34,7	34,6	35	0,491	0,478	0,505
0,0778	2,31	0,07	33,0	32,8	36	0,501	0,491	0,506
0,0778	5,78	0,704	39,9	40,0	46	0,530	0,511	0,539
0,0778	8,18	0,498	35,8	36,0	42	0,534	0,515	0,550
0,0778	11,56	0,352	33,0	33,3	38	0,536	0,518	0,566
0,0778	2,31	0,07	33,0	32,8	36	0,501	0,491	0,506
0,0778	2,31	1,04	47,1	47,1	53	0,510	0,491	0,491
0,0778	2,31	2,69	72,5	71,7	80	0,482	0,491	0,471
0,0778	2,31	5,92	112,5	115,4	122	0,438	0,491	0,431

Tableau 2. η_p /mV et ψ_p trouvés par l'expérience, par la simulation numérique et par les équations (II-44) et (II-38) pour différents jeux de paramètres $\Delta \mathcal{E}_s$, χ et ρ . L'équation (II-38) ne prend pas en compte ρ .

5. Milieu KNO₃ 1 M

Une autre série d'expériences a été effectuée avec l'électrode d'or dans une solution Ag(I) 7×10^{-3} M - KNO₃ 1 M. Le pH de la solution après dégazage se stabilise à 6,3. A ce pH, l'hydrolyse de Ag⁺ est très faible [11]. En effet, l'étude de l'équilibre $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{AgOH} + \text{H}^+$, à 25°C, par mesure de la concentration des ions H⁺ avec une électrode de verre dans AgNO₃ 1 M, a permis d'établir que $\log K \leq -11,1$ [11]. Par conséquent, dans notre solution de même force ionique, on devrait avoir $[\text{AgOH}] \leq 10^{-7}$ M. D'autre part, avec cette solution la résistance non compensée R_u a été trouvée égale à 14,3 Ω.

La **figure 8** permet la comparaison des voltammogrammes de Ag(I) sur or dans KNO₃ 1 M (trait plein) et dans HNO₃ 1 M (tirets). Dans KNO₃, contrairement au milieu HNO₃ 1 M, une surtension de nucléation est observée. La différence de 15 mV entre les potentiels de pic anodique dans les deux milieux est due à la différence des valeurs de R_u qui est égal à 10,3 Ω.

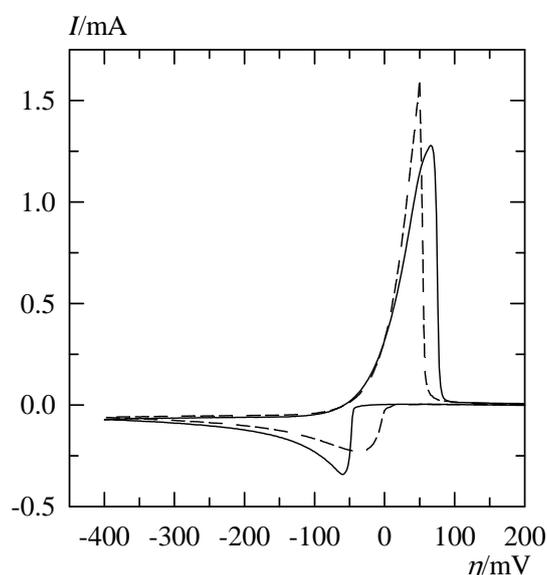


Figure 8. Voltammogrammes en SV de AgNO₃ 7×10^{-3} M dans 1 M KNO₃ (courbe en continue) et dans 1 M HNO₃ (courbe en tirets) sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. $\theta = 25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{inv} = -400$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

En l'absence d'une inhibition de la dissolution anodique, qui se produit le plus souvent par blocage de la surface de l'électrode [12], la charge Q réellement écoulée en SV pour le dépôt de l'argent durant le parcours $\overline{\eta_i \eta_{inv} \eta_1}$ est égale à celle écoulée pour la dissolution anodique du dépôt durant le parcours $\overline{\eta_1 \eta_i}$. Soient \overline{Q}_{Red} et \overline{Q}_{Ox} les charges apparentes correspondant à ces parcours obtenues par intégration numérique des courbes selon la méthode de Simpson. Toutes les charges sont considérées en valeur absolue. \overline{Q}_{Red} et \overline{Q}_{Ox} peuvent s'écarter considérablement de Q . Comme il a été indiqué dans la partie théorique, l'écart entre \overline{Q} et Q diminue lorsque ρ augmente. L'intégration des courbes théoriques (sans nucléation) permet de quantifier le rapport $\overline{Q}_{Ox}/\overline{Q}_{Red}$ et de le comparer avec sa valeur expérimentale afin de vérifier l'intégrité de la dissolution anodique.

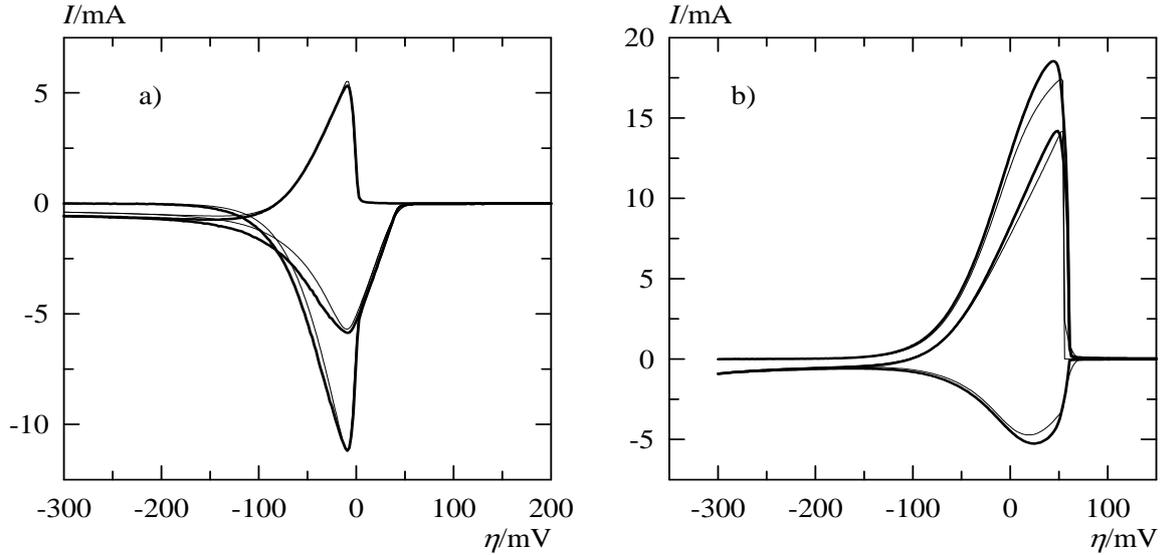
Les valeurs expérimentales et théoriques de $\overline{Q}_{Ox}/\overline{Q}_{Red}$ dans le **tableau 3**, montrent l'absence d'inhibition à la dissolution à la fois dans HNO_3 et dans KNO_3 . Bien entendu, dans HNO_3 , où les courbes expérimentales et simulées coïncident (voir la **figure 5a**), la proximité des valeurs expérimentales et théoriques du rapport était attendue.

Milieu	$\overline{Q}_{Ox}/\overline{Q}_{Red}$	$\overline{Q}_{Ox}/\overline{Q}_{Red}$
	Exp.	Th.
HNO_3 1 M	0,90	0,89
KNO_3 1 M	0,98	0,96

Tableau 3. Valeurs expérimentales et théoriques du rapport $\overline{Q}_{Ox}/\overline{Q}_{Red}$ pour les voltammogrammes présentés sur la **figure 8**.

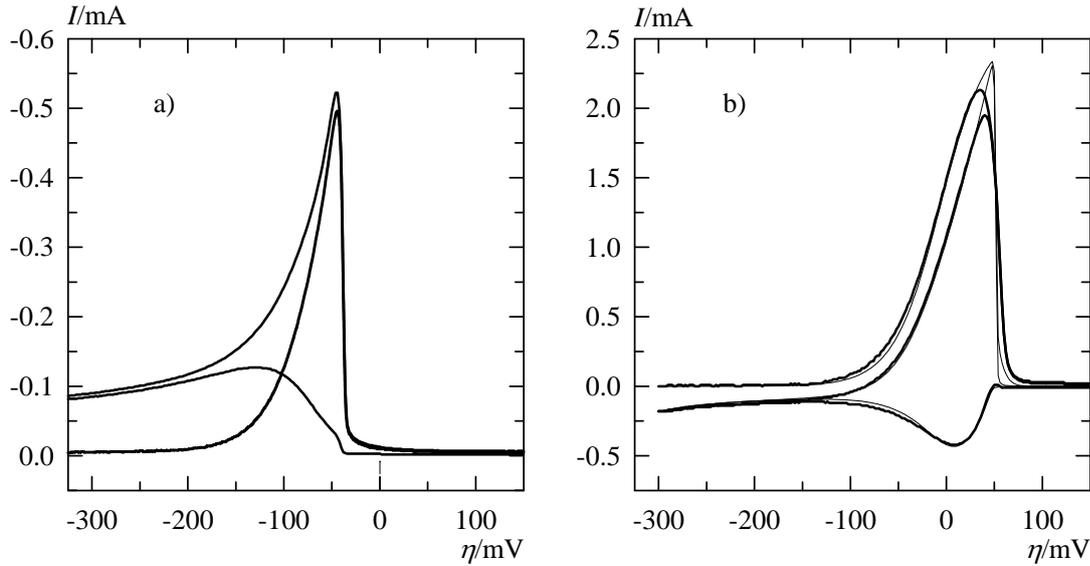
6. Détection de la surtension de nucléation tridimensionnelle par SWV

La surtension de nucléation tridimensionnelle de l'argent sur l'électrode d'or en milieu KNO_3 est en valeur absolue plus faible que $|\eta_1|$ et par conséquent il n'y a pas de boucle sur les voltammogrammes en SV cyclique. La présence de la nucléation est toutefois visible car le courant est directement porté en fonction de la surtension. En l'absence d'une électrode métal/ion métallique interne, pour une réaction de dépôt réversible, l'observation des courants individuels en SWV réalisée avec un balayage dans le sens négatif (balayage cathodique) et un balayage dans le sens positif (balayage anodique) fournit un critère de détection de la surtension de nucléation sensible. L'analyse de la SWV avec des balayages anodiques concernant des couples redox avec les deux formes solubles dans la phase liquide est présentée dans les références [13-16]. Le balayage cathodique, habituellement pratiqué, commence à une surtension positive où $c_{\text{Ox}}(x=0) = c_{\text{Ox}}^*$. Le balayage anodique commence à une surtension négative où $c_{\text{Ox}}(x=0) = 0$. Le courant différentiel a le signe de ΔE qui est le même que celui de ΔE_s . Pour des réactions métal/ion métallique sans nucléation les courants individuels en SWV, mise en œuvre avec $n|\Delta E| \geq 40$ mV, sont pour l'essentiel opposés. Ceci est illustré sur les **figures 9a et 9b** où des courbes en SWV expérimentales et simulées de l'argent en milieu HNO_3 1 M sur l'électrode d'or obtenues avec des balayages cathodique et anodique sont présentées. La proximité entre l'expérience et la simulation est remarquable.



Figures 9a et 9b. Courbes expérimentales et simulées en SWV de AgNO_3 $3,5 \times 10^{-2}$ M dans HNO_3 1 M sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. Courbes expérimentales en trait épais et courbes simulées en trait fin. $\Theta = 25$ °C, $D_{\text{Ox}} = 1,46 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} , $\Delta t = 20$ ms, $R_u = 4$ Ω , $\chi = 2,28$, $\rho = 1,79$. **a)** $\eta_i = 650$ mV, $\Delta E_s = -2$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,0778$), $\Delta E = -80$ mV ($\Delta \mathcal{E} = 3,114$). **b)** $\eta_i = -300$ mV, temps d'attente à $\eta_i = 1$ s, $\Delta E_s = 2$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,0778$), $\Delta E = 80$ mV ($\Delta \mathcal{E} = 3,114$). χ et ρ en SWV sont définis par les équations (III-17) et (III-6).

Les **figures 10a et 10b** montrent des courbes expérimentales en SWV sur l'électrode d'or dans KNO_3 1 M sur laquelle il y a nucléation de l'argent. Les courbes réalisées avec le balayage anodique (**figure 10b**) coïncident pratiquement avec la simulation numérique effectuée avec l'hypothèse d'une vague réversible sans aucune complication. Ceci indique que les courbes obtenues avec le balayage anodique ne sont nullement altérées par le phénomène de nucléation. Par contre, les courbes individuelles obtenues avec le balayage cathodique (**figure 10a**) le sont. En effet, elles ont essentiellement le même signe. D'autre part, le pic de la courbe différentielle, qui normalement devraient être proches du potentiel d'équilibre, apparaît à $\eta = -45$ mV.



Figures 10a et 10b. Courbes en SWV de AgNO_3 7×10^{-3} dans 1 M KNO_3 sur l'électrode d'or de 2 mm de rayon. Les courbes expérimentales sont tracées en trait épais et les courbes calculées sur la **figure 10b** en trait fin. $\theta = 25$ °C, $\Delta t = 20$ ms.

a) $\eta_i = 650$ mV, $\Delta E_s = -2$ mV, $\Delta E = -40$ mV.

b) $\eta_i = -300$ mV, temps d'attente à $\eta_i = 1$ s, $\Delta E_s = 2$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,0778$), $\Delta E = 40$ mV ($\Delta \mathcal{E} = 1,557$). Conditions supplémentaires pour le calcul : Réaction réversible, $D_{\text{Ox}} = 1,46 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $R_u = 14,3$ Ω , $\rho = 1,28$, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} , $\chi = 0,46$.

7. Milieu [EMIM][NTf₂] anhydre

7.1. Considérations générales

Les solutions ont été préparées avec AgNTf_2 de pureté 99,5% et [EMIM][NTf₂] de pureté 99,9% provenant de la société Solvionic. D'après la fiche signalétique de ce dernier [17], la teneur en Br^- et Cl^- était inférieure à 2 ppm. [EMIM][NTf₂] était lyophilisé avant emploi et sa teneur en eau, déterminée par dosage coulométrique Karl Fischer, n'a jamais dépassé 150 ppm. Nos propres mesures de la viscosité et de la masse volumique de [EMIM][NTf₂] ont donné les valeurs moyennes de 34,2 mPa s et

de $1,5185 \text{ g cm}^{-3}$ en très bon accord avec celles que nous avons retenues au chapitre VI parmi les valeurs publiées. La température à l'intérieur de la boîte à gants contenant la cellule de mesure était $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$.

Les expériences ont été effectuées avec des électrodes à disque d'or et d'argent de 1 mm de rayon.

La réaction d'électrode Ag(I)/Ag dans [EMIM][NTf₂] est lente et procède sans surtension de nucléation. D'autre part, la viscosité élevée du milieu impose un coefficient de diffusion de très faible valeur.

Pour étudier la cinétique de la réaction, il a fallu utiliser une concentration en AgNTf₂ relativement forte de $9,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit et un recouvrement rapide de la surface de l'électrode d'or ($\chi > 2$).

La résistance non compensée R_u a été trouvée par spectroscopie d'impédance électrochimique égale à $278 \text{ } \Omega$.

La viscosité et la masse volumique de la solution de $9,9 \times 10^{-2} \text{ M}$ en AgNTf₂ ont été trouvées égales à $38,3 \text{ mPa s}$ et $1,5322 \text{ g cm}^{-3}$. D'autre part, la viscosité de la solution 10^{-2} M en AgNTf₂, utilisée pour délimiter l'étendue de la fenêtre électrochimique, a été trouvée sensiblement identique à celle de la viscosité de [EMIM][NTf₂] seul ($34,3 \text{ mPa s}$). Le sens de variation inattendu de la viscosité des solutions de Ag(I) a été commenté dans la section 6 du chapitre VI.

Puisqu'en général, en milieu liquide ionique la relation de Stokes-Einstein se vérifie [18-21], la conclusion peu commune que le coefficient de diffusion de Ag(I) dépend de sa propre concentration s'impose.

7.2. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or

La fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or (courbe en trait plein) est présentée sur la **figure 11**. Sur la même figure, la fenêtre électrochimique sur l'électrode inerte de carbone vitreux est également présentée (courbe en tiret) afin de vérifier l'hypothèse émise [22] que la limite anodique sur or est due à l'oxydation de l'électrode d'or elle-même.

L'étendue des fenêtres électrochimiques est de 4,52 V sur or et 4,45 V sur carbone vitreux pour des coupures à des densités de courant de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Les courbes en SV sont tracées en surtension pour une concentration de $\text{Ag(I)} 10^{-2} \text{ M}$ qui constitue un standard lorsque l'électrode Ag(I)/Ag est utilisée comme référence [23]. Afin de se prémunir d'éventuelles réactions impliquant les produits d'électrolyse formés aux limites de la fenêtre lors d'un balayage cyclique de potentiel, des balayages distincts dans le sens négatif et dans le sens positif ont été effectués à partir de $\eta_i = 600 \text{ mV}$. La limite cathodique pour les deux électrodes est identique et égale à $-2,74 \text{ V}$. La limite anodique sur carbone vitreux est $1,71 \text{ V}$ et sur or $1,78 \text{ V}$, supérieure de $0,07 \text{ V}$. Ceci semble donc infirmer l'hypothèse de l'oxydation de l'électrode d'or dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$. La **figure 11** montre également que les pics de réduction de Ag(I) sont situés vers le milieu des fenêtres et que sur carbone vitreux il existe une surtension de nucléation très importante de $0,53 \text{ V}$.

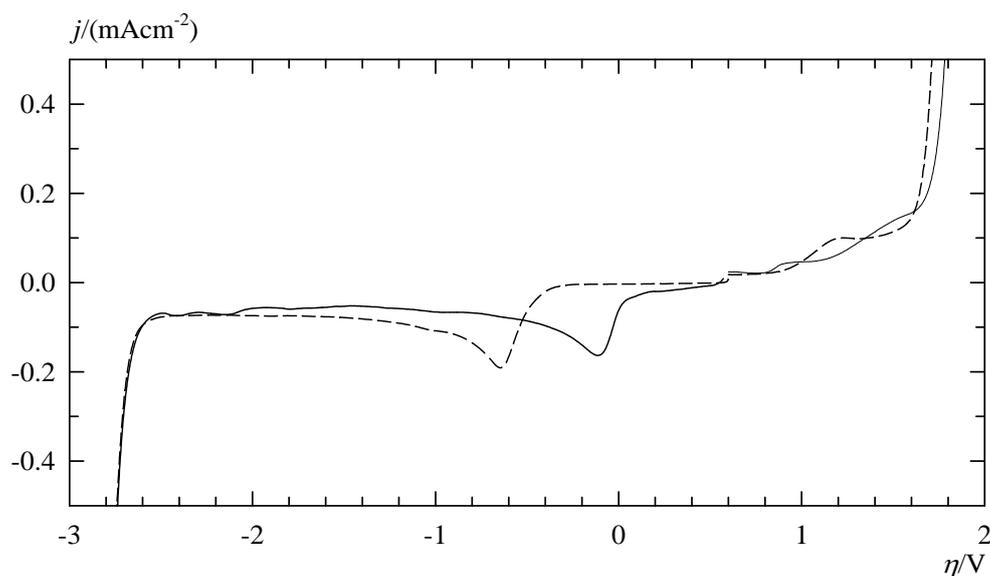


Figure 11. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or (courbe continue) et sur l'électrode de carbone vitreux de $1,5 \text{ mm}$ de rayon (courbe en tiret) dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ contenant 10^{-2} M de AgNTf_2 . La densité de courant j en SV est tracée en fonction de la surtension avec des balayages. $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\eta_i = 600 \text{ mV}$, $|\Delta E_s| = 3 \text{ mV}$, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

7.3. Coefficient de diffusion de Ag(I)

Le coefficient de diffusion de Ag(I) à la concentration $9,9 \times 10^{-2}$ M dans [EMIM][NTf₂] a été déterminé par chronoampérométrie transitoire sur l'électrode d'or de 1 mm de rayon, la voltamétrie stationnaire sur électrode tournante étant plutôt inopérante à cause de la très grande viscosité de la solution.

L'équation générale de Cottrell pour la chronoampérométrie sur électrode plane [24] tient compte de la limitation du domaine de diffusion par convection naturelle à une distance $x=\delta$. Pour $c_{Ox}(0, t)=0$ et $n=1$, cette équation s'écrit :

$$I = -\frac{FSD_{Ox}c_{Ox}^*}{\delta} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^2 t}{t_0}\right) \right] \quad (1)$$

avec

$$t_0 = \frac{\delta^2}{\pi^2 D_{Ox}} \quad (2)$$

On note que la série dans l'équation (1) converge rapidement. A titre d'exemple, si $t/t_0 > 0,5$, sa limite à l'infini est approchée à 10^{-6} près pour $m=12$.

A partir de l'équation (1), on trouve les équations bien connues du courant transitoire sans convection et du courant stationnaire. En effet, pour $t/t_0 \ll 1$ l'équation (1) devient :

$$I = -\frac{FS\sqrt{D_{Ox}c_{Ox}^*}}{\sqrt{\pi t}} \quad (3)$$

et pour $t/t_0 \gg 1$

$$I = -\frac{FSD_{Ox}c_{Ox}^*}{\delta} \quad (4)$$

L'équation (1) peut être remplacée avec une erreur inférieure à 2% par l'équation (3) si $t/t_0 < 2,14$ et par l'équation (4) si $t/t_0 > 4,60$.

Dans le cas de Ag(I) dans [EMIM][NTf₂], le temps d'établissement du régime stationnaire par convection naturelle pour un saut de potentiel entre $\eta = 200$ mV et $\eta = -300$ mV, où $c_{Ox}(0, t)=0$, est supérieur à 200 s, ce qui rend incertaine la détermination directe du courant stationnaire car il pourrait être altéré par la

crystallisation de l'argent qui se dépose. Toutefois, le courant transitoire suit bien l'équation (3) pendant un temps étonnamment long d'une centaine de secondes. La pente de $I=f(1/\sqrt{t})$ conduit à $D_{Ox}=(1,52\pm 0,05)\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Considérant que $t_0 \approx 100/2,14=46,7 \text{ s}$, on peut estimer à partir de l'équation (2) que δ est proche de 0,08 mm.

7.4. Sur la nature du soluté

La masse molaire de AgNTf_2 est $388,02 \text{ g mol}^{-1}$ et sa masse volumique, à 25°C , $3,035 \text{ g cm}^{-3}$ [25]. Si AgNTf_2 était vraiment le soluté, moyennant l'hypothèse habituelle que son volume molaire est égal à celui à l'état solide [26], il devrait avoir un rayon solvodynamique de $3,7 \text{ \AA}$.

D'après la valeur de D_{Ox} , que nous avons déterminée, le rayon de Ag(I) calculé par l'équation de Stokes-Einstein (VI-7) avec $c=4$ (cf. discussion section 4. du chapitre VI) vaut $5,7 \text{ \AA}$. Ce résultat suggère que la valeur de D_{Ox} devrait être attribuée à l'entité $[\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]^-$ qui est plus volumineuse que AgNTf_2 , ou bien, à un mélange AgNTf_2 et $[\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]^-$. Finalement, la présence de $[\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]^-$ est corroborée par la synthèse et la caractérisation de $[\text{EMIM}][\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]$ à partir de AgNTf_2 et de $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ qui présente une viscosité plus élevée que $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ [25].

7.5. Concentration du dépôt d'argent sous-nernstien sur l'électrode d'or en milieu $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ anhydre

La concentration surfacique d'argent Γ_1 qui doit être déposée au minimum sur l'électrode d'or dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ afin de la convertir en une électrode d'argent d'activité $a_{\text{Red}}=1$, a été de nouveau déterminée par chronopotentiométrie. En effet d'après l'équation (V-11), que la réaction de transfert de charge soit rapide ou lente, lorsqu'au temps t_1 , a_{Red} atteint la valeur de 1, la variation du potentiel en fonction du temps devient quasiment linéaire pourvu que $t/\tau \ll 1$.

La courbe présentée sur la **figure 12** a été obtenue par simple saut galvanostatique sur l'électrode d'or de 1 mm de rayon dans une solution de AgNTf_2 0,05 M. Après conditionnement de l'électrode pendant 40 s à $\eta=650$ mV un courant de $-1 \mu\text{A}$ a été appliqué. Dans ces conditions, compte tenu de la valeur de $D_{\text{Ox}}=1,52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, le temps de transition τ était de 2703 s. La valeur de t_1 est environ 26 s, ce qui correspond à une charge écoulee de $828 \mu\text{C cm}^{-2}$ y compris la charge de la double couche ($\leq 20 \mu\text{C}$). Ce résultat montre que Γ_1 est le même qu'en milieu HNO_3 , c.-à-d., $8,29 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

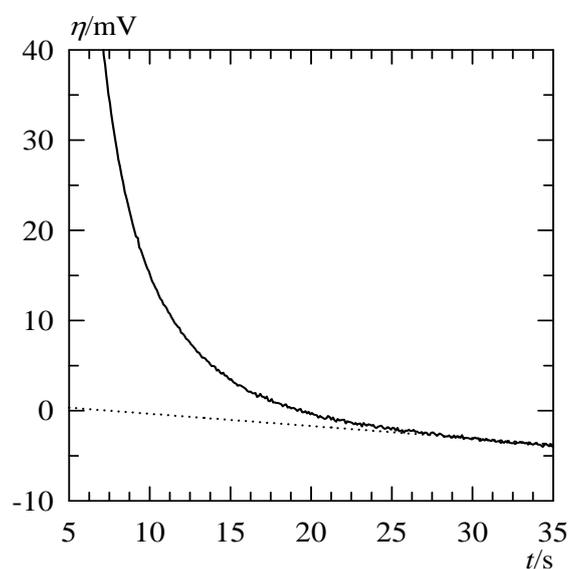


Figure 12. Courbe de la surtension en fonction du temps réalisée par simple saut galvanostatique sur l'électrode à disque d'or polycristallin de 1 mm de rayon avec une solution de AgNTf_2 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$. $\Theta=25$ °C, conditionnement de l'électrode à $\eta=650$ mV pendant 40 s, $I=-1 \mu\text{A}$.

7.6. Voltammogrammes en SV et SWV – Détermination des paramètres cinétiques par simulation numérique

Des expériences en SV et en SWV ont été réalisées avec la solution de AgNTf_2 $9,9 \times 10^{-2}$ M.

La **figure 13** montre des voltammogrammes sur l'électrode d'or en SV réalisés avec des vitesses de balayage de 20, 50 et 100 mV s^{-1} et la **figure 15** un voltammogramme en SV sur l'électrode d'argent réalisé avec la vitesse de 50 mV s^{-1} . Dans tous les cas $|\Delta E_s|=3$ mV. Ces voltammogrammes ont été simulés numériquement. L'inclinaison de la partie montante des courbes anodiques est très sensible à la valeur de la constante de transfert de charge k^0 et permet sa détermination à condition, bien entendu, que l'on puisse faire la part de la contribution de la chute ohmique. La morphologie et surtout la position des courbes cathodiques sont sensibles au coefficient de transfert de charge cathodique α_c . En faisant l'hypothèse que $\alpha_a + \alpha_c = 1$, les résultats expérimentaux sont bien simulés avec $\alpha_c = 0,60$, $\alpha_a = 0,40$ et k^0 entre 5×10^{-5} et 7×10^{-5} cm s^{-1} comme montré sur les **figures 14a, 14b, 14c, 15a** et dans le **tableau 4**. La simulation numérique des voltammogrammes sur l'électrode d'or tient compte de la variation de a_{Red} en fonction la concentration de l'argent déposé tandis que pour le dépôt sur l'électrode d'argent a_{Red} a été pris constamment égal à 1. La **figure 15b** montre que l'oxydation de l'électrode massive d'argent après épuisement du dépôt superficiel d'argent exige une surtension supplémentaire.

Avec la valeur moyenne de k^0 , $5,8 \times 10^{-5}$ cm s^{-1} , la densité du courant d'échange est $0,89$ mA cm^{-2} pour $c_{\text{Ox}}^* = 10^{-2}$ M et $2,2$ mA cm^{-2} pour $c_{\text{Ox}}^* = 9,9 \times 10^{-2}$ M.

La surtension η_1 du point à courant nul lors du balayage 'retour' qui coïncide dans la pratique avec le point de croisement de toutes les courbes à vitesse variable, a été trouvée expérimentalement égale à (48 ± 1) mV. Le calcul numérique conduit à la valeur moyenne de $48,2$ mV et la formule établie pour le système réversible donne la valeur $51,9$ mV qui est tout à fait acceptable.

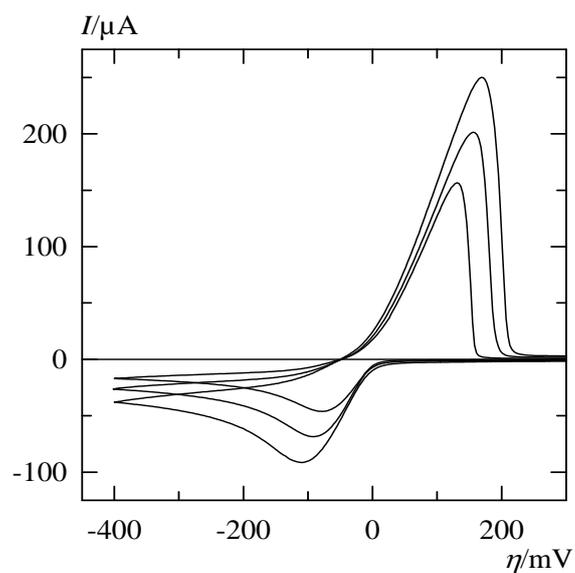
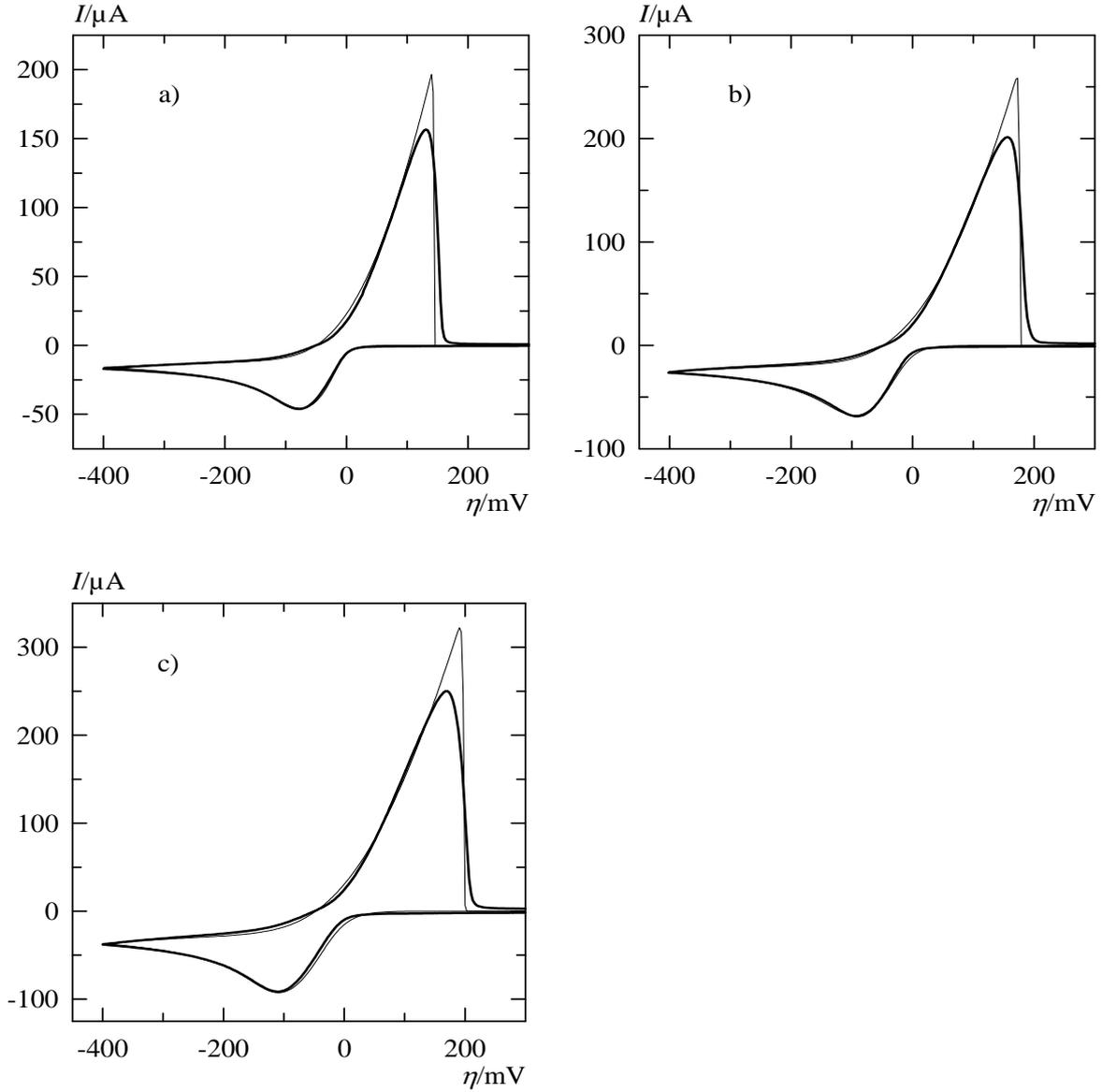


Figure 13. Voltammogrammes en SV de AgNTf_2 $9,9 \times 10^{-2}$ M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ sur l'électrode à disque d'or de 1 mm de rayon. $\Theta = 25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{\text{inv}} = -400$ mV $|\Delta E_s| = 3$ mV. Vitesses 20, 50 et 100 mV s^{-1} dans l'ordre de la croissance de la hauteur des courbes.



Figures 14a à 14c. Simulation des voltammogrammes expérimentaux en SV présentées sur la **figure 13**. Les voltammogrammes simulés sont tracés en trait fin et les voltammogrammes expérimentaux en trait épais. $\Theta=25$ °C, $c_{\text{Ox}}^* = 9,9 \times 10^{-2}$ M, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{\text{inv}} = -400$ mV, $|\Delta E_s| = 3$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,117$), $D_{\text{Ox}} = 1,52 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹, $R_u = 278$ Ω, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm⁻², $\alpha_c = 0,6$ et $\alpha_a = 0,4$.

a) $v = 20$ mV s⁻¹, $k^0 = 5 \times 10^{-5}$ cm s⁻¹, $\psi_0 = 0,582$, $\chi = 5,28$, $\rho = 1,12$.

b) $v = 50$ mV s⁻¹, $k^0 = 5 \times 10^{-5}$ cm s⁻¹, $\psi_0 = 0,368$, $\chi = 3,34$, $\rho = 1,75$.

c) $v = 100$ mV s⁻¹, $k^0 = 6 \times 10^{-5}$ cm s⁻¹, $\psi_0 = 0,312$, $\chi = 2,36$, $\rho = 2,50$.

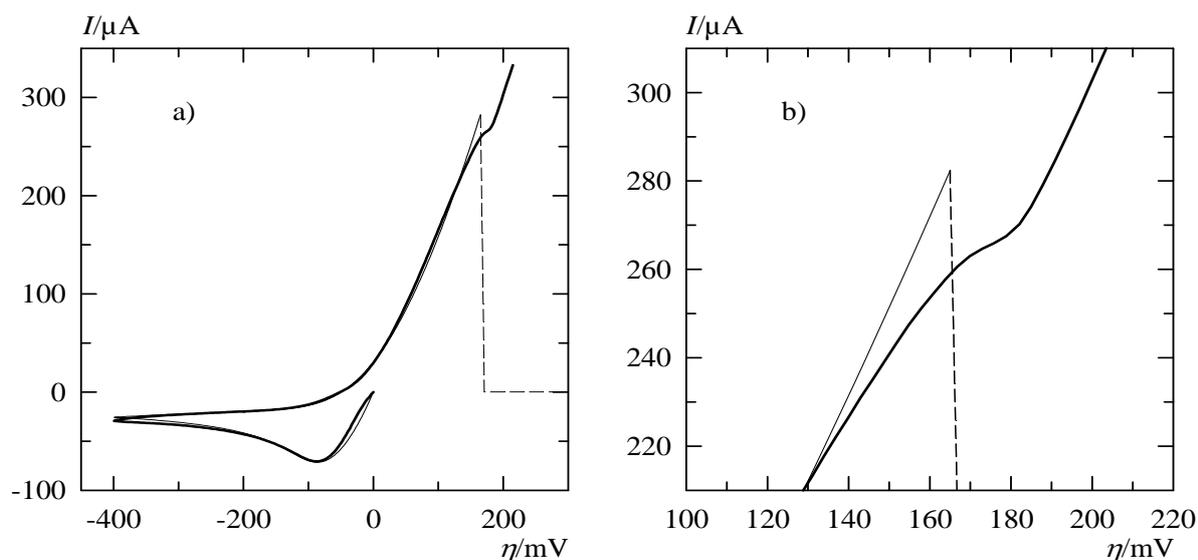


Figure 15a. Voltammogramme expérimental (en trait épais) et simulé (en trait fin) en SV de AgNTf_2 $9,9 \times 10^{-2}$ M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ sur l'électrode à disque d'argent de 1 mm de rayon. Les droites en tiret représentent la brusque annulation du courant prévue par le modèle, qui ne prend pas en compte l'oxydation du substrat, après épuisement des adatoms d'argent. $\Theta = 25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{\text{inv}} = -399$ mV, $|\Delta E_s| = 3$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,117$), $\nu = 50$ mV s $^{-1}$, $D_{\text{Ox}} = 1,52 \times 10^{-7}$ cm 2 s $^{-1}$, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm $^{-2}$, $k^0 = 7 \times 10^{-5}$ cm s $^{-1}$, $\alpha_c = 0,6$, $\alpha_a = 0,4$, $\psi_0 = 0,515$, $\chi = \infty$, $\rho = 1,77$.

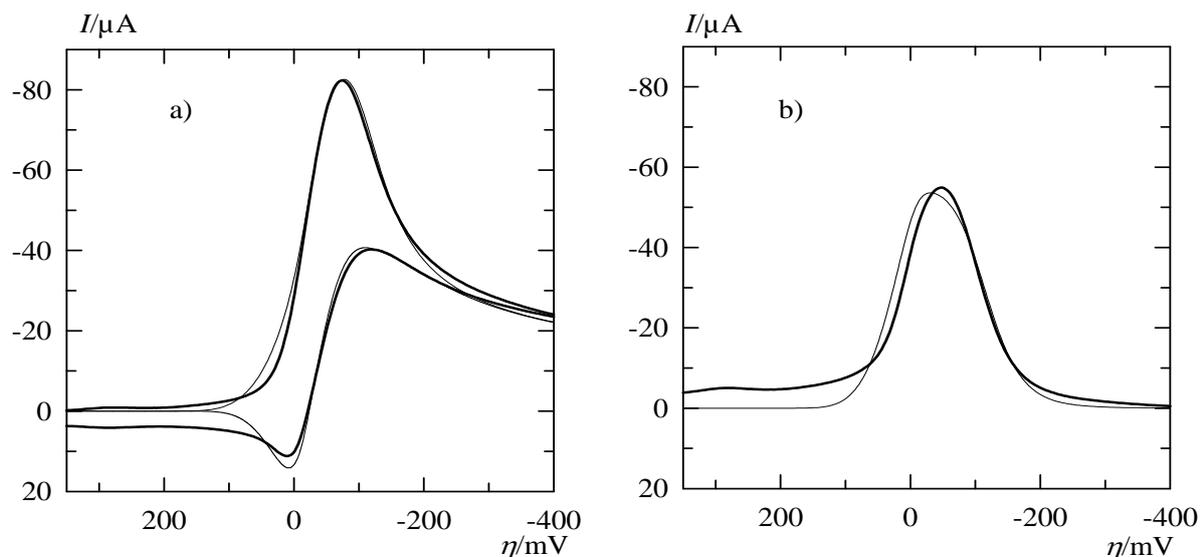
Figure 15b. Vue de détail de la **figure 15a** qui montre que l'oxydation de l'électrode massive structurée est plus difficile et exige une surtension supplémentaire.

Le **tableau 4** permet la comparaison de η_p et de ψ_p expérimentaux et simulés relatifs aux expériences en SV. Les deux dernières colonnes présentent les valeurs calculées pour un système réversible et permettent d'apprécier l'influence de l'irréversibilité pour les mêmes χ et ρ .

χ	ρ	ψ_0	$-\eta_p$ /mV Sim.	$-\eta_p$ /mV Exp.	$-\psi_p$ Sim.	$-\psi_p$ Exp.	$-\eta_p$ /mV Sim. $\psi_0 = \infty$	$-\psi_p$ Sim. $\psi_0 = \infty$
2,36	2,50	0,312	108,8	110	0,401	0,396	69,5	0,480
3,34	1,75	0,368	95,0	93	0,416	0,420	58,3	0,497
∞	1,77	0,515	86,3	87	0,438	0,433	57,6	0,514
5,28	1,12	0,582	75,3	78	0,443	0,448	47,4	0,513

Tableau 4. η_p /mV et ψ_p trouvés par l'expérience et par simulation numérique pour $\Delta\mathcal{E}_s=0,117$ et différents jeux de paramètres χ , ρ et ψ_0 concernant les voltammogrammes présentés sur les **figures 14 et 15**. Les deux dernières colonnes permettent la comparaison avec le système réversible.

La **figure 16** montre les courbes individuelles et la courbe différentielle en SWV réalisées avec $\Delta E_s = -3$ mV, $\Delta E = -40$ mV et $\Delta t = 40$ ms. La simulation numérique effectuée avec $\alpha_c = 0,60$, $\alpha_a = 0,40$ et $k^0 = 5 \times 10^{-5}$ cm s⁻¹, rend bien compte de l'expérience. La valeur de ψ_0 , en SWV équation (III-24), est égale à 0,103.



Figures 16a et 16b. Courbes expérimentales (en trait épais) et simulé (en trait fin) en SWV de AgNTf_2 $9,9 \times 10^{-2}$ M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ sur l'électrode à disque d'or de 1 mm de rayon. $\Theta = 25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\Delta E_s = -3$ mV ($\Delta \mathcal{E}_s = 0,1168$), $\Delta E = -40$ mV ($\Delta \mathcal{E} = 1,557$), $\Delta t = 40$ ms, $D_{\text{Ox}} = 1,52 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹, $R_u = 278$ Ω, $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm⁻², $k^0 = 5 \times 10^{-5}$ cm s⁻¹, $\alpha_c = 0,6$, $\alpha_a = 0,4$, $\psi_0 = 0,103$, $\chi = 0,93$, $\rho = 6,33$. Les paramètres χ , ρ et ψ_0 en SWV sont donnés par les équations (III-17), (III-6) et (III-24).

Figure 16a. Courbes individuelles 'aller' et 'retour'.

Figure 16b. Courbes différentielles.

8. Milieu $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ humide

8.1. Considérations générales

Les expériences avec $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ humide, noté dorénavant $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$, ont été effectuées à $(25 \pm 0,1)$ °C avec une concentration en AgNTf_2 de 5×10^{-2} M sur des électrodes à disque d'or et d'argent de 1 mm de rayon. La solution a été préparée avec $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ laissé à l'air libre pendant une semaine afin d'atteindre l'équilibre entre la vapeur d'eau ambiante et l'eau dispersée dans le liquide ionique. Le jour de l'expérience, la teneur en eau était 6200 ppm. Pour cette teneur en eau, la

proportion des molécules d'eau dans la solution par cation d'argent est de 10. Enfin, les valeurs mesurées de la viscosité, de la masse volumique de la solution et de la résistance non compensée de la cellule étaient 25,3 mPa s, 1,5158 g cm⁻³ et 206 Ω.

Le coefficient de diffusion de Ag(I) dans [EMIM][NTf₂]-H₂O a été trouvé par chronoampérométrie transitoire sur l'électrode d'or égal à 3,8 10⁻⁷ cm² s⁻¹. Comme dans [EMIM][NTf₂] anhydre, le courant transitoire suit bien l'équation (3) (section 7.3.) pendant quelques dizaines de secondes.

L'équation de Stokes-Einstein (VI-7) avec $c=4$ conduit à un rayon solvodynamique de 3,4 Å nettement plus faible que celui de 5,7 Å dans [EMIM][NTf₂] anhydre indiquant un changement de la structure du soluté. Des liaisons hydrogène entre H₂O et NTf₂⁻ [27] affaiblissent la coordination de Ag⁺ avec NTf₂⁻. D'autre part, les résultats expérimentaux exposés plus loin montrent que contrairement au cas de [EMIM][NTf₂] anhydre, la constante standard de vitesse de transfert de charge k^0 dans [EMIM][NTf₂]-H₂O est plutôt élevée. En milieu purement aqueux la valeur élevée de k^0 a été attribuée au fait que le petit cation Ag⁺ est capable de s'approcher très près de la surface de l'électrode et de s'insérer au sein des molécules d'eau spécifiquement adsorbées à la surface sans perte d'énergie de solvation [28]. Toutes ces considérations suggèrent que le soluté prépondérant dans [EMIM][NTf₂]-H₂O serait Ag⁺ hydraté.

8.2. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or

La fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or de [EMIM][NTf₂]-H₂O est présentée sur la **figure 17**. La densité de courant j obtenue en SV avec une solution de Ag(I) 10⁻² M est tracée en fonction de la surtension η avec des balayages de potentiel dans le sens négatif et dans le sens positif à partir de $\eta_i = 200$ mV. Les limites cathodique et anodique pour des coupures à $j=0,5$ mA cm⁻² sont respectivement de -2,66 V et 1,38 V. La vague de l'oxygène apparaît à $\eta \leq -1$ V. Il s'ensuit que l'oxydo-réduction du couple Ag(I)/Ag peut être étudiée sans encombre dans un large intervalle de potentiel de 2 V.

En principe, les fenêtres électrochimiques sur or dans [EMIM][NTf₂] anhydre et [EMIM][NTf₂]-H₂O ne sont pas directement comparables car le potentiel standard apparent du couple Ag(I)/Ag n'est pas forcément le même dans les deux milieux. Cependant, la limite cathodique dans [EMIM][NTf₂]-H₂O est à peine 80 mV plus élevée que celle dans [EMIM][NTf₂] anhydre (-2,74 V) ce qui laisse penser qu'il s'agit dans les deux cas de la réduction de la même espèce, dont la nature supposée a été discutée dans la section VI-5. Quant à la limite anodique dans [EMIM][NTf₂]-H₂O, qui est nettement inférieure à celle dans [EMIM][NTf₂] anhydre (1,71 V), elle devrait être attribuée à l'oxydation de H₂O.

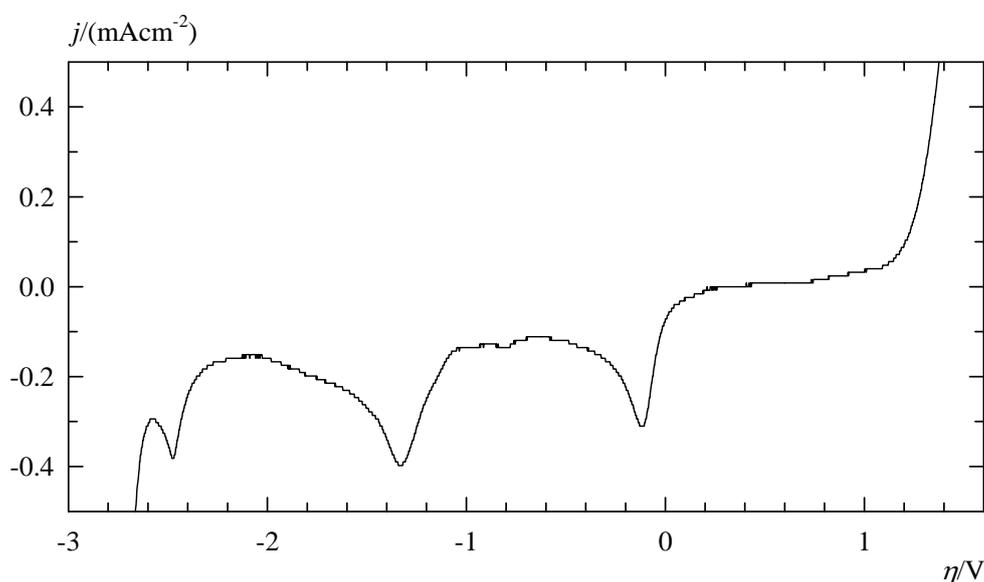


Figure 17. Fenêtre électrochimique sur l'électrode d'or dans [EMIM][NTf₂]-H₂O contenant 10⁻² M de AgNTf₂. La densité de courant j en SV est tracée en fonction de la surtension. $\Theta=25$ °C, $\eta_i = 200$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV, $\nu = 50$ mVs⁻¹.

8.3. Résultats expérimentaux

La **figure 18** montre des voltammogrammes en SV de AgNTf_2 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$ sur l'électrode à disque d'or obtenus avec $|\Delta E_s|=2$ mV et avec des vitesses de balayage de 20, 50 et 100 mV s^{-1} . On remarque que ces courbes commencent à se développer à des surtensions $\eta \leq -40$ mV. On peut également signaler que la surtension η_1 du point de croisement des courbes 'retour' en SV, (-52 ± 2) mV, est proche de la valeur -48 mV prévue pour une réaction réversible par l'équation (II-75) avec $\eta_{\text{inv}} = -300$ mV.

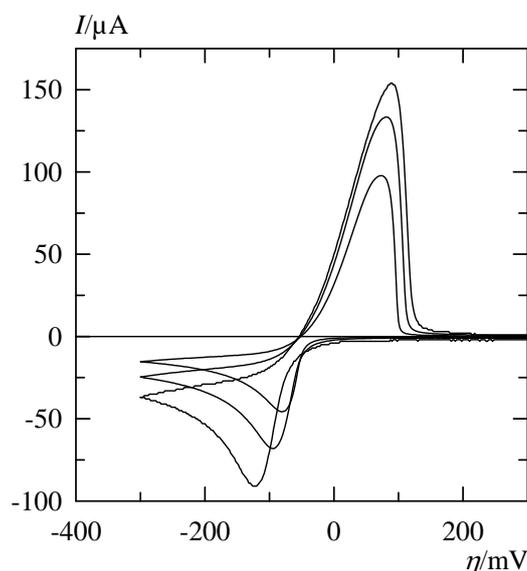


Figure 18. Voltammogrammes en SV de AgNTf_2 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$ sur l'électrode à disque d'or de 1 mm de rayon. $\Theta=25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{\text{inv}} = -300$ mV, $|\Delta E_s|=2$ mV. Vitesses 20, 50 et 100 mV s^{-1} dans l'ordre de la croissance de la hauteur des courbes.

La **figure 19** montre la similitude du comportement des voltammogrammes en SV de Ag(I) 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$ sur l'électrode d'argent et sur l'électrode d'or à la vitesse de 50 mV s^{-1} . Dans ces conditions, la valeur de χ pour l'électrode d'or est 2,7.

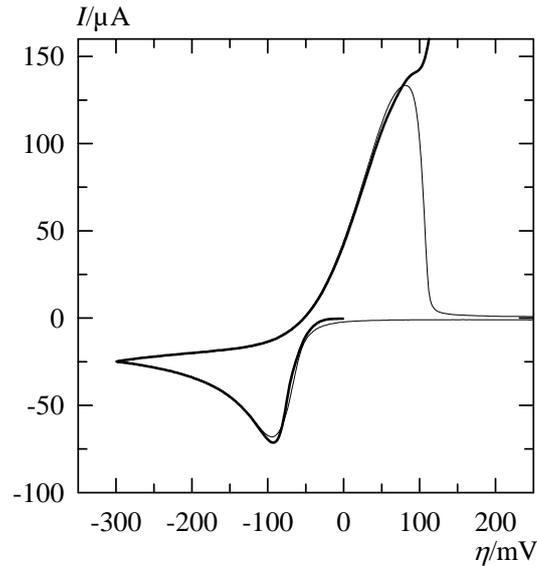


Figure 19. Voltammogrammes en SV de AgNTf_2 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]-\text{H}_2\text{O}$ sur électrode à disque d'argent de 1 mm de rayon (trait épais) et sur électrode à disque d'or de 1 mm de rayon (trait fin). $\Theta=25$ °C, $\eta_i = 650$ mV, $\eta_{\text{inv}} = -300$ mV, $|\Delta E_s| = 2$ mV et $\nu = 50$ mV s $^{-1}$.

8.3.1. Dépôt cathodique

Les données dans le **tableau 5** laissent apparaître que les courbes du dépôt cathodique de l'argent en SV peuvent être obtenues par simple translation horizontale de courbes réversibles. Parmi les grandeurs présentées figurent la densité de charge réelle, obtenue par simulation numérique et la densité de charge apparente, obtenue par intégration des courbes expérimentales et théoriques selon la méthode de Simpson. Les densités de charges sont exprimées en unités de $Q_1 = 800$ $\mu\text{C cm}^{-2}$, densité de charge nécessaire pour obtenir un dépôt d'argent d'activité 1.

v /mVs ⁻¹	χ	ρ	$-\eta_p^{\text{Exp}}$ /mV	$-\eta_p^{\text{Th}}$ /mV	$-I_p^{\text{Exp}}$ /μA	$-I_p^{\text{Th}}$ /μA	$-I_{\text{inv}}^{\text{Exp}}$ /μA	$-I_{\text{inv}}^{\text{Th}}$ /μA	$\overline{\mathcal{G}}_{\text{Red}}^{\text{Exp}}$	$\overline{\mathcal{G}}_{\text{Red}}^{\text{Th}}$	\mathcal{G}_{Red}
20	4,2	0,66	80	39,5	45,2	43,3	15,3	15,6	13,4	13,5	14,2
50	2,7	1,05	94	46,9	68,1	66,9	24,7	25,1	8,4	8,4	8,9
100	1,9	1,50	122	54,6	91,7	91,9	37,0	37,8	5,7	5,7	5,9

Tableau 5. Caractéristiques des courbes ‘aller’ en SV faisant partie de la **figure 18**.

η_p^{Exp} , I_p^{Exp} et $I_{\text{inv}}^{\text{Exp}}$ sont la surtension de pic, le courant de pic et le courant à η_{inv} des courbes expérimentales. $\overline{\mathcal{G}}^{\text{Exp}} = \overline{Q}^{\text{Exp}} / Q_1$. La densité de charge apparente $\overline{Q}^{\text{Exp}}$ a été déterminée par intégration des courbes expérimentales entre 300 et -300 mV avec la méthode de Simpson. Les grandeurs correspondantes déterminées à partir des courbes théoriques sont signalées avec l’exposant ‘Th’. Les courbes théoriques ont été calculées pour une réaction réversible avec $\eta_i = 650$ mV, $D_{\text{Ox}} = 3,80 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹, $R_u = 206$ Ω et $\Gamma_1 = 8,29 \times 10^{-9}$ mol cm⁻². $I_{\text{inv}}^{\text{Th}}$ est le courant calculé à $\eta_{\text{inv}}^{\text{Th}}$ qui est la valeur de la surtension calculée la plus proche de $\eta_{\text{inv}} + \eta_p^{\text{Th}} - \eta_p^{\text{Exp}}$, c.-à-d., -260, -252 et -234 mV pour les vitesses de 20, 50 et 100 mV s⁻¹, respectivement. Finalement, $\mathcal{G} = Q / Q_1$ où Q est la densité de charge théorique réellement écoulee lors du balayage du potentiel entre η_i et $\eta_{\text{inv}}^{\text{Th}}$.

Le contrôle diffusionnel du courant exclue *a priori* des complications cinétiques liées à un mécanisme du type CE. La surtension négative existant avant l’apparition du courant devrait être due à une étape de nucléation tridimensionnelle de l’argent. En effet, le chronoampérogramme montré sur la **figure 20** réalisé avec un saut de potentiel entre 100 à -90 mV en surtension, présente un maximum aux environs de 0,3 s. Toutefois, $|I|_{\text{max}}$ est très peu reproductible ce qui rend incertaine son analyse selon les modèles de la nucléation tridimensionnelle décrits dans le chapitre III.

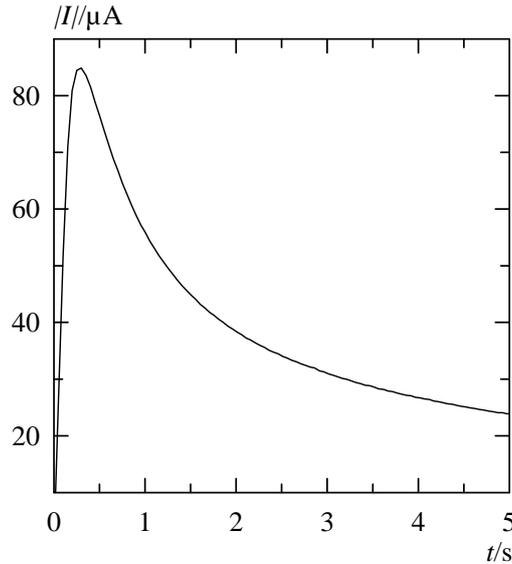


Figure 20. Courbe courant-temps de AgNTf_2 5×10^{-2} M dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$ sur l'électrode à disque d'or de 1 mm de rayon obtenue par saut potentiostatique de $\eta=100$ mV à $\eta=-90$ mV. $\Theta=25$ °C.

8.3.2. Dissolution anodique

Le voltammogramme en trait épais présenté sur la **figure 21** est celui de la **figure 18** réalisé avec $\nu=50$ mV s⁻¹. Les courbes 'aller' et 'retour' en trait fin ont été calculées séparément avec l'hypothèse d'un transfert de charge réversible. La courbe 'aller' a été obtenue par translation de $E=-48$ mV de la courbe initialement calculée. La courbe 'retour' en tiret a été calculée avec les paramètres de la réaction lente dans $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ anhydre. Les deux courbes 'retour', pour la réaction rapide et pour la réaction lente, ont été calculées avec un temps d'attente de 4,41 s à $\eta_i = -300$ mV afin d'obtenir la valeur du courant théorique en SV, $-25,1$ μA à cette surtension. Dans ces conditions, la quantité d'argent déposée est à peine supérieure de 0,5 % à celle déposée en SV lors du parcours $\overline{\eta_i \eta_{\text{inv}}}$.

Le calcul numérique, avec l'hypothèse d'une réaction réversible et $\eta_{\text{inv}}=-252$ mV, montre que les écarts relatifs des charges apparentes, déterminées par intégration des voltammogrammes, $\overline{Q}_{\text{Red}}$ et \overline{Q}_{Ox} , par rapport à la charge réellement écoulee Q ,

déterminée par simulation numérique, sont respectivement -2,7% et -3,6% et que $\bar{Q}_{\text{Ox}}/\bar{Q}_{\text{Red}}=0,99$. Dans le cas du voltammogramme de la **figure 21**, $\bar{Q}_{\text{Ox}}/\bar{Q}_{\text{Red}}$ a été trouvé égal à 0,80, ce qui montre sans ambiguïté l'inhibition de la dissolution anodique de l'argent. La valeur de 0,81 pour ce rapport a été aussi rapportée pour le dépôt d'argent dans [BMPyr][NTf₂] humide dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres [29]. Cette inhibition dans les liquides ioniques humides pourrait être attribuée au recouvrement de la surface de l'électrode par AgOH [29] ou par des complexes polynucléaires de l'argent du type [Ag₂OH]⁺ [11] dont la formation serait rapide par rapport à leur vitesse de détachement de l'électrode [12].

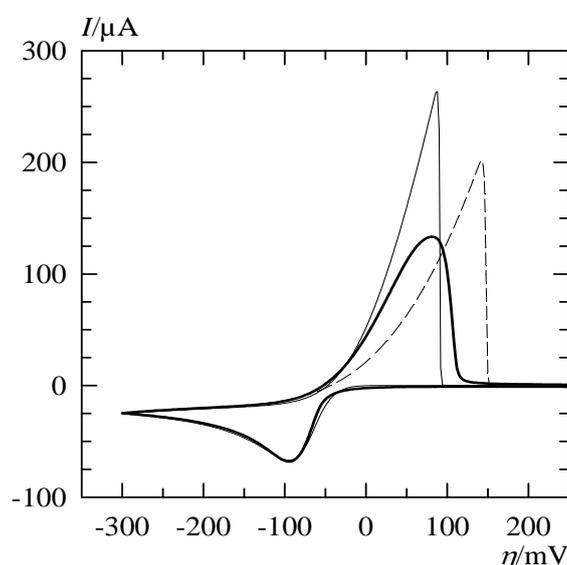


Figure 21. Le voltammogramme en trait épais est celui de la **figure 18** réalisé avec $v=50 \text{ mV s}^{-1}$. Les courbes ‘aller’ et ‘retour’ en trait fin continu ont été calculées pour une réaction réversible. La courbe ‘retour’ en trait discontinu a été calculée pour une réaction lente avec les mêmes valeurs de $k^0=5 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, $\alpha_c=0,6$ et $\alpha_a=0,4$ ($\psi_0=0,351$) qu’en milieu [EMIM][NTf₂] anhydre. Autres conditions : $\theta=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $|\Delta E_s|=2 \text{ mV}$, $\eta_{\text{inv}}=-300 \text{ mV}$, $D_{\text{Ox}}=3,80 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_u=206 \text{ } \Omega$, $\Gamma_1=8,29 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, $\chi=2,7$ et $\rho=1,05$. La courbe ‘aller’ a été obtenue par translation de $E=-48 \text{ mV}$ de la courbe calculée avec $\eta_i=650 \text{ mV}$. Les courbes ‘retour’ ont été calculée avec $\eta_i=-300 \text{ mV}$ et un temps d’attente à η_{inv} de 4,41s.

Références

- [1] I. M. Kolthoff and J.J. Lingane, Polarography, volume 1, 2nd edition, Theoretical Principles, Instrumentation and Techniques, Interscience, New-York 1952, p.128.
- [2] International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, first electronic edition, Knovel, Norwich, New York, 2003, Vol. III pages 58 and 82, Vol. V pages 13 and 15.
- [3] M. B. Kraichman, E.A. Hogge, J. Phys. Chem., 59(1955)986-987.
- [4] P. Mrozek, Y. E. Sung, A. Wieckowski, Surface Science, 335(1995)44-51.
- [5] C. A. Zell, F. Endres, W. Freyland. Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 697-704.
- [6] W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wüthrich, F. Hilbert, J. Electrochem. Soc., 121(1974)1167-1177.
- [7] N. Fatouros, D. Krulic, J. Electroanal. Chem., 706(2013)76-85.
- [8] G. W. Tintall, S. Bruckenstein, Electrochim. Acta, 16(1971)245-253.
- [9] K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, theoretical and experimental aspects, Academic Press New-York 1967 pages 210-212.
- [10] International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, first electronic edition, vol. VI, Knovel, Norwich, New York, 2003, page 242.
- [11] G. Biedermann, S. Hietanen, Acta Chem. Scand. 14(1960)711-716.
- [12] W. Stumm, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 120(1997)143-166.
- [13] D. Krulic, N. Fatouros, M.M. El Belamachi, J. Electroanal. Chem., 385(1995)33-38.
- [14] D. Krulic, N. Fatouros, J. Electroanal. Chem., 520(2002)1-5.
- [15] N. Fatouros, D. Krulic, N. Larabi, J. Electroanal. Chem., 549(2003)81-90.
- [16] M. Zelic, M. Lovric, J. Electroanal. Chem., 637(2009)28-32.
- [17] Solvionic, product references : Im0208a, specifications, <http://en.solvionic.com>
- [18] Ph. Hapiot, C. Lagrost, Chem. Rev. 108(2008)2238–226.
- [19] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O_Mahony, E. I. Rogers, D. S. Silvester, Chem. Asian J. 5(2010)202–230.
- [20] D. S. Silvester, S. Uprety, P. J. Wright, M. Massi, S. Stagni, S. Muzzioli, J. Phys. Chem. C 116(2012)7327–7333.

- [21] T. Umecky, Y. Saito, H. Matsumoto, *ECS Trans.* 25(2010) 23-29.
- [22] *Electrodeposition from Ionic Liquids*, édité par Frank Endres, Douglas MacFarlane et Andrew Abbott, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 p. 156.
- [23] *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, édité par Hiroyuki Ohno, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005 p. 40.
- [24] F. G. Cottrell, *Z. physic. Chem.* 42(1903)385-431.
- [25] M. Stricker, B. Oelkers, C. Ph. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* 19(2013)1042-1057 et "Supporting Information" :
http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/chem.201201740/asset/supinfo/chem_201201740_sm_miscellaneous_information.pdf?v=1&s=79291a41c311a72d022d3d3eff53684213130d4d
- [26] I. M. Kolthoff and J.J. Lingane, *Polarography*, volume 1, 2nd edition, Theoretical Principles, Instrumentation and Techniques, Interscience, New-York 1952, p.57.
- [27] G. Dimitrakis, I. J. Villar-Garcia, E. Lester, P. Licence, S. Kingman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10(2008)2947-2951.
- [28] L. M. C. Pinto, E. Spohr, P. Quaino, E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(2013)7883-7885.
- [29] A. Basile, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *Electrochimica Acta* 56(2011)2895-2905.

VIII) Conclusions

Dans ce travail de thèse, le comportement du couple Ag(I)/Ag en milieux liquide ionique [EMIM][NTf₂] (bis [(trifluorométhyl)sulfonyl]azanide de 1-éthyl-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium) anhydre, [EMIM][NTf₂] humide en équilibre avec la vapeur d'eau ambiante, HNO₃ 1 M et KNO₃ 1 M a été examiné.

Les expériences ont été principalement réalisées par voltamétrie à escalier de potentiel (SV) et par voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV) avec des électrodes de travail à disque d'or et d'argent de taille millimétrique. Les solutions de Ag(I) dans [EMIM][NTf₂] ont été préparées avec AgNTf₂ et les solutions aqueuses avec AgNO₃.

En milieu [EMIM][NTf₂] humide contenant 0,6% en masse d'eau, comme en milieu non complexant HNO₃ ou KNO₃, la réaction d'électrode Ag(I)/Ag est rapide. Par contre, elle est lente en milieu [EMIM][NTf₂] anhydre.

Le dépôt d'argent s'effectue sans surtension de nucléation tridimensionnelle dans [EMIM][NTf₂] anhydre et dans HNO₃ et avec une surtension de nucléation de l'ordre de 50 mV dans [EMIM][NTf₂] humide et dans KNO₃.

Les conclusions précédentes sont valables à la fois pour l'électrode d'or et pour l'électrode d'argent.

En SV cyclique sur l'électrode d'or, la dissolution anodique du dépôt d'argent présente une inhibition de 20% en milieu [EMIM][NTf₂] humide mais est complète dans les autres milieux.

Les propriétés des solutions de Ag(I) dans [EMIM][NTf₂], en particulier la viscosité et la résistance électrique, dépendent de la concentration en AgNTf₂ et de la teneur en eau. Pour une solution de 0,1 M en AgNTf₂ dans [EMIM][NTf₂] anhydre les paramètres cinétiques à 25 °C, trouvés par l'expérience et par simulation numérique, sont : coefficient de diffusion $D_{Ox}=1,52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, constante de vitesse standard apparente du transfert de charge $k^0=5,8 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, coefficients de transfert de charge cathodique et anodique $\alpha_c=0,6$ et $\alpha_a=0,4$.

L'analyse et l'interprétation du comportement du système Ag(I)/Ag n'a pu être menée à bien que grâce à une étude théorique préalable. Le modèle mathématique

utilisé tient compte du contrôle de la vitesse de la réaction électrochimique par la diffusion et par le transfert de charge et d'une façon intrinsèque, de la chute ohmique de potentiel dont l'influence sur les voltammogrammes réalisés avec des macro-électrodes est quasi-incontournable, particulièrement en milieu liquide ionique peu conducteur. Dans le cas du substrat étranger, le processus d'adsorption et de réduction des ions métalliques à des potentiels sous-nernstiens a été également pris en compte. Le choix de l'isotherme d'adsorption n'est pas en général déterminant. Le paramètre pertinent est simplement la concentration du dépôt nécessaire pour obtenir une couverture métallique de la surface de l'électrode d'activité 1, sans aucune hypothèse supplémentaire sur la façon dont s'effectue le dépôt.

La résolution formelle du modèle n'a pu être obtenue que pour la SV dans le cas d'une réaction avec dépôt réversible sans chute ohmique. Dans les autres cas de figure, le recours à une solution numérique par différences finies a été indispensable. Il faut insister sur le fait que les simulations numériques effectuées avec notre modèle rendent compte quasi-quantitativement des voltammogrammes de Ag(I) réalisés en SV et en SWV sur les électrodes d'or et d'argent dans HNO₃ et dans [EMIM][NTf₂] anhydre.

D'un point de vue plus fondamental, les principaux points originaux concernant les voltamétries avec dépôt métallique sont :

- L'analyse des réactions quasi-réversibles en SV et SWV.
- La prise en compte dans les calculs de la chute ohmique de potentiel en SV.
- L'évaluation de la charge réellement écoulée en SV et sa comparaison avec la charge apparente obtenue par intégration des voltammogrammes. Ceci a permis de mettre en évidence l'inhibition de la dissolution anodique du dépôt d'argent dans [EMIM][NTf₂] humide.
- L'analyse des courbes 'retour' après inversion du sens du balayage de potentiel en SV cyclique.
- La mise en évidence d'une faible surtension de nucléation tridimensionnelle dans le cas d'une réaction réversible par l'observation des courbes individuelles en SWV effectuée avec des balayages du potentiel aller et retour.

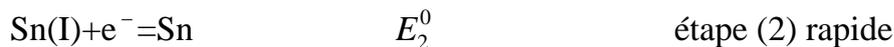
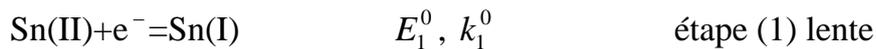
IX) Perspectives

Les outils d'analyse des méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail serviront à l'étude d'autres dépôts métalliques en milieu liquide ionique et sel fondu, le but étant d'améliorer l'élaboration de matériaux pour générateurs électriques qui est l'un des principaux sujets d'intérêt de notre laboratoire. Dans ce contexte, une étude du couple Sn(II)/Sn dans [EMIM][NTf₂] anhydre a déjà été entamée. Le milieu anhydre est imposé car Sn(II) est fortement hydrolysable.

Des résultats préliminaires indiquent que :

- L'étain se dépose avec une surtension de nucléation tridimensionnelle importante sur platine et sans surtension de nucléation sur or.
- La loi de Nernst s'applique pour le potentiel d'équilibre du couple Sn(II)/Sn avec deux électrons.
- La réaction électrochimique est lente et comporte une étape mono-électronique cinétiquement déterminante avec un coefficient de transfert de charge cathodique α_c proche de 0,5 (conclusions tirées à partir des courants individuels et de la demi-largeur de la courbe différentielle en SWV sur or ainsi qu'à partir de la valeur du point d'intersection des courbes 'retour' en SV).

Le mécanisme escompté est :



Ceci implique à $x=0$ et $t>0$, l'expression du courant suivante :

$$I = 2FSk^0 \left(\phi^{2-a_a} a_{\text{Red}} c^0 - \phi^{-\alpha_c} c_{\text{Ox}} \right)$$

où ϕ est donnée par l'équation (58) du chapitre II et k^0 par :

$$k^0 = k_1^0 \exp\left(\frac{a_c F (E_1^0 - E_2^0)}{2RT}\right)$$

A courant nul, cette expression conduit bien à la loi de Nernst avec deux électrons.

Le mécanisme réactionnel du couple Sn(II)/Sn dans [EMIM][NTf₂] reste à confirmer par des expériences supplémentaires et par la simulation numérique.

Résumé :

Des méthodes électrochimiques à potentiel et à courant imposé appliquées à l'étude des réactions avec dépôt métallique sur un métal de même nature ou sur un substrat étranger sont examinées. Des précisions inédites concernant la voltamétrie à escalier de potentiel et la voltamétrie à signaux carrés de potentiel pour les réactions rapides et lentes avec et sans nucléation tridimensionnelle sont apportées. Les conclusions théoriques sont validées par l'étude du couple Ag(I)/Ag sur les électrodes d'or et d'argent dans HNO₃ 1 M, KNO₃ 1 M et dans le liquide ionique [EMIM][NTf₂] anhydre ou humide. Le dépôt d'argent s'effectue sans aucune surtension de nucléation tridimensionnelle seulement dans HNO₃ et dans [EMIM][NTf₂] anhydre. La réaction électrochimique est rapide dans les solutions aqueuses et dans [EMIM][NTf₂] humide tandis qu'elle est lente dans [EMIM][NTf₂] anhydre. Les paramètres cinétiques sont déterminés par simulation numérique.

Mots clés : dépôts métalliques; voltamétrie à escalier de potentiel; voltamétrie à signaux carrés de potentiel; couple Ag(I)/Ag; électrode d'or; électrode d'argent; cinétique électrochimique; nucléation tridimensionnelle; HNO₃; KNO₃; [EMIM][NTf₂]

Abstract

Electrochemical methods with potential or current imposing for the study of reactions with metal deposition on the same metal and on foreign substrate are reviewed. New information is provided on staircase voltammetry and square wave voltammetry for fast and slow electrode reactions with and without three-dimensional nucleation. Theory is validated through the study of Ag(I)/Ag couple on gold and silver electrodes in 1 M HNO₃, 1 M KNO₃ and in dry or wet [EMIM][NTf₂] ionic liquid. Silver deposition takes place without any three-dimensional nucleation overvoltage only in HNO₃ and in dry [EMIM][NTf₂]. The electrochemical reaction is fast in aqueous solutions and in wet [EMIM][NTf₂] while it is slow in dry [EMIM][NTf₂]. Kinetic parameters are determined by numerical simulation.

Keywords : metal deposition; staircase voltammetry; square wave voltammetry; Ag(I)/Ag couple; gold electrode; silver electrode; electrochemical kinetics; three-dimensional nucleation; HNO₃; KNO₃; [EMIM][NTf₂]