

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité : ELECTROCHIMIE

présentée par

Jane ZOPPAS FERREIRA

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

Sujet de la thèse :

ELECTROCRISTALLISATION ET DISSOLUTION DU ZINC DANS UN ELECTROLYTE ALCALIN
EN CIRCULATION : CAS D'UNE ELECTRODE POREUSE ET
D'UNE ELECTRODE MASSIVE BOMBARDEE PAR DES PARTICULES SPHERIQUES

Soutenue le 8 juillet 1991

devant le jury composé de :

Mrs	M. CHEMLA	Président
	J. VEDEL	Rapporteur
	G. VALENTIN	Rapporteur
	G. BRONOEL	Examineur
	R. WIART	Examineur
	F. HUET	Examineur

*A Carlos,
complicité et tendresse
dans cette traversée.*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Michel FROMENT, Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, qui m'a si bien accueillie pendant mon séjour.

Ce travail a été réalisé avec le support financier de l'UFRGS -Universidade Federal do Rio Grande do Sul- et de la CAPES, organisme brésilien de soutien à la recherche scientifique.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Robert WIART, Directeur de Recherche au CNRS, qui, tout au long de ce travail, en me faisant profiter de son expérience, m'a constamment guidée et encouragée.

Je remercie vivement Messieurs Jacques VEDEL et Gérard VALENTIN, qui ont bien voulu analyser ce mémoire en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Marius CHEMLA, Président de mon jury, et Monsieur Guy BRONOEL, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je dois beaucoup à la compétence et à la disponibilité de Madame Chantal CACHET qui a suivi de très près mes recherches en m'apportant une aide précieuse.

Je dois exprimer également mes remerciements à Monsieur François HUET, qui a aussi suivi mon travail et m'a guidée dans l'apprentissage de la technique d'analyse des fluctuations.

Je ne saurais suffisamment remercier chacune des personnes qui, tout au long de ce travail, m'ont beaucoup aidée :

- Messieurs Claude GABRIELLI, Michel KEDDAM, Hisasi TAKENOUTI, Claude DESLOUIS et Hubert CACHET, pour leurs conseils précieux.*
- Madame Jacqueline SAUVINET et Mademoiselle Françoise PILLIER, pour leur aide dans l'observation et l'analyse des surfaces.*
- Madame Françoise HAUBERT, pour son aide en informatique.*
- Messieurs Jean-Pierre TOQUE, Jean-Louis PERNIERE et Alain BULLIER, pour le soutien technique à mes recherches.*
- Monsieur Roland VAESKEN, Mesdames Isabelle CHOQUET et Sylvie BRIN, Monsieur Santi MAURO, pour la réalisation pratique de ce mémoire.*

Je ne peux enfin manquer de remercier toutes les personnes qui, par leur amitié et esprit de coopération, ont rendu mon séjour très agréable.

RESUME

Le comportement de deux types d'électrode de zinc en milieu alcalin a été étudié : une électrode poreuse traversée par un électrolyte et une électrode massive soumise à l'impact de billes mises en circulation avec l'électrolyte. A partir des mesures d'impédance électrochimique, on montre que l'électrode poreuse équivaut à un milieu constitué de pores cylindriques dont on suit les changements de texture en fonction de la polarisation. Il s'avère que, même avec une circulation forcée, la pénétration du courant dans les pores reste très faible notamment lorsque l'électrode débite du courant anodiquement ou cathodiquement. L'effet des chocs des billes sur une électrode massive polarisée est étudié par analyse spectrale et temporelle des fluctuations. Les mesures simultanées des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte sont utilisées pour identifier les constantes de temps caractéristiques liées au temps d'approche des billes et à leur temps de séjour près du collecteur. Tandis que l'impact des billes de verre provoque uniquement des effets ohmiques sur les processus de dissolution et d'électrocristallisation du zinc, les billes de zinc provoquent, en plus, des fluctuations de potentiel dépolarisantes et apparaissant aux fréquences élevées. La modélisation de ces fluctuations montre qu'elles sont liées au temps de recharge de la capacité du collecteur à travers l'impédance faradique, qui suit l'échange rapide de charge électrique provoqué par les chocs entre les billes de zinc et le collecteur. Les micrographies des électrodes polarisées et les mesures d'impédance montrent que les chocs des billes exercent en plus des effets sur les phénomènes interfaciaux qui contrôlent les réactions se déroulant sur l'électrode de zinc.

ABSTRACT

In alkaline medium, the behaviour of two types of zinc electrodes has been studied : a porous electrode flowed through by the electrolyte and a solid one collided by spherical particles circulating with the electrolyte. From electrochemical impedance measurements, it is shown that the porous electrode behaves as a cylindrical pores electrode the texture of which changes with increasing polarisation. It was found that even under forced electrolyte circulation, the current penetration in pores is shallow both under anodic and cathodic polarisations. The particles impacts on the solid electrode result in a noise analyzed both in the frequency and time domains. Simultaneous measurements of potential and electrolyte resistance fluctuations are used to identify the characteristic time constants related to the approach and residence times of particles within the electrode vicinity. While glass particles generate only ohmic drop fluctuations during the zinc dissolution or electrodeposition, zinc particles also induced potential fluctuations in the high frequency domain. Modelling these fluctuations has concluded that they are related to the recharging time of the electrode capacitance subsequent to the instantaneous charge exchange taking place when zinc particles collide the electrode. As revealed by impedance spectroscopy and electrode morphology, these collisions also influence the interfacial processes controlling the reactions on the zinc electrode.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
I. LE SYSTEME ZINC/ELECTROLYTE ALCALIN	5
II. ELECTRODE POREUSE	11
II.1. Revue bibliographique	11
II.2. Conditions et méthodes expérimentales	19
II.2.1. Conditions expérimentales	19
II.2.1.1. Electrolyte	19
II.2.1.2. Cellules électrochimiques	19
a) Electrolyseur pour l'électrode poreuse	19
b) Cellule pour l'électrode plane	21
II.2.1.3. Electrodes	21
a) Electrode poreuse	21
b) Electrode plane	22
c) Contre-électrode	24
d) Electrode de référence	24
II.2.2. Méthodes expérimentales	25
II.2.2.1. Caractéristique I-V	25
a) Régulation potentiostatique	25
b) Régulation galvanostatique	25
II.2.2.2. Impédance électrochimique	27
II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage	30

II.3. Résultats expérimentaux	32
II.3.1. Domaine de polarisation cathodique	32
II.3.1.1. Electrode poreuse - Poudre de zinc	32
a) Caractéristique I-V	32
b) Impédance électrochimique	38
II.3.1.2. Electrode poreuse - Billes de zinc	44
a) Caractéristique I-V	44
b) Impédance électrochimique	44
II.3.1.3. Electrode plane	46
a) Caractéristique I-V	46
b) Impédance électrochimique	47
c) Influence du substrat	48
II.3.2. Domaine de polarisation anodique	51
II.3.2.1. Electrode poreuse - Poudre de zinc	51
a) Caractéristique I-V	51
b) Impédance électrochimique	53
II.3.2.2. Electrode plane	56
II.4. Discussion et conclusion	59
A. Première Approche	59
B. Analyse quantitative du milieu poreux	62
Conclusion	73
III. LIT A CIRCULATION DE PARTICULES	75
III.1. Bibliographie et situation de l'étude	75
III.2. Conditions et méthodes expérimentales	80
III.2.1. Electrolyte (nature des particules)	80
III.2.2. Electrolyseur	81
III.2.3. Caractéristique I-V	83

III.2.4. Impédance électrochimique	83
III.2.5. Densité spectrale de puissance du bruit électrochimique	84
A. Description de la chaîne de mesure de la d.s.p.	84
a) Etage d'amplification	85
b) Etage de filtrage	85
c) Analyseur de Fourier	86
B. Principe de mesure de la d.s.p. du bruit électrochimique	87
C. Conditions expérimentales de mesure	88
III.2.6. Analyse des fluctuations de la résistance d'électrolyte	90
a) Voie potentiel	92
b) Voie résistance d'électrolyte	92
III.2.7. Analyse des fluctuations du flux des particules	93
III.2.8. Microscopie électronique à balayage	93
III.3. Résultats expérimentaux	95
III.3.1. Caractéristique I-V	95
III.3.1.1. Domaine de polarisation cathodique	95
a) Influence des billes de verre	98
b) Influence des billes de zinc	98
III.3.1.2. Domaine de polarisation anodique	103
a) Influence des billes de verre	104
b) Influence des billes de zinc	108
III.3.2. Impédance électrochimique	108
III.3.2.1. Domaine de polarisation cathodique	108
a) Influence des billes de verre	110
b) Influence des billes de zinc	112
III.3.2.2. Domaine de polarisation anodique	114
a) Influence des billes de verre	117
b) Influence des billes de zinc	119
III.3.2.3. Potentiel de repos	125

III.3.3. Analyse spectrale des fluctuations de potentiel	128
a) Fluctuations en absence des particules	129
b) Fluctuations en présence des billes de verre	129
c) Fluctuations du flux de particules	141
d) Fluctuations en présence des billes de zinc	143
III.4. Discussion et conclusion	154
III.4.1. Fluctuations liées au transfert de charge	154
a) Contact bille-collecteur	155
b) Recharge du collecteur après le choc	158
c) d.s.p. et impédance	162
d) Calcul de la d.s.p.	165
e) Influence des sauts de potentiel sur l'électrocristallisation du zinc	168
III.4.2. Fluctuations liées à l'effet d'écran	169
III.4.3. Conclusion	184
IV. CONCLUSION GENERALE	185
ANNEXE	189
REFERENCES	191

INTRODUCTION

Les problèmes économiques relatifs à l'utilisation du pétrole ont relancé les études portant sur les véhicules électriques. Pour cette application, une batterie doit avoir certaines caractéristiques telles que densités d'énergie et de puissance suffisamment élevées, faible toxicité, bonne résistance aux variations de température, petit investissement et entretien facile. Parmi les batteries qui sont en train d'être développées actuellement, la batterie Ni-Zn reste à moyen terme un des systèmes les plus prometteurs.

Malgré les bonnes caractéristiques du zinc qui font qu'il soit très souvent utilisé comme anode de batteries (capacité spécifique élevée, forte densité de courant d'échange, faible coût, mise en oeuvre facile des électrodes et faible toxicité), quelques difficultés limitent le cyclage du zinc dans les accumulateurs rechargeables. Les principaux inconvénients résident principalement dans trois phénomènes :

- la variation continue de la géométrie de l'électrode (changement de forme) au cours des cyclages (charge-décharge) due à une perte progressive de la surface active qui finit par se traduire par une chute de la capacité du système ;

- le changement de morphologie des dépôts développés sur l'électrode lors de la décharge : la non-adhérence des dépôts spongieux de zinc et la croissance dendritique du zinc, due à des fortes densités de courants locales liées au changement de forme de l'électrode et susceptibles de provoquer des courts-circuits internes, limitent la rechargeabilité des batteries ;

- la tendance du zinc à se corroder en milieu potasse concentrée en ions zincates qui provoque une autodécharge et réduit ainsi la durée de stockage de la batterie.

Les études sur l'électrode de zinc se poursuivent afin d'éviter ces inconvénients.

Dans le cas du procédé statique, où l'électrode et l'électrolyte sont immobiles, il a été envisagé de modifier la composition chimique de l'électrolyte, en ajoutant

des additifs organiques ou minéraux, et de placer des séparateurs entre chaque anode et cathode.

Une solution également intéressante consiste à faire circuler l'électrolyte dans des conditions hydrodynamiques particulières en laissant l'électrode fixe sous la forme massive ou poreuse. Cette dernière est utilisée afin d'augmenter la surface active de l'électrode.

L'utilisation des courants pulsés est aussi intéressante lors de la recharge pour améliorer la compacité des dépôts.

La Société SORAPEC s'est efforcée de développer un procédé dynamique dans lequel l'électrode négative est constituée de billes de polymère recouvertes de zinc et mises en circulation avec l'électrolyte. Une pompe entraînant l'électrolyte de façon intermittente permet deux phases de fonctionnement : une phase de circulation et une phase de sédimentation des particules. Ainsi, avec une électrode qui se renouvelle constamment, le changement de forme peut être éliminé et la circulation des particules peut éviter la croissance des dendrites. De plus, un "lit de billes" sur le collecteur de courant pendant la phase d'arrêt de la pompe présente une structure poreuse augmentant la surface réactive.

Le présent travail s'est intégré dans une Action de Recherche Coordonnée du PIRSEM qui a été intitulée "Rechargeabilité de l'électrode de zinc dans les générateurs électrochimiques", suscitée et soutenue par la Société SORAPEC.

Notre travail est donc plus spécifiquement consacré à l'étude du procédé SORAPEC, avec circulation d'électrolyte, soit à travers un lit poreux fixe, soit dans un électrolyseur où une électrode fixe de zinc est constamment bombardée par des particules isolantes ou conductrices.

Dans le premier chapitre, nous exposerons une mise au point des données de la littérature consacrée aux propriétés des électrolytes alcalins et au comportement des électrodes massives de zinc dans ces électrolytes lors de la charge et de la décharge.

Le deuxième chapitre est consacré à l'électrode poreuse. A partir des mesures d'impédance et à l'aide d'un modèle de pores cylindriques, nous

montrons que l'on peut caractériser le milieu poreux et déterminer sa surface active en fonction de la polarisation.

Dans le chapitre III, un lit à circulation de particules sera décrit : on montrera que l'association des techniques d'impédance électrochimique et d'analyse de fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte permet d'identifier les processus impliqués dans les collisions entre les billes, conductrices ou isolantes, et le collecteur de courant.

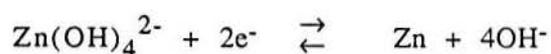
CHAPITRE I

LE SYSTEME ZINC/ELECTROLYTE ALCALIN

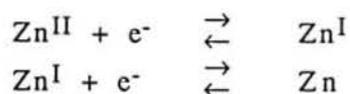
Il vient de paraître une récente mise au point sur le comportement de l'électrode de zinc dans les batteries rechargeables, où l'on peut trouver une vaste bibliographie (581 références) sur les recherches et développements réalisés sur ce sujet, durant la période de 1975 à 1990 [1].

Nous allons nous intéresser dans cette revue au mécanisme des réactions que subit une électrode de zinc dans les électrolytes alcalins, en nous limitant ici aux études effectuées avec une électrode massive, afin de bien séparer les problèmes liés aux réactions électrochimiques de ceux provenant de la distribution de potentiel que l'on rencontre dès que l'on utilise un milieu dérivé. En particulier, nous allons rappeler les résultats les plus récents obtenus dans les différentes opérations de recherche complémentaires qui ont été menées dans le cadre de l'A.R.C. déjà citée et dans laquelle notre travail s'est inséré.

Jusqu'à nos jours, tous les mécanismes proposés dans la littérature [2-9] admettent la réaction globale de l'électrocrystallisation et de dissolution anodique du zinc en milieu alcalin comme étant :



Les valeurs assez dispersées des paramètres cinétiques, obtenues à partir de mesures d'ordre de réaction, de densité de courant d'échange et de pente de Tafel effectuées dans des conditions pseudo-stationnaires, sont dues à des controverses entre les chemins réactionnels de chaque mécanisme. Les réactions de nature chimique qui participent au processus global diffèrent selon les auteurs. Malgré ces controverses, tous sont en accord avec l'idée que la décharge des ions zincates ainsi que la dissolution du zinc se déroulent en deux étapes successives de transfert de charge :



où Zn^{II} correspond à l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$ et Zn^I est un intermédiaire monovalent probablement hydroxylé, tel que $ZnOH$, $Zn(OH)_2$ ou $Zn(OH)_3^-$.

En outre, tous ces modèles cinétiques n'étaient pas suffisants pour rendre compte des processus de relaxation révélés aux basses fréquences par la technique d'impédance électrochimique [10-14], ni pour expliquer la forte activation de l'électrode observée à partir des courbes I-V tracées dans des conditions stationnaires aussi bien dans la direction cathodique qu'anodique [10,11,13].

Ce n'est que très récemment que des phénomènes supplémentaires ont pu être identifiés en confrontant à l'expérience un modèle réactionnel qui tient compte de la formation d'une couche sur la surface de l'électrode [15-18], les propriétés de cette couche dépendant de la polarisation de l'électrode.

L'étude de l'électrode de zinc en milieu alcalin concentré (KOH 5M + ZnO 0,5M) [15-17] a montré que, sous polarisation cathodique, la courbe I-V présente deux régions distinctes : un blocage de l'électrode aux faibles surtensions ($\eta < \eta^*$ où $\eta^* = 12-17$ mV) ainsi qu'une activation brutale à polarisation plus élevée.

Aux faibles surtensions cathodiques, il a été montré [15,16] que le blocage de l'électrode est dû à la formation lente d'une couche poreuse interfaciale semi-bloquante à travers laquelle la diffusion lente des ions Zn^{II} contrôle la croissance irrégulière des dépôts de zinc. Le modèle d'interphase stratifiée proposé indique que le coefficient de transport de matière à l'intérieur de la couche poreuse s'active avec la polarisation. Il montre également que la décharge des ions zincates implique, en plus de la diffusion, une migration ionique dans une sous-couche conductrice dont les propriétés électriques dépendent aussi de la polarisation. L'analyse in-situ de la surface de l'électrode par la spectroscopie Raman a identifié la couche inhibitrice comme étant constituée d'oxyde de zinc mal cristallisé [19].

Dès que la polarisation cathodique dépasse un certain seuil de surtension (de 10 à 20 mV selon l'électrolyte), l'électrode de zinc s'active brutalement et les dépôts formés sur la surface sont compacts. Les mesures d'impédance électrochimique [15,17] montrent que le comportement purement capacitif caractéristique de la région de faible surtension est alors complètement modifié : l'impédance de l'électrode devient inductive en basse fréquence traduisant l'activation de l'électrode. Le mécanisme réactionnel proposé, qui considère aussi deux réactions successives de transfert de charge, montre que c'est la dégradation brutale de la

couche semi-bloquante qui autorise la décharge rapide des ions zincates, ce qui engendre la formation de dépôts compacts. Les effets inductifs trouvés dans l'impédance traduisent, outre la relaxation de la concentration de l'intermédiaire monovalent Zn^I dans la couche devenue conductrice, la relaxation de la géométrie de la couche qui s'amincit et s'étale sur toute l'électrode quand la polarisation croît. Ce modèle explique également que le produit de la résistance de transfert R_t par la densité de courant i reste faible devant la surtension η , en raison de l'activation de la conductibilité mixte de la couche avec η .

Il a aussi été montré que la présence d'une anode de zinc soluble, lors de l'électrocristallisation du zinc, génère des espèces dissoutes appelées ADZ (zinc dissous anodiquement) [15,16]. En arrivant à la cathode, ces ADZ créent des hétérogénéités dans la couche conductrice interfaciale et déstabilisent la croissance des dépôts compacts en faveur des dépôts spongieux non-adhérents. A partir de ces résultats, les auteurs ont confirmé l'existence d'une corrélation entre l'impédance de l'électrode en basse fréquence et la morphologie des dépôts : une impédance capacitive du type diffusionnel caractérise les dépôts spongieux ou irréguliers alors qu'une impédance inductive caractérise les dépôts compacts.

L'idée d'une couche présente sur la surface de l'électrode a permis aussi de développer récemment un modèle cinétique [15,18] décrivant la dissolution active du zinc en milieu alcalin. En considérant que la réaction se déroule à travers une couche poreuse interfaciale conductrice, et en utilisant un modèle de ligne de transmission caractéristique des électrodes poreuses, il a été montré que la dissolution active du métal se fait essentiellement au fond des pores d'une couche conductrice de produits d'oxydation qui se dégrade progressivement avec l'augmentation de la polarisation.

L'influence de certains additifs organiques sur les processus de l'électrocristallisation et de la dissolution du zinc a été étudiée. En particulier, l'addition d'un tensioactif fluoré (F1110 ATOCHEM) en petite quantité dans l'électrolyte modifie les propriétés de la couche interfaciale dans le domaine de polarisation cathodique [15,17]. Il réduit l'épaisseur de la couche semi-bloquante et inhibe la croissance des dépôts spongieux. Sa propriété de s'adsorber sur la surface de l'électrode et de modifier les propriétés électrique et géométrique de la couche conductrice favorise la formation des dépôts compacts, même en présence des ADZ déstabilisants. Cependant, la compétition entre l'adsorption de l'inhibiteur

organique et la décharge des ions métalliques conduit souvent à une non-uniformité des dépôts compacts sur l'électrode.

Ce même additif exerce aussi un effet inhibiteur sur la dissolution du zinc [15] : l'inhibition porte sur la réaction de dissolution ainsi que sur la formation de la couche poreuse conductrice interfaciale. Un autre additif, le $N(Bu)_4Br$ (bromure de tétrabutylammonium) parvient à inhiber la corrosion du zinc [18] en modifiant les paramètres cinétiques des réactions ainsi que les propriétés géométriques et la conductivité de la couche poreuse.

Parallèlement aux études cinétiques des réactions se déroulant sur l'électrode de zinc, les propriétés structurales de la solution alcaline à partir de laquelle une batterie est rechargée ont été étudiées.

La structure de l'espèce Zn^{II} présente dans les solutions alcalines concentrées a été déterminée par des études potentiométriques pour la première fois en 1954 [20]. Malgré le consensus général admettant que dans les solutions alcalines concentrées le zinc se dissout sous forme de tétrahydroxozincate $Zn(OH)_4^{2-}$, la littérature présente quelques controverses en ce qui concerne les solutions sursaturées en zinc. Certains chercheurs attribuent la sursaturation à la formation de chaînes polyzincates, ces polymères étant formés par condensation de zincate avec élimination d'eau [21,22]. Hampson et al [2] supposent que l'espèce responsable de la saturation est l'espèce non-hydratée $Zn(OH)_2^{2-}$. Les études menées récemment par EXAFS excluent l'hypothèse de chaînes polyzincates, car aucune liaison Zn-Zn n'a été mise en évidence [23,24].

Dans une récente étude [23], pour concilier les résultats obtenus par diverses techniques d'analyse (RNM, Diffraction des neutrons, EXAFS), l'auteur a été conduit à proposer une hypothèse nouvelle où l'espèce responsable de la sursaturation serait de la forme $ZnO(OH)_2^{2-}$, distincte de l'espèce présente en solution non saturée, $Zn(OH)_4^{2-}$. Bien qu'il n'ait pas été possible de le mettre en évidence par les analyses, une interprétation cohérente suggère que l'espèce ZnO_2^{2-} serait identifiable à l'ADZ, responsable de la formation des dépôts électrolytiques de zinc spongieux.

La stabilité des solutions sursaturées a aussi été étudiée dans cette même étude [23].

Les résultats acquis par la technique de néphélométrie ont permis de montrer que les solutions sursaturées commencent à se décomposer dès la fin de leur préparation. La précipitation de ZnO exerce un effet catalytique sur la décomposition des solutions sursaturées. La présence de silicate dans l'électrolyte n'empêche pas la précipitation de l'oxyde de zinc mais elle inhibe ses propriétés catalytiques. Ce résultat confirme l'hypothèse de Foller [25,26] selon qui le silicate agit en s'adsorbant sur le ZnO, l'empêchant ainsi de catalyser la réaction de décomposition.

Une technique qui peut être utilisée pour remédier aux problèmes de croissance dendritique du zinc ou de formation des dépôts spongieux est l'utilisation des courants pulsés. Dans une récente publication, il est montré qu'un rapport de 1/8 à 1/10, entre la durée de l'impulsion et le temps de repos, améliore la compacité du dépôt de zinc en milieu KOH 8M [27].

En outre, les auteurs montrent qu'une faible redissolution partielle du dépôt pendant la période entre deux impulsions assure la formation de dépôts compacts bien cristallisés.

Il est clair que tous ces récents résultats ont contribué à éclaircir certains phénomènes et ont ouvert des perspectives pour augmenter l'efficacité des accumulateurs rechargeables à l'anode de zinc.

Au cours de notre travail, nous nous efforcerons d'utiliser et d'appliquer ces connaissances concernant les propriétés des électrolytes et le comportement d'électrodes de zinc massives au problème qui nous intéresse plus particulièrement ici, à savoir l'étude de la charge et de la décharge d'une électrode de zinc divisée, sous forme soit d'une poudre soit d'un collecteur bombardé par des particules. Etant donné l'attention plus importante que nous avons portée à ces milieux divisés, nous présenterons une analyse bibliographique spécifique au début des chapitres II et III respectivement consacrés aux poudres de zinc et à l'électrode à circulation de particules.

CHAPITRE II

ELECTRODE POREUSE

II.1. Revue bibliographique

Les électrodes à texture finement divisée, appelées généralement électrodes poreuses, sont largement employées pour de nombreuses applications industrielles (construction de piles et de batteries, réacteurs électrochimiques, etc...). Son utilisation est souhaitable quand une grande surface réactive est nécessaire dans un volume réduit.

Le bon fonctionnement d'une électrode poreuse est déterminé, non seulement par la cinétique de l'interface matière active/électrolyte, mais également par deux phénomènes inhérents à ce type d'électrode : distributions de potentiel et/ou de concentration dans le milieu lui-même. Donc le système milieu poreux rempli d'électrolyte sera régi par trois expressions fondamentales qui décrivent le comportement local de l'électrode poreuse :

a) la chute ohmique :

$$\frac{dE(x)}{dx} = -R_e I(x)$$

où le potentiel E et le courant I qui traverse le milieu poreux sont des fonctions de la distance x depuis l'entrée du pore. R_e est la résistance locale d'électrolyte.

b) la cinétique interfaciale :

$$\frac{dI(x)}{dx} = K C(x)$$

où K est la constante de vitesse dépendant du potentiel local $E(x)$ et $C(x)$ la concentration locale des espèces régissantes, la réaction étant supposée du premier ordre.

c) la loi de Fick :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K_p C(x)$$

où K_p est appelée la constante de vitesse pseudo-homogène, qui décrit la vitesse de réaction apparente dans le volume d'électrolyte contenu dans le pore.

En ce qui concerne la distribution de concentration à l'intérieur du pore, deux types de gradients peuvent être considérés en présence de courant traversant le pore :

- a) le gradient radial de concentration : processus de diffusion similaire à celui rencontré sur une électrode plane en présence d'une concentration suffisante de réactif dans l'électrolyte contenu le long de l'axe du pore cylindrique.
- b) le gradient axial de concentration : plus spécifique de l'électrode poreuse ou volumique, ce type de gradient apparaît essentiellement en absence de convection forcée à travers la texture poreuse.

A. Modèles théoriques

En grande majorité, les modèles que l'on trouve dans la littérature considèrent uniquement la structure macroscopique des électrodes poreuses, le milieu poreux étant constitué d'une superposition de phases homogènes.

Le modèle le plus simple utilisé pour expliquer le comportement d'une électrode poreuse est le modèle du pore cylindrique élaboré par De Levie [28]. Sa validité s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses :

- a) Les pores sont uniformes et remplis d'électrolyte de façon homogène.
- b) La résistivité de la solution est indépendante de la longueur des pores : le produit de réaction n'a pas d'effet sur la conductibilité stabilisée par la présence d'un électrolyte support.
- c) La conductibilité de la phase solide est infinie.
- d) L'impédance pariétale locale est indépendante de la longueur du pore. Le système est alors linéaire et l'impédance ne dépend pas du potentiel.

La Figure II.1.1 présente le schéma d'un pore de longueur l et de rayon r rempli d'électrolyte, ainsi que le circuit équivalent correspondant.

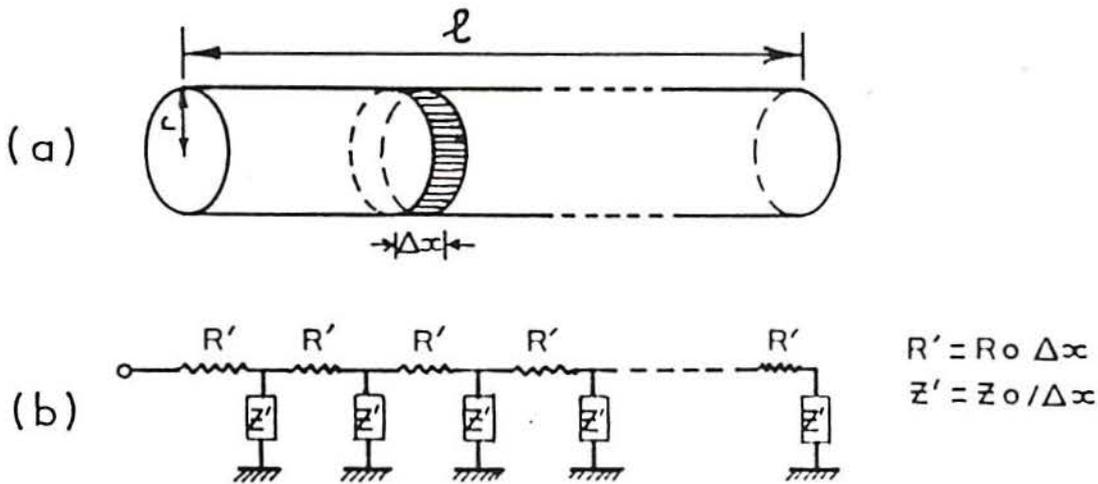


Figure II.1.1 : a) Représentation schématique d'une électrode à pore cylindrique.
 r = rayon ; l = longueur ; Δx = épaisseur d'une tranche en forme de disque.
 b) Circuit équivalent.

Si l'on considère une tranche (un disque) du cylindre, d'épaisseur Δx , la résistance d'électrolyte R' entre les deux faces de cette tranche sera :

$$R' = R_0 \Delta x \quad \text{où} \quad R_0 = \rho / \Pi r^2$$

R_0 étant défini comme la résistance d'électrolyte par unité de longueur du pore.

De même, l'impédance Z' due à cette tranche sera :

$$Z' = Z_0 \Delta x \quad \text{où} \quad Z_0 = Z / 2 \Pi r$$

Z_0 étant défini comme l'impédance interfaciale par unité de longueur du pore, et Z est l'impédance interfaciale par unité de surface de l'électrode.

L'impédance d'une électrode poreuse peut être représentée par une liaison en série de chaque élément R' et Z' en ligne de transmission comme l'illustre la Figure II.1.1b. Cette impédance peut être calculée par l'expression :

$$Z_p = \sqrt{R_0 Z_0} \operatorname{cotgh} (l/\lambda)$$

où $\lambda = \sqrt{Z_0 / R_0}$ désigne la profondeur de pénétration du signal électrique.

Aux faibles fréquences, la résistance d'électrolyte devient faible devant l'impédance interfaciale, $Z_0 \gg R_0$, et le signal pénètre jusqu'au fond du pore ($\lambda > l$). L'impédance du pore devient :

$$Z_p = \frac{Z_0}{l} = \frac{Z}{2\pi r l}$$

et elle se comporte alors comme une électrode plane ayant une surface égale à celle du pore cylindrique.

Pour des fréquences élevées, $\lambda \ll l$, alors $Z_p = \sqrt{Z_0 R_0}$. La longueur du pore n'intervient plus dans l'impédance Z_p qui se rapporte alors à un pore cylindrique de longueur semi-infinie. L'impédance se caractérise par un angle de phase égal à la moitié de celui de l'électrode plane, par exemple 45° pour une électrode bloquante.

Kaiser et al [29] ont considéré un autre modèle, celui des pores à symétrie cylindrique, de forme ouverte ou occluse. Dans ce modèle, ils expriment l'impédance comme une fonction du rayon du pore qui dépend de la profondeur dans la matériau, et ils calculent numériquement par itération la dispersion de la fréquence pour des pores de différentes formes. L'utilisation de ce modèle nécessite de connaître la géométrie des pores.

Une analyse théorique des distributions de courant dans des électrodes poreuses tenant compte d'une réaction de type Tafel et du transport de matière a été réalisée par Newman et Tobias [30]. Ce type d'approche semi-analytique ne peut être fait que si l'on considère un milieu poreux ayant une géométrie uniforme sur toute la longueur.

Des considérations sur la structure du matériau poreux sont faites dans l'approche fractale du milieu poreux [31] où la géométrie uni-dimensionnelle est remplacée par une géométrie fractale déterminée.

Une approche intéressante est apparue récemment dans la littérature. Le modèle de Kramer et Tomkiewicz [32] considère le milieu poreux comme ayant des interconnexions entre les pores. Alors un réseau tridimensionnel est défini et un traitement numérique simule une interpénétration des conducteurs ionique et électronique.

Lanzi et Landau [33] ont très récemment développé un modèle où la tortuosité des pores est interprétée en termes de constriction greffées sur les pores cylindriques. Raistrick a présenté récemment une compilation assez complète de ces modèles et de leurs applications à l'étude des électrodes poreuses [34].

B. Etudes expérimentales

Diverses études expérimentales ont été effectuées en utilisant des électrodes constituées de pores-modèles pour déterminer les distributions de courant dans des électrodes poreuses. Nous allons rappeler ici quelques études où le pore-modèle a été utilisé pour simuler, en particulier l'électrode de zinc.

Yao et al [35] ont montré, d'abord par un développement mathématique, que pour une électrode poreuse uni-dimensionnelle de zinc dans un électrolyte alcalin, la distribution de courant pendant les périodes de charge et décharge est différente. En utilisant des électrodes sectionnées, ils ont mesuré les distributions de courant et ils ont montré que le courant pénètre plus profondément dans l'électrode pendant la période de charge que pendant la décharge. De plus, ils ont observé que la passivation commence toujours à l'entrée du pore.

Dans un travail ultérieur, cette même équipe [36] a montré que la faible pénétration du courant pendant la dissolution du zinc est due à la valeur élevée de la résistance d'électrolyte par rapport à la résistance de transfert de charge et celle de la diffusion des ions OH^- .

Ces résultats ont été confirmés par Sunu et Bennion [37] qui expliquent la non uniformité du courant dans une poudre de zinc compactée, par un appauvrissement de l'électrolyte à l'intérieur des pores.

En utilisant une électrode constituée d'un pore unique, Katan et al [38] ont analysé les changements de morphologies et les profils de produits de réaction dans le pore de zinc en solution de KOH 10M saturée avec ZnO. La formation de ZnO apparaît comme le processus anodique prédominant avec une pénétration très faible dans le pore. Du côté cathodique, la présence de bulles d'hydrogène paraît être liée à la croissance dendritique du zinc.

Ces résultats obtenus en utilisant des pores-modèles ont confirmé les études de Breiter [39] réalisées avec des électrodes poreuses composées soit de poudre de zinc, soit de poudre amalgamée. La comparaison des courbes I-V des électrodes poreuses avec les électrodes planes a montré que seule une petite fraction de l'intérieur des différentes électrodes poreuses de zinc était active pendant le processus anodique.

Pour essayer d'améliorer l'uniformité de la distribution du courant dans des électrodes poreuses de zinc, Hampson et col. ont largement étudié le comportement électrochimique d'électrodes de zinc modifiées, soit par amalgamation [40,41], soit par incorporation de polymères [42-44]. L'addition de Hg dans l'électrode est utile pour éviter la réaction de dégagement de H_2 impliquée dans l'autodécharge au potentiel de circuit ouvert.

Une autre manière pour remédier à la distribution non uniforme du courant est de faire circuler l'électrolyte soit devant, soit à travers l'électrode poreuse.

Iacovangelo et al [45] ont étudié l'électrocristallisation du zinc dans des électrodes poreuses de carbone dans un flux d'électrolyte $ZnBr_2 + KBr + NaCl$. Ils ont démontré que les dépôts de zinc suivent une distribution de courant primaire non uniforme provenant de la résistance ohmique. Ils ont conclu qu'une vitesse de circulation d'électrolyte élevée, des densités de courant modérées et une porosité élevée augmentent l'uniformité des dépôts. Certains additifs organiques se sont montrés efficaces pour augmenter la pénétration, en particulier une combinaison de fluorosurfactants et butyrolactone, qui a pour effet d'inhiber la formation des dendrites.

La direction du flux d'électrolyte et la position relative des électrodes paraissent avoir une influence sur la qualité des dépôts obtenus sur des électrodes poreuses. Les études de circulation à travers des électrodes constituées de poudre de zinc ont montré que l'anode placée en "upstream" favorise la formation des dépôts compacts [46,47].

Il est clair que ces problèmes de distributions non uniformes de courant mises en évidence expérimentalement pendant les cyclages (charge et décharge) des électrodes poreuses doivent être maîtrisés pour concevoir une électrode de batterie. En effet, il paraît important de connaître la profondeur de la pénétration dans les électrodes pour l'optimisation du système. Il est donc intéressant d'avoir

des techniques qui puissent caractériser la texture des électrodes poreuses réelles et suivre l'évolution de cette texture au cours des cycles de charge et décharge d'une batterie.

La technique d'impédance électrochimique se montre efficace pour caractériser ces électrodes poreuses. Nous allons nous limiter ici à présenter quelques exemples de caractérisation du milieu poreux, particulièrement ceux qui utilisent le modèle des pores cylindriques, le modèle de base étant celui de De Levie [28]. Une revue plus complète sur l'utilisation des méthodes d'impédance pour caractériser les milieux poreux peut être trouvée en [34].

Wiat et al ont caractérisé la texture d'électrodes poreuses formées de poudre de zinc dans un milieu faiblement réactif [48] et dans des électrolytes acides [49]. En effectuant des mesures d'impédance électrochimique, ils ont montré que dans le milieu peu réactif (LiClO_4 1M dans le carbonate de propylène), l'électrode poreuse de zinc se comporte comme des pores cylindriques équivalents. Les paramètres caractéristiques du milieu poreux ont été déterminés à partir des valeurs de la capacité de l'électrode, de la résistance d'électrolyte dans les pores, et de la porosité de l'électrode [48]. Le modèle de pores cylindriques reste encore valable pour expliquer le comportement de l'électrode poreuse de zinc en milieu acide plus réactif [49]. Les paramètres géométriques caractéristiques des pores ne sont pas modifiés par le processus de corrosion qui crée essentiellement une rugosité du matériau sur la surface latérale des pores.

Lorenz et al [50] ont caractérisé la texture des électrodes poreuses de nickel Raney dans des solutions de NaOH saturées en H_2 . Une analyse quantitative des diagrammes d'impédance basée sur le modèle de pores cylindriques et en utilisant un ajustement non linéaire de moindres carrés a permis de déterminer les paramètres structuraux et cinétiques du système. Ces auteurs ont trouvé que la longueur effective de l'électrode n'est pas la même selon la polarisation anodique ou cathodique. Ils expliquent cette différence par une rétention de H_2 dans les pores qui conduit à une diminution du nombre de pores électrochimiquement actifs et à un déplacement de l'électrolyte.

MacDonald et al [51] ont pu caractériser la dégradation des électrodes $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ en faisant une modification du modèle de pores cylindriques de De Levie. Dans leur modèle, ils considèrent l'épaisseur finie des électrodes réelles en considérant que la pénétration du signal a.c. à basse fréquence est de même ordre

de grandeur que l'épaisseur du matériau poreux. De plus, ils introduisent une résistance finie de la phase solide active pour tenir compte de la dégradation de la résistance de contact entre particules provoquée par des tensions internes. Leurs résultats montrent que la longueur moyenne des pores et le nombre moyen des pores actifs diminuent pendant le cyclage. La résistivité moyenne de la phase solide est augmentée, pendant que celle de la phase solution reste pratiquement constante au cours des cyclages.

Ce même modèle a été utilisé pour expliquer la cinétique de la dissolution active du zinc à travers une couche conductrice poreuse, dans des électrolytes alcalins [18], ainsi que pour modéliser l'impédance d'un lit fluidisé contenant des particules d'or dans une solution de KOH [52].

Ces possibilités nous ont conduits à utiliser la technique d'impédance électrochimique pour caractériser un milieu poreux constitué de particules de zinc normalement utilisées dans des batteries. Il est en effet intéressant de savoir si ces électrodes travaillent en profondeur, c'est-à-dire sur toute la surface poreuse, pendant les périodes de charge et décharge.

Pour cela, nous avons conçu un électrolyseur où l'électrolyte alcalin peut traverser le milieu poreux fixe en essayant ainsi d'éliminer les gradients de concentration.

Ce sont les résultats concernant cet électrolyseur qui seront présentés dans ce présent chapitre.

II.2. Conditions et méthodes expérimentales

II.2.1. Conditions expérimentales

II.2.1.1. Electrolyte

Les solutions électrolytiques utilisées dans cette partie de l'étude ont été préparées à partir de produits Merck pro-analyse et d'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions, filtrée sur charbon actif puis bidistillée dans un appareil à quartz.

La composition choisie, KOH 5M + ZnO 0,5M, a été obtenue par dissolution d'oxyde de zinc dans une solution d'hydroxyde de potassium très concentrée (15-20M) suivie d'une dilution progressive. Le choix de cette concentration porte sur le fait qu'elle est assez proche de celles utilisées dans des accumulateurs énergétiques alcalins.

II.2.1.2. Cellules électrochimiques

a) Electrolyseur pour l'électrode poreuse :

L'électrolyseur est présenté sur la Figure II.2.1. Une pompe centrifuge amène l'électrolyte de façon ascendante à un canal de 3mm de diamètre où se place l'électrode poreuse et ensuite la contre-électrode. En sortant de la cellule, l'électrolyte tombe dans un réservoir et il est remis en circulation de façon continue. Entre l'électrode poreuse et la contre-électrode, un capillaire amène l'électrolyte en contact avec l'électrode de référence. Un débitmètre type tube de Brooks placé à l'entrée de la cellule indique le débit qui peut être contrôlé à l'aide d'un rototransfo alimentant la pompe centrifuge.

La cellule (partie de l'électrolyseur qui contient les électrodes) et le réservoir sont en plexiglas et la tuyauterie est en tygon, ces deux matériaux étant inertes dans la potasse concentrée.

Un système de circulation dérivée permet d'homogénéiser l'électrolyte, par élimination des bulles gazeuses, avant de le faire passer à travers l'électrode poreuse. Avant chaque expérience, on faisait circuler l'électrolyte (600 ml)

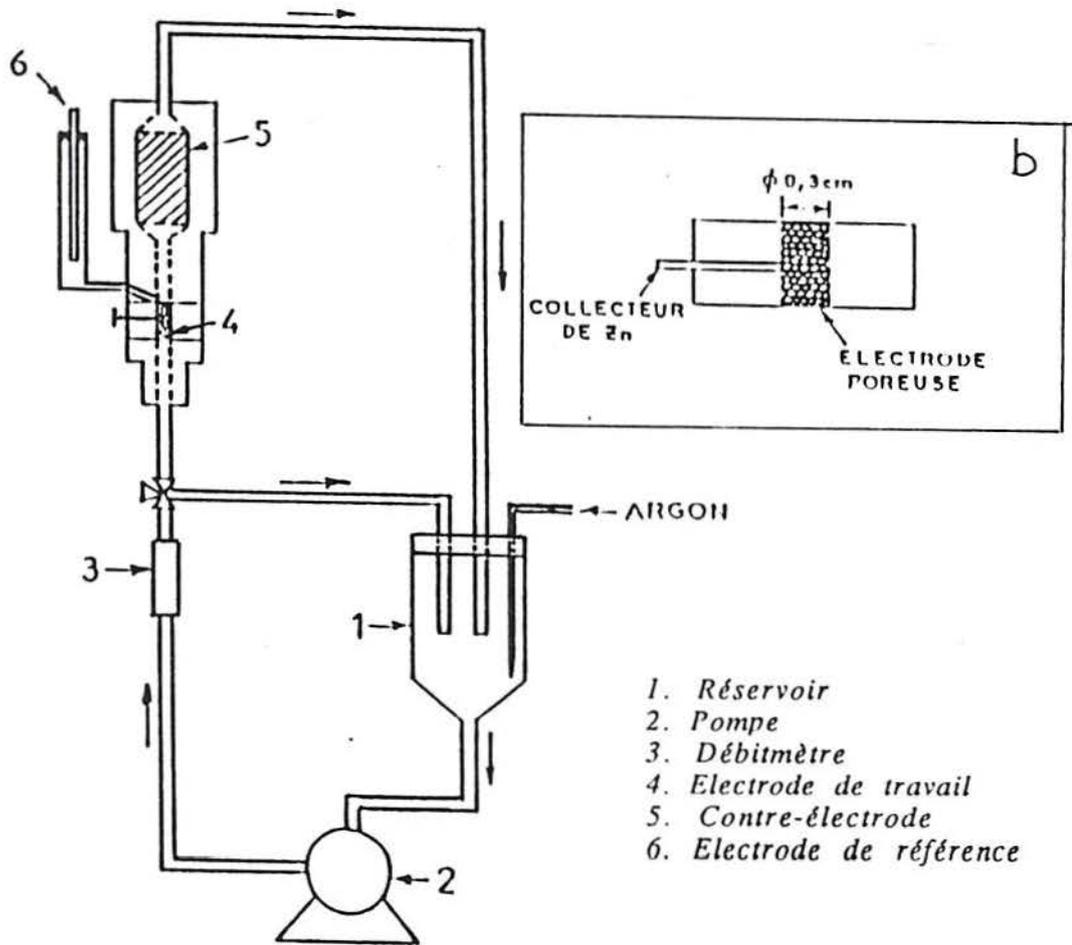


Figure II.2.1 : a) Electrolyseur à circulation d'électrolyte à travers une électrode poreuse.
 b) Agrandissement de la partie de la cellule qui contient l'électrode poreuse.

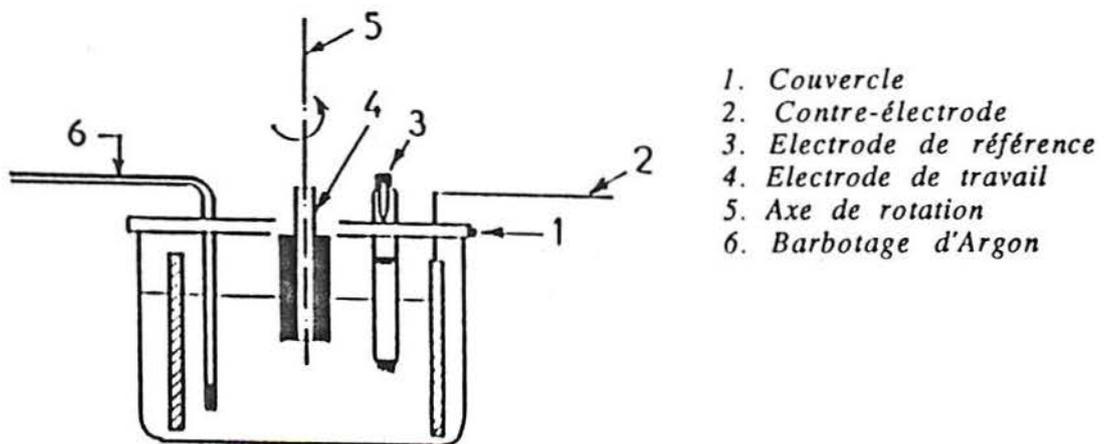


Figure II.2.2 : Cellule d'électrolyse pour l'électrode à disque tournant.

pendant 30 minutes environ sous barbotage d'argon et, dès que l'électrolyte devenait limpide, on le faisait passer dans la cellule.

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

b) Cellule pour l'électrode plane :

Cette cellule, présentée sur la Figure II.2.2, est constituée d'un béccher en polyéthylène de 250 ml de capacité. Un couvercle en chlorure de polyvinyle (PVC) permet de positionner les trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence), ainsi que le tube assurant le barbotage d'argon.

II.2.1.3. Electrodes

Les deux systèmes électrochimiques étant à trois électrodes, voici les caractéristiques des électrodes utilisées :

a) Electrode poreuse :

Ces électrodes de travail ont été préparées à partir de deux sortes de particules de zinc, toutes les deux utilisées dans des accumulateurs électrochimiques industriels :

- Poudre de Zn de pureté 99,99%, de taille irrégulière comme le montre la Figure II.2.3. La distribution de taille des particules a été déterminée auparavant [48] et est rappelée sur la Figure II.2.4. Le tableau II.2.1. présente le degré d'impureté du zinc. Cette poudre a été fournie par le Centre de Recherche de la Pile Wonder.

- Sphères de polystyrène nickelées (1 μm), cadmiées (1 μm) et zinguées (50 μm), de diamètre total entre 300 et 500 μm et de densité 2,8 g.cm^{-3} . La Figure II.2.5 montre l'aspect de ces particules, qui ont été réalisées et offertes par la Société Sorapec. Au long de ce chapitre, ces particules seront appelées "billes de zinc" ou tout simplement "billes".

Avant la préparation de l'électrode, les particules, indépendamment de leur nature, ont été nettoyées à l'eau distillée et plusieurs fois rincées avec une solution de KOH diluée afin d'enlever les produits d'oxydation de la surface. Cette procédure a été répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une solution limpide après

rinçage. Une fois propres, les particules pouvaient être versées dans le canal de 3mm de diamètre et 1 cm de longueur de la cellule (Figure II.2.1.b). Une toile de nylon (de maille 60 μm), placée dans la partie inférieure de la pièce en plexiglas, servait pour retenir les particules. Une fois les particules passées à l'intérieur du canal, en agitant légèrement la cellule, une deuxième toile de nylon était tendue au-dessus de l'électrode.

Le collecteur de courant était une tige de zinc de 2mm de diamètre placée latéralement comme le montre la Figure II.2.1.b. La quantité de particules nécessaire pour remplir le canal était de $0,24 \pm 0,01\text{g}$ dans le cas de la poudre et $0,085 \pm 0,005\text{g}$ pour les billes.

De cette façon, l'électrode poreuse avait les caractéristiques suivantes :

Section du canal : $0,07 \text{ cm}^2$

Longueur : 1 cm

Porosité : 0,4 (poudre) et 0,65 (billes)

La porosité a été déterminée en mesurant le volume d'eau pouvant pénétrer à l'intérieur du milieu poreux.

b) Electrode plane :

Cette électrode a été constituée d'un cylindre de zinc Johnson Matthey, de pureté 99,999% et de diamètre 5mm, dont la surface latérale était isolée électriquement de la solution par un enrobage de résine époxy (Buchler). La surface de travail était donc la section droite du cylindre, soit $0,2\text{cm}^2$. Un support en acier inoxydable permettait le contact entre l'électrode et le système mécanique de transmission entraîné par un moteur (Figure II.2.6). Ce système confère à l'électrode un mouvement rotatif autour de son axe vertical avec une vitesse qui peut varier entre 0 et 5000 tours/minute. Le contact électrique entre l'électrode de travail et le circuit d'électrolyse est réalisé grâce au contacteur à mercure.

Avant chaque électrolyse, l'électrode était polie mécaniquement au papier émeri (grade 1200), décapée à l'acide chlorhydrique dilué et soigneusement lavée à l'eau distillée.

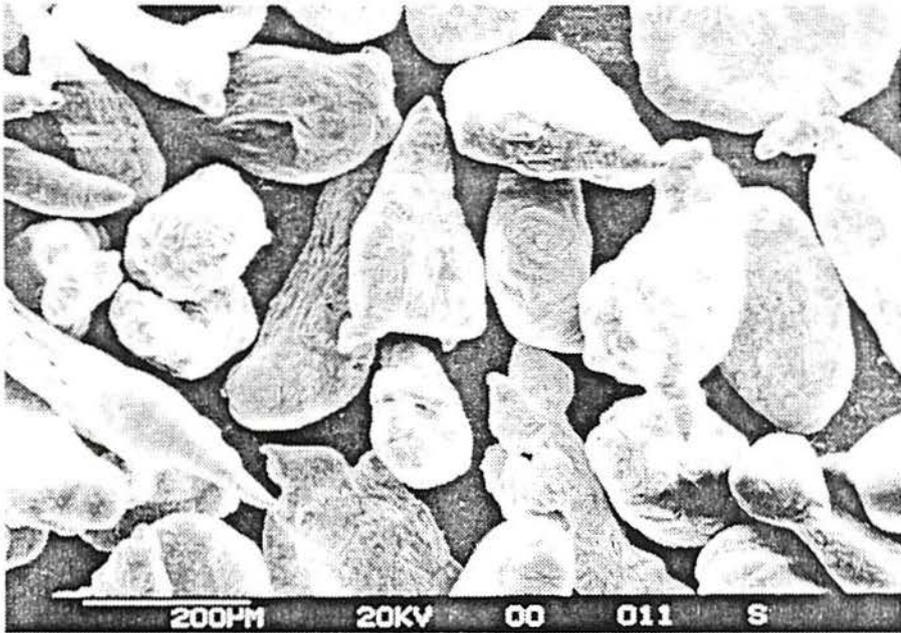
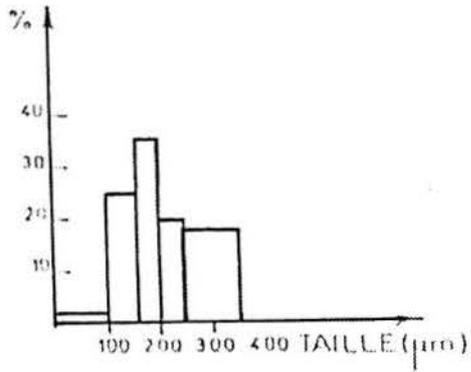


Figure H.2.3 :
Poudre de zinc
observée au M.E.B.



Pb	19 ppm
Fe	8 ppm
Cu	2 ppm
Cl	3 ppm
Sn	2 ppm

Tableau H.2.1 : Impuretés
présentes dans la poudre de zinc.

Figure H.2.4 : Distribution de taille de la poudre
de zinc.

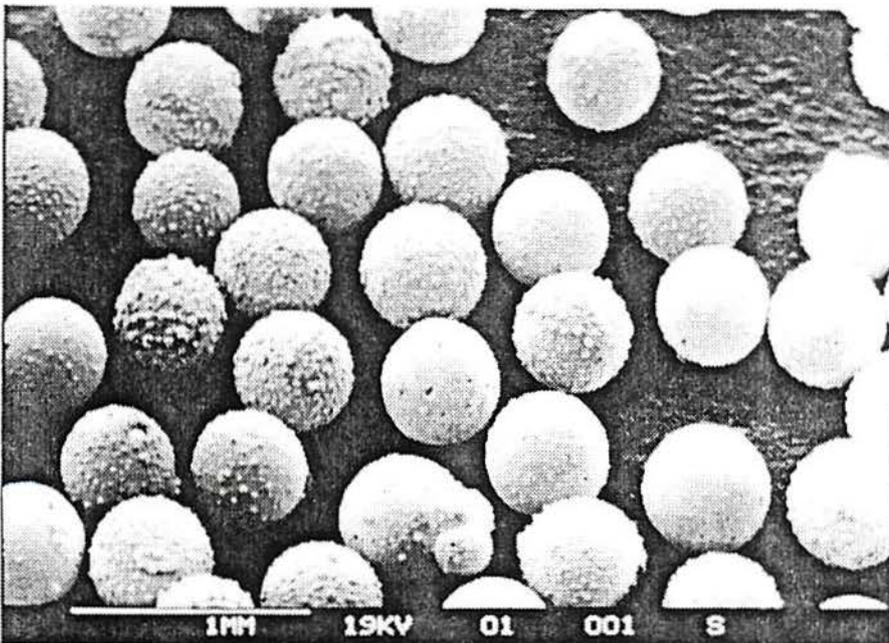


Figure H.2.5 :
Billes de zinc
observées au M.E.B.

c) Contre-électrode :

Une grille de platine rectangulaire de dimensions 5 cm x 10 cm a été utilisée tant pour l'électrolyseur que pour le système à disque tournant. De cette façon, la contre-électrode ayant une grande surface présentait toujours l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minime.

Dans la cellule où était utilisé le disque tournant, la grille placée tout autour de l'électrode de travail permettait d'obtenir une distribution des lignes de courant très concentrée au voisinage de cette électrode. Ainsi la résistance d'électrolyte R_e est pratiquement indépendante de la position de l'électrode de référence dans la cellule.

Dans l'électrolyseur, la grille de platine était placée en aval de l'électrode poreuse permettant au courant de traverser la cellule parallèlement au flux d'électrolyte. Dans ce cas, la résistance d'électrolyte R_e , qui dépend de la géométrie de la cellule, a pu être réduite en diminuant la distance entre la toile de nylon supérieure et le capillaire relié à l'électrode de référence.

d) Electrode de référence :

Toutes les mesures de potentiel ont été repérées par rapport à une électrode de référence au calomel en solution saturée de KCl (ECS), à deux compartiments séparés par des frittes de verre. La solution intermédiaire, étant aussi KCl saturé, était changée tous les jours, pour éviter une migration de l'électrolyte vers le compartiment de référence.

L'électrode au calomel a été préférée à celle de HgO/Hg à cause d'une légère instabilité du potentiel et aussi des déphasages aux fréquences supérieures à 10 kHz, lors des mesures d'impédances, qui n'ont pu être éliminés, même en utilisant la solution classique, qui consiste à placer un fil de platine en parallèle sur l'électrode de référence par l'intermédiaire d'une capacité.

II.2.2. Méthodes expérimentales

II.2.2.1. Caractéristique I-V

Le comportement électrochimique de l'électrode de zinc, qu'elle soit plane ou poreuse, a été analysé à partir des courbes de polarisation, qui ont été tracées suivant deux types de régulation :

a) Régulation potentiostatique :

Un potentiostat, dont le schéma est montré sur la Figure II.2.7, impose une tension V constante entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) grâce à l'amplificateur opérationnel (A.Op.). Le courant I qui traverse la cellule de l'anode vers la cathode est alors mesuré par un milliampèremètre placé dans le circuit de la contre-électrode.

Cette régulation s'est avérée préférable lorsque la résistance de polarisation R_p est élevée (importante différence de potentiel pour une petite variation de courant).

b) Régulation galvanostatique :

Avec cette régulation, présentée sur la Figure II.2.8, l'amplificateur opérationnel impose la tension V délivrée par le pilote aux bornes de la résistance R permettant que le courant I qui traverse la cellule soit constant ($I = V/R$). On prélève la tension de l'électrode sur un millivoltmètre. Cette régulation est nécessaire quand on a une résistance de polarisation R_p très faible.

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

$$V = E + R_e I$$

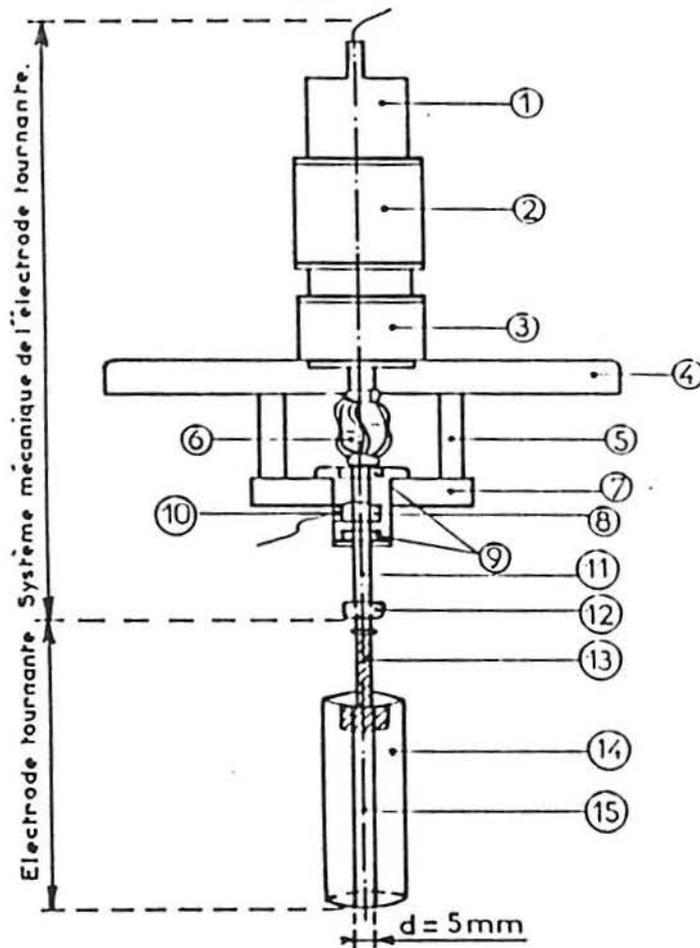


Figure 11.2.6 : Dispositif expérimental de l'électrode à disque tournant.

(1) codeur incrémental ; (2) dynamo tachymétrique ; (3) moteur à courant continu (80W) ; (4) support du moteur ; (5) supports isolants ; (6) joint de Oldham assurant la liaison mécanique et l'isolation électrique ; (7) palier contracteur ; (8) chambre remplie de mercure ; (9) roulements flanches ; (10) bouchons en titane pour la prise de courant ; (11) axe de titane ; (12) pince conique pour la fixation des électrodes ; (13) support en acier inoxydable ; (14) résine époxy ; (15) électrode de zinc.

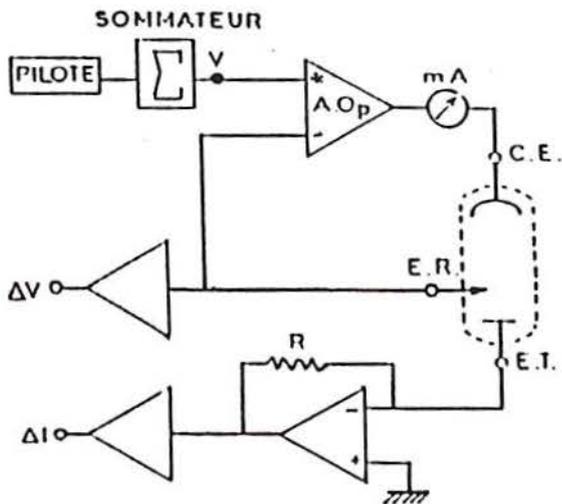


Figure 11.2.7 : Régulation potentiostatique.

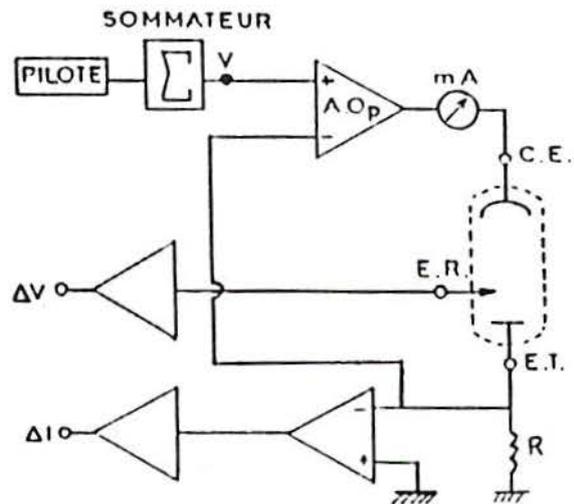


Figure 11.2.8 : Régulation galvanostatique.

Pour accéder au potentiel réel E de l'électrode étudiée, il faut mesurer la résistance R_e et déduire la quantité ReI de la tension mesurée V . Pour déterminer la valeur de R_e , on a utilisé la méthode d'impédance électrochimique décrite dans la section II.2.2.2.

Pour le tracé des courbes de polarisation, on a utilisé les potentiostat/galvanostat Solartron 1186 ou 1286.

II.2.2.2. Impédance électrochimique

La mesure d'impédance repose sur l'analyse de la réponse de l'interface électrode de travail - électrolyte à une perturbation sinusoïdale, d'amplitude suffisamment faible pour que la réponse du système soit linéaire, superposée à la polarisation continue.

Si le signal perturbateur est de la forme :

$$X(t) = X \sin \omega t$$

la réponse $Y(t)$ du système à la sortie sera :

$$Y(t) = Y(\omega) \sin (\omega t + \phi)$$

La relation entre réponse et excitation est, d'une manière générale, décrite par la "fonction de transfert" :

$$H(\omega) = |H(\omega)| \exp (j\phi)$$

où $|H(\omega)| = \frac{Y}{X}$ est le module et ϕ est la phase de la fonction de transfert.

Dans le cas où $X(t)$ est un courant et $Y(t)$ une tension, $H(\omega)$ est une impédance, dont l'inverse est l'admittance.

L'impédance $Z(\omega)$ d'une interface électrochimique est un nombre complexe qui peut être représenté en coordonnées cartésiennes ou polaires :

$$Z(\omega) = Re(Z) + j Im(Z)$$

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi}$$

où $Re(Z)$ et $Im(Z)$ sont respectivement la partie réelle et imaginaire de $Z(\omega)$, toutes les deux fonctions de ω . Les relations entre ces deux expressions sont :

$$Re(Z) = |Z| \cos \phi$$

$$Im(Z) = |Z| \sin \phi$$

$$|Z|^2 = [Re(Z)]^2 + [Im(Z)]^2$$

$$\phi = \arctan \frac{Im(Z)}{Re(Z)}$$

L'impédance peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ($Im(Z) - Re(Z)$) ou bien dans le plan de Bode ($\log |Z| - \log f$ et $\phi - \log f$) où f est la fréquence ($f = \omega/2\pi$).

L'impédance de l'interface métal-électrolyte a pour expression générale :

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

où R_e est la résistance d'électrolyte, Z_F est l'impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface et C_d est la capacité de double couche. En très haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance interfaciale est confondue avec celle de la résistance d'électrolyte ($Z(\infty) = R_e$). C'est de cette façon que nous avons obtenu la résistance R_e des électrolytes utilisés.

La Figure II.2.9 présente le circuit électrique équivalent et les diagrammes dans les plans de Nyquist et Bode d'un système électrochimique, dont l'impédance faradique est une simple résistance de transfert R_t .

En général, le courant total I qui traverse une cellule électrochimique dépend de plusieurs paramètres comme la tension E , la concentration des intermédiaires de réactions C_i , le taux de recouvrement θ_i de la surface de l'électrode par des ions adsorbés, de paramètres géométriques de l'interface métal-électrolyte, etc... ($I = f(E, C_i, \theta_i, \dots)$). Alors, l'impédance faradique prend la forme :

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

Aux fréquences élevées, les paramètres C_i, θ_i, \dots n'ont pas le temps de relaxer et l'expression de Z_F se ramène au premier terme $\left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_i, \theta_i, \dots}$ qui définit la résistance de transfert de charge R_t . En général, à partir d'une centaine de Hertz jusqu'à environ un millième de Hertz, ce sont les paramètres (C_i, θ_i, \dots) relatifs aux processus lents se déroulant à l'interface qui se mettent à relaxer. La limite basse fréquence de l'impédance nous donne la valeur de la résistance de polarisation R_p correspondant à l'inverse de la pente de la courbe I-V au point considéré. Donc, pour une étude cinétique par la technique des impédances électrochimiques, un large domaine de fréquences (80 kHz à 10^{-3} Hz) doit être exploré.

Pour les mesures de l'impédance électrochimique, on a utilisé un analyseur de fonction de transfert (A.F.T.) Solartron 1174 ayant une gamme de fréquence de 1 MHz à 10^{-4} Hz. Le dispositif de mesure est indiqué sur la Figure II.2.10, dans le cas d'une interface polarisée galvanostatiquement. Le générateur de l'analyseur délivre une tension sinusoïdale $\Delta v \sin 2\pi ft$ de fréquence f et d'amplitude Δv suffisamment faible (quelques mV) pour que la réponse du système soit linéaire. Cette excitation est superposée à la tension du pilote V . Le galvanostat transforme les tensions V et Δv en courant I et ΔI . Le signal perturbateur ΔI et la réponse ΔV de l'interface sont amplifiés par deux amplificateurs de même gain G qui éliminent également les composantes continues de polarisation (V, I). Les deux signaux ainsi obtenus sont injectés dans l'A.F.T. qui calcule, par une technique de corrélation, le rapport $\Delta V / \Delta I$ et nous donne la valeur de l'impédance complexe $Z(\omega)$ à chaque fréquence :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} e^{j\phi}$$

L'acquisition des résultats expérimentaux est obtenue grâce à la programmation du balayage en fréquences de l'A.F.T. piloté par un micro-ordinateur.

Au cours de ce travail, l'impédance a été tracée dans le plan complexe de Nyquist avec la convention des électrochimistes, une boucle capacitive figurant donc dans le premier quadrant.

Dans tous les diagrammes, la résistance d'électrolyte R_e est prise comme origine sur l'axe $Re(Z)$.

Les diagrammes d'impédance ont été obtenus pour diverses conditions de polarisation tout au long de la courbe I-V, après avoir obtenu l'état stationnaire à chaque point.

II.2.2.3. Microscopie électronique à balayage

Pour observer la morphologie de la surface des électrodes, on a utilisé un microscope électronique à balayage Cambridge S250. Une microanalyse à dispersion d'énergie des rayons X permettait de caractériser la nature des éléments constituant l'échantillon.

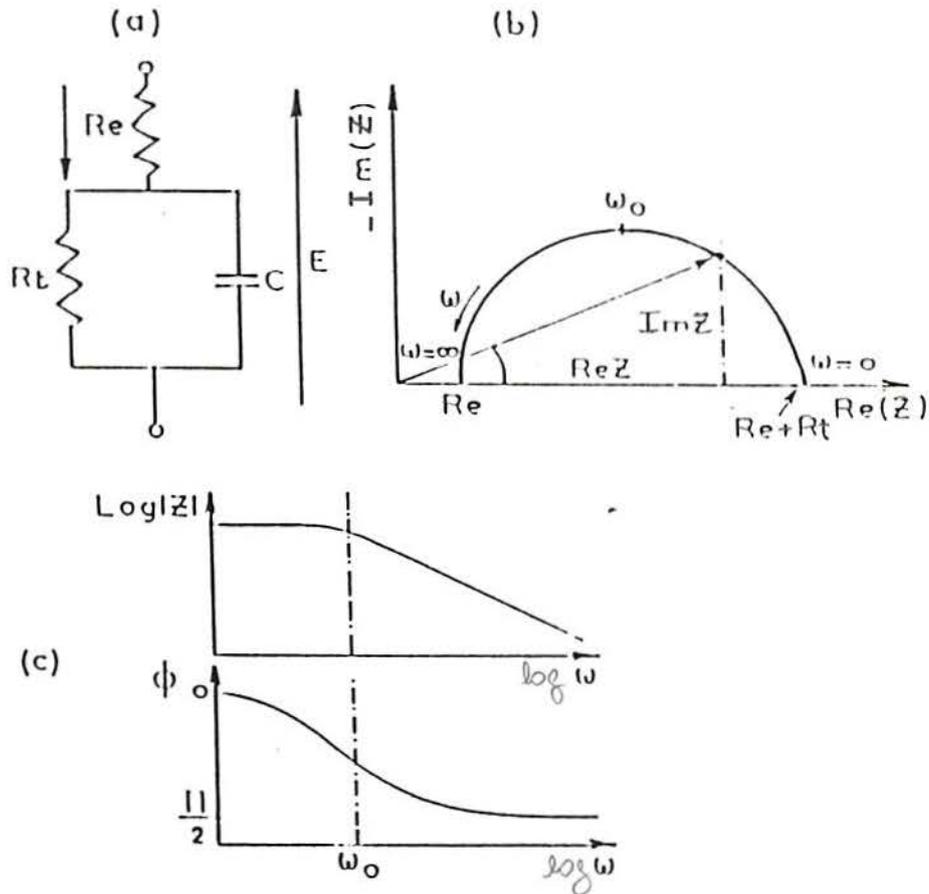


Figure 11.2.9 : Circuit équivalent et représentations de l'impédance d'une cellule électrochimique.

- a) Circuit équivalent.
- b) Plan complexe de Nyquist.
- c) Plan de Bode.

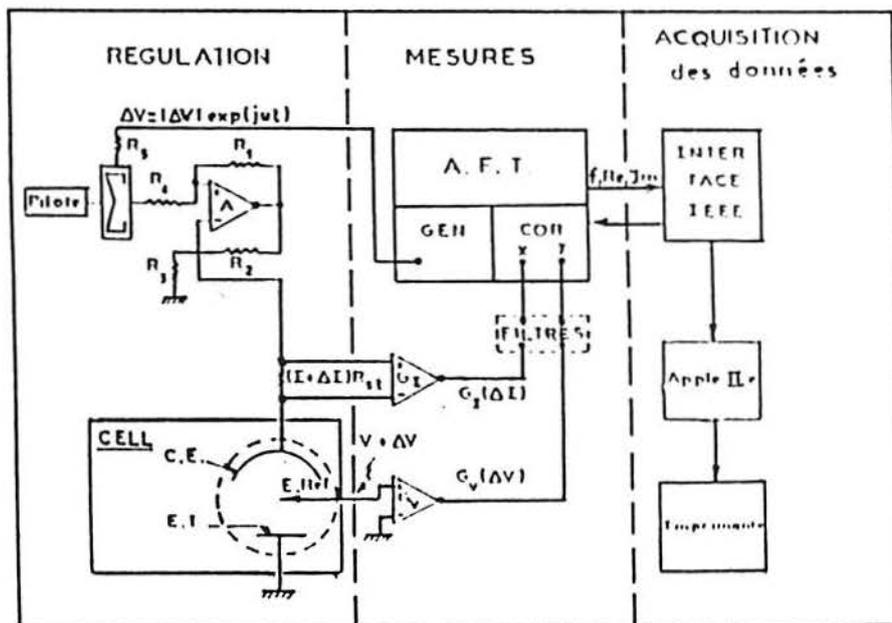


Figure 11.2.10 : Dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance électrochimique.

II.3. Résultats expérimentaux

II.3.1. Domaine de polarisation cathodique

II.3.1.1. Electrode poreuse - Poudre de zinc

a) Caractéristique I-V :

La Figure II.3.1 représente la courbe de polarisation relative à l'électrode poreuse préparée à partir de la poudre de zinc. Pour le tracé de cette courbe, l'électrode a été polarisée potentiostatiquement en imposant des potentiels croissants à partir du potentiel de repos, E_0 , et en attendant à chaque point la stabilisation du courant (40 minutes environ). Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique, et les densités de courant sont calculées par rapport à la section droite du canal de 3mm de diamètre, soit $0,07 \text{ cm}^2$. La vitesse de circulation de l'électrolyte, de $8,3 \text{ cm.s}^{-1}$ dans le canal de 3mm de la cellule, correspond à un nombre de Reynolds égal à 100. La circulation se fait donc en régime laminaire.

D'une expérience à l'autre, le potentiel de repos de la poudre variait entre -1538 et -1542mV. Cette irréproductibilité du potentiel E_0 repose sur le fait que la poudre, même après le décapage, peut contenir encore des traces d'oxyde, qui rendent le potentiel plus anodique que celui du zinc poli ($E_0 = -1545\text{mV}$).

Dans le domaine des faibles surtensions ($\eta_c < \eta_c^*$ de la Figure II.3.1, où $\eta_c = |E - E_0|$), l'électrode poreuse de zinc s'active très faiblement avec le potentiel et les résultats sont reproductibles. La région proche de η_c^* est assez critique, car l'électrode s'active brutalement sur quelques millivolts. Cette augmentation du courant est alors responsable de la formation d'un dépôt de zinc sur la surface supérieure de la poudre, et l'électrode poreuse semble ne travailler qu'en surface.

La valeur de η^* peut varier entre 10 et 14mV selon la façon de tracer la courbe : une lente augmentation du potentiel au voisinage de η^* peut retarder l'activation de l'électrode, comme le montre la partie en pointillés de la Figure II.3.1.

Dans la région de surtension supérieure à η^* , le courant a du mal à se stabiliser puisque le dépôt qui pousse en dehors de la poudre n'est pas

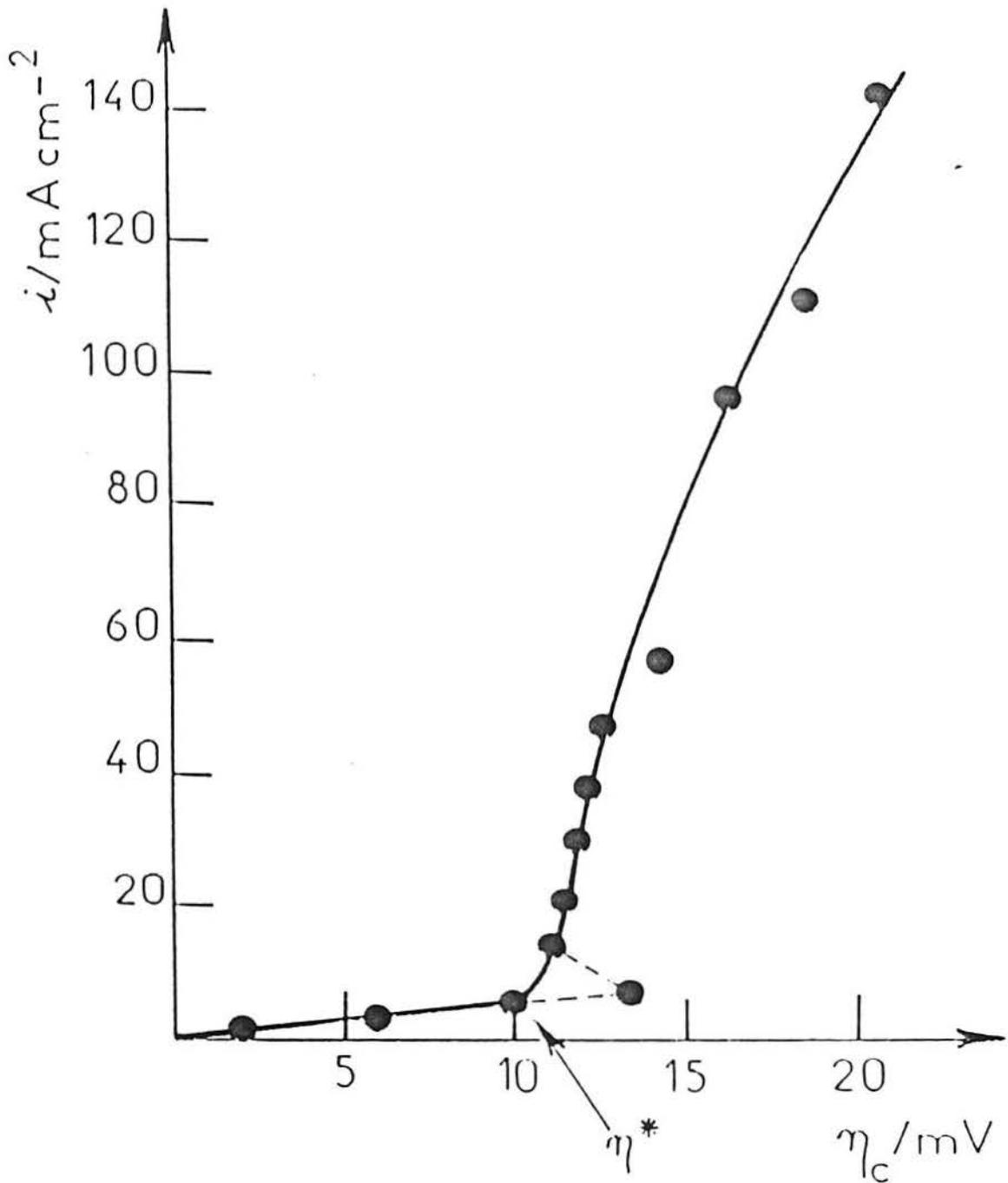


Figure II.3.1 : Branche cathodique de la courbe de polarisation de l'électrode poreuse - poudre de zinc. Vitesse de circulation : $8,3 \text{ cm.s}^{-1}$.

parfaitement compact et la surface de l'électrode évolue continûment. Avec une régulation galvanostatique, on a abouti aux mêmes résultats.

Dans le système à circulation que nous avons utilisé, il est difficile d'observer les électrodes après l'expérience sans que celles-ci ne soient restées au potentiel de corrosion au moins une demi-heure, temps nécessaire pour démonter l'électrode. Pour cette raison, les micrographies que nous allons présenter maintenant sont relatives à des poudres utilisées dans une cellule sans circulation d'électrolyte.

Les Figures II.3.2a-h, qui montrent l'état de la poudre avant et après polarisation, illustrent l'évolution de morphologie de l'électrode. Après polarisation, la poudre a été enlevée du dispositif, lavée à l'eau distillée, séchée et observée au microscope électronique à balayage.

La micrographie a présente l'état initial de la surface d'une particule de zinc. Après immersion dans l'électrolyte, au potentiel de repos, la surface des particules présente l'aspect de la micrographie b. On observe des petites excroissances (micrographie c) qui ressemblent à des dépôts spongieux déjà observés sur des électrodes planes [14]. Une observation détaillée permet également de découvrir quelques zones présentant une microrugosité (micrographie d) indiquant un phénomène de dissolution localisée. Partout ailleurs, la surface présente un aspect semblable à celui d'une électrode n'ayant subi aucun traitement (micrographie e).

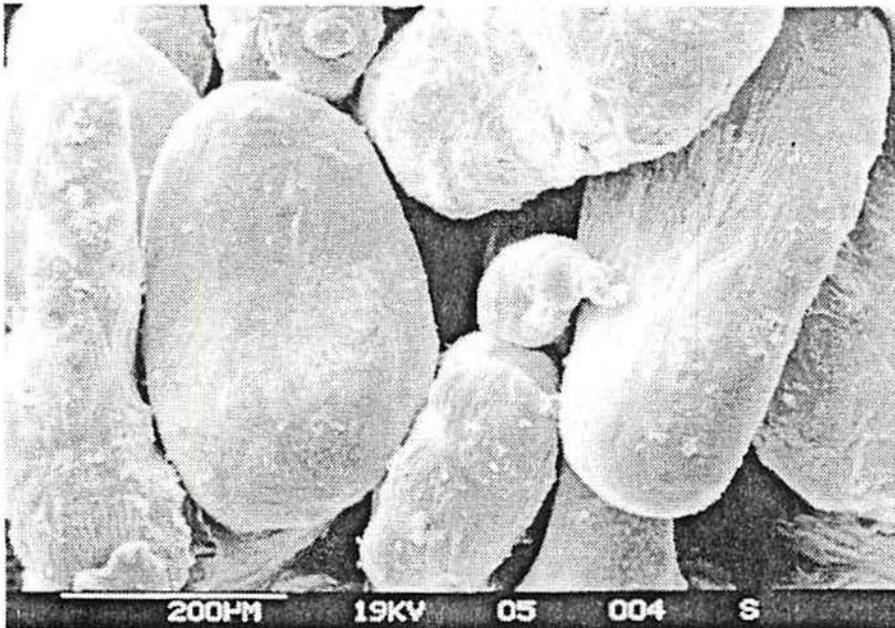
Sur les micrographies f et g effectuées respectivement pour des surtensions de 4 et 9 mV, on voit que les dépôts ne se font pas de manière uniforme à l'intérieur de la poudre. Le dépôt est plus dense sur les grains qui se trouvent à la surface de l'électrode. Celle-ci se situe à droite sur la micrographie f et en haut à gauche de la micrographie g.

Dans le premier cas, les grains restent encore visibles ; dans le second cas, les particules constituant les premières couches de l'électrode disparaissent sous un dépôt qui modifie fortement la morphologie de cette dernière. Ce dépôt semble croître préférentiellement vers la surface externe de l'électrode. Les particules des couches internes montrent une morphologie peu différente de celle observée quand l'électrode est immergée au potentiel de repos. Il est par conséquent



a

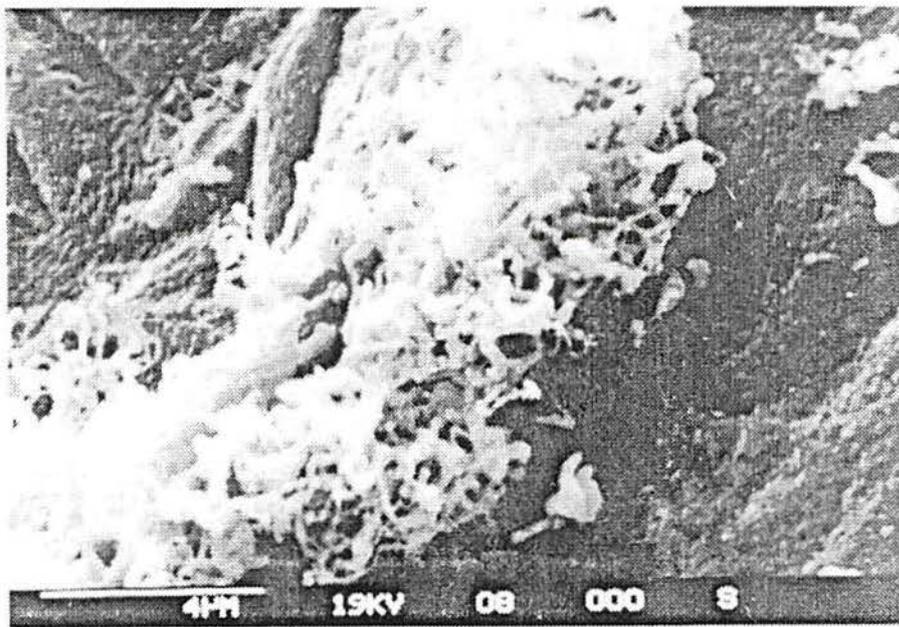
*Etat initial de la
surface d'une
particule*



b

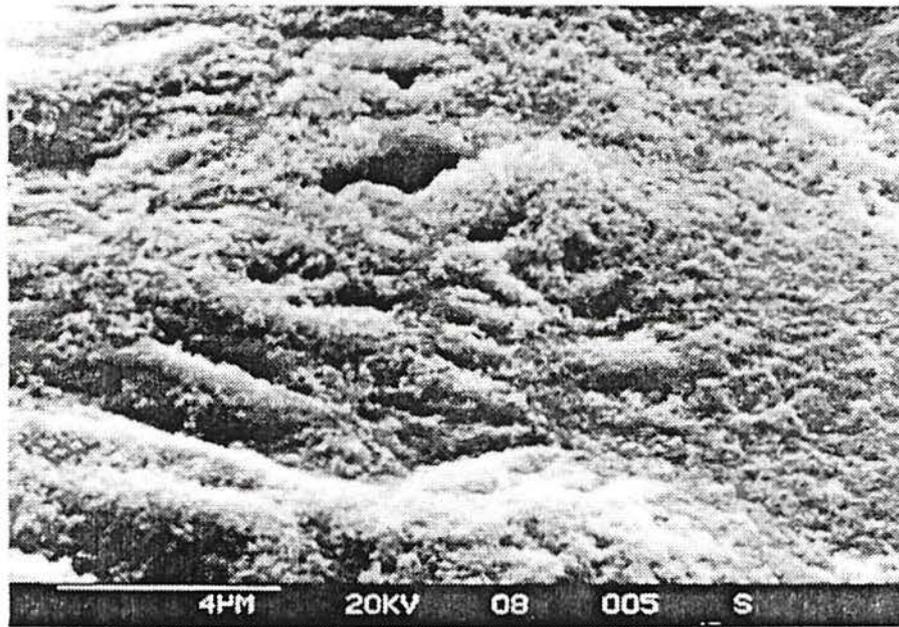
*Particules
soumises au
potentiel de repos
pendant 4h*

Figure II.3.2 : Electrode poreuse de zinc observée au M.E.B.



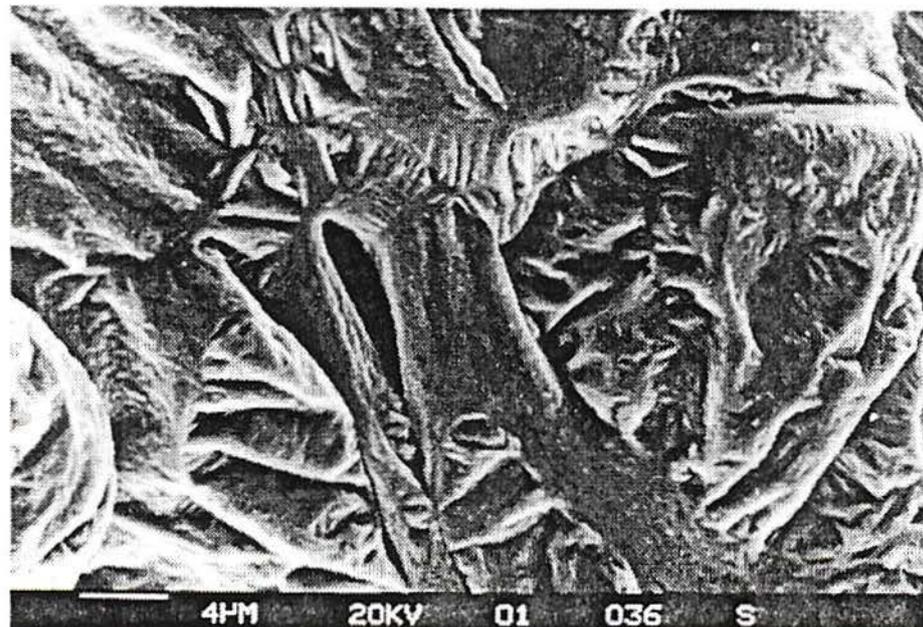
c

*Etat de la surface
d'une particule de
la micrographie b*



d

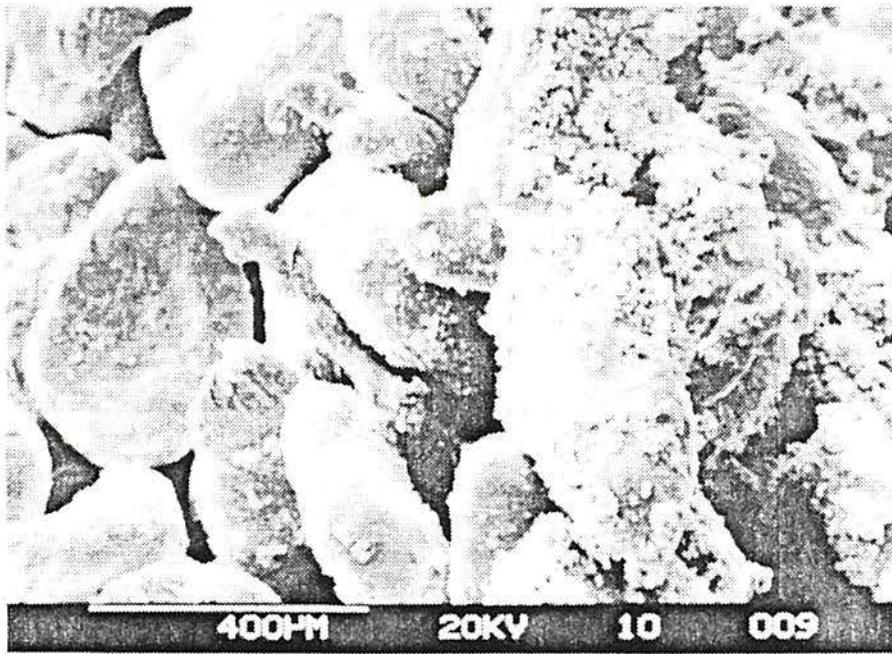
*Etat de la surface
d'une particule de
la micrographie b*



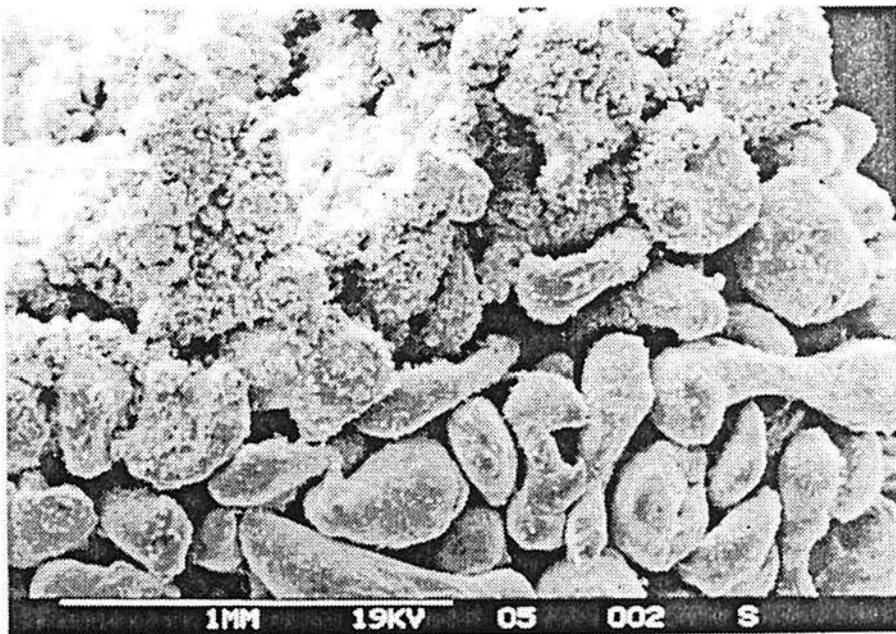
e

*Etat de la surface
d'une particule
n'ayant subi
aucun traitement*

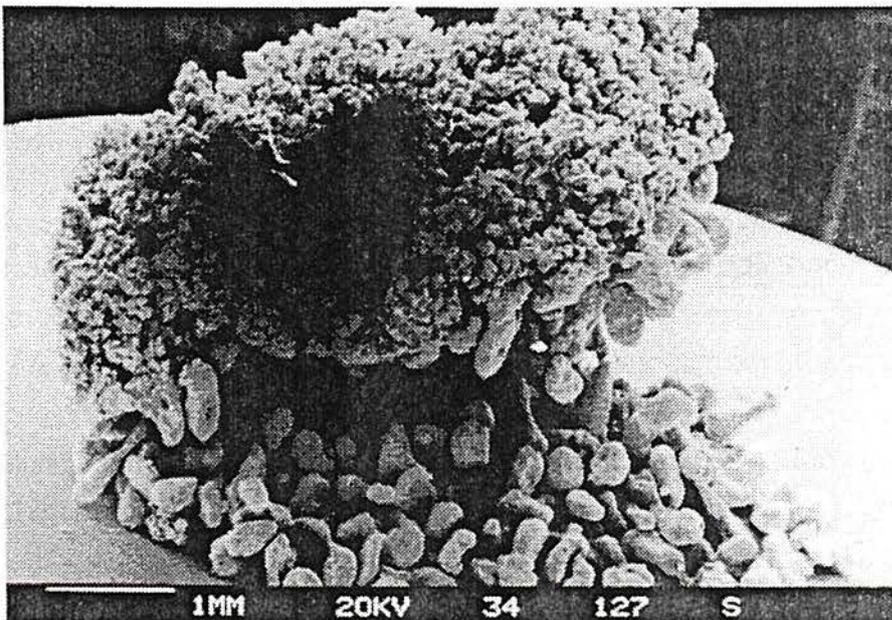
Figure II.3.2 : Electrode poreuse de zinc observée au M.E.B.



f
Morphologie d'un
dépôt effectué
pendant 3h à
 $\eta_c = 4 \text{ mV}$



g
Morphologie d'un
dépôt effectué
pendant 6h à
 $\eta_c = 9 \text{ mV}$



h
Morphologie d'un
dépôt effectué
pendant 3h à
 $\eta_c = 20 \text{ mV}$

Figure II.3.2 : Electrode poreuse de zinc observée au M.E.B.

difficile de savoir si cette différence de morphologie obtenu dans l'électrode est due uniquement à une distribution de la densité de courant dans les pores.

A polarisation plus élevée, la tendance du dépôt à croître vers l'extérieur de l'électrode augmente. On voit sur la micrographie h qu'il peut atteindre une épaisseur supérieure au millimètre.

b) Impédance électrochimique :

Des diagrammes d'impédance ont été relevés pendant le tracé de la courbe de polarisation de la Figure II.3.1. Dans la gamme de fréquences étudiées (80 kHz - 10 mHz), les diagrammes présentent toujours deux boucles capacitives, et celle observée aux fréquences plus élevées est écrasée, en accord avec le comportement d'une électrode poreuse.

Le domaine des faibles surtensions cathodiques ($\eta < \eta^*$) est caractérisé par les diagrammes présentés sur la Figure II.3.3. Rappelons que la résistance d'électrolyte R_e est prise comme origine de l'axe des réels. Nous pouvons observer que l'augmentation de la polarisation a une influence sur l'impédance du système : la taille de la boucle capacitive à haute fréquence (HF), R_t , a une tendance à augmenter pendant que celle à basse fréquence (BF), R_d , diminue. On remarque aussi que la fréquence caractéristique f_d de la boucle BF augmente avec la surtension.

Les diagrammes, toujours aplatis, présentent à haute fréquence un angle de 45° avec l'axe des réels et à des fréquences intermédiaires ($0,1 < f < 2\text{Hz}$) l'angle est de $22,5^\circ$. Ce dernier angle correspond, selon le modèle de De Levie [28], à l'impédance de diffusion de Warburg dans le pore cylindrique.

Ces résultats suggèrent que la boucle capacitive BF est due à un processus lent de diffusion. Le rapport R_d/R_t qui diminue et la fréquence f_d qui augmente avec la surtension indiquent que le contrôle diffusionnel s'atténue lorsque η_c augmente. Des résultats similaires ont été obtenus avec un disque tournant de zinc.

Dès que la polarisation dépasse le seuil de surtension η^* , les impédances diminuent considérablement. Les diagrammes présentent encore deux boucles capacitives, mais les valeurs de R_t tombent à moins de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Sur la Figure

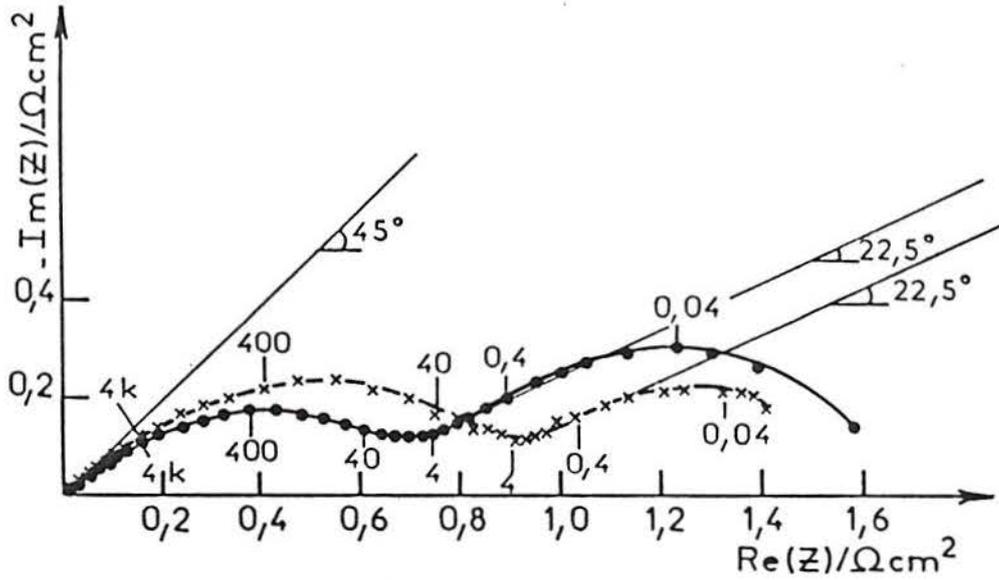


Figure 11.3.3 : Diagrammes d'impédances obtenus dans le domaine de faible surtension cathodique de la courbe I-V de la Figure 11.3.1 ($R_e = 8,6 \Omega$).

- $\eta_c = 6 \text{ mV}$
- x $\eta_c = 10 \text{ mV}$

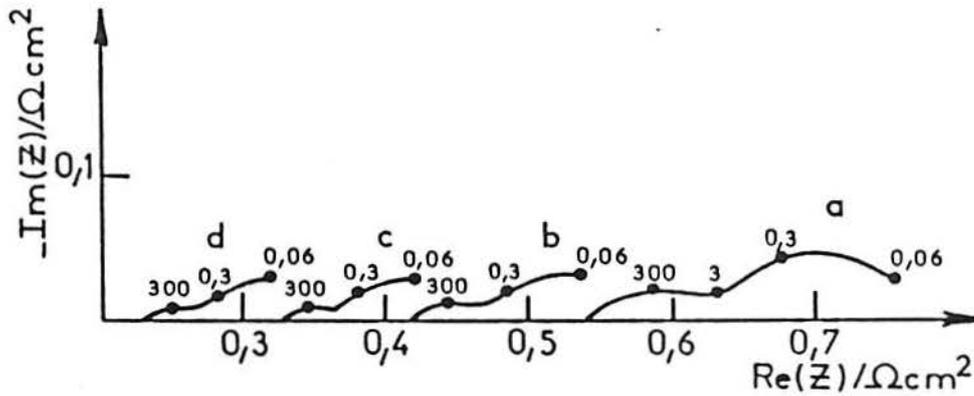


Figure 11.3.4 : Diagrammes d'impédance obtenus dans le domaine de polarisation élevée de la courbe I-V de la Figure 11.3.1.

- a) $\eta = 12 \text{ mV}$
- + c) $\eta = 15 \text{ mV}$
- x b) $\eta = 13 \text{ mV}$
- o d) $\eta = 18 \text{ mV}$

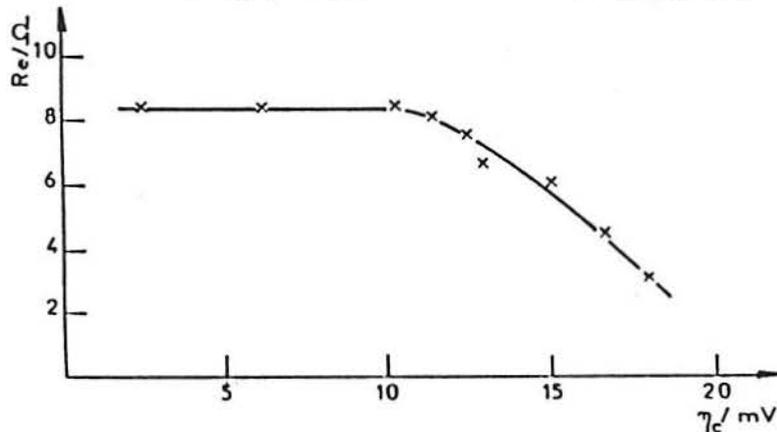


Figure 11.3.5 : Evolution de la résistance d'électrolyte R_e avec la polarisation de l'électrode poreuse - poudre de zinc.

II.3.4 qui illustre la variation de l'impédance dans la région de polarisation élevée, on remarque une évolution de la valeur de la résistance d'électrolyte R_e . Cette résistance R_e qui se maintenait constante dans la région de faible polarisation devient de plus en plus petite. Ceci est le signe d'une augmentation de la surface de l'électrode. En effet, après avoir effectué une polarisation dans cette zone, un dépôt pouvait être observé au-dessus de la toile de nylon. La Figure II.3.5 illustre cette évolution de R_e avec la surtension. La reproductibilité de cette courbe dépend, pour $\eta > \eta^*$, du temps attendu à chaque point de polarisation.

Pour avoir une vision de l'ensemble du comportement de l'électrode poreuse constituée de la poudre de zinc, dans tout le domaine de polarisation, la Figure II.3.6 présente les variations de R_t , C et $R_t I$ avec la surtension η_c . La capacité C a été déterminée en assimilant, en toute première approche, la boucle capacitive haute fréquence à un demi-cercle. On voit qu'à faible surtension la résistance R_t a une légère tendance à augmenter, ce qui indique un blocage de l'électrode. Une fois le seuil de surtension critique η^* dépassé, l'électrode s'active : la valeur de R_t tombe brutalement, ce qui s'accompagne d'une forte augmentation de la capacité.

D'après la Figure II.3.6, le produit $R_t I$ est systématiquement inférieur à la surtension cathodique correspondante. Ce comportement indique que le processus qui se déroule à l'interface ne correspond pas à un transfert de charge réversible classique à travers la double couche où la résistance de transfert R_t est constante et le courant faradique I est proportionnel à la surtension η_c , telle que $\eta_c = R_t I$. Si l'on écrit que :

$$R_t = \frac{1}{\partial I / \partial \eta_c}$$

pour un courant donné, on aura :

$$R_t I = \frac{I}{\partial I / \partial \eta_c}$$

Donc, pour que le produit $R_t I$ soit inférieur à celui correspondant à l'état réversible, il faut que le courant faradique I augmente instantanément avec la surtension η_c plus fortement que lors d'un transfert réversible classique régi par une activation linéaire de I en fonction de η_c . Pour cela, il faut admettre que le courant faradique dépend d'un paramètre intensif de l'électrode capable de s'activer très rapidement avec η_c .

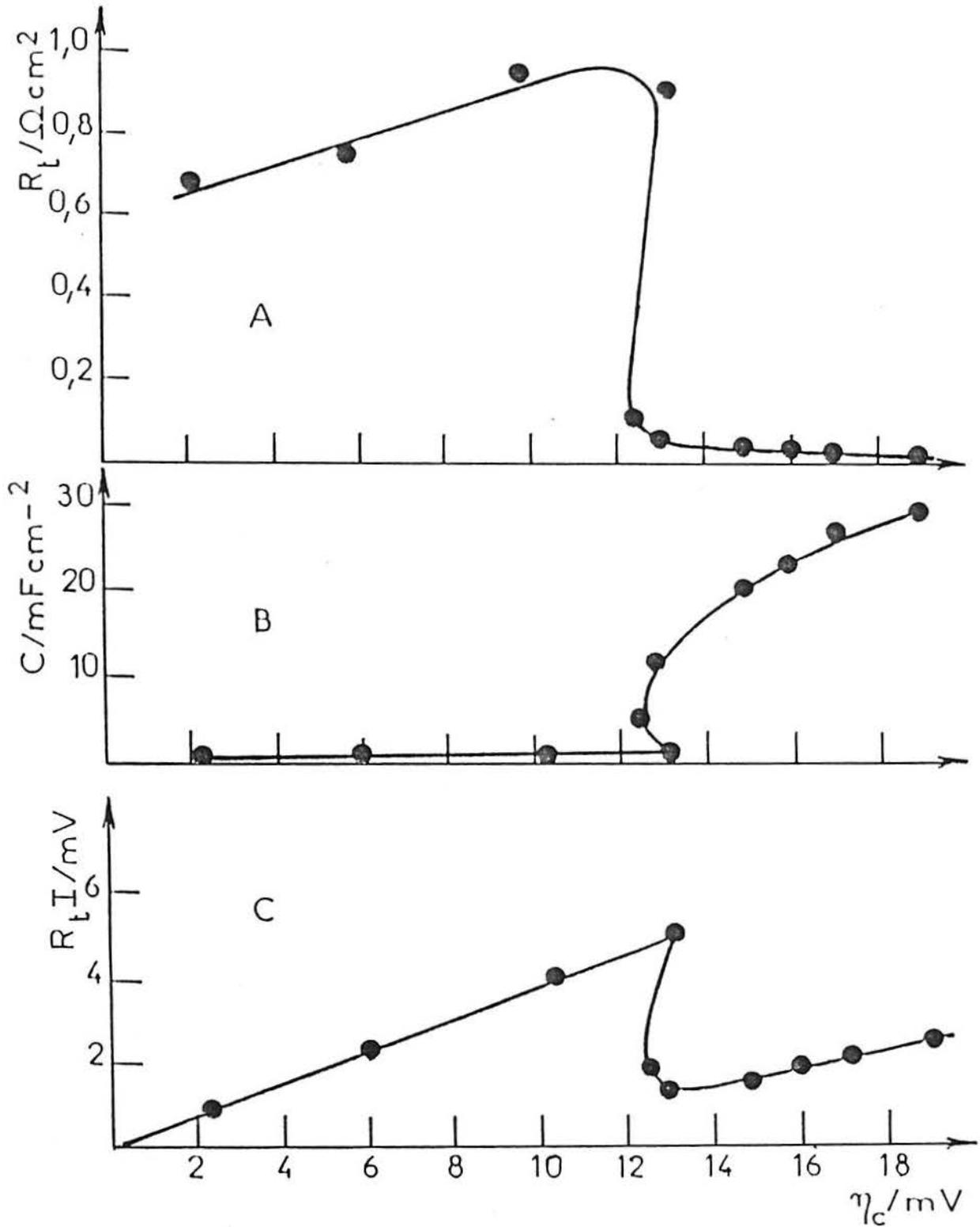


Figure II.3.6 : Variation de R_t , C et $R_t I$ en fonction de la polarisation de l'électrode poreuse - poudre de zinc.

- a) R_t
- b) C
- c) $R_t I$

Les études de l'électrocristallisation sur des électrodes à disque tournant ont précédemment conduit à l'idée de l'existence d'une mince couche conductrice interfaciale sur laquelle se développe une couche poreuse semi-bloquante [14]. Les valeurs de $R_t I$ inférieures à η_c laissent supposer que c'est la conductivité de cette sous-couche conductrice qui est responsable de l'activation instantanée de l'électrode, aussi bien sur un disque que sur la poudre de zinc. Cette activation est particulièrement forte le long de la branche quasi-v verticale de la courbe de polarisation de la Figure II.3.1 où les résistances R_t et le produit $R_t I$ sont très faibles (Figure II.3.6). Par contre, cette activation semble moins forte dans la région des surtensions inférieures à η^* où un certain blocage de l'électrode poreuse a été mis en évidence, ce qui se traduit par des valeurs de R_t et $R_t I$ plus élevées.

Pour mieux séparer l'influence du temps de celle de la polarisation, nous avons suivi le comportement d'une électrode poreuse polarisée directement à une surtension donnée.

La Figure II.3.7 présente l'évolution au cours du temps d'une poudre polarisée à 8mV de surtension cathodique. On observe l'augmentation de la taille de la boucle HF pendant la première heure de polarisation. Après 1h30mn., le diagramme ne change pratiquement plus. Cette évolution se traduit aussi par une faible diminution du courant et de la capacité C, ce qui indique une tendance au blocage de l'électrode poreuse qui finit par se stabiliser au cours du temps. Cet effet, déjà observé pour une électrode à disque tournant [14], correspond à un épaissement progressif de la couche semi-bloquante à la surface de l'électrode.

La région de surtension proche de η^* correspond à la transition entre le blocage et l'activation de l'électrode, qui apparaît sur les Figures II.3.1 et II.3.6. Cette transition se manifeste encore si l'électrode poreuse est polarisée directement à 10mV de surtension : on observe d'abord une certaine inhibition du processus de l'électrocristallisation dans la première heure de polarisation, puis une activation graduelle dans les heures suivantes.

Dans la région d'activation ($\eta > \eta^*$), l'évolution au cours du temps se traduit plutôt par une évolution de la surface de l'électrode.

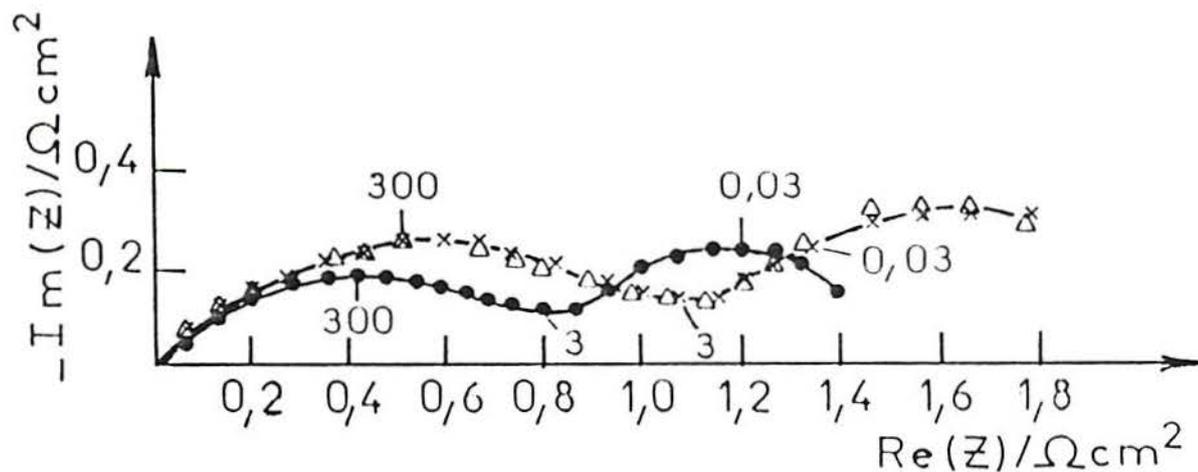


Figure II.3.7 : Evolution de l'impédance de la poudre de zinc au cours du temps ($\eta = 8 \text{ mV}$).

- 30 min
- x 1h 30 min
- Δ 2h 30 min

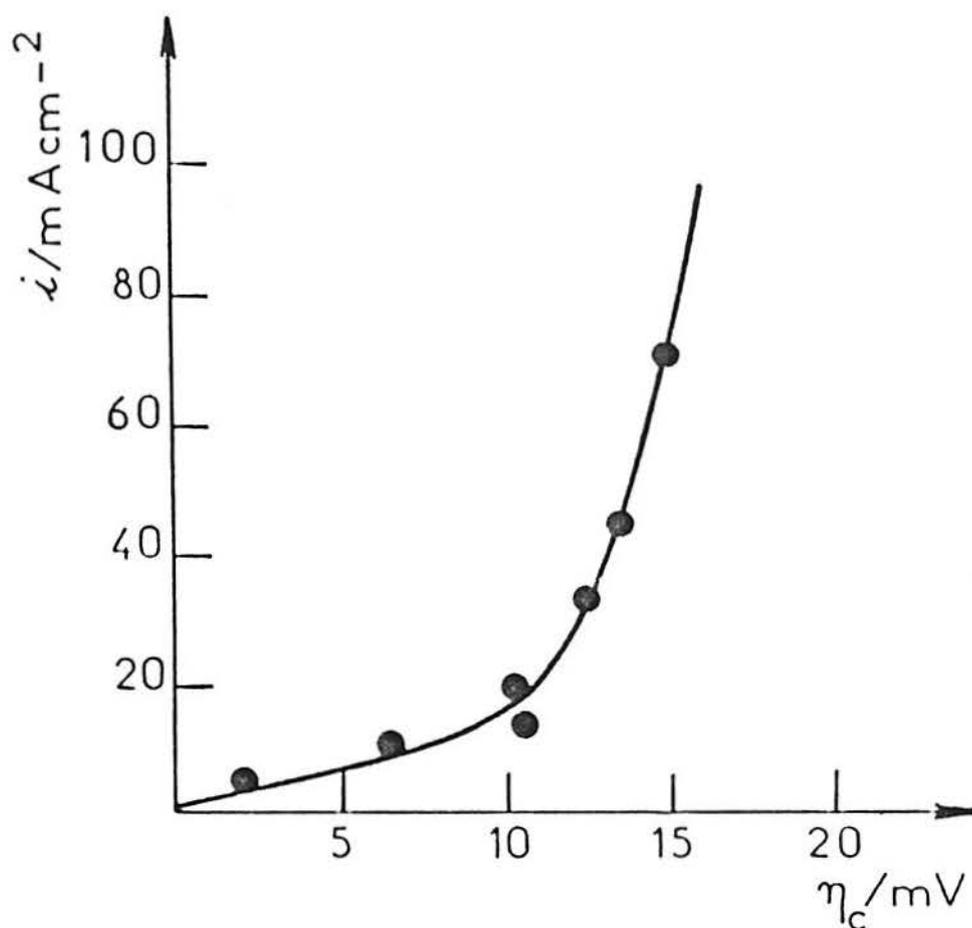


Figure II.3.8 : Branche cathodique de la courbe de polarisation de l'électrode poreuse - billes de zinc ($\vartheta = 8,3 \text{ cm.s}^{-1}$).

En restant dans le domaine des polarisations faibles ($\eta < \eta^*$) où l'électrode semble travailler en volume, nous avons examiné l'influence de la vitesse de circulation de l'électrolyte sur l'impédance électrochimique. Un changement de vitesse ne change pas la forme des diagrammes. A une vitesse plus forte correspondent un courant plus élevé et une valeur de R_t plus faible, mais le produit $R_t I$ est inchangé.

II.3.1.2. Electrode poreuse - Billes de zinc

a) Caractéristique I-V :

L'électrode poreuse constituée de billes de zinc présente un comportement général semblable à celui de la poudre vis-à-vis de la caractéristique courant-tension. Il existe une région à faible polarisation ($\eta < \eta^*$) où le processus de l'électrocristallisation est ralenti à cause du blocage de l'électrode, ainsi qu'une activation brutale à des polarisations plus élevées. Cependant, les courants correspondant aux faibles surtensions sont plus élevés avec cette électrode poreuse, comme le montre la Figure II.3.8.

La courbe de polarisation de la Figure II.3.8 a été tracée sous contrôle potentiostatique à partir du potentiel de repos, E_0 , et en attendant à chaque point la stabilisation du courant qui se faisait au bout de 30 minutes environ. Comme pour la poudre de zinc, la vitesse de circulation de l'électrolyte était de $8,3 \text{ cm.s}^{-1}$.

b) Impédance électrochimique :

Les diagrammes d'impédances relevés pendant le tracé de la courbe de polarisation sont présentés sur la Figure II.3.9. Les courbes a, b et c, obtenues dans la région de faible surtension, montrent que la polarisation ne joue que sur la boucle capacitive BF. On observe aussi que plus la polarisation augmente, plus la partie droite de cette courbe devient inclinée à 45° . Nous avons vérifié que, le long de cette droite, les parties réelle et imaginaire de l'impédance varient linéairement en fonction de $f^{-1/2}$, ce qui suggère que cette boucle en basse fréquence est due à un processus lent de diffusion. La taille de cette boucle BF qui augmente avec la polarisation et sa fréquence caractéristique f_d qui diminue indiquent encore un contrôle diffusionnel qui s'intensifie lorsque η_c augmente.

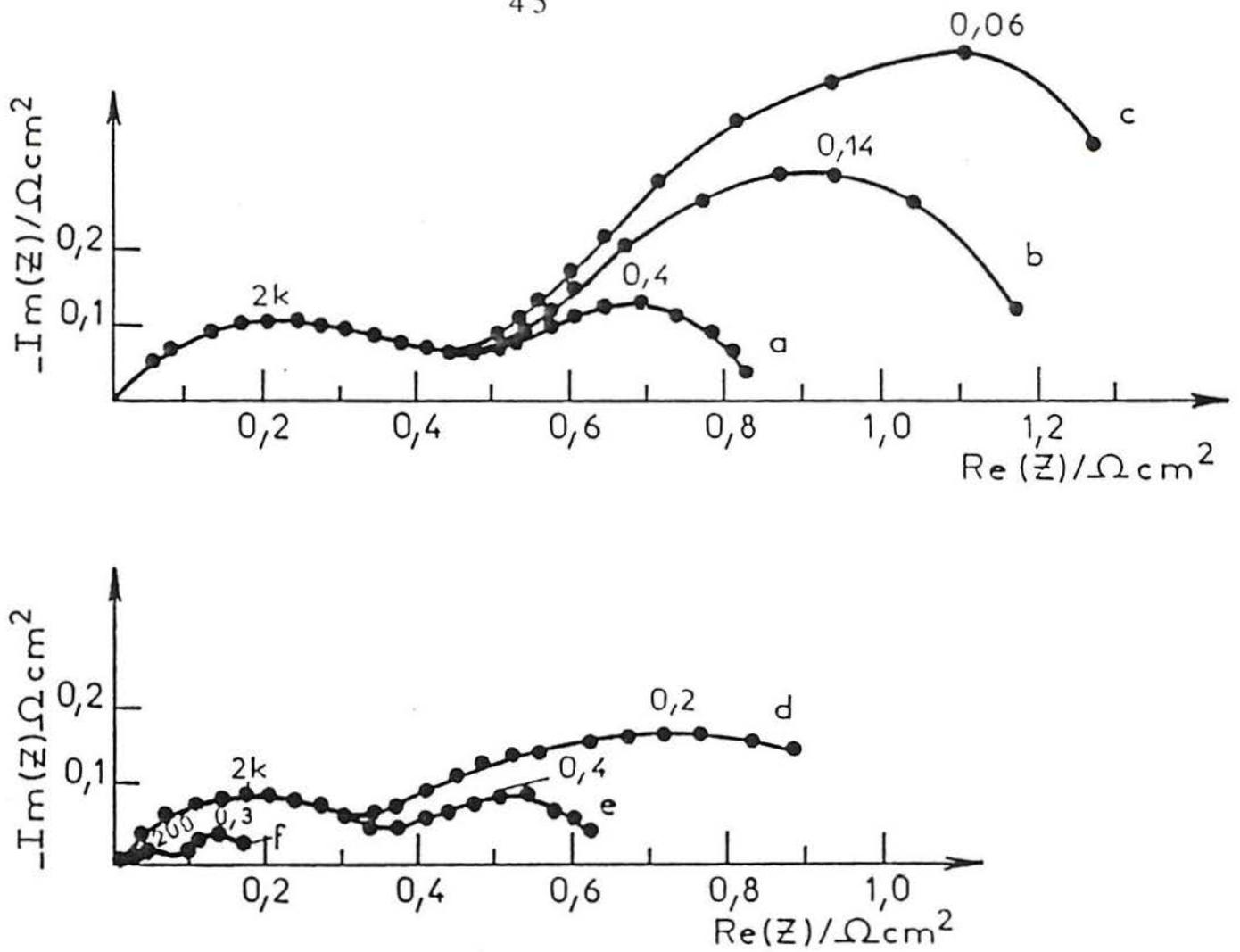


Figure II.3.9 : Variation de l'impédance de l'électrode poreuse - billes de zinc avec la surtension cathodique.

a) $\eta_c = 2 \text{ mV}$

d) $\eta_c = 11 \text{ mV}$

b) $\eta_c = 6 \text{ mV}$

e) $\eta_c = 14 \text{ mV}$

c) $\eta_c = 10 \text{ mV}$

f) $\eta_c = 15 \text{ mV}$

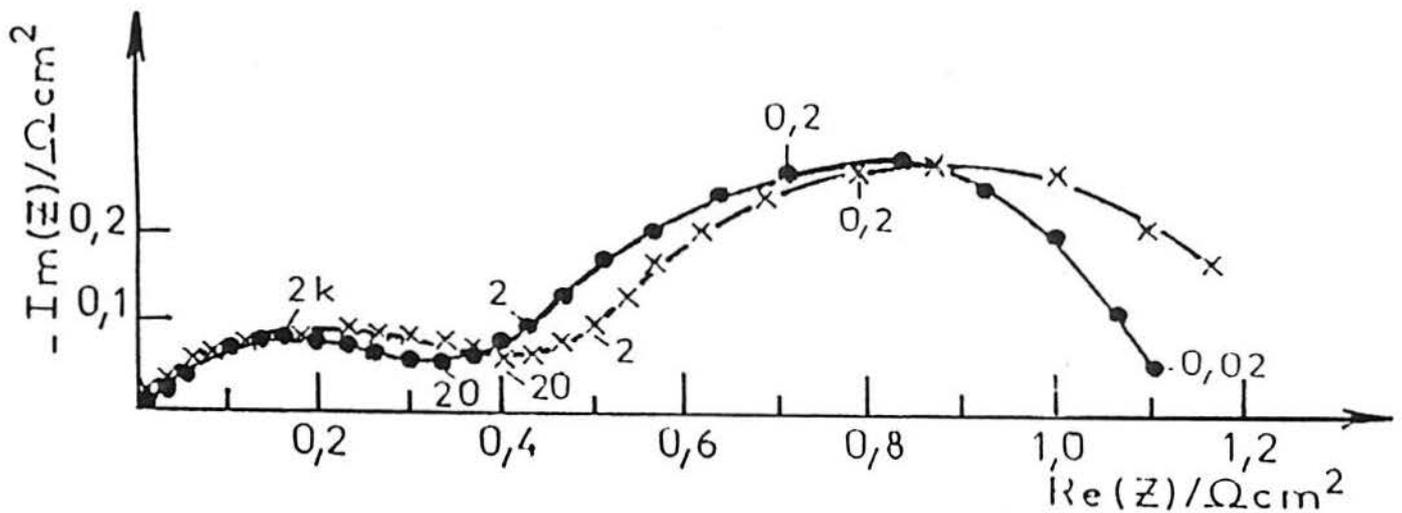


Figure II.3.10 : Evolution de l'impédance au cours du temps pour l'électrode poreuse - billes de zinc polarisée à 7 mV de surtension.

• $t = 15 \text{ min}$

x $t = 1 \text{ h}$

Dès que la polarisation augmente, les impédances deviennent plus petites, comme le montrent les courbes d, e et f de la Figure II.3.9, et l'on retrouve un dépôt de zinc qui pousse en dehors de l'électrode. Dans ce cas, comme la poudre de zinc, l'électrode poreuse ne travaille qu'en surface.

En polarisant l'électrode poreuse directement à une surtension cathodique $\eta_c = 7\text{mV}$, on a suivi l'évolution du diagramme d'impédance avec le temps de polarisation. La Figure II.3.10 montre une tendance à une inhibition au cours du temps avec une légère augmentation de R_t et de R_d .

Une comparaison entre les Figures II.3.10 et II.3.7 révèle une évolution au cours du temps plus marquée pour la poudre que pour les billes de zinc. De plus, les billes présentent une valeur de R_t plus faible et une fréquence au sommet de la boucle capacitive HF nettement plus élevée, ce qui suggère une réaction plus rapide se déroulant à l'interface de l'électrode.

Cette différence du comportement entre la poudre et les billes de zinc semble être liée au substrat. En effet, les billes de zinc sont, en réalité, formées d'un dépôt de zinc sur du polystyrène nickelé et cadmié. Comme on le verra plus loin, le substrat, qu'il soit de nickel ou cadmium, exerce une influence sur l'électrocrystallisation du zinc à faible polarisation.

II.3.1.3. Electrode plane

a) Caractéristique I-V :

La branche cathodique de la courbe de polarisation d'une électrode plane de zinc de $0,2\text{ cm}^2$ de surface dans l'électrolyte KOH 5M + ZnO 0,5M est rappelée sur la Figure II.3.11. On retrouve ici le comportement déjà écrit pour l'électrode poreuse, c'est-à-dire un blocage à faible polarisation ($\eta < \eta^*$), ainsi qu'une activation brutale à polarisation plus élevée. Dans le domaine des faibles surtensions, la reproductibilité des résultats n'est obtenue que pour un temps long de polarisation (2 heures environ), comme cela a déjà été remarqué antérieurement [14].

Un courant transitoire assez élevé s'établit au moment de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte et le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire peut être de plusieurs heures, comme le montre la Figure II.3.12 pour une surtension de 10mV.

Il a déjà été remarqué par d'autres auteurs [14,15] que la vitesse de rotation de l'électrode intervient sur ce transitoire : plus l'électrode tourne vite, plus faibles sont les valeurs initiales du courant. Par contre, quelle que soit la vitesse, le même état stationnaire est atteint entre 2 ou 3 heures de polarisation. Ce phénomène transitoire s'explique par la formation lente d'une couche protectrice de produits d'oxydation sur la surface du zinc.

A une polarisation plus élevée, l'électrode de zinc s'active brutalement, ce qui permet au courant d'atteindre rapidement plusieurs mA.cm⁻², et cela sur quelques millivolts de surtension. Cette activation est le résultat d'une décharge rapide des ions zincates qui provoque la formation des dépôts compacts sur toute la surface de l'électrode. Le long de cette branche d'activation, l'état stationnaire s'établit rapidement (10 minutes environ) si l'électrode tourne à plus de 500 tours.min⁻¹. A une vitesse plus faible, le dépôt de zinc compact dégénère en mousse et la polarisation de l'électrode décroît au cours du temps.

b) Impédance électrochimique :

Des diagrammes d'impédance ont été tracés le long de la courbe de polarisation de la Figure II.3.11.

La région de faible polarisation ($\eta < \eta^*$) présente deux boucles capacitives comme l'électrode poreuse. Par contre, à une polarisation donnée dans cette zone, l'évolution de l'impédance au cours du temps, liée à celle du courant, est nettement plus importante que dans le cas de la poudre de zinc. La Figure II.3.13 présente des diagrammes d'impédance tracés pendant la polarisation de l'électrode à une surtension de 10mV et l'on observe une évolution progressive des deux boucles capacitives. Les valeurs de R_t qui augmentent et celles de la capacité C qui diminuent au cours du temps (Figure II.3.14) sont en accord avec l'établissement progressif d'une couche bloquante sur la surface de l'électrode. En plus, la diminution de la fréquence f_d au sommet de la boucle de diffusion associée à l'augmentation du rapport R_d/R_t révèle un processus de diffusion plus lent qui peut correspondre à l'épaississement de cette couche.

Une augmentation de la polarisation amène à des impédances plus petites et la fréquence caractéristique de diffusion f_d augmente. Cette variation de la partie

basse fréquence de l'impédance avec le potentiel montre une diminution du contrôle diffusionnel lorsque la surtension augmente.

Dans la branche quasi-verticale de la courbe de polarisation où l'on trouve une activation brutale de l'électrode, les diagrammes d'impédance changent complètement de forme. A ce moment là, la cinétique de l'électrocrystallisation du zinc est complètement modifiée : des dépôts compacts se forment sur la surface de l'électrode et l'impédance devient inductive en basse fréquence avec plusieurs constantes de temps traduisant la réactivité du système électrochimique. La Figure II.3.15 présente un diagramme obtenu à une densité de courant cathodique de 5 mA.cm^{-2} . La boucle capacitive à haute fréquence peut être attribuée au phénomène de transfert de charge puisque la capacité entre 50 et $80 \mu\text{F.cm}^{-2}$ est de l'ordre de grandeur d'une capacité de double couche électrochimique.

Ce domaine de polarisation est sensible à la vitesse de rotation de l'électrode. Avec une électrode immobile, on retrouve un diagramme d'impédance semblable à ceux obtenus aux faibles surtensions, c'est-à-dire constitué de deux boucles capacitives. Corrélativement, on constate que la polarisation de l'électrode décroît et que le dépôt compact dégénère en mousse.

c) Influence du substrat :

L'influence du substrat sur l'électrocrystallisation du zinc a été vérifiée en utilisant comme électrode de travail des cylindres de nickel (99,999%) et de cadmium (99,999%), tous les deux préparés comme celui de zinc.

La Figure II.3.16 présente la région de faible polarisation de la caractéristique courant-tension correspondant aux trois électrodes (Ni, Cd et Zn). On observe que, sur le nickel, l'électrocrystallisation du zinc se fait à des densités de courant nettement supérieures à celles sur Zn ou Cd. En observant l'électrode de Ni pendant la polarisation dans cette zone, on a remarqué un dégagement de bulles sur la surface de l'électrode. Ceci, associé à l'observation d'un film gris très fin sur le Ni après polarisation, montre que deux réactions se déroulent à la surface de l'électrode : l'électrocrystallisation du zinc et le dégagement d'hydrogène. Dans la région de faible polarisation où l'inhibition de l'électrocrystallisation du zinc se manifeste, le courant dû au dégagement d'hydrogène est majoritaire, ce qui explique la différence des densités de courant.

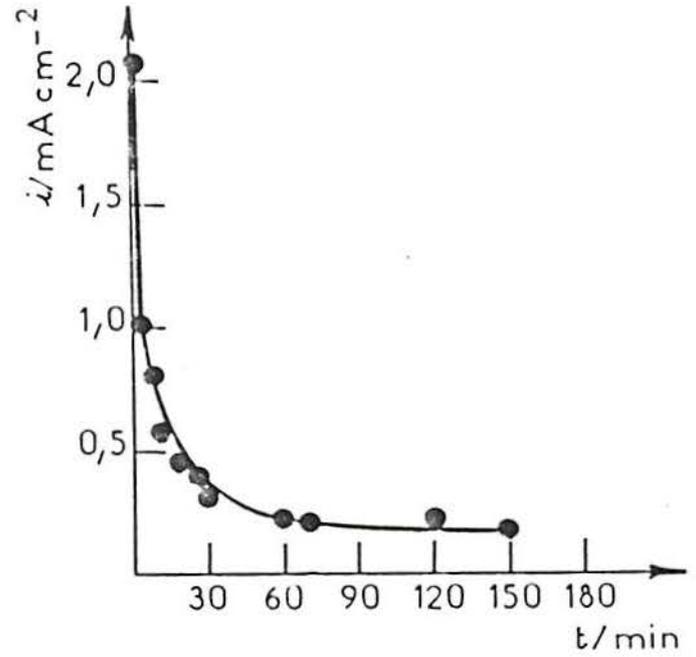
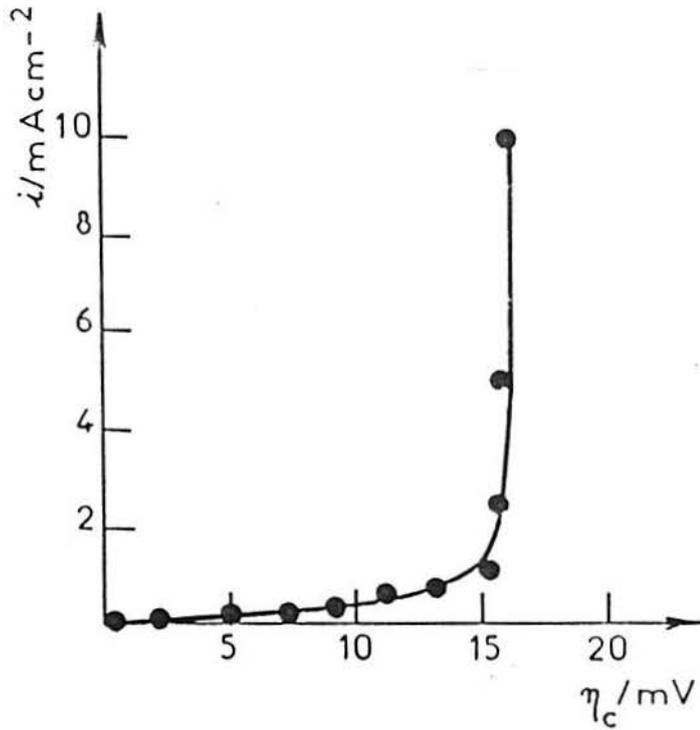


Figure 11.3.11 : Courbe de polarisation cathodique de l'électrode plane de zinc.
 $S = 0,2 \text{ cm}^2$
 $\Omega = 2500 \text{ tours.min}^{-1}$

Figure 11.3.12 : Transitoire de courant pour l'électrode plane polarisée directement à une surtension cathodique de 10 mV.

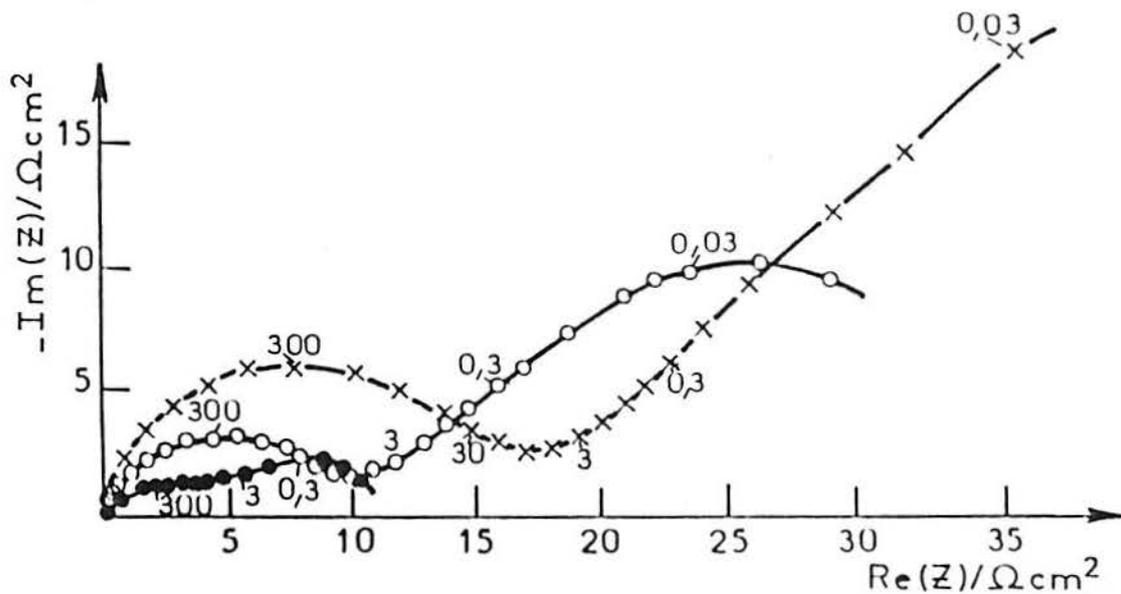


Figure 11.3.13 : Evolution de l'impédance au cours du temps de l'électrode plane polarisée directement à une surtension de 10 mV.

- 30 min
- o 1h 30 min
- x 2h 30 min

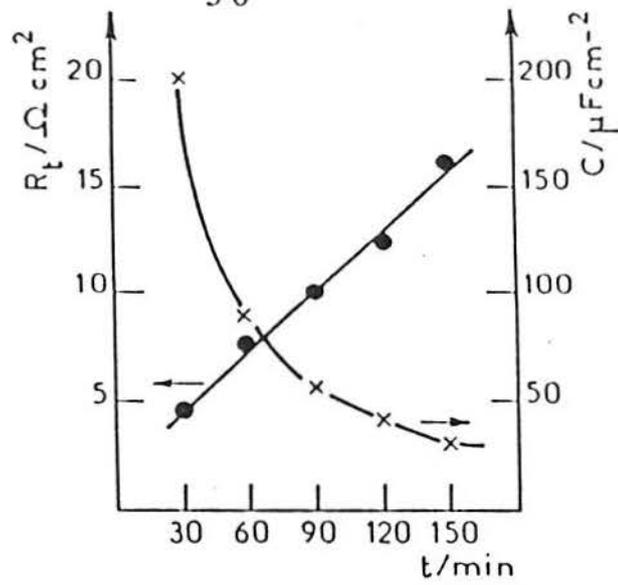


Figure 11.3.14 : Variation de la résistance de transfert R_t et de la capacité C avec le temps de polarisation de l'électrode plane à $\eta_c = 10 \text{ mV}$.

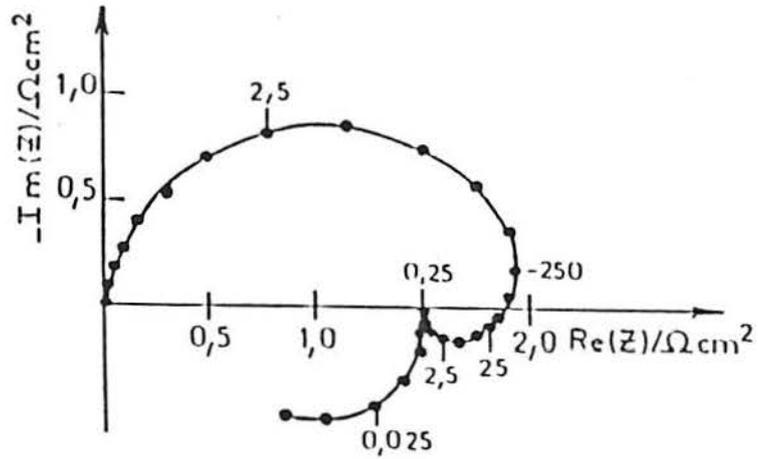


Figure 11.3.15 : Diagramme d'impédance de l'électrode plane de zinc à une polarisation cathodique de 5 mV cm^{-2} .

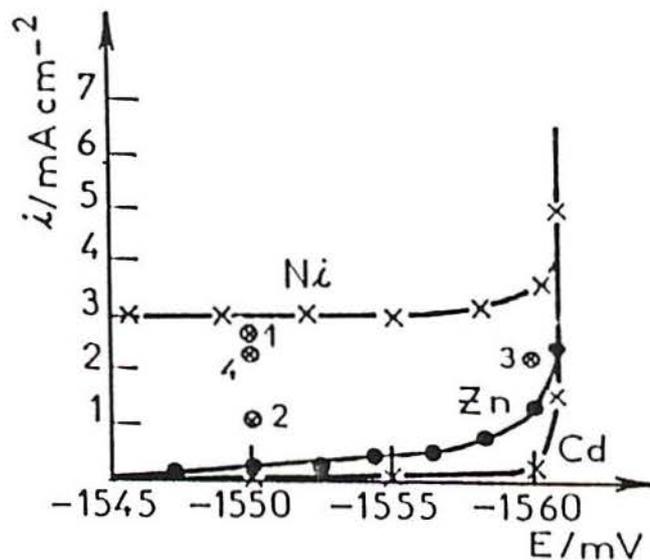


Figure 11.3.16 : Influence du substrat sur l'électrocrystallisation du zinc à faibles surtensions cathodiques.

A polarisation plus élevée où la cinétique de l'électrocristallisation est activée, les courbes de polarisation finissent par coïncider.

Pour essayer d'éliminer l'influence du substrat, on a réalisé un dépôt de zinc sur les électrodes de Ni, Cd et Zn et ensuite on les a polarisées à faible surtension. Les résultats sont représentés sur la Figure II.3.16, par les points 1, 2, 3 et 4 qui correspondent à différents dépôts réalisés dans les conditions du tableau ci-dessous :

	Substrat	i (mA.cm ⁻²)	t (min)	e (μm)
1	Ni	50	30	42
2	Ni	100	30	85
3	Ni	100	30	85
4	Cd	5	30	4

Ces résultats montrent que, à faible polarisation, l'influence du substrat se manifeste toujours, même si un dépôt de zinc existe sur la surface. Plus le dépôt est mince, plus l'influence du substrat est grande. Un dépôt de zinc sur le substrat de zinc présente le même comportement que l'électrode de zinc massif.

II.3.2. Domaine de polarisation anodique

II.3.2.1. Electrode poreuse - Poudre de zinc

a) Caractéristique I-V :

La courbe de polarisation présentée sur la Figure II.3.17a est relative à la dissolution de l'électrode poreuse constituée de poudre de zinc et soumise à une circulation d'électrolyte de 8,3 cm.s⁻¹. Le tracé de cette courbe a été effectué en imposant des surtensions croissantes à partir du potentiel de repos, en attendant à chaque point la stabilisation du courant (10 à 15 minutes environ).

Une représentation logarithmique (Figure II.3.17b) confirme que la variation du courant est exponentielle quand on augmente la surtension anodique et permet de déduire la pente anodique de Tafel égale à 12mV/décade. Cette faible valeur indique que la dissolution anodique du zinc s'active fortement avec la polarisation. Une pente de Tafel de 10mV/décade a déjà été obtenue pour une électrode à disque de zinc dans le même électrolyte [15,18].

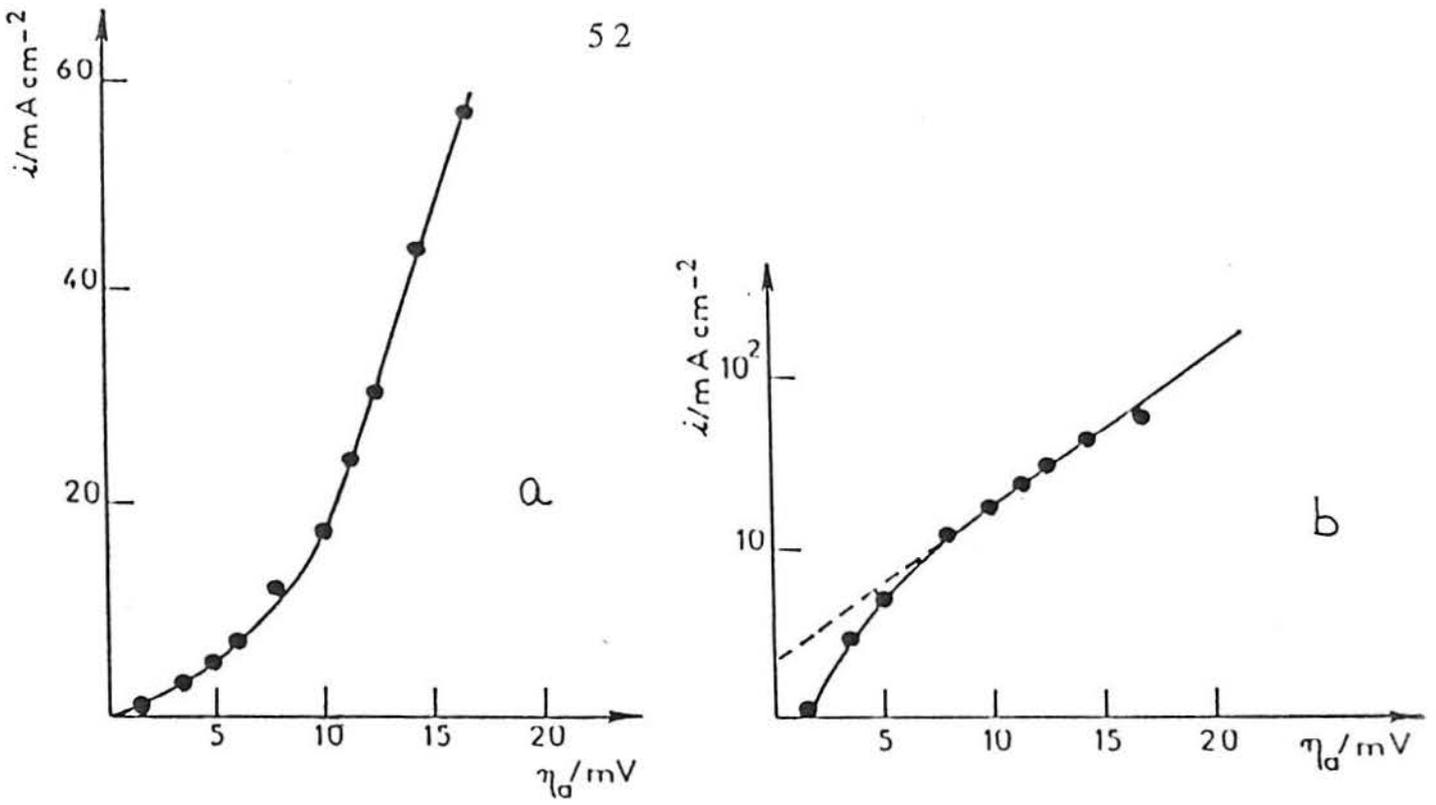


Figure 11.3.17 : a) Branche anodique de la courbe de polarisation de l'électrode poreuse - poudre de zinc ($v = 8.3 \text{ cm s}^{-1}$).
 b) Représentation logarithmique de la variation de la densité de courant anodique avec la surtension η_a .

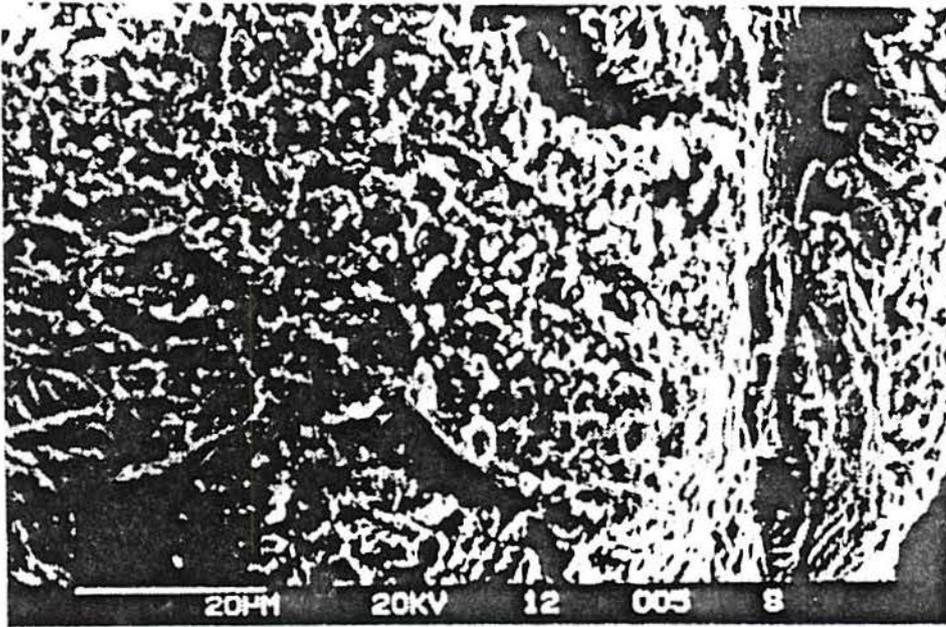


Figure 11.3.17c : Particule de zinc située à la partie supérieure de l'électrode polarisée anodiquement ($\eta_a = 10 \text{ mV}$) pendant 4h

Les potentiels sont corrigés de la chute ohmique et les densités de courant sont calculées par rapport à la section droite du canal de 3mm de diamètre ($0,07 \text{ cm}^2$).

Après une polarisation anodique, il est difficile d'observer la surface de l'électrode car les grains superficiels, fragilisés par la dissolution se détachent du reste de la poudre. Diverses observations ont montré que seuls les grains des premières couches sont attaqués. La micrographie de la Figure II.3.17c montre, à titre d'exemple, l'aspect de la surface d'une de ces particules. L'attaque est généralisée, ce qui conduit à une rugosité plus grande que celle observée sur une électrode qui n'a pas été polarisée (Figure II.3.2a). Par contre, pour le reste de l'électrode, les changements qui apparaissent sont ceux observés quand la poudre est laissée au potentiel de repos (Figure II.3.2b).

b) Impédance électrochimique :

Pendant le tracé de la courbe de polarisation, des diagrammes d'impédances ont été relevés. On peut suivre la variation de l'impédance avec la polarisation sur la Figure II.3.18. Tout près de l'équilibre, l'impédance présente un comportement purement capacitif avec une grosse boucle haute fréquence (HF) caractérisée par une constante de temps distribuée, suivie d'une deuxième boucle à basse fréquence (BF). Une augmentation de la surtension entraîne une modification du diagramme : la boucle capacitive BF disparaît progressivement en donnant lieu à une boucle inductive suivie d'une autre boucle capacitive à très basse fréquence. La taille R_t de la boucle HF qui diminue et la fréquence caractéristique au sommet qui augmente indiquent que le processus qui se développe sur la surface de l'électrode s'active avec le potentiel.

Les diagrammes d'impédance de la Figure II.3.18 présentent toujours un écrasement à haute fréquence. A partir de 6mV de surtension, l'angle avec l'axe des réels est proche de 45° .

On voit sur la Figure II.3.19 que le produit $R_t I$, proche de η_a tout près du potentiel d'équilibre E_0 , devient systématiquement inférieur à η_a . La capacité déduite de la boucle capacitive HF, élevée à faible surtension, diminue au fur et à mesure que la polarisation augmente, et reste constante dans l'intervalle de 6 à 14mV. Si l'on fait un rapprochement avec les diagrammes d'impédance de la Figure II.3.18, on voit que cette diminution de la capacité C correspond à la disparition

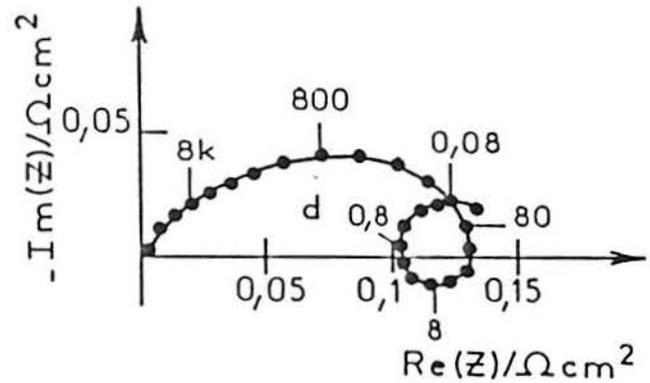
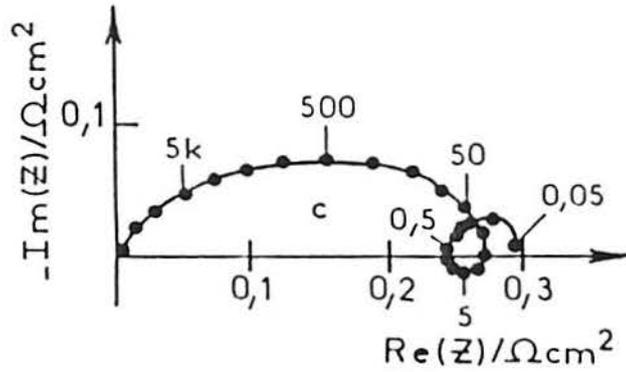
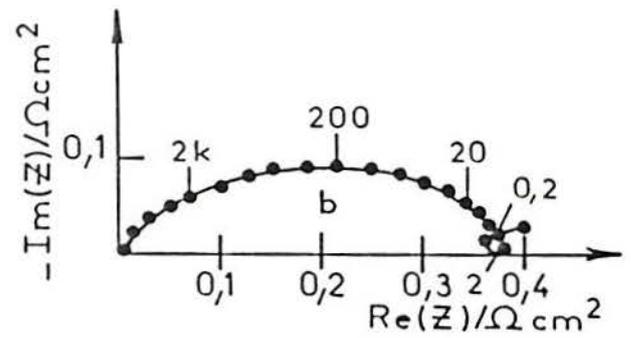
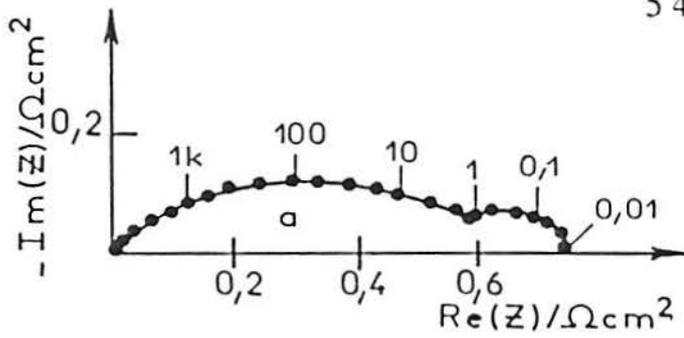


Figure 11.3.18 : Diagrammes d'impédance obtenus le long de la courbe de polarisation de la Figure 11.3.16.

a) $\eta_a = 3,5 mV$

c) $\eta_a = 12 mV$

b) $\eta_a = 8 mV$

d) $\eta_a = 17 mV$

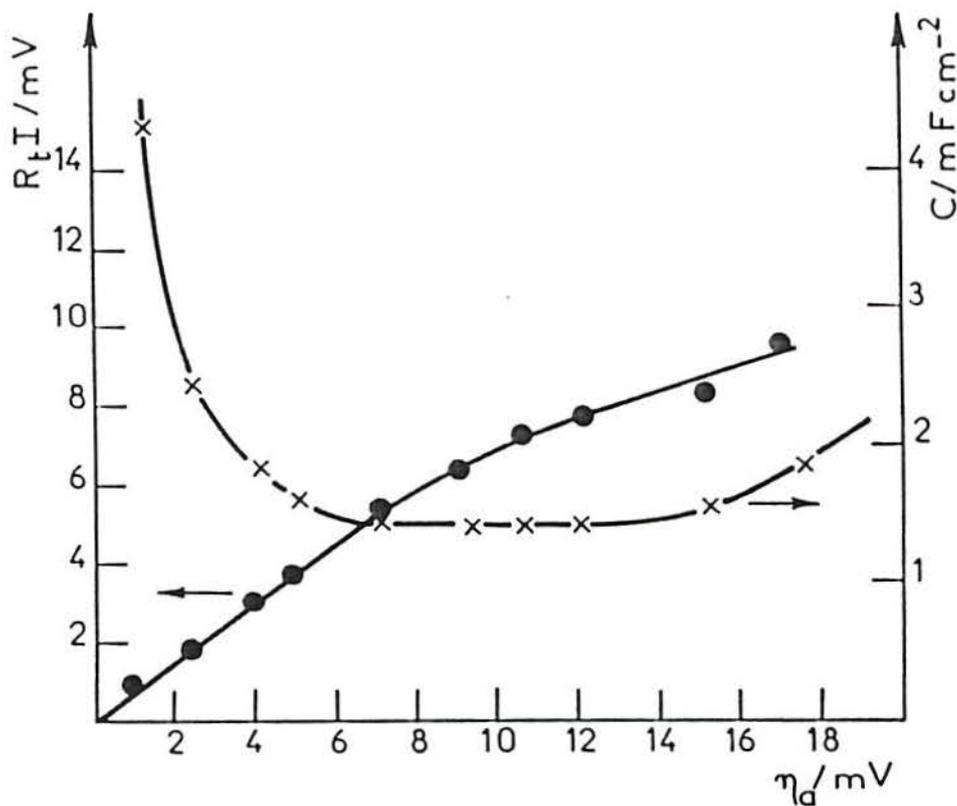


Figure 11.3.19 : Variation du produit $R_t I$ et de la capacité C en fonction de la surtension anodique.

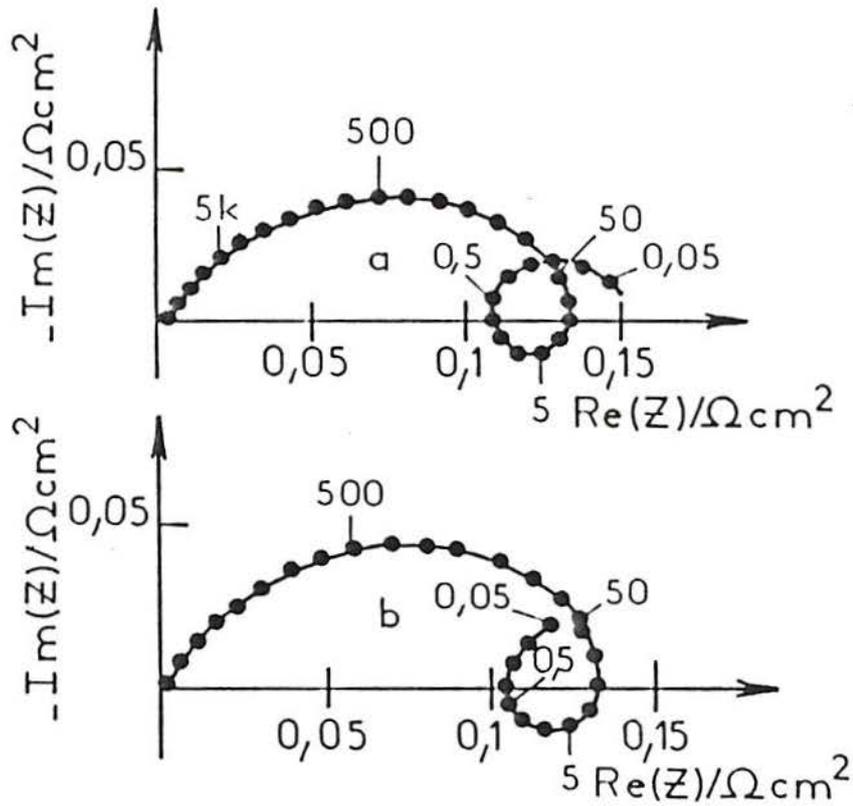


Figure 11.3.20 : Evolution de l'impédance de l'électrode poreuse - poudre de zinc au cours du temps de polarisation à $\eta_a = 9 \text{ mV}$.

a) 30 min

b) 2 h

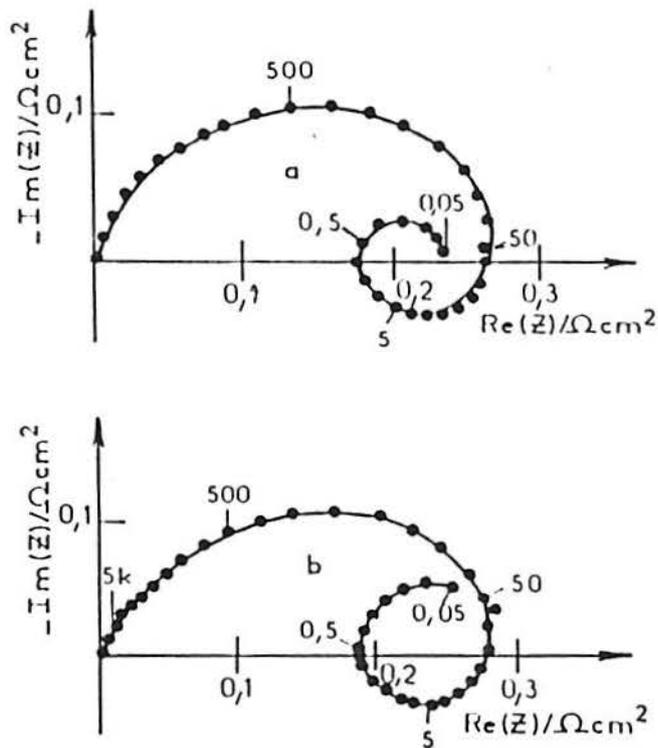


Figure 11.3.21 : Evolution de l'impédance de l'électrode plane de zinc au cours du temps de polarisation à $\eta_a = 9 \text{ mV}$ ($\Omega = 200 \text{ tours.min}^{-1}$).

a) 10 min

b) 1 h 30 min

progressive de la boucle capacitive BF. Dès que l'effet inductif apparaît, la capacité C devient constante.

Pour vérifier l'influence du temps sur l'impédance électrochimique de l'électrode poreuse, on a polarisé la poudre de zinc directement à une surtension anodique de 9mV et on a tracé des diagrammes d'impédance au cours du temps de polarisation. D'après la Figure II.3.20, on remarque que la taille du diagramme reste pratiquement constante, le temps jouant seulement sur les fréquences des deux boucles capacitives qui diminuent. En conséquence, la capacité calculée à partir de la boucle HF augmente légèrement : de 2 mF.cm⁻² elle passe à 3,7 mF.cm⁻² après deux heures de polarisation. Le courant d'électrolyse se stabilise au bout de 10 minutes de polarisation et reste constant jusqu'au delà de 2 heures.

On a remarqué que l'électrode poreuse polarisée directement à un potentiel donné présente un courant environ 3 fois plus élevé que celui de la courbe de polarisation de la Figure II.3.17. Par contre, le produit R_1I est le même pour les deux cas. Lors du tracé de la courbe de polarisation anodique, l'électrode poreuse est restée plus de 2 heures à très faible polarisation ($\eta < 2\text{mV}$), puis entre 10 et 30 minutes à chaque potentiel. Ceci nous laisse supposer qu'à très faible polarisation les produits d'oxydation du zinc s'installent davantage sur la surface de l'électrode qui devient plus résistive et, en conséquence, les courants sont plus petits.

II.3.2.2. Electrode plane

Le comportement anodique d'une électrode plane de zinc a déjà été étudié au laboratoire et un mécanisme de dissolution a été proposé [18].

La Figure II.3.21 présente l'évolution au cours du temps de l'électrode plane de zinc polarisée à une surtension de 9mV. La vitesse de rotation de l'électrode était de 200 tours.min⁻¹. On remarque que les fréquences au sommet des deux boucles capacitives, HF et BF, diminuent au cours du temps de polarisation. De plus, la taille de la boucle HF reste constante tandis que celle à basse fréquence augmente. La boucle inductive reste inchangée. Un autre effet à souligner est l'écrasement plus marqué du diagramme à haute fréquence, à des temps plus longs. La capacité déduite de la boucle HF augmente au cours du temps.

Cette évolution du diagramme d'impédance a été interprétée par la formation d'une couche poreuse sur la surface de l'électrode. L'écrasement plus

prononcé du diagramme et l'amplification de la boucle capacitive BF traduisent la formation lente de cette couche poreuse conductrice à travers laquelle se déroule la dissolution.

La formation de cette couche est sensible à la vitesse de rotation de l'électrode. La Figure II.3.22 (a et c) présente les diagrammes d'impédance de l'électrode de zinc polarisée directement pendant 30 minutes à 9mV de surtension, mais à deux vitesses différentes. On observe que la boucle capacitive BF est plus petite à 2500 tours.min⁻¹ qu'à 200 tours.min⁻¹. Si la vitesse est ramenée à 200 tours.min⁻¹ (Figure II.3.22b), la taille de la boucle BF est encore plus amplifiée. Ce phénomène traduit un contrôle partiel de la dissolution par la diffusion dans l'électrolyte.

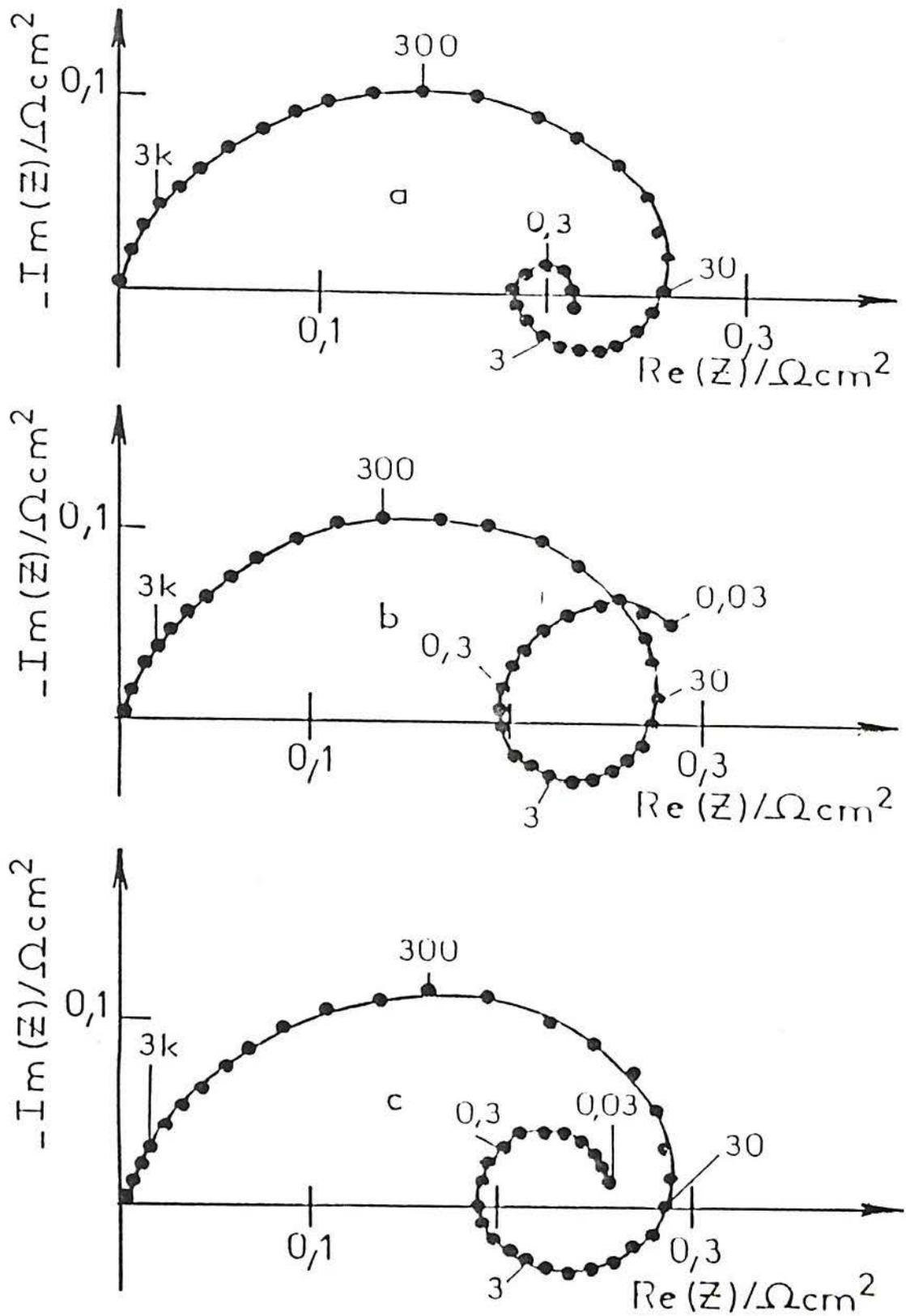


Figure II.3.22 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode plane de zinc sur l'impédance électrochimique ($\eta_a = 9 \text{ mV}$).

a) $2500 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$

c) $200 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$

b) $200 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ après a)

II.4. Discussion et conclusion

Tous les résultats décrits dans le paragraphe précédent nous montrent une bonne similitude entre le comportement général d'une électrode poreuse de zinc et celui d'une électrode plane.

Dans la première partie de cette discussion, nous allons faire une première approche du comportement général de l'électrode poreuse pour passer ensuite à une discussion plus quantitative permettant de déterminer la surface active du milieu poreux.

A. Première approche

On va considérer ici, dans une première approche simpliste, le système électrochimique linéaire et le milieu poreux comme étant partiellement pénétré en profondeur par une densité de courant uniforme. Si cette situation se vérifie, la relation entre les courants $I_{\text{POUDRE}}/I_{\text{PLANE}}$ donne accès à la surface développée de l'électrode poreuse par rapport à la surface plane de la section droite. Les résultats expérimentaux donnent pour ce rapport les valeurs moyennes de 12 ± 2 du côté des faibles polarisations cathodiques ($\eta < \eta^*$) et $2,8 \pm 0,2$ du côté anodique de la courbe I-V de l'électrode poreuse constituée de poudre de zinc. Pour la branche anodique, les valeurs du courant considérées correspondent à une polarisation directement appliquée à l'électrode à chaque potentiel. Bien qu'approximatif, le rapport des courants montre que la surface active de l'électrode poreuse est plus développée lors de la polarisation cathodique que du côté anodique, en accord avec la littérature : d'autres chercheurs ont déjà montré qu'une électrode poreuse de zinc a une surface réelle développée plus grande pendant la charge que pendant la décharge [38]. L'analyse de nos résultats semble montrer qu'il en est de même dans notre cas.

A faible polarisation cathodique, nous pouvons supposer que le blocage de l'électrode est de même origine, que cette électrode soit plane ou poreuse. L'électrocristallisation du zinc serait donc ralentie par la formation progressive d'une couche poreuse semi-bloquante sur la surface de l'électrode.

Les études réalisées avec une électrode à disque tournant de zinc ont mis cette couche en évidence et les mesures d'impédance électrochimique ont permis de déterminer un coefficient de diffusion D de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une

épaisseur de couche moyenne δ de $0,5 \mu\text{m}$ [14]. Une telle valeur faible de D correspond bien à un processus lent de diffusion à travers une couche poreuse solide.

A partir de la fréquence f_d au sommet de la boucle de diffusion sur les diagrammes d'impédance, on peut estimer l'épaisseur δ de la couche de diffusion développée sur l'électrode poreuse. En utilisant l'expression classique :

$$\delta^2 = \frac{2,5 D}{2\pi f_d}$$

et en supposant $D = 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, on trouve les valeurs de $0,32 \mu\text{m}$ et $0,26 \mu\text{m}$ pour des surtensions cathodiques de 6 et 10 mV, respectivement.

De la même façon que pour l'électrode plane de zinc [14], on peut considérer qu'à faible surtension cathodique le courant d'électrolyse correspond au courant limite de diffusion dans cette couche poreuse.

Dans cette situation :

$$i_d = 2 k F C_b = 2 \frac{D}{\delta} F C_b \quad (2)$$

où i_d est la densité de courant limite de diffusion, F est la constante de Faraday, C_b la concentration des ions Zn dans l'électrolyte ($0,5.10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$) et $k = D/\delta$ est le coefficient de transport de matière. L'expression (2) nous permet de calculer les densités de courants i_d en tenant compte des valeurs de δ calculées ci-dessus. On trouve les valeurs de $0,30 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,37 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour $\eta = 6$ et 10 mV respectivement. Les rapports entre ces valeurs calculées de i_d et celles du courant de la Figure II.3.1, pour les mêmes surtensions, sont 10 et 12, et elles correspondent au rapport de surface de 12 ± 2 obtenu en comparant l'électrode plane à la poreuse.

Sur les Figures II.3.7 et II.3.13, on a représenté l'évolution au cours du temps de l'impédance des électrodes poreuse et plane respectivement. Il y apparaît clairement que le temps modifie l'impédance électrochimique du système et que l'évolution est toujours plus prononcée sur une électrode plane. Pour les deux électrodes, plane et poreuse, la fréquence caractéristique f_d de la boucle de diffusion diminue au cours du temps, ce qui conduit vraisemblablement, d'après la relation (1), si D reste constant, à l'idée d'un épaissement de la couche poreuse semi-bloquante au cours du temps de polarisation.

L'évolution plus marquée sur l'électrode plane que sur la poreuse montre que la formation et le développement de la couche dépendent de l'état superficiel de l'électrode, les deux électrodes ayant subi une préparation de surface différente.

Il a été constaté [14] que la polarisation du zinc à faible η_c devient indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode, mais une fois que l'état stationnaire est atteint. Par contre, les transitoires de courant observées en début de polarisation à une η_c donnée diffèrent selon la vitesse de rotation de l'électrode. Les conditions hydrodynamiques étant différentes entre une électrode tournante et une circulation d'électrolyte à travers une poudre, il n'est donc pas étonnant de constater une évolution différente de ces deux électrodes au cours du temps.

La différence de comportement, vis-à-vis de l'impédance, dans la région de forte polarisation ($\eta > \eta^*$) entre l'électrode plane et la poreuse est, sans doute, liée également aux conditions hydrodynamiques. Sur une électrode plane, à vitesse de rotation suffisante ($\Omega > 1500$ tours.min⁻¹), les dépôts de zinc sont compacts et l'impédance est inductive en basse fréquence. Par contre, à faible vitesse de rotation ($\Omega < 500$ tours.min⁻¹), les dépôts sont spongieux et les diagrammes d'impédance présentent deux boucles capacitives dans tout le domaine de polarisation, comme l'électrode poreuse.

Dans le domaine de polarisation anodique, l'analogie de comportement observée tant sur la courbe I-V que sur les diagrammes d'impédance laisse supposer que les deux électrodes subissent la même réaction électrochimique en surface. On peut alors assimiler l'électrode poreuse à une électrode plane ayant une rugosité qui lui donne une surface active un peu plus développée. On sait par ailleurs [18] que la dissolution d'une électrode plane de zinc se déroule à travers une couche poreuse conductrice dont la formation est progressive au cours du temps et sensible à la vitesse de rotation de l'électrode.

On peut, dans une première approche, estimer la surface active de l'électrode poreuse à partir des résultats déjà décrits dans la littérature [48] qui montrent que, pour une électrode poreuse constituée de cette même poudre, la surface active est égale à 50 cm²/g. Cette valeur a été obtenue à partir des mesures d'impédance électrochimique dans un électrolyte très peu réactif de composition

LiClO₄ 1M dans du carbonate de propylène, dans lequel le signal alternatif à basse fréquence pénètre dans toute la longueur du milieu poreux.

Comme l'électrode poreuse utilisée dans cette présente étude est constituée de $0,24 \pm 0,01$ g de poudre de zinc, on aurait une surface active $S_a = 12 \pm 0,5$ cm², si l'on considère une pénétration totale du courant.

Or, le rapport des surfaces :

$$\frac{S_a (\text{poudre})}{S (\text{plane})} = \frac{12 \pm 0,5}{0,07} = 171 \pm 7$$

est une valeur nettement supérieure au rapport entre les courants $I_{\text{POUDRE}}/I_{\text{PLANE}}$ obtenus à partir des courbes I-V (valeurs moyennes de 12 ± 2 et $2,8 \pm 0,2$ aux faibles polarisations cathodiques et polarisations anodiques respectivement).

Tous ces résultats, même approximatifs, nous montrent que le courant ne doit pas pénétrer complètement sur toute la longueur de l'électrode, ni en polarisation cathodique, ni en polarisation anodique.

Afin de mieux connaître la surface active réelle de l'électrode poreuse, nous avons effectué une analyse quantitative des diagrammes d'impédance électrochimique.

B. Analyse quantitative du milieu poreux

Cette analyse a été réalisée en se basant sur le modèle de pore cylindrique de De Levie [28] compte tenu de la simplicité relative de ce modèle et de sa compatibilité, au premier abord, avec la forme des diagrammes d'impédance obtenus avec l'électrode poreuse étudiée. De plus, la caractérisation de la texture d'une électrode poreuse de zinc constituée de la même poudre utilisée dans cette présente étude a montré que dans un milieu peu réactif [48] ou acide [49] l'électrode poreuse de zinc se comporte comme des pores cylindriques équivalents.

D'après ce modèle, l'électrode poreuse est représentée par n pores cylindriques identiques et parallèles de longueur l et de rayon r , dont l'impédance prend la forme :

$$Z_p = \frac{1}{nr\Pi} \sqrt{\frac{\rho Z_0}{2r}} \operatorname{cotgh} l \sqrt{\frac{2\rho}{r Z_0}} \quad (1)$$

soit encore

$$Z_p = \frac{1}{\Pi n r^{3/2}} \sqrt{\frac{\rho Z_0}{2}} \operatorname{cotgh} (l r^{-1/2}) \sqrt{\frac{2\rho}{Z_0}} \quad (2)$$

où ρ est la résistivité de l'électrolyte et Z_0 l'impédance de l'électrode plane par unité de surface.

L'utilisation de ce modèle implique quelques hypothèses :

- la résistivité de l'électrolyte est constante dans toute la longueur du pore ;
- la conductibilité de la phase solide est infinie ;
- le gradient de concentration axial dans le pore est négligeable ;
- le système est linéaire, c'est-à-dire que l'impédance pariétale est constante le long du pore.

Ces hypothèses peuvent très bien être considérées comme satisfaites pour le système à circulation à travers une poudre puisque la circulation forcée d'électrolyte renouvelle constamment les espèces réagissantes et les produits de réaction. De plus, la vitesse de circulation de l'électrolyte est suffisante pour que le nombre de Peclet soit largement supérieur à l'unité, c'est-à-dire :

$$Pe = \frac{2 r \vartheta}{D} \gg 1$$

Une telle situation permet de négliger le gradient de concentration axial le long du pore.

Le terme qui intervient dans la cotgh de l'expression (1) définit la profondeur de pénétration du signal alternatif λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{r Z_0}{2\rho}}$$

et l'expression (2) équivaut à :

$$Z_p = \frac{1}{\Pi n r^{3/2}} \sqrt{\frac{\rho Z_0}{2}} \operatorname{cotgh} (l/\lambda)$$

Pour des fréquences suffisamment basses, $\lambda \gg l$, le signal alternatif atteint le fond du pore, et l'électrode poreuse se comporte comme une électrode plane ayant la surface développée des pores cylindriques. Pour des fréquences suffisamment élevées, $\lambda \ll l$, le terme \cotgh de l'expression (2) devient égal à 1, et la longueur des pores n'intervient plus dans l'impédance Z_p . On parle alors de l'impédance de pores cylindriques de longueur semi-infinie, qui se caractérise par un angle de phase égal à la moitié de celui de l'électrode plane.

Pour caractériser l'électrode poreuse, nous avons utilisé un programme d'ajustement par moindres carrés, le simplexe, décrit dans l'Annexe I. La courbe théorique a été calculée à partir de l'expression (2) en prenant pour Z_0 les valeurs expérimentales de l'impédance de l'électrode plane. Une comparaison avec l'impédance de l'électrode poreuse, à la même surtension, permet de déduire les valeurs de r , n et l , qui conduisent au meilleur ajustement défini par le facteur de qualité σ . La valeur de ρ a été fixée à $2 \Omega \cdot \text{cm}$, qui est la résistivité de l'électrolyte KOH 5M + ZnO 0,5M, déterminée à partir de la résistance haute fréquence de l'électrode plane.

En suivant cette procédure, nous avons caractérisé le milieu poreux soumis à plusieurs polarisations tant cathodique qu'anodique.

a) Domaine de polarisation cathodique

La Figure II.4.1 présente le meilleur ajustement obtenu à une surtension cathodique de 2 mV pour la poudre de zinc. Les valeurs de r , n et l , trouvées d'après cet ajustement, sont :

$$r = 37 \mu\text{m}, n = 478 \text{ et } l = 0,94 \text{ cm}$$

Ces valeurs sont assez proches de celles citées dans la littérature [48] et obtenues pour une électrode poreuse constituée de la même poudre de zinc immergée au potentiel de repos dans l'électrolyte peu réactif, LiClO_4 1M, carbonate de propylène :

$$r = 40 \mu\text{m} \text{ et } n = 7.10^3 \text{ cm}^{-2} \quad (\text{soit } 490 \text{ pour une surface de } 0,07 \text{ cm}^2)$$

La valeur de $l = 0,94$ cm est parfaitement acceptable étant donné que la longueur du compartiment contenant la poudre est de 1 cm. Il est concevable que la circulation de l'électrolyte puisse compacter la poudre de façon à avoir une longueur réelle relativement plus petite que la distance séparant les deux toiles de nylon.

La longueur de pénétration λ est toujours plus faible que l (λ maximale vaut 0,3 cm à la fréquence minimale 6 mHz), ce qui montre que le signal n'atteint jamais le fond des pores. Le calcul de Z_p à partir de l'équation (2) montre que les pores se comportent comme des pores de longueur infinie (c'est-à-dire que le terme en \cotgh devient égal à 1) dès que la fréquence dépasse 0,3 Hz. Aux fréquences inférieures, le poids du terme l/λ reste suffisant dans le calcul de Z_p pour permettre l'accès complet aux paramètres r , n et l .

Une fois le système caractérisé à faible surtension, nous avons regardé l'influence de la polarisation sur la texture de l'électrode poreuse.

L'ajustement aux surtensions cathodiques $\eta_c > 2$ mV a alors été fait en fixant la valeur de $l = 0,94$ cm. Comme le terme en \cotgh reste égal à 1 dans tout le domaine de fréquence, l'ajustement des paramètres ne donne plus accès aux valeurs de r et n , mais seulement au produit $nr^{3/2}$. En admettant que le nombre de pores reste constant, si l'électrode poreuse conserve son homogénéité, on peut calculer la valeur de r à partir des valeurs obtenues pour $nr^{3/2}$.

Le Tableau II.4.1 présente les valeurs obtenues par ajustement pour différentes surtensions cathodiques.

Tableau II.4.1 : Caractérisation du milieu poreux soumis à différentes surtensions cathodiques.

η_c (mV)	l (cm)	$nr^{3/2}$	n	r (μm)	λ (cm) (à 0,01 Hz)	σ
2	0,94	0,107	478	37	0,3	1,9
6	0,94	0,098	478	35	0,2	2,1
10	0,94	0,08	478	30	0,11	5,2

On remarque, d'après ce tableau, qu'une augmentation de polarisation dans le sens cathodique entraîne à la fois une diminution du rayon de pore due à la formation du dépôt de zinc et une réduction de la pénétration du signal.

Ces résultats montrent que la surface active de l'électrode diminue au fur et à mesure que la polarisation augmente et que l'électrode se comporte comme une électrode formée de pores cylindriques de longueur semi-infinie.

On voit sur la Figure II.3.2f que la présence du dépôt disséminé sur les particules de zinc ne modifie pas la morphologie de l'électrode. Ceci peut expliquer le fait de trouver, à faible polarisation, une valeur de rayon de pore proche de celle déterminée pour une poudre immergée dans un milieu peu réactif. La diminution du rayon quand la polarisation augmente peut être illustrée à partir de la Figure II.3.2g qui montre que le dépôt s'étale sur la surface de l'électrode et soude les particules les unes aux autres. Enfin, de la Figure II.3.2h, il apparaît qu'aucun ajustement n'est possible aux fortes polarisations puisque le dépôt croît à l'extérieur de l'électrode et forme un milieu poreux totalement différent de la poudre initiale.

L'observation de l'électrode poreuse après polarisation cathodique montre une pénétration du courant encore plus faible que celle obtenue d'après l'ajustement (Tableau II.4.1). Cependant, il est difficile de préciser la longueur de pénétration du signal d'après les micrographies puisque l'aspect de la surface des particules à très faible polarisation cathodique est très semblable à celui observé au potentiel de repos. De plus, ces micrographies ont été obtenues sans circulation à travers la poudre, ce qui engendre un gradient de concentration axial dans les pores. Or, la détermination de λ a été faite avec une circulation d'électrolyte à travers les pores, ce qui aide à uniformiser et sans doute augmenter, même faiblement, la pénétration du signal.

En connaissant la profondeur de pénétration du signal à basse fréquence, on peut déterminer la surface active de l'électrode poreuse d'après la relation :

$$S_a = 2 \Pi r \lambda n$$

puisque le système est considéré comme constitué de n pores identiques de rayon r . Le Tableau II.4.2 présente les valeurs calculées de S_a , ainsi que le rapport S_a/S où S est la surface de la section droite du canal ($S = 0,07 \text{ cm}^2$).

Tableau II.4.2 : Surface active de l'électrode poreuse constituée de la poudre de zinc polarisée cathodiquement.

η_c (mV)	S_a (cm ²)	S_a/S
2	3,3	47
6	2,1	30
10	1,0	14

Ce tableau montre clairement que la surface active de l'électrode poreuse diminue au fur et à mesure que la polarisation augmente. Ceci a été illustré sur la Figure II.3.2 où l'on voit nettement qu'à forte polarisation le dépôt se fait même à l'extérieur de la poudre.

On voit aussi d'après le Tableau II.4.2 que le rapport S_a/S à très faible polarisation est nettement supérieur à celui des courants, $I_{\text{POUDRE}}/I_{\text{PLANE}}$, déduit des courbes I-V. Quand la polarisation croît, on constate que le rapport des courants et le rapport des surfaces actives tendent vers des valeurs très voisines, l'électrode poreuse se comportant alors seulement comme une surface rugueuse.

En connaissant la surface active réelle de l'électrode poreuse, on peut revenir à la Figure II.3.6b et calculer la capacité réelle correspondant à chaque surtension η_c . Le calcul nous montre que, dans la région de faible surtension ($\eta_c < \eta_c^*$) les capacités sont d'environ 25 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur est en accord avec celles obtenues pour l'électrode à disque tournant et associées à l'existence d'une couche à la surface de l'électrode.

L'ensemble des résultats nous permet donc de conclure que sur une électrode poreuse il y a aussi formation d'une couche semi-bloquante semblable à celle qui recouvre une électrode plane polarisée à faibles surtensions cathodiques dans l'électrolyte KOH 5M + ZnO 0,5M.

Pour l'électrode poreuse constituée de billes de zinc, il est difficile de faire l'ajustement des paramètres car, on l'a vu dans le paragraphe précédent, l'influence du substrat sur lequel le zinc est déposé est grande à faible surtension cathodique. Cette électrode poreuse révèle une cinétique mixte et les courants, toujours élevés, résultent de la somme de deux courants : le courant d'électrocrystallisation du zinc et celui du dégagement d'hydrogène. La diffusion à

travers la couche poreuse a donc deux origines et ceci peut expliquer la différence de comportement observée dans la partie diffusionnelle de l'impédance. La boucle de diffusion, qui augmente avec la polarisation contrairement au cas de la poudre constituée de zinc pur, indique une diffusion mixte des ions zinc et hydrogène à travers la couche poreuse semi-bloquante.

Un ajustement raisonnable a pu être obtenu (Figure II.4.2) en utilisant comme référence une électrode plane de Ni ou Cd sur laquelle un dépôt de zinc avait été réalisé auparavant. On trouve ainsi $r = 30 \mu\text{m}$, $n = 409$, $l = 1,0 \text{ cm}$ (fixe), avec un $\sigma = 2,4$.

b) Domaine de polarisation anodique

Nous avons montré précédemment que l'impédance électrochimique d'un disque de zinc polarisé anodiquement est sensible à la vitesse de rotation de l'électrode. L'évolution de l'impédance au cours du temps, qui se manifeste sur les deux boucles capacitives HF et BF des diagrammes d'impédance, est d'autant plus accentuée que la vitesse de rotation est élevée. Comme l'évolution de l'électrode poreuse est plus lente, on a choisi, pour faire l'ajustement des paramètres, de comparer l'électrode poreuse à une électrode plane soumise à une faible vitesse de rotation, c'est-à-dire $200 \text{ tours.min}^{-1}$.

Le Tableau II.4.3 montre les résultats obtenus par ajustement pour différentes surtensions anodiques, en fixant encore la valeur de $l = 0,94 \text{ cm}$. La Figure II.4.3 illustre la qualité de l'ajustement obtenu pour l'électrode poreuse constituée de la poudre de zinc, à une surtension $\eta_a = 9 \text{ mV}$.

Tableau II.4.3 : Caractérisation du milieu poreux soumis à différentes surtensions anodiques ($S_a = 2 \Pi r \lambda n$ et $S = 0,07 \text{ cm}^2$).

η_a (mV)	l (cm)	$n r^{3/2}$	n	r (μm)	λ (cm) (à 0,05 Hz)	σ	S_a	$\frac{S_a}{S}$
2	0,94	0,146	478	45	0,23	3,5	3,1	44
6	0,94	0,067	478	27	0,02	2,04	0,16	2,3
9	0,94	0,076	478	29	0,02	1,07	0,176	2,5

On voit, d'après ces résultats, que dès que l'on s'éloigne du potentiel de repos E_0 , la pénétration du signal est extrêmement faible, ce qui indique que l'électrode

ne travaille qu'en surface. Dans ce cas, la relation S_a/S est en accord avec le rapport trouvé précédemment à partir des courants traversant les électrodes plane et poreuse.

La pénétration du signal plus forte à très faible surtension indique que la surface active est plus importante, comme le montre la valeur de S_a du Tableau II.4.3 à $\eta_a = 2$ mV. Ceci peut expliquer les capacités élevées de la Figure II.3.19, obtenues à faible η_a . Comme ces valeurs de capacités ont été calculées par rapport à une surface de $0,07 \text{ cm}^2$, il est clair qu'elles ont été surestimées par rapport à la surface réelle dans la région proche de E_0 , où il y a encore une pénétration du signal dans les pores. La Figure II.3.9 nous donne $C = 3 \text{ mF.cm}^{-2}$ pour une surtension $\eta_a = 2$ mV. Or, avec la surface S_a du Tableau II.4.3, cette capacité devient $C = 68 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$, qui est une valeur proche de la capacité de double couche. Comme il y a dissolution du zinc, il n'est pas étonnant de trouver un rayon plus grand en dissolution qu'en dépôt.

Le Tableau II.4.3 montre aussi que le rayon diminue quand la polarisation anodique augmente. Avec un système comme le zinc, cette anomalie au premier abord peut s'expliquer puisque l'on sait que la dissolution du zinc en milieu alcalin se fait à travers une couche poreuse de produits d'oxydation. Il est en effet possible que ces produits s'accumulent dans les pores produisant ainsi une diminution du rayon quand le courant de dissolution augmente. Les capacités corrigées de la Figure II.4.3 présentent une valeur de $0,6 \text{ mF.cm}^{-2}$, bien supérieure à celle de $68 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ à $\eta_a = 2$ mV. Ceci confirme la formation d'une couche poreuse aussi sur l'électrode poreuse.

A des polarisations anodiques encore plus élevées, il n'a pas été possible de faire l'ajustement. En fait, la pénétration devient encore plus faible et l'électrode ne peut plus être traitée avec le modèle de De Levie car l'électrode n'est plus poreuse, mais tout simplement une surface rugueuse.

La faible pénétration du signal alternatif dans la poudre est confirmée par l'observation des électrodes qui met en évidence une attaque préférentielle des particules des couches superficielles. La surface de ces particules présente alors l'aspect de la micrographie de la Figure II.3.17c. A l'intérieur de l'électrode, les particules ont la même morphologie que les grains d'une poudre immergée au potentiel de repos (Figure II.3.2b-c).

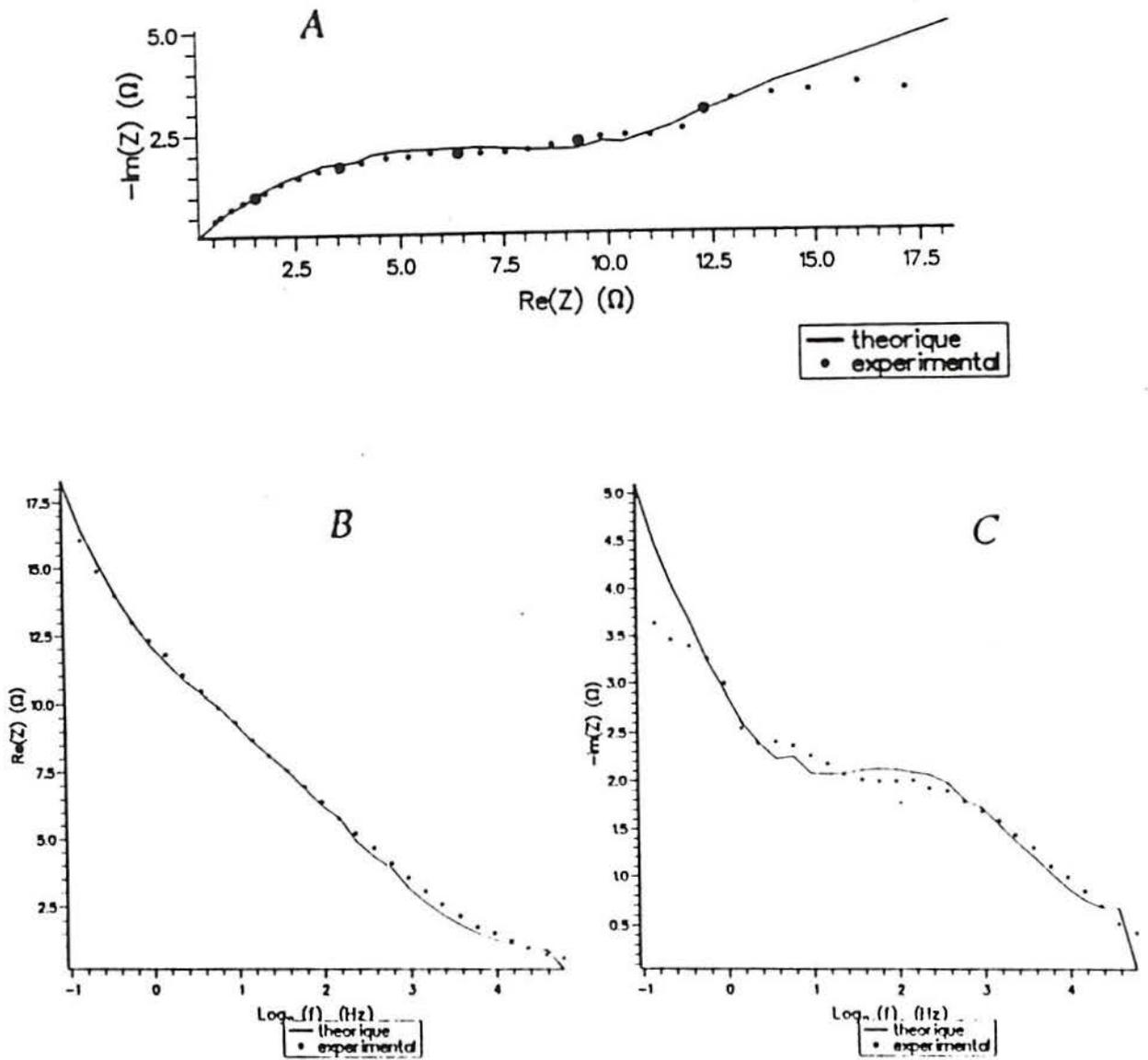


Figure II.4.1 : Diagramme d'impédance de l'électrode poreuse de zinc (poudre de zinc) à une surtension cathodique $\eta_c = 2$ mV.

A. Plan complexe de Nyquist

B. Partie réelle en fonction de la fréquence

C. Partie imaginaire en fonction de la fréquence

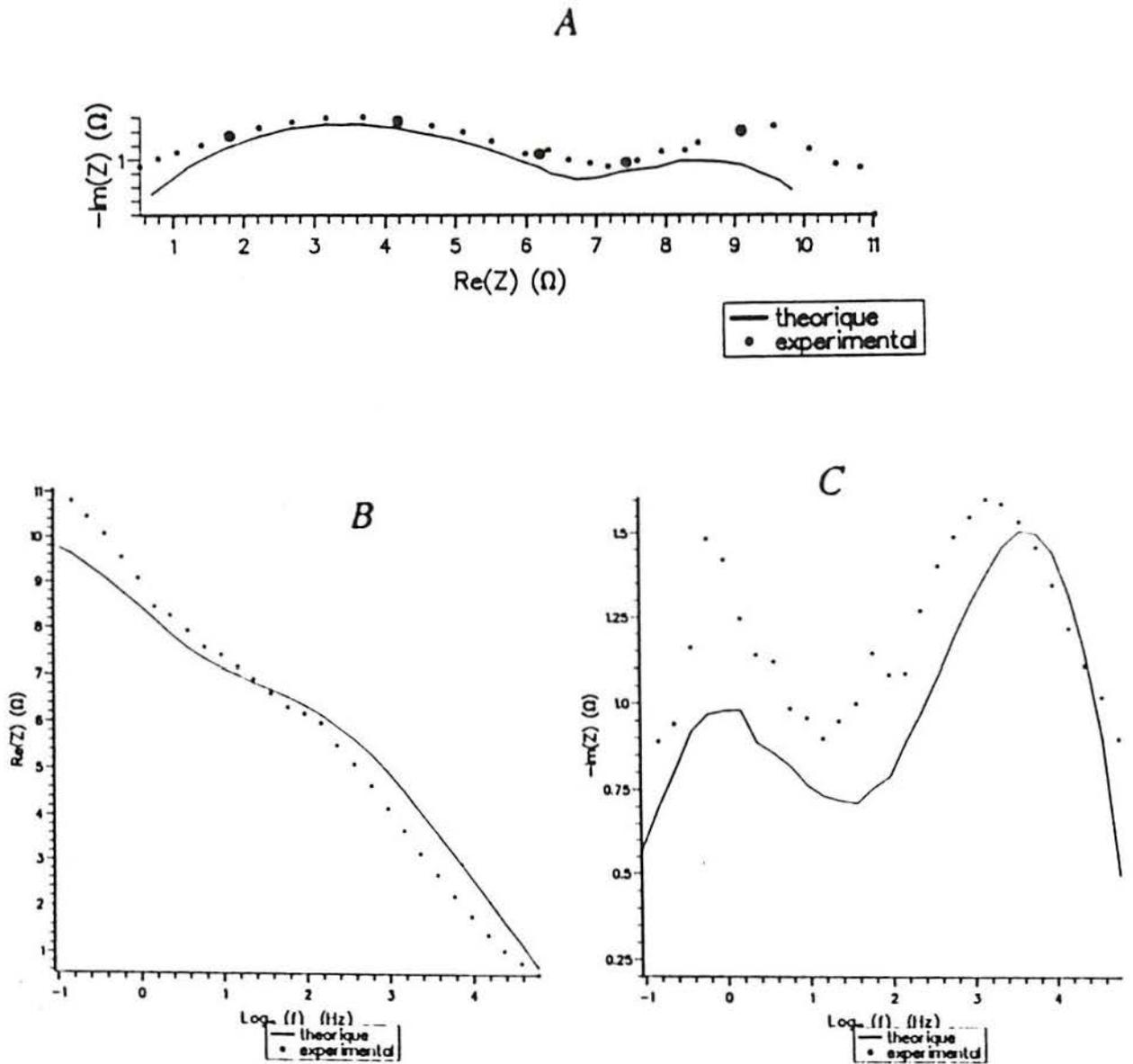


Figure II.4.2 : Diagramme d'impédance de l'électrode poreuse de zinc (billes de zinc) à une surtension cathodique $\eta_c = 2$ mV.

A. Plan complexe de Nyquist

B. Partie réelle en fonction de la fréquence

C. Partie imaginaire en fonction de la fréquence

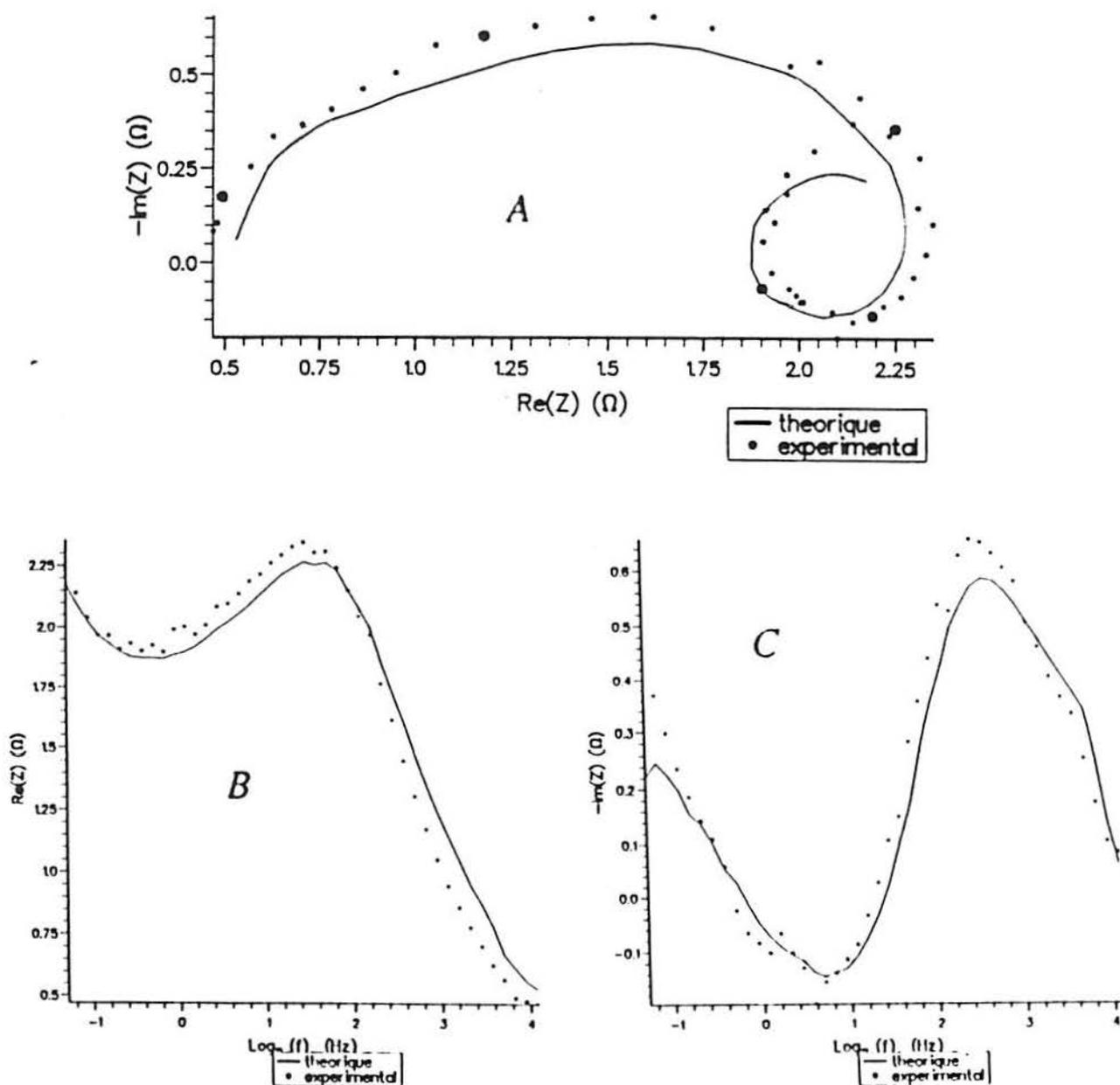


Figure II.4.3 : Diagramme d'impédance de l'électrode poreuse de zinc (poudre de zinc) à une surtension anodique $\eta_a = 9 \text{ mV}$.

A. Plan complexe de Nyquist

B. Partie réelle en fonction de la fréquence

C. Partie imaginaire en fonction de la fréquence

CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats montrent qu'une électrode poreuse de zinc traversée par un flux d'électrolyte alcalin a un comportement semblable à celui d'une électrode plane : les caractéristiques I-V et les diagrammes sont en accord avec un blocage aux faibles polarisations cathodiques suivi d'une activation brutale à des polarisations plus élevées, ainsi qu'une dissolution anodique qui s'active fortement avec la polarisation.

Les mesures d'impédance ont révélé que l'électrode poreuse de zinc peut être considérée comme une électrode à pores cylindriques et que le modèle de De Levie peut être appliqué pour le caractériser aux faibles densités de courant. En utilisant ce modèle, on a pu déterminer la surface réelle active et la longueur de pénétration du courant dans les pores.

Lors d'une faible polarisation cathodique, le courant arrive à pénétrer dans le milieu, mais dès que la polarisation croît, l'électrode poreuse ne travaille qu'en surface. Sous polarisation anodique, l'électrode ne travaille jamais en volume, et ceci même à faible polarisation.

Une longueur de pénétration maximale de 0,3 cm montre que, en pratique, une épaisseur de poudre plus grande sert uniquement comme réserve de matériau.

CHAPITRE III

LIT A CIRCULATION DE PARTICULES

III.1. Bibliographie et situation de l'étude

Afin d'éviter les principaux inconvénients des batteries alcalines rechargeables à anode de zinc (changement de forme de l'anode au cours de cyclages et formation de dépôts irréguliers lors de la recharge), il a été envisagé de faire circuler l'électrolyte mélangé avec des particules de zinc. En effet, ce système offre plusieurs avantages, en particulier une surface réactionnelle plus grande et une augmentation du coefficient de transport de matière. L'optimisation d'une telle sorte de batterie dépend des conditions hydrodynamiques (vitesse de circulation du fluide, durée de la circulation), de la géométrie de la cellule, des propriétés physicochimiques de l'électrolyte et également des caractéristiques des réactions électrochimiques mises en jeu. Foller [25] a présenté une discussion sur l'ensemble de ces conditions et sur les problèmes à résoudre pour améliorer les performances des batteries zinc/air avec circulation de particules.

Alcazar et al [53,54] ont étudié le comportement de divers additifs capables d'augmenter la capacité de décharge des systèmes air/particules de zinc circulants. Ils ont trouvé qu'une capacité maximale de décharge (191 Ah/l à 200 mA.cm⁻²) peut être obtenue avec une combinaison de deux additifs (silicate + sorbitol), en accord avec les observations de Hampson et al [55] qui expliquent cet effet par une adsorption des ions silicates sur les particules de zinc.

Evans et al [56] ont proposé un système air/particules de zinc où une convection naturelle liée aux gradients de concentrations assure un bon transport de matière dans un lit fixe de particules. L'électrolyte en contact avec les particules devient plus concentré en ions zincate, donc plus dense que le reste de l'électrolyte. Ceci favoriserait une convection naturelle mise en évidence par la présence à la surface libre de l'électrolyte d'une suspension de particules blanches formées entre les billes du lit fixe. Avec leur cellule, ils ont trouvé une capacité de 500 Ah.l⁻¹, largement supérieure à celles publiées par d'autres auteurs pour des systèmes à circulation forcée, 48 et 263 Ah.l⁻¹ [55,26].

Avec ce type de cellule, où l'anode est constituée de particules, le changement de forme est évité. La recharge d'une batterie de ce type se fait mécaniquement : les particules et électrolyte résiduels sont enlevés en fin de décharge et remplacés par des particules et électrolyte frais. Les particules et électrolyte peuvent être régénérés ultérieurement dans des électrolyseurs du type lit fluidisé.

Cette même équipe de chercheurs a également étudié le comportement d'un lit fluidisé de particules de zinc, pour avoir des renseignements sur les interactions entre les particules en mouvement [57]. Ils ont étudié la différence de comportement de deux types de particules dans un électrolyte alcalin (KOH 5M + Zn 0,23M) : des billes de cuivre recouvertes d'un dépôt de zinc et des billes de polymère recouvertes de zinc (billes Sorapec). Par analyse spectrale de fluctuations de potentiel, ils ont vérifié que la fluidisation est plus uniforme avec ces dernières particules. En effet, le bruit en $1/f$ aux basses fréquences, qu'ils ont associé à des espaces vides sans particules, est plus petit pour les particules Sorapec que pour les autres.

Ces auteurs montrent également, et ceci en mesurant la résistivité du lit à une fréquence de 10 Hz, que le transport du courant dans le lit est assuré à la fois par l'électrolyte et par les chaînes des billes en contact électrique [58].

Pour essayer de caractériser quantitativement les contacts intermittents entre les particules, l'équipe de Gabrielli [52,59,61] s'est aussi intéressée à l'électrolyseur à lit fluidisé. L'étude du comportement dynamique d'une électrode divisée constituée d'un lit de particules a pu être réalisée par des mesures d'impédance électrochimique et par l'analyse temporelle et spectrale des fluctuations de potentiel. Le système étudié a été le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dans NaOH 1M sur des billes de graphite nickelées puis dorées. A partir des mesures d'impédance, il a été montré que les contacts intermittents conduisent en moyenne à une impédance capacitive supplémentaire en haute fréquence. Cette impédance rajoute une surtension parasite qui peut être évaluée en fonction de la vitesse de circulation de l'électrolyte.

Les résultats de l'analyse spectrale des fluctuations révèlent la constante de temps de la décharge des particules préalablement chargées lors des chocs sur le collecteur. La valeur de cette quantité, de quelques dixièmes de secondes, a permis d'éliminer l'hypothèse du transport de charge par un mécanisme dit convectif souvent proposé dans la littérature. Ainsi, il a été montré que seuls des groupements de particules constitués de chaînes continues allant du collecteur à la sonde peuvent transporter les charges dans cet électrolyseur.

Tous ces résultats obtenus avec un système à lit fluidisé peuvent être utiles pour évaluer le rendement d'un électrolyseur à lit de billes qui est en partie limité

par les contacts intermittents entre les billes ainsi qu'entre les billes et le collecteur de courant.

Un électrolyseur à lit de billes en circulation du type de celui utilisé dans le procédé Sorapec a été étudié, surtout du point de vue hydrodynamique, par l'équipe de Valentin [59,60]. Le dispositif expérimental réalisé comportait un collecteur muni de multiples microélectrodes permettant de mesurer les densités de courant locales sur ce collecteur.

Avec ce dispositif, ces chercheurs ont pu déterminer les valeurs moyennes et les fluctuations temporelles des flux de matière à l'électrode, soit en fonctionnement continu, soit en régime pulsé. L'influence des divers paramètres hydrodynamiques sur les performances globales de l'électrolyseur ont été étudiées. La réaction électrochimique utilisée pour les mesures des coefficients de transport de matière est la réduction cathodique de l'ion hexacyanoferrate $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium avec addition d'un polymère inerte (polyéthylène glycol) afin d'augmenter la viscosité. De cette façon, l'électrolyte est simulé dans les conditions réelles de charge ou de décharge de la batterie. Les particules utilisées sont en verre ou conductrices (billes de graphite, billes de graphite nickelées et dorées, microbilles en résine recouvertes de nickel et d'or).

L'étude des coefficients de transport en régime de circulation permanente d'une suspension de billes conductrices a montré que la fraction de billes électrochimiquement actives est d'environ 20% et quasi-indépendante du débit. Dans le mode de fonctionnement en régime pulsé, lors de la phase d'arrêt de la pompe, les particules conductrices sédimentent sur le collecteur et participent plus activement à la réaction électrochimique. L'analyse des valeurs moyennes des flux de matière pendant la durée globale du cycle a montré que ce flux est d'autant plus important que (i) la durée globale du cycle est courte et (ii) la durée de la phase d'arrêt de la circulation est brève sans toutefois être inférieure à la durée de la phase de circulation. De plus, pour des charges en particules supérieures à 10%, un temps de circulation minimal de 10 secondes est nécessaire pour atteindre la vitesse d'écoulement correspondant au régime permanent. Une comparaison des contributions des particules électrochimiquement actives et non actives montre que, pour les particules actives, environ 50% de l'augmentation du flux de matière provient d'une perturbation de l'hydrodynamique au voisinage du collecteur et que seulement 50% est lié à l'augmentation de la surface de transfert.

Cette étude expérimentale a donc permis de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres sur les performances du transport de matière au sein d'un électrolyseur à lit de billes transportées. Il a été montré que la réalisation d'une circulation discontinue performante est très délicate et dépend des caractéristiques géométriques de la cellule : horizontalité et introduction d'obstacles à l'entrée de la cellule pour une meilleure répartition de la suspension.

En dehors de ces difficultés d'ordre hydrodynamique, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement d'un électrolyseur à circulation de particules de zinc lors de l'électrocristallisation et de la dissolution de l'électrode.

Nous avons commencé une telle étude du système billes de zinc + électrolyte alcalin contenant des ions zincate, dans un dispositif semblable à celui utilisé par l'équipe de Valentin [63,64]. Un canal de section rectangulaire contenait une anode de nickel de grande surface et une cathode constituée de diverses électrodes isolées électriquement constituant ainsi un collecteur sectionné. La distance entre l'anode et la cathode était de 3 mm et l'écoulement du fluide se faisait parallèlement à ces électrodes. Un séparateur en polyamide était placé devant l'anode.

L'objectif de cette étude était d'identifier la nature des processus impliqués dans les collisions particules/collecteur : transfert de charge et modifications possibles des propriétés de la couche interfaciale qui recouvre l'électrode sous l'impact des particules.

Cependant, dès les premières expériences, nous avons constaté une série de problèmes :

- Les conditions d'électrocristallisation dépendaient fortement de la distance anode-cathode. Les mesures d'impédance électrochimique ont montré une certaine inhibition du processus de l'électrocristallisation du zinc paraissant résulter de produits formés sur l'anode de nickel.

- L'écoulement du fluide, fortement inhomogène même en absence des particules, favorisait la formation aléatoire de dépôts irréguliers sur les différentes sections du collecteur.

- En présence des particules, l'inhomogénéité du fluide faisait que les billes restaient coincées de façon aléatoire dans la cellule, provoquant des courts-circuits entre les différentes sections de l'électrode.

Toutes ces difficultés techniques nous ont conduits à concevoir un autre électrolyseur où, dans un canal cylindrique, le collecteur de zinc est placé perpendiculairement au flux d'électrolyte. De cette façon, nous pouvons assurer l'existence des chocs des particules sur le collecteur en régime de circulation continue. Dans ces conditions stationnaires, on peut alors analyser les événements jusqu'à l'échelle élémentaire pour obtenir des renseignements sur la nature des processus impliqués dans ces collisions.

Ce sont les résultats obtenus avec cet électrolyseur qui seront présentés dans ce troisième chapitre.

III.2. Conditions et méthodes expérimentales

III.2.1. Electrolyte

Les solutions électrolytiques utilisées ont été préparées à partir de produits Merck pro-analyse et d'eau bipermutée sur résines échangeuses d'ions, filtrée sur charbon actif puis bidistillée dans un appareil à quartz.

L'électrolyte, consistant d'une solution de KOH sursaturée en ZnO et stabilisée au silicate de potassium (KOH 8M + ZnO 1,8M + Silicate 1%), a été obtenu par dissolution d'oxyde de zinc dans une solution d'hydroxyde de potassium très concentrée (20M) à chaud et sous constante agitation. Puis le silicate était ajouté, suivi d'une dilution lente et progressive, jusqu'au volume désiré, en conservant toujours l'agitation. L'électrolyte pouvait être utilisé après refroidissement à la température ambiante.

Une composition aussi concentrée de l'électrolyte est souvent utilisée dans des accumulateurs énergétiques alcalins.

Deux types de particules ont été utilisés, mélangés à cet électrolyte : des billes isolantes de verre et des billes Sorapec de zinc (sphères de polystyrène nickelées (1 μm), cadmiées (1 μm) et zinguées (50 μm). Le tableau III.2.1 présente les caractéristiques de ces billes.

Tableau III.2.1 : Caractéristiques des billes utilisées.

BILLE	DIAMETRE (μm)	DENSITE (g.cm^{-3})
Verre	290-320	2,7
Zinc	300-500	2,8

Avant d'être mélangées à l'électrolyte, les billes étaient soumises aux nettoyages suivants :

- les billes de verre étaient trempées dans une solution acide diluée, puis nettoyées à l'eau distillée et séchées à 120°C.

- les billes de zinc étaient nettoyées à l'eau distillée et plusieurs fois rincées avec une solution de KOH diluée afin d'enlever les produits d'oxydation de la

surface. Cette procédure était répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une solution limpide après rinçage. Puis les billes étaient séchées sous vide.

L'aspect des billes de zinc, qui ont été réalisées et offertes par la société Sorapec, a déjà été montré sur la Figure II.2.5 dans le chapitre précédent.

La concentration de billes dans l'électrolyte que nous considérons dans le présent chapitre désigne le pourcentage volumique mesuré des billes par rapport à l'électrolyte. Par exemple, une concentration de 2% en billes correspond à une addition de 5 ml de billes dans 250 ml d'électrolyte.

III.2.2. Electrolyseur

L'électrolyseur est représenté sur la Figure III.2.1. Dans un canal de 3 mm de diamètre, une tige de zinc (ϕ 2 mm) est placée perpendiculairement au flux d'électrolyte ϑ . La tige a été enrobée par un isolant primaire cataphorétique et la surface de l'électrode de travail, une ellipse de $0,05 \text{ cm}^2$ inclinée à 45° par rapport au flux, a été préparée par polissage mécanique sur papier émeri 1200. La contre-électrode est une grille de platine recouverte par un tissu de nylon pour éviter le contact entre les billes et la contre-électrode. Entre la contre-électrode et l'électrode de travail, un capillaire amène l'électrolyte en contact avec l'électrode de référence qui est du type calomel saturé. La distance entre le capillaire et l'électrode de travail est donc fixée à 3 mm. Un réservoir contient le mélange particules-électrolyte et la circulation se fait à l'aide d'une pompe centrifuge, placée entre le réservoir et la cellule. Un débitmètre électromagnétique (Picomag DMI 6530) placé à l'entrée de la cellule indique le débit qui peut être contrôlé à l'aide d'un rototransfo alimentant la pompe centrifuge.

La cellule (partie de l'électrolyseur qui contient les électrodes) et le réservoir sont en plexiglas et la tuyauterie est en tygon, ces deux matériaux étant inertes dans la potasse concentrée.

L'électrode de travail (tige de zinc) était du fil de zinc (ϕ 2 mm) Johnson Matthey, grade 1, de pureté 99,999%.

Pendant cette étude, les vitesses de circulation d'électrolyte utilisées ont été de 70, 120 et 220 cm.s^{-1} , qui correspondent aux nombres de Reynolds de 875, 1500 et

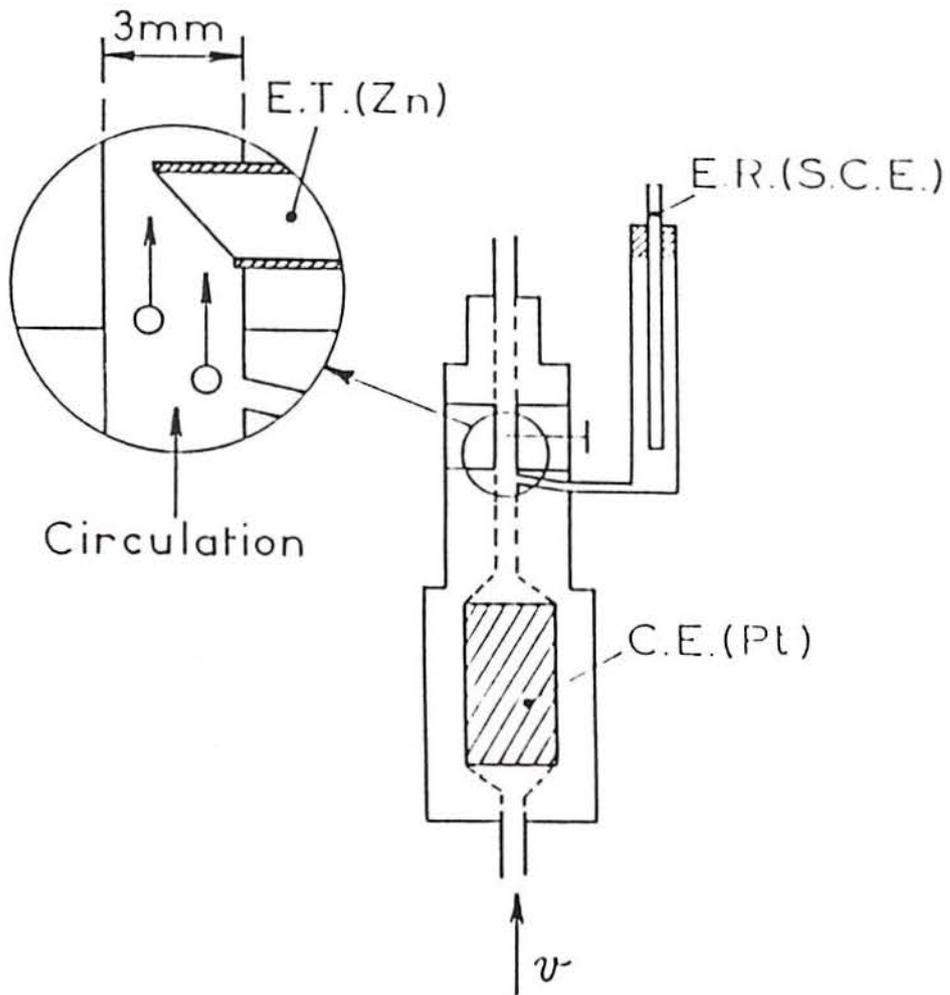


Figure III.2.1 : Electrolyseur à circulation d'électrolyte et particules.
 ET Electrode de travail (tige de zinc)
 ER Electrode de référence au calomel saturé
 CE Contre-électrode (grille de platine)

2750 respectivement. Ces valeurs ont été obtenues en considérant la formule classique :

$$Re = \frac{\vartheta d}{\nu}$$

où ϑ est la vitesse d'écoulement du liquide, d le diamètre du canal ($d = 0,3$ cm) et ν la viscosité cinématique de l'électrolyte ($\nu = 2,4 \cdot 10^{-2}$ cm².s⁻¹). La présence des particules n'a pas un effet important sur le calcul car la faible concentration volumique utilisée ($\phi_v < 5\%$) modifie au maximum de 10% la viscosité du liquide ($\nu = \nu_0 (1 + 2,5 \phi_v)$) d'après [65] où ν_0 est la viscosité en l'absence de particules). Les résultats ont donc été obtenus dans un écoulement soumis aux deux régimes : laminaire (à 70 et 120 cm.s⁻¹) et turbulent (à 220 cm.s⁻¹).

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante, sans dégazage de l'électrolyte.

III.2.3. Caractéristique I-V

Toutes les courbes courant-tension ont été tracées sous contrôle galvanostatique en utilisant le potentiostat/galvanostat Solartron 1186 ou 1286. Le principe de mesure a déjà été décrit au paragraphe II.2.2.1.

III.2.4. Impédance électrochimique

Pour les mesures de l'impédance électrochimique, nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert (A.F.T.) Solartron 1174 ayant une gamme de fréquences de 1 MHz à 10⁻⁴ Hz. Le principe de mesure a déjà été décrit au paragraphe II.2.2.2.

Comme l'analyse se fait sur une large gamme de fréquences, on travaille généralement en balayage logarithmique : l'analyseur calcule l'impédance pour un nombre n de fréquences par décade de fréquences (par exemple, $n = 5$). Si N est le nombre de mesures moyennées pour calculer l'impédance à chaque fréquence et f_{MIN} la fréquence minimale analysée, le temps de mesure de l'impédance par analyse harmonique est donné par la relation [66] :

$$T_{AH} = \frac{N}{f_{MIN}} \frac{2}{1 - 10^{-1/N}}$$

Dans le cas de circulation des particules, les fluctuations de potentiel (ou de courant) dues aux chocs billes-collecteur apparaissent comme un bruit parasite et perturbent la mesure d'impédance. Afin d'obtenir un diagramme d'impédance ayant une précision acceptable, il a été nécessaire d'intégrer les mesures sur un nombre de cycles plus élevé pour améliorer le rapport signal/bruit. Pour l'A.F.T. utilisé, le nombre de cycles est déterminé par la gamme de fréquences analysées. Donc le choix du temps d'intégration définit le nombre de cycles comme le montre le tableau III.2.2.

Tableau III.2.2 : Périodes d'intégration.

FREQUENCE	PERIODE			
	x 1	x 10	x 100	x 1000
> 100 Hz	0,1 s*	1,0 s*	10 s*	10 s*
< 100 Hz	0,1 s*	1,0 s*	10 s*	100 s*
< 10 Hz	1 cycle	10 cycles	100 cycles	1000 cycles
< 10 mHz	1 cycle	10 cycles	100 cycles	100 cycles
< 1 mHz	1 cycle	10 cycles	10 cycles	10 cycles

* Le temps d'intégration minimum est fixé à, par exemple, 0,1 s. Aux fréquences supérieures à 10 Hz, où la période du signal imposé est inférieure à 0,1 s, l'intégration continue jusqu'à ce que 0,1 s soit écoulé.

III.2.5. Densité spectrale de puissance du bruit électrochimique

Pour mesurer la densité spectrale de puissance, d.s.p., du bruit électrochimique provoqué par les chocs des billes sur le collecteur, nous avons utilisé l'analyseur de spectres Hewlett-Packard 5451C. Le dispositif expérimental de mesure de la d.s.p. d'un signal, mis au point au laboratoire, est décrit en détail dans la thèse de F. Huet [67] et nous rappellerons ici les éléments essentiels.

A. Description de la chaîne de mesure de la d.s.p. d'un signal aléatoire

La chaîne de mesure de la d.s.p. d'un signal aléatoire $\vartheta(t)$ est représentée sur la Figure III.2.2. Elle comporte plusieurs modules que l'on va envisager successivement.

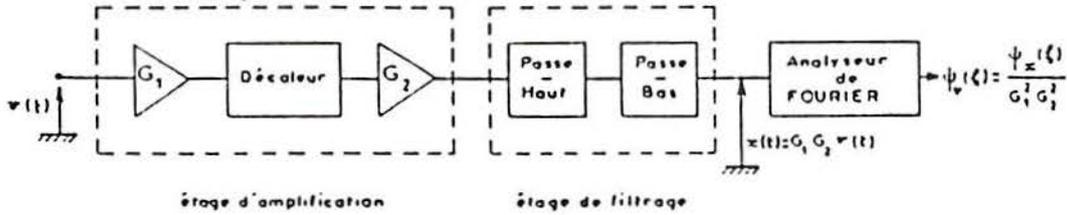


Figure III.2.2 : Schéma de la chaîne de mesure de la d.s.p. $\psi_V(f)$ d'un signal $v(t)$.

a) Étage d'amplification :

Le signal $v(t)$ représentant un bruit en tension ou en courant est d'abord amplifié par un amplificateur de gain G_1 , puis débarrassé de sa composante continue par le décaleur, pour être enfin réamplifié par un amplificateur de gain G_2 . Lorsque le niveau du signal est encore trop faible à l'entrée de l'analyseur de Fourier, le gain de la chaîne peut être augmenté grâce aux amplificateurs de gain 10 situés au niveau des filtres.

b) Étage de filtrage :

Il comprend deux filtres, l'un de type passe-haut, l'autre de type passe-bas.

- Filtre passe-haut :

Avec le filtre passe-haut, on élimine deux sources de perturbations de la mesure de la d.s.p. du signal $v(t)$, d'une part la dérive du signal qui, pour des raisons propres au système électrochimique, évolue de façon monotone et produit un spectre en $1/f^2$ [68], et d'autre part les phénomènes en basse fréquence qui, lorsqu'ils donnent lieu à des fluctuations importantes, viennent perturber la mesure de la d.s.p. aux fréquences plus élevées.

- Filtre passe-bas :

Le filtre passe-bas sert à éliminer dans le signal les fréquences supérieures à la fréquence maximale F_{MAX} du domaine que l'on veut analyser, pour éviter les phénomènes de repliement de spectre. L'atténuation des filtres étant très forte au-delà de la fréquence de coupure f_c (80 dB à $2 f_c$), on choisira systématiquement comme fréquence de coupure du filtre passe-bas la valeur $f_c = 0,8 F_{MAX}$.

c) Analyseur de Fourier :

Le signal $x(t) = G_1 G_2 \vartheta(t)$ issu de la chaîne de mesure est échantillonné par le convertisseur analogique-numérique (12 bits) de l'analyseur de Fourier (4 voies d'entrée), à une fréquence d'échantillonnage f_e (0,2 Hz à 100 kHz) pendant une durée d'acquisition T . Les échantillons sont alors placés dans des blocs mémoire de taille M (64 à 4096) : on prendra toujours $M = 2048$ points.

L'analyseur de spectres calcule alors la transformée de Fourier discrète de $x(t)$ [62].

$$X_T(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} x(n\Delta t) \exp(-2\pi j \cdot m\Delta f \cdot n\Delta t) \quad 0 \leq m \leq \frac{M}{2}$$

où Δt désigne l'intervalle de temps entre la prise de deux échantillons ($\Delta t = \frac{1}{f_e} = T/M$) et Δf la résolution en fréquence, c'est-à-dire la fréquence minimale analysée ($\Delta f = f_e/M$). La transformée de Fourier $X_T(m\Delta f)$ est ainsi définie sur la gamme de fréquences ($\Delta f, F_{MAX}$) où $F_{MAX} = f_e/2$.

Pour s'affranchir du bruit parasite des amplificateurs, le signal $\vartheta(t)$ est en fait mesuré par deux chaînes de mesure parallèles et indépendantes de sortie $x(t)$, $y(t)$: la mesure de la d.s.p. croisée (ou interspectre) des signaux issus de chacune des chaînes va permettre d'éliminer les bruits parasites propres à chaque chaîne. L'analyseur de spectres calcule donc simultanément les transformées de Fourier discrètes $X_T(m\Delta f)$ et $Y_T(m\Delta f)$ de $x(t)$ et $y(t)$, puis effectue le calcul des d.s.p. (autospectres) élémentaires de x et y .

$$\Psi_x^T(m\Delta f) = \frac{2}{T} X_T(m\Delta f) \cdot X_T^*(m\Delta f)$$

$$\Psi_y^T(m\Delta f) = \frac{2}{T} Y_T(m\Delta f) \cdot Y_T^*(m\Delta f)$$

et de la d.s.p. croisée (interspectre) :

$$\Psi_{xy}^T(m\Delta f) = \frac{2}{T} Y_T(m\Delta f) \cdot X_T^*(m\Delta f)$$

où le symbole * désigne le conjugué complexe. Les d.s.p. ainsi définies le sont pour des fréquences positives uniquement : le facteur 2 est là pour prendre en compte la contribution des fréquences négatives.

L'analyseur de spectres acquiert successivement N blocs d'échantillons, calcule N d.s.p. élémentaires qu'il moyenne pour obtenir une estimation de la d.s.p. du signal, par exemple pour l'interspectre :

$$\psi_{xy}^T(m\Delta f) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{2}{T} Y_{T,i}(m\Delta f) \cdot X_{T,i}^*(m\Delta f)$$

On obtient alors une estimation de la d.s.p. du signal étudié $\vartheta(t)$, en tenant compte du gain $G_1 G_2$ de la chaîne :

$$\psi_V^T(m\Delta f) = \psi_{xy}^T(m\Delta f) / G_1^2 G_2^2$$

L'erreur de mesure de l'interspectre ψ_{xy}^T est une erreur d'estimation due à la durée finie des acquisitions NT. Cette erreur est donnée par la relation [67] :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{1}{\eta(f)} + \frac{1}{2\eta^2(f)} \right)^{1/2}$$

où N est le nombre d'interspectres élémentaires moyennés et $\eta(f)$ le rapport signal/bruit de la chaîne de mesure, c'est-à-dire :

$$\eta(f) = \psi_v(f) / \psi_n(f)$$

où $\psi_n(f)$ est la d.s.p. du bruit en tension du premier étage de la chaîne de mesure (électrode de référence + préamplificateur de gain G_1).

B. Principe de la mesure de la d.s.p. du bruit électrochimique

La chaîne de mesure ainsi constituée permet d'effectuer la mesure de la d.s.p. du bruit en tension généré par un système électrochimique polarisé en courant, ou du bruit en courant généré par un système électrochimique polarisé en tension. Comme au cours de cette étude la polarisation du système

électrochimique a été réalisée sous contrôle galvanostatique, nous avons mesuré la d.s.p. du bruit électrochimique en tension.

La Figure III.2.3 présente le dispositif de mesure de la d.s.p. du bruit en tension $\vartheta(t)$ lorsque la cellule est polarisée à l'aide d'un galvanostat résistif. Le bruit en tension $\vartheta(t)$ mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est amplifié par chacune des deux voies de mesure. Si $n_x(t)$ et $n_y(t)$ désignent les bruits parasites des deux chaînes (provenant essentiellement des étages), les signaux en sortie des chaînes (de gain G) ont pour expression :

$$x(t) = G [\vartheta(t) + n_x(t)]$$

$$y(t) = G [\vartheta(t) + n_y(t)]$$

Ces signaux ont pour transformée de Fourier :

$$X(f) = G [V(f) + N_x(f)]$$

$$Y(f) = G [V(f) + N_y(f)]$$

Les bruits n_x , n_y étant non corrélés, indépendants du signal $\vartheta(t)$, et à moyenne nulle, la d.s.p. croisée ψ_{xy}^T s'écrit :

$$\psi_{xy}^T(f) = \frac{2}{T} \overline{Y(f) X^*(f)} = G^2 \frac{2}{T} \overline{V(f) V^*(f)} = G^2 \psi_v(f)$$

où la barre désigne une valeur moyenne d'ensemble. La d.s.p. $\psi_v(f)$, qui représente la d.s.p. du bruit électrochimique en tension car le bruit généré par l'électrode de référence est négligeable, est ainsi obtenue à partir de la d.s.p. mesurée $\psi_{xy}^T(f)$, les bruits parasites des chaînes de mesure étant éliminés.

C. Conditions expérimentales de mesure

Afin d'éliminer les parasites extérieurs venant essentiellement du secteur (50 Hz), l'instrumentation (régulation, amplification) est alimentée par une batterie ; d'autre part les différents éléments de l'appareillage électronique sont placés dans des boîtes métalliques faisant office de cage de Faraday.

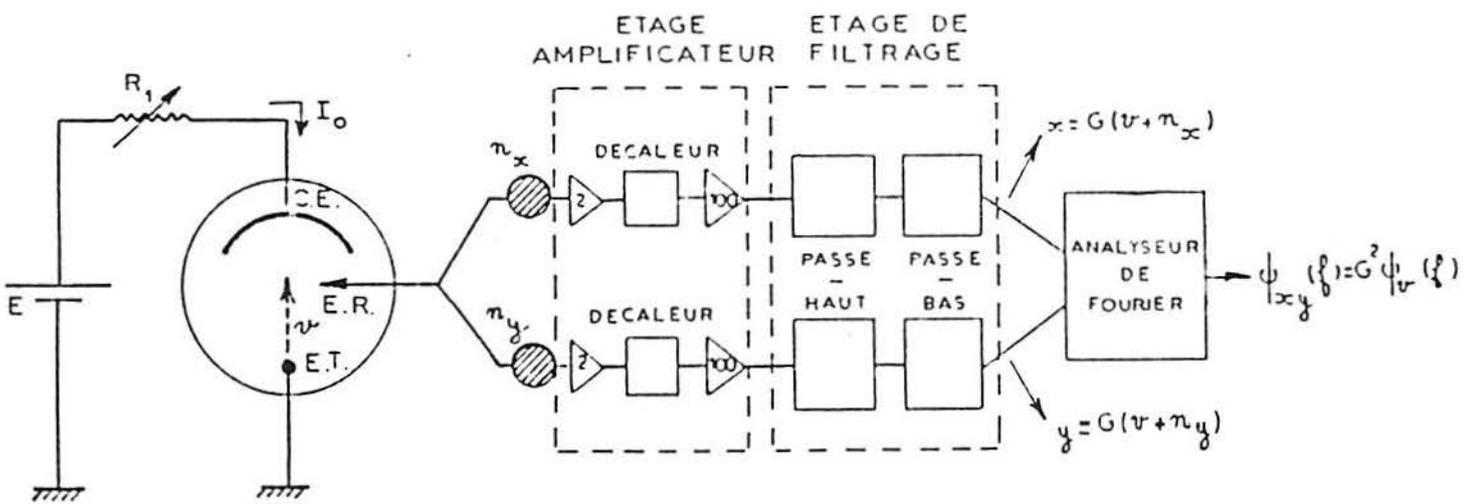


Figure III.2.3 : Dispositif de mesure de d.s.p. $\psi_v(f)$ du bruit en tension $v(t)$ pour un système électrochimique polarisé par un galvanostat résistif (n_x, n_y sont les bruits parasites en tension générés par les chaînes de mesure de gain G).

L'influence du bruit parasite d'origine électronique dû à la régulation utilisée a été minimisée par le choix d'une régulation ne comportant que des éléments passifs. Ceci est décrit en détail dans la thèse de F. Huet [67].

Lorsque l'analyseur de spectres travaille avec des blocs d'acquisition de $M = 2048$ points, il calcule la d.s.p. pour $M/2$ fréquences entre F_{MAX} et $F_{MAX}/1024$. La mesure des d.s.p. est effectuée pour les fréquences allant de 5 mHz à 50 kHz (limite supérieure imposée par l'analyseur) en analysant successivement différentes bandes de fréquences. Pour avoir un large recouvrement entre ces bandes, on a choisi les fréquences maximum d'analyse successives suivantes : $F_{MAX} = 50$ kHz, 5 kHz, 500 Hz et 50 Hz. Le tableau III.2.3 récapitule les temps de mesure et la précision obtenue sur le niveau des spectres pour chaque bande de fréquences, en fonction du nombre N de spectres élémentaires moyennés.

Tableau III.2.3 : Durée et précision de la mesure d'un spectre dans la gamme de fréquences de 50 mHz à 50 kHz.

F_{MAX}	50 kHz	5 kHz	500 Hz	50 Hz
N	20	20	20	10
Temps d'acquisition (s)	0,41	4,1	40,9	204,8
Temps de calcul (s)	8,8	8,8	8,8	4,4
Temps total (s)	9,21	12,9	49,7	209,2
Précision (%)	22	22	22	32

III.2.6. Analyse des fluctuations de l'impédance haute fréquence de l'interface métal-électrolyte (résistance d'électrolyte)

Les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ d'une électrode soumise à l'impact des particules peuvent avoir plusieurs origines : elles peuvent provenir d'une part des perturbations des lignes de courant au voisinage de l'électrode provoquées par la présence des particules et qui se traduisent par des fluctuations de la résistance d'électrolyte $\Delta R_e(t)$, et d'autre part des fluctuations de charge du collecteur ou des fluctuations de la concentration des intermédiaires de la réaction électrochimique, ou des variations du flux de particules ou encore des fluctuations de vitesse des particules d'origine hydrodynamique, etc...

Ainsi, en présence de particules, la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence fluctue autour de la valeur moyenne V d'une quantité $\Delta V(t)$ que l'on peut décomposer en deux termes :

$$\Delta V(t) = I\Delta R_e(t) + \Delta V_e(t)$$

Pour pouvoir séparer ces deux composantes, $I\Delta R_e(t)$ et $\Delta V_e(t)$, une technique de mesure simultanée des fluctuations $\Delta R_e(t)$ et $\Delta V(t)$ a été mise au point au laboratoire.

La Figure III.2.4 présente le schéma du dispositif de mesure simultanée de $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$. La polarisation de l'électrode est assurée par un galvanostat bas-bruit. Pour mesurer la résistance d'électrolyte R_e , on superpose au courant continu I une composante alternative à la fréquence $f_{100} = 100$ kHz :

$$i_{100} = I_{100} \sin 2\pi f_{100} t$$

d'amplitude I_0 telle que la composante alternative ϑ_{100} de la ddp V soit d'une amplitude d'environ 50 mV crête-crête.

$$\vartheta_{100} = V_{100} \sin 2\pi f_{100} t \quad \text{où} \quad V_{100} = R_e \cdot I_{100} = 25 \text{ mV}$$

Pour la mesure des enregistrements temporels $R_e(t)$ à faible concentration de particules, cette amplitude de la composante ϑ_{100} a même été portée à 500 mV crête-crête pour bien faire sortir les fluctuations $\Delta R_e(t)$ du bruit de fond. On peut tolérer cette valeur d'amplitude V_{100} car l'impédance de l'électrode à 100 kHz se réduit à une résistance. On a d'ailleurs vérifié que le rapport V_{100}/I_{100} était bien égal à R_e quelle que soit l'amplitude V_{100} comprise entre 25 et 250 mV.

La différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence a donc pour expression :

$$V(t) = V + \Delta V(t) + R_e(t) \cdot I_{100} \sin 2\pi f_{100} t$$

où V est la valeur moyenne, $R_e(t)$ la valeur instantanée de la résistance d'électrolyte et $\Delta V(t)$ la composante aléatoire de V (bruit électrochimique).

Le signal $V(t)$ est injecté à l'entrée du dispositif de mesure qui comprend deux voies de mesure : la voie potentiel et la voie résistance d'électrolyte.

a) Voie potentiel

Cette voie est destinée à mesurer les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ de l'électrode de travail (collecteur). Le signal $V(t)$ passe d'abord par un amplificateur de gain $G_1 = 20$ contenant un décaleur pour enlever le signal continu V .

Après l'étage d'amplification, le signal passe par un filtre passe-bas qui sert à éliminer la composante à 100 kHz ($R_e(t) \cdot I_{100} \sin 2\pi f_{100} t$). Le signal résultant $\Delta V(t)$ qui correspond aux fluctuations du potentiel du collecteur entre alors directement dans une voie de mesure de l'analyseur de spectre.

b) Voie résistance d'électrolyte

Cette voie est destinée à mesurer les fluctuations de la résistance d'électrolyte, qui provoque une modulation de l'amplitude $R_e(t) \cdot I_{100}$ de la composante à 100 kHz. Le signal $V(t)$ est d'abord débarrassé de sa composante continue par l'intermédiaire d'une capacité, puis est amplifié par un amplificateur de gain G_2 ($G_2 = 70$ si $V_{100} = 25$ mV, $G_2 = 7$ si $V_{100} = 250$ mV). Un filtre passe-haut est alors utilisé pour extraire le signal utile à 100 kHz. De cette façon, les fluctuations $\Delta V(t)$ sont éliminées. Le signal à 100 kHz est par la suite redressé par une diode, puis filtré par un filtre passe-bas, ce qui conduit à la démodulation de l'amplitude du signal à 100 kHz. Pour éliminer tout résidu de la porteuse à 100 kHz dans le signal démodulé, le filtre passe-bas utilisé a une pente suffisamment raide pour considérer les résidus à 100 kHz comme négligeables. De cette façon, les fluctuations du signal de sortie $\Delta V_{R_e}(t)$ de la voie résistance d'électrolyte sont proportionnelles aux fluctuations $\Delta R_e(t)$ de la résistance d'électrolyte :

$$\Delta V_{R_e}(t) = a \Delta R_e(t)$$

où a est la sensibilité de la voie de mesure. Dans notre étude, la valeur de a de 19 mV/ Ω a été obtenue en mesurant le potentiel à la sortie de la voie résistance d'électrolyte lorsque la cellule électrochimique est remplacée par des résistances de 10 à 100 Ohms. Le signal $\Delta V_{R_e}(t)$ entre directement dans la deuxième voie de mesure de l'analyseur.

La voie résistance d'électrolyte permet de mesurer des fluctuations $\Delta R_e(t)$ de d.s.p. $\psi_{R_e} = 5.10^{-9} \Omega^2/\text{Hz}$, pour ne pas être gêné par le bruit de fond $\psi_{R_e} = 5.10^{-10} \Omega^2/\text{Hz}$ ($\psi_{V_{R_e}} = 2.10^{-13} \text{V}^2/\text{Hz}$) qui correspond à une amplitude crête-crête d'environ 5 m Ω , ce qui est très faible comparativement à la résistance d'électrolyte moyenne de l'ordre de 20 Ω .

On arrive à cette précision de mesure car tout le montage électronique a été conçu pour générer le minimum de bruit possible.

Les mesures simultanées des fluctuations $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$ sont effectuées dans la gamme de fréquence allant du continu à 5 kHz. Ceci veut dire que l'on peut mesurer des fluctuations rapides à l'échelle de la milliseconde. On a vérifié que le déphasage entre les sorties des deux voies de mesure était négligeable (environ 1 degré à 1 kHz).

III.2.7. Analyse des fluctuations du flux de particules

Pour mesurer les fluctuations éventuelles du flux de particules, on a utilisé le dispositif de la Figure III.2.5.

Une pièce intermédiaire a été intercalée entre la prise de potentiel et l'électrode de travail de la cellule de l'électrolyseur. Un orifice de 1 mm au milieu du canal a permis le passage d'un faisceau lumineux issu d'une fibre optique ($\phi = 0,5$ cm) à travers l'électrolyte. Un phototransistor placé en face de ce faisceau de l'autre côté du canal mesure l'absorption optique du flux lumineux qui est modulée par le passage des billes. La réponse en courant du phototransistor mesurée aux bornes de la résistance R est analysée par une voie de mesure de l'analyseur. Avec ce dispositif, on a accès au nombre de billes qui passent dans le canal devant le faisceau, et l'on peut vérifier si le flux des billes ne fluctue pas au cours du temps.

III.2.8. Microscopie électronique à balayage

Pour observer la morphologie de la surface des électrodes, on a utilisé un microscope électronique à balayage Cambridge S250. Une microanalyse à dispersion d'énergie des rayons X permettait de caractériser la nature des éléments constituant l'échantillon.

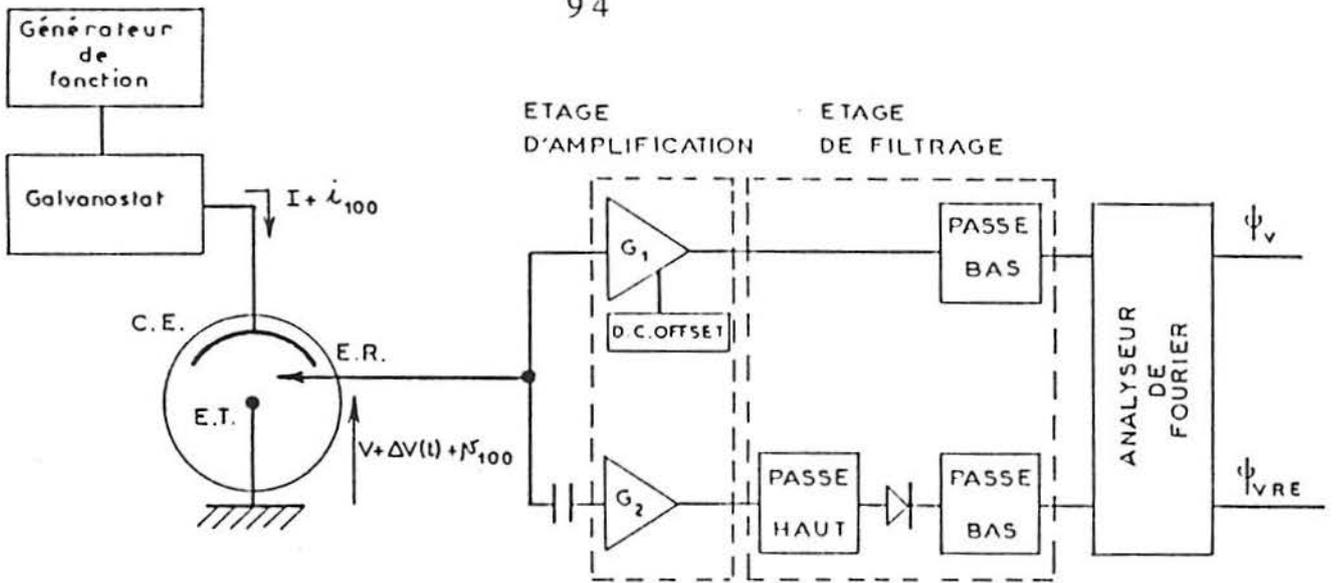
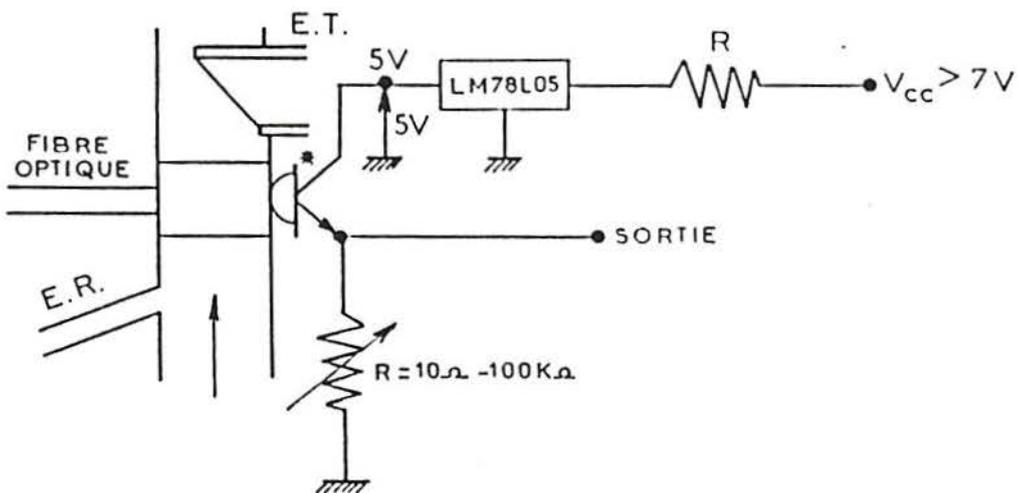


Figure III.2.4 : Dispositif de mesure simultanée des fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ et de résistance d'électrolyte $\Delta R_e(t)$.



* PHOTOTRANSISTOR BPX72

Figure III.2.5 : Schéma du dispositif expérimental de mesure des fluctuations du flux de particules.

III.3. Résultats expérimentaux

III.3.1. Caractéristique I-V

La Figure III.3.1 présente la courbe courant-tension stationnaire de l'électrode de zinc soumise à une circulation d'électrolyte de 120 cm.s^{-1} . Les potentiels sont corrigés du terme dû à la chute ohmique.

III.3.1.1. Domaine de polarisation cathodique

La branche cathodique de la courbe de polarisation de la Figure III.3.1 a été tracée sous contrôle galvanostatique, dans le sens des courants décroissants, en attendant à chaque point la stabilisation du potentiel qui se faisait au bout de 5 à 10 minutes environ.

On voit que l'électrode de zinc, soumise à une polarisation cathodique dans l'électrolyseur à circulation d'électrolyte, présente le même comportement qu'une électrode à disque tournant, c'est-à-dire un blocage à faible polarisation dû à la formation d'une couche semi-bloquante, ainsi qu'une activation brutale à polarisation plus élevée [17].

C'est la partie "active", correspondant à la branche quasi verticale de la courbe de polarisation, qui sera étudiée au cours de ce chapitre.

La composition de l'électrolyte utilisé, KOH 8M + ZnO 1,8M + Silicate 1%, très concentré en ions zincate, est telle que l'électrocristallisation du zinc est pratiquement insensible à la vitesse de circulation de l'électrolyte : avec une vitesse de 220 cm.s^{-1} ou 70 cm.s^{-1} , on retrouve la courbe cathodique de la Figure III.3.1.

A titre comparatif, on a aussi tracé des courbes de polarisation avec une électrode tournante de zinc, à 2500 et 1000 tours.min⁻¹. Les courbes se superposent à celle de la Figure III.3.1.

Les dépôts de zinc obtenus dans cette zone d'activation sont toujours compacts, comme le montre la Figure III.3.2., où l'on peut voir la structure bien cristallisée du dépôt.

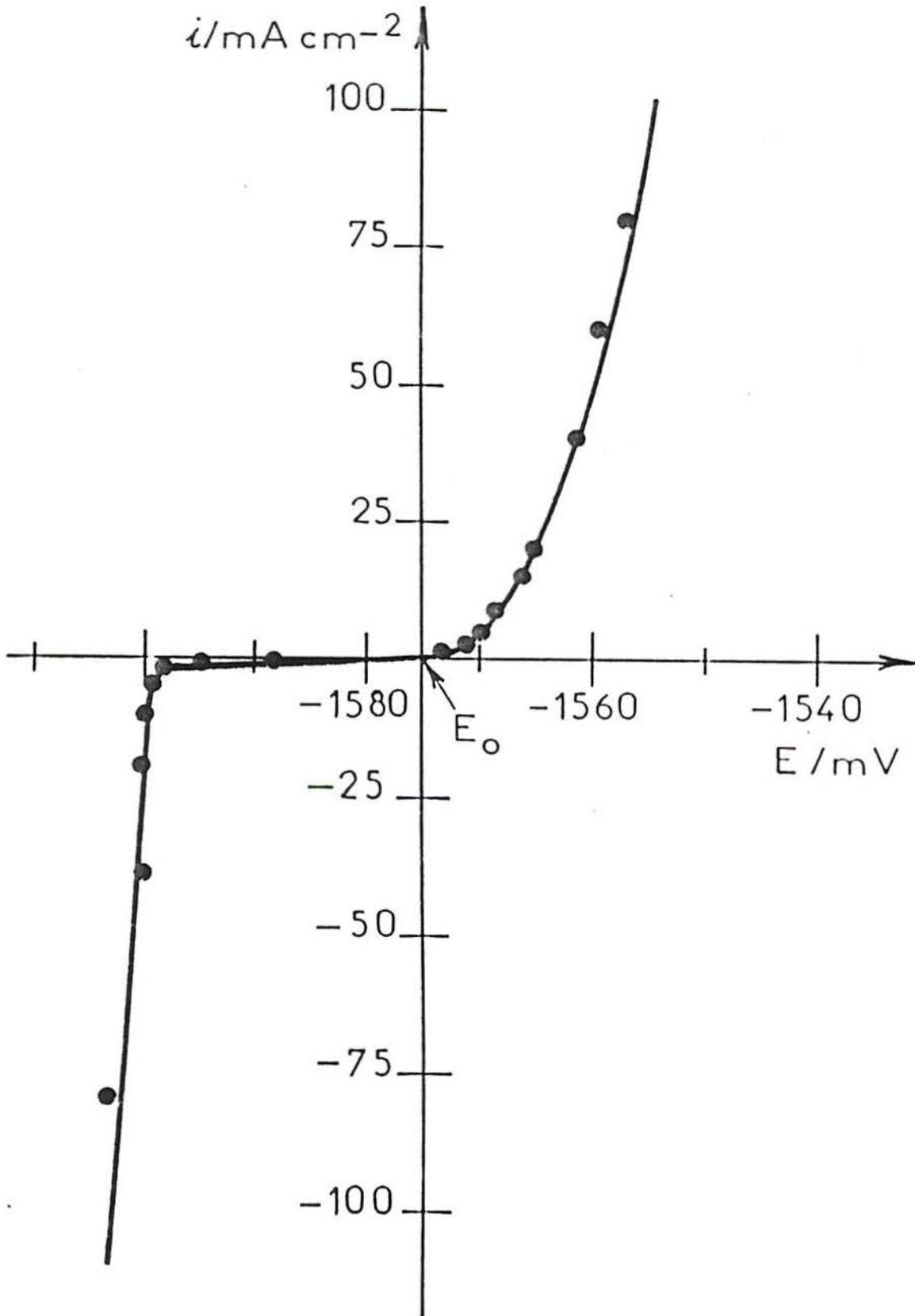
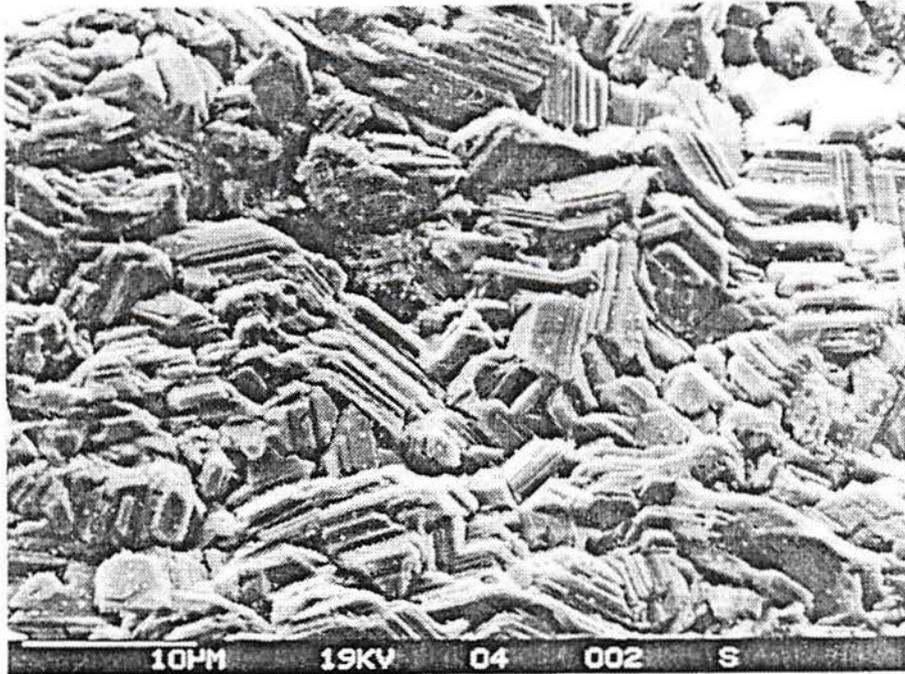
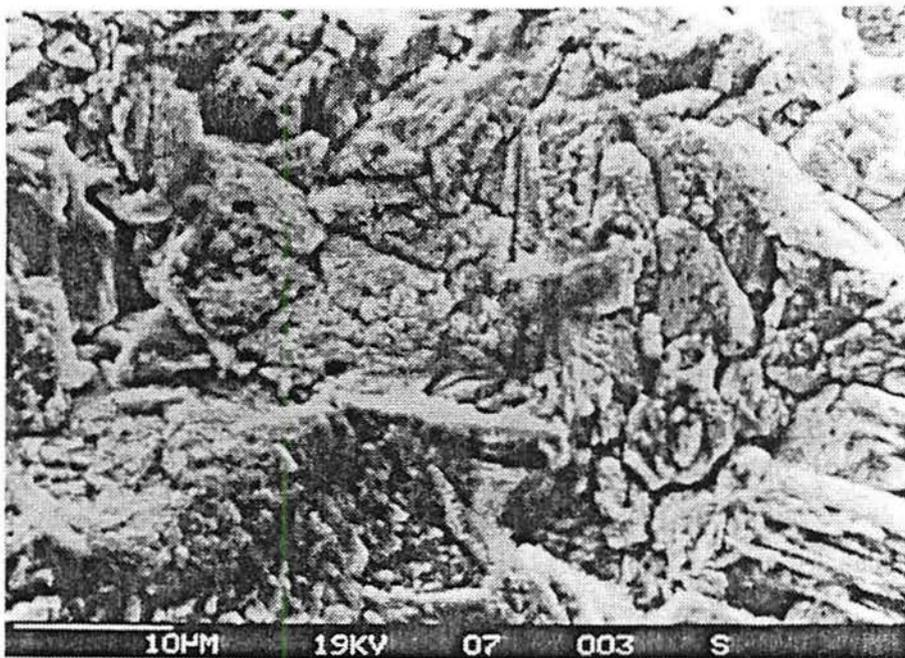


Figure III.3.1 : Courbe courant-tension de l'électrode de zinc dans l'électrolyte $\text{KOH } 8\text{M} + \text{ZnO } 1,8\text{M} + \text{Silicate } 1\%$.

Vitesse de circulation de l'électrolyte = $120 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.



a



b

Figure III.3.2 : Dépôt de zinc observé au M.E.B. ($\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

a) $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 1 \text{ h}$

b) $i_c = 80 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 20 \text{ min}$

a) Influence des billes de verre :

L'impact des billes de verre sur l'électrode utilisée comme collecteur de courant pendant l'électrocristallisation du zinc ne change pas le point de polarisation. Cela veut dire que la branche cathodique de la courbe de la Figure III.3.1. représente aussi la polarisation d'une électrode de zinc soumise à une circulation mixte d'électrolyte et de billes de verre.

Par contre, l'aspect du dépôt de zinc est sensiblement modifié. En restant toujours compact, le dépôt présente des excroissances ayant la forme de "colonnes" plus ou moins inclinées par rapport à la surface de l'électrode comme le montre la Figure III.3.3. L'angle que ces "colonnes" forment avec la surface de l'électrode dépend de la concentration des billes dans l'électrolyte : une concentration de billes plus élevée produisant des chocs plus fréquents sur le collecteur conduit à une croissance de ces colonnes presque perpendiculaire à la surface de l'électrode. Cette structure est distribuée uniformément sur l'ensemble de l'électrode de telle sorte que, à l'oeil nu, la surface du dépôt paraît ondulée, mais brillante. L'impact des billes de verre semble donc avoir un effet de brillantage sur le dépôt de zinc, malgré les excroissances. En fait, en regardant la Figure III.3.3, on observe que sur les colonnes la surface est nettement plus lisse que sur la base du dépôt. Cette diminution de rugosité de surface à l'échelle du micron sur les protubérances peut être à l'origine de l'effet de brillantage sur l'ensemble de l'électrode.

b) Influence des billes de zinc :

Une polarisation cathodique de l'électrode de zinc dans l'électrolyseur à circulation d'électrolyte contenant des billes de zinc présente le même point de polarisation que sur la Figure III.3.1, à temps courts (5-10 minutes). Si l'on prolonge le temps de polarisation, on remarque une dérive constante du potentiel dans le sens d'une dépolarisation et la courbe se déplace dans la direction anodique. A ce moment-là, l'électrolyte devient trouble, avec des particules blanches en suspension. Ce trouble est dû à des produits de dissolution des billes, spécialement le ZnO, qui n'arrivent pas à se dissoudre dans l'électrolyte. Cet effet a déjà été remarqué par d'autres chercheurs qui ont aussi travaillé avec des billes de zinc dans des électrolytes alcalins concentrés [56].

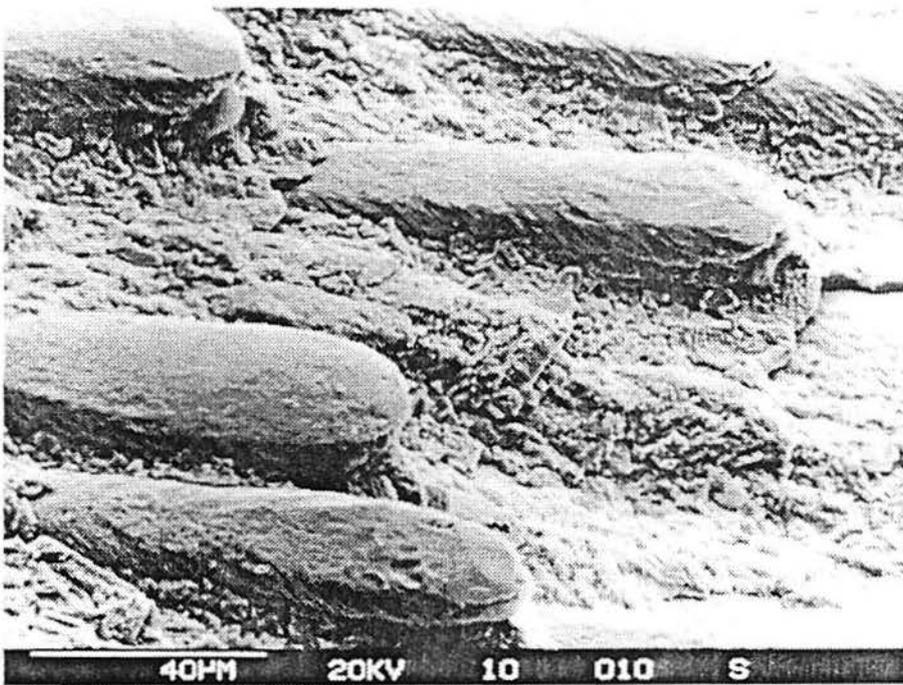
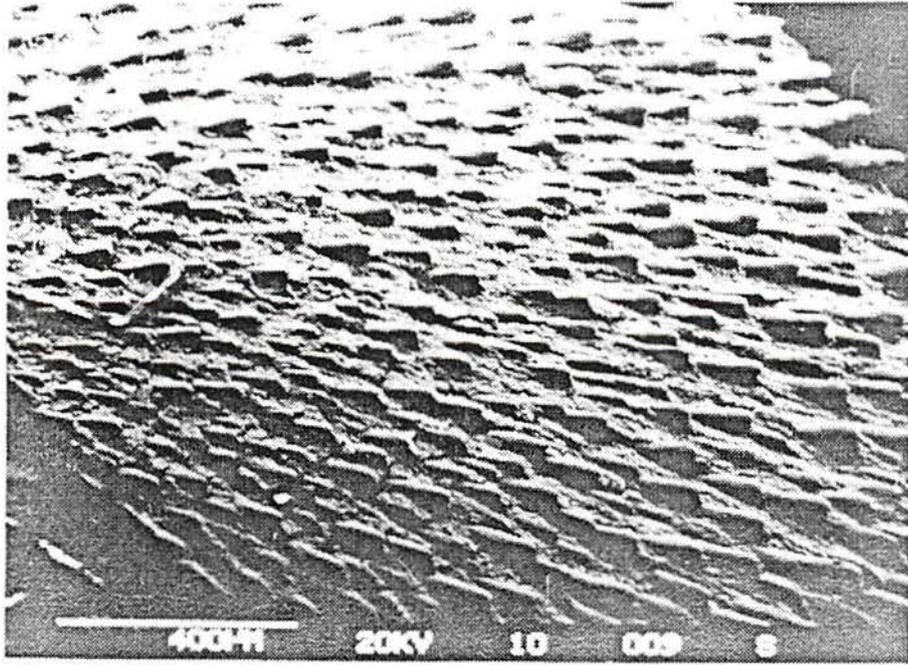


Figure III.3.3a : Dépôt de zinc sous l'impact des billes de verre. $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 30 \text{ min}$; $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$, avec 2% de billes (vue générale, vue des "colonnes").

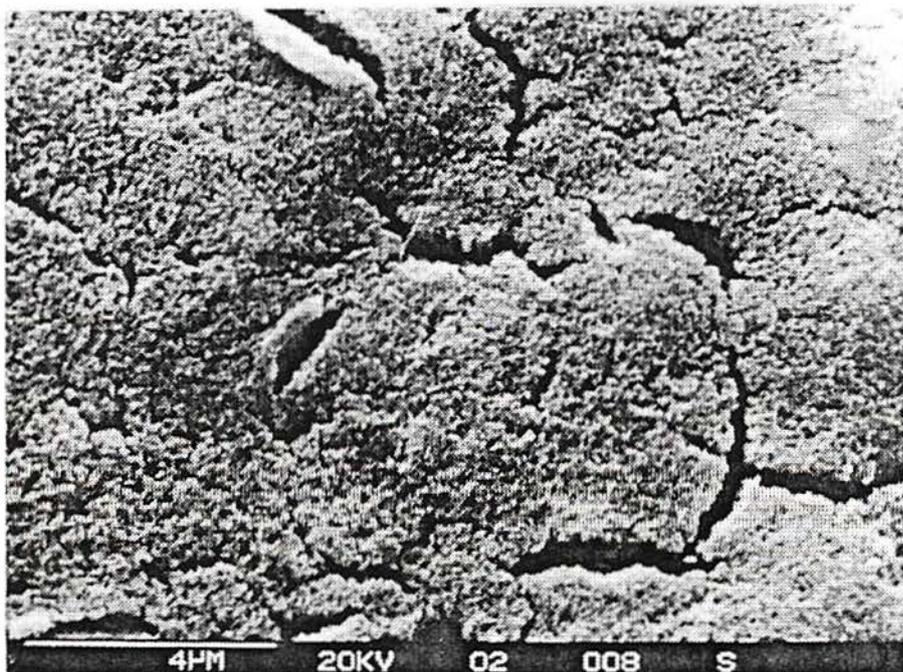
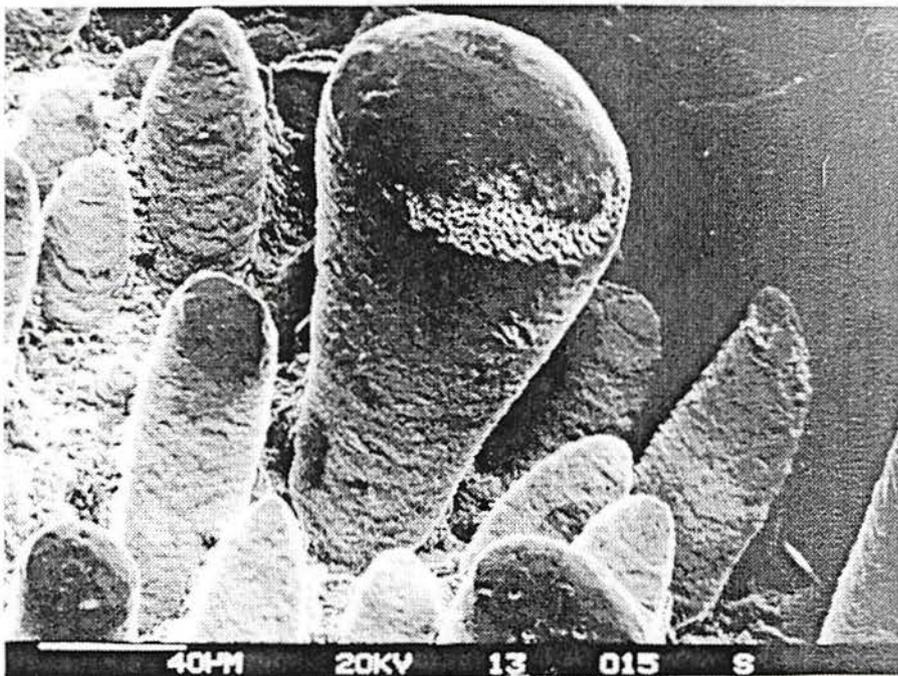
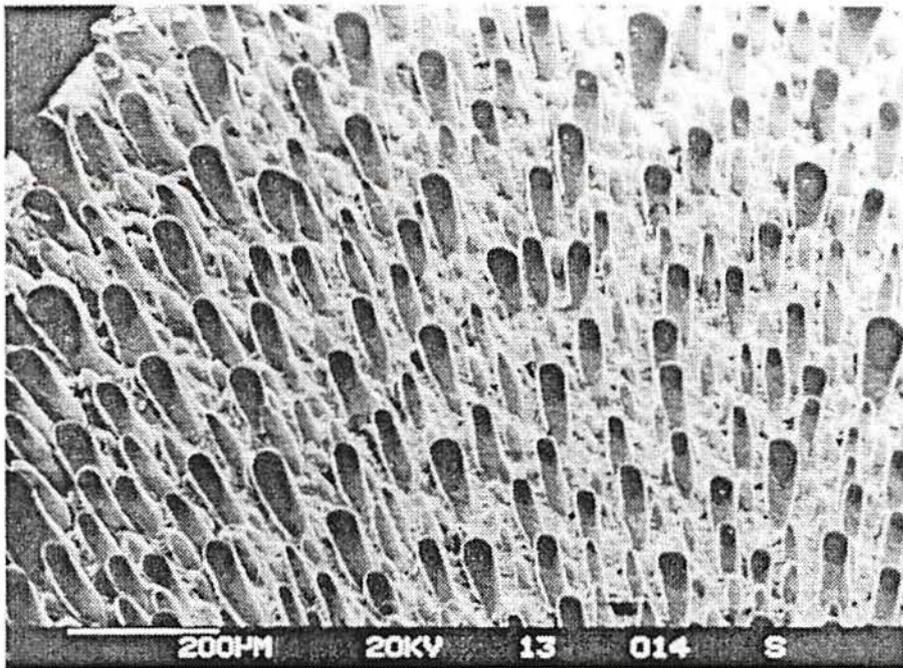


Figure III.3.3b :

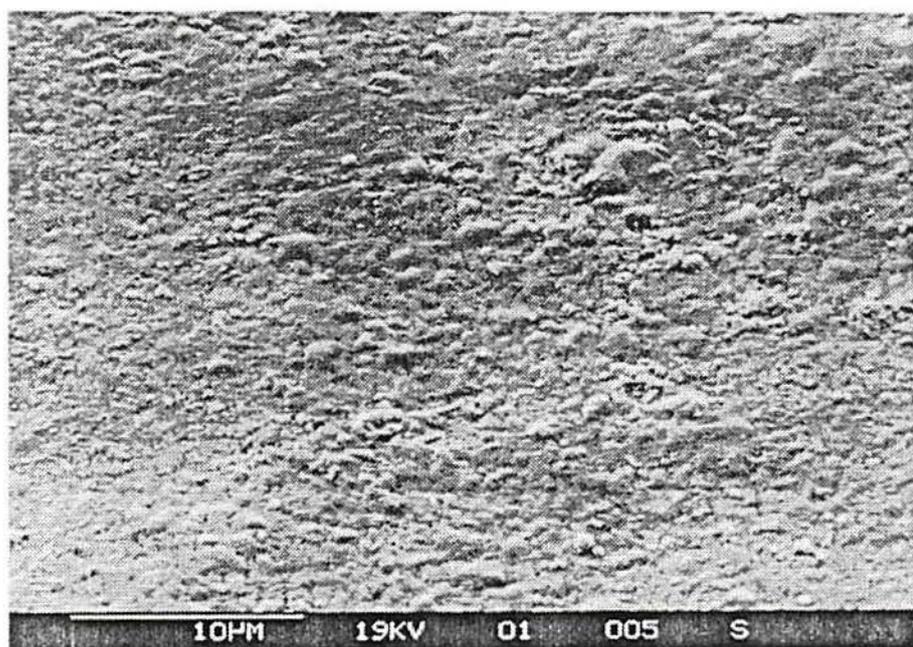
Dépôt de zinc sous l'impact des billes de verre.

$i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$;

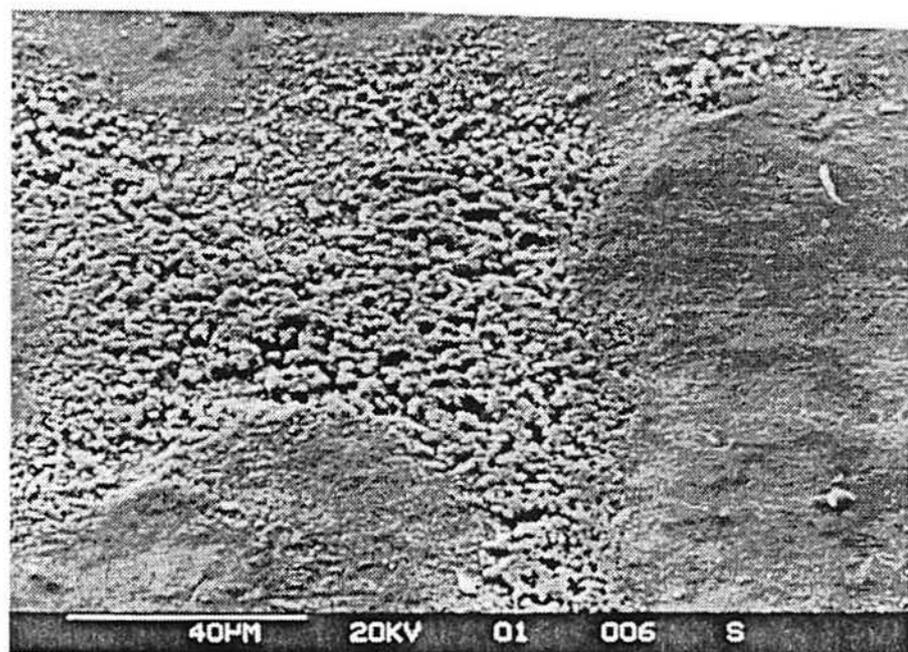
$t = 30 \text{ min}$;

$\theta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$,

avec 7% de billes
(vue générale, vue
des "colonnes",
micrographie des
"colonnes")



a



b

Figure III.3.4 : Dépôt de zinc sous l'impact des billes de zinc. $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 2\text{h}$; $\theta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; 2% de billes. Electrode inclinée à 45° .

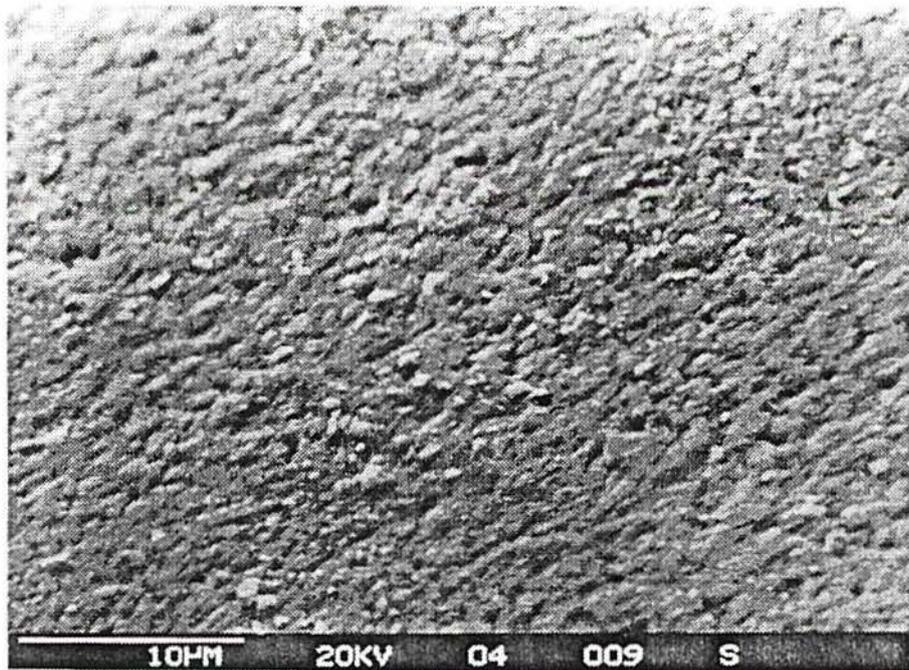
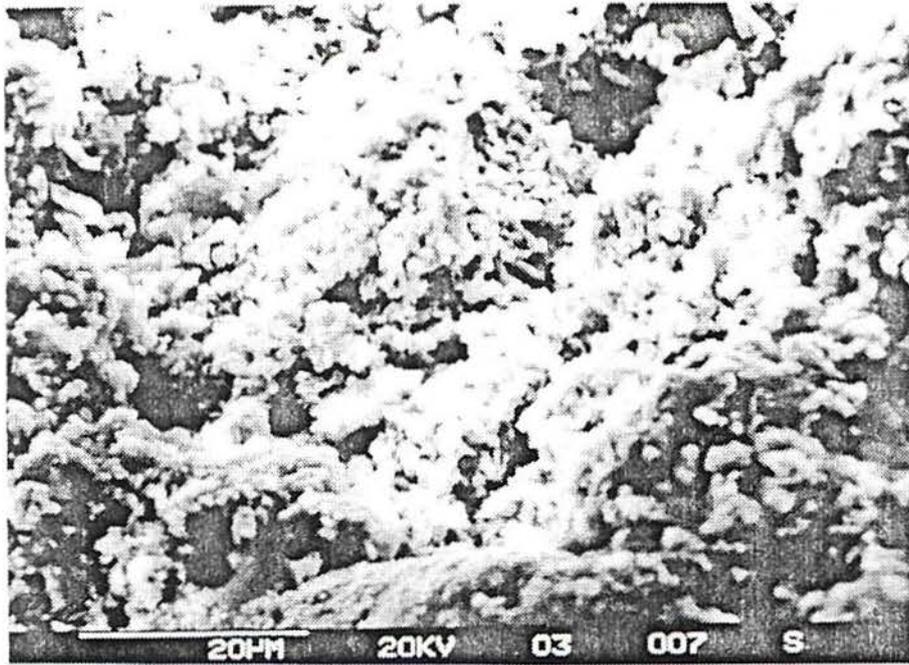


Figure III.3.4 : Dépôt de zinc sous l'impact des billes de zinc. $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $t = 2 \text{ h}$; $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; 2% de billes. Partie supérieure (c) et inférieure (d) du cylindre de zinc.

Observé au microscope, le dépôt de zinc présente en général une texture fine comme le montre la Figure III.3.4a, bien que la surface garde un aspect mat, peu brillant. A faible concentration des billes dans l'électrolyte, on trouve aussi quelques régions du dépôt avec un aspect spongieux (Figure III.3.4b). Il est connu dans la littérature [14,15] que la formation des dépôts spongieux de zinc est favorisée quand la polarisation de l'électrode se réalise dans un électrolyte alcalin qui contient des ions zincate dissous anodiquement (ADZ). Ces ADZ sont formés, par exemple, quand une électrode de zinc est utilisée comme anode pendant l'électrolyse. L'immersion d'une électrode de zinc, au potentiel de repos, dans un électrolyte alcalin, peut aussi créer des ADZ.

Or, les billes de zinc qui circulent dans l'électrolyseur sont au potentiel de repos (sauf quand elles touchent le collecteur) et peuvent former des ADZ dans l'électrolyte. La texture des dépôts observés au M.E.B. peut s'expliquer de la façon suivante : en présence des ADZ, le dépôt a une tendance à devenir spongieux, mais les chocs des billes activent localement la surface en empêchant la dégénérescence. Une faible concentration de billes provoquant moins de chocs sur l'électrode, l'endroit où les billes ne touchent pas l'électrode sera plus sensible à la formation de dépôt spongieux. Ceci explique la texture mixte de la Figure III.3.4b.

Pour confirmer cette explication, on a fait une électrolyse en utilisant comme collecteur une électrode de zinc cylindrique : cette tige de zinc a été utilisée sans cataphorèse et sans coupe à 45°. De cette façon, on pouvait distinguer deux régions sur l'électrode : la partie inférieure, soumise à l'impact des billes, et la partie supérieure où le dépôt se faisait en absence de chocs. On voit clairement sur la Figure III.3.4c et d que, sur la partie supérieure (c) où les billes ne touchent pas, un dépôt spongieux se développe, tandis que, sous l'impact des billes (d) la texture est semblable à celle de la Figure (a).

Les billes de zinc ont donc un effet bénéfique sur l'électrocrystallisation du zinc : les chocs successifs sur le collecteur ont tendance à empêcher le dépôt spongieux de se développer, malgré la présence des ADZ dans l'électrolyte.

III.3.1.2. Domaine de polarisation anodique

Lors du tracé de la branche anodique de la courbe de polarisation de la Figure III.3.1, on a remarqué que les régulations potentiostatique et

galvanostatique aboutissent à des résultats similaires. Toutefois, on arrive à mieux contrôler la polarisation de l'électrode avec cette dernière régulation. Pour la reproductibilité de cette courbe, il faut éviter de rester longtemps au potentiel de repos E_0 , car ceci provoque une certaine inhibition du courant. Aucune modification significative de la courbe I-V n'a été observée en changeant la vitesse de circulation de l'électrolyte.

Une représentation logarithmique du courant en fonction du potentiel montre une droite avec une pente de 8 mV/décade. Cette pente de valeur faible, qui indique une forte activation de l'électrode avec la polarisation, a déjà été trouvée au laboratoire, avec un électrolyte alcalin moins concentré en utilisant, comme électrode, un disque tournant [15,18].

Le comportement général de l'électrode de zinc dans l'électrolyseur à circulation d'électrolyte sous polarisation anodique est semblable à celui d'une électrode tournante de zinc dans l'électrolyte KOH 5M + ZnO 0,5M [15,18]. En regardant à travers la cellule le collecteur polarisé anodiquement, on observe un noircissement de la surface de l'électrode dès les premières minutes de polarisation. Ceci correspond à la formation d'une couche poreuse qui accompagne la dissolution du zinc dans le milieu alcalin.

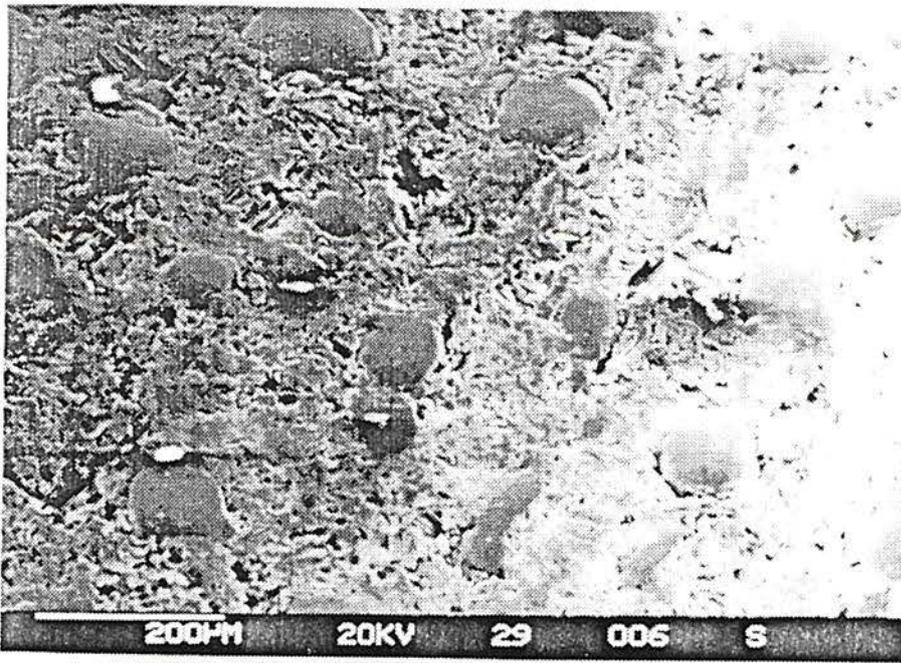
La Figure III.3.5 présente l'état superficiel de l'électrode de zinc après 2 heures de polarisation anodique à 20 mA.cm^{-2} et à une vitesse d'électrolyte de 120 cm.s^{-1} dans l'électrolyseur.

a) Influence des billes de verre :

L'impact des billes de verre pendant la polarisation anodique ne change pas la courbe de polarisation de la Figure III.3.1. Par contre, l'état superficiel de l'électrode est modifié : l'observation du collecteur à travers la cellule pendant la polarisation montre que, dès que les billes touchent l'électrode, elle devient brillante. La Figure III.3.6 montre l'aspect de la surface de l'électrode de zinc après 1h30min de polarisation anodique à 10 mA.cm^{-2} . On observe sur ces photos la présence de bosses ayant une surface moins rugueuse et moins craquelée que le reste de l'électrode. C'est cet effet qui donne à l'ensemble un aspect brillant.



Figure III.3.5 : Electrode de zinc soumise à une polarisation anodique de 20 mA.cm^{-2} .



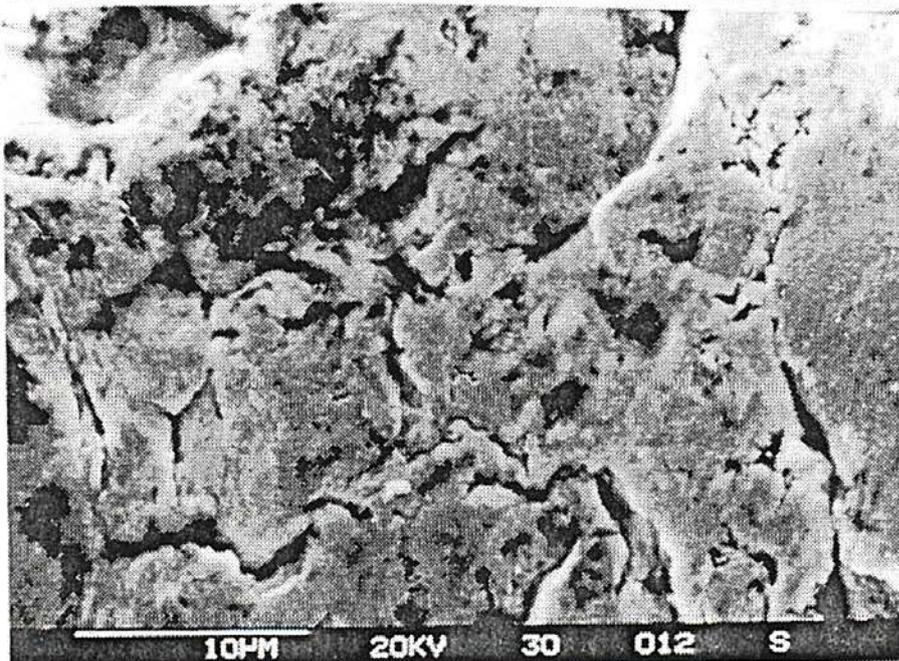
a

Vue générale



b

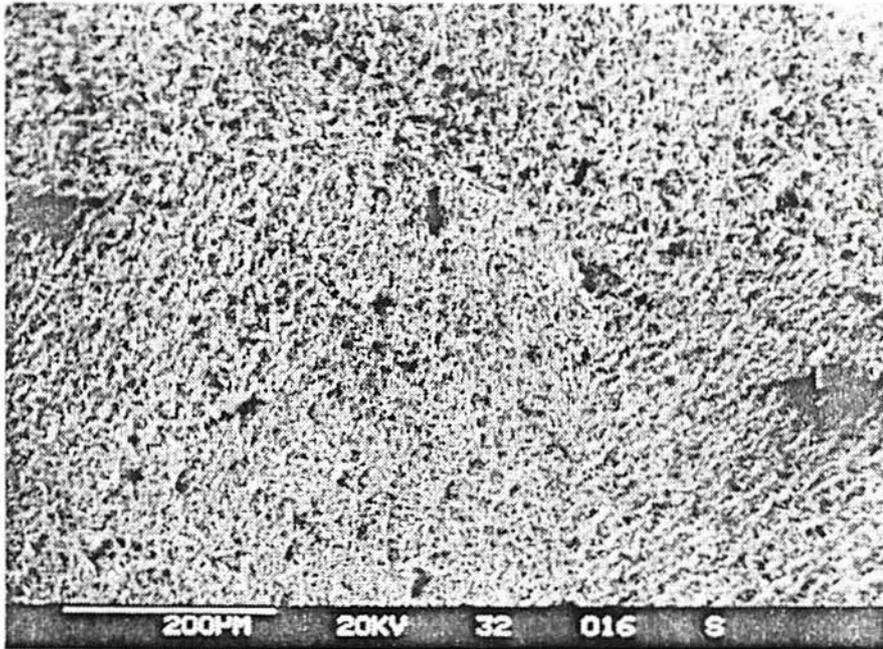
Détail



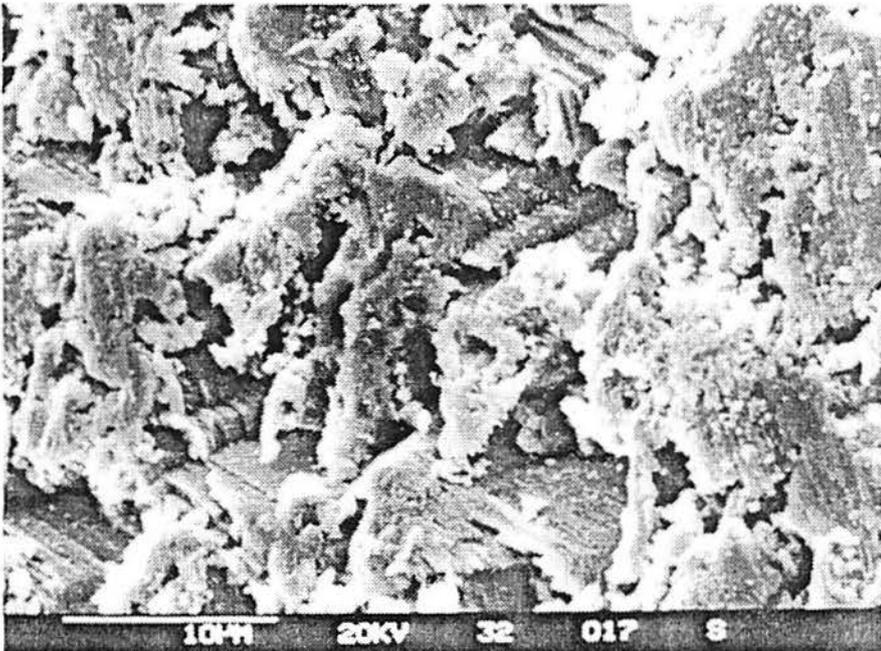
c

*Agrandissement
de b*

Figure III.3.6 : Influence des billes de verre sur la dissolution du zinc
($i_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; 2% de billes).



a



b

Figure III.3.7 : Influence des billes de zinc sur la dissolution du zinc
($i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$; 4% de billes).

b) Influence des billes de zinc :

L'impact des billes de zinc sur le collecteur ne change pas non plus la courbe de polarisation de la Figure III.3.1. Une légère tendance à une dépolarisation a été observée, d'environ 2 mV aux densités de courant inférieures à 30 mA.cm^{-2} .

En observant la surface de l'électrode polarisée, on voit que la dissolution du zinc se fait en absence de la couche poreuse qui était visible à l'oeil quand l'électrolyte circulait sans billes. Après l'électrolyse, on peut distinguer les grains cristallographiques du zinc révélés par une dissolution active. Les micrographies de la Figure III.3.7 montrent l'aspect de l'électrode : on aperçoit les joints de grains (a), et la microrugosité des grains (b) est nettement plus prononcée qu'avec les billes de verre.

III.3.2. Impédance électrochimique

L'observation des électrodes après polarisation cathodique ou anodique indique que l'impact des particules, qu'elles soient conductrices ou isolantes, exerce une influence sur le mécanisme de l'électrocrystallisation et de la dissolution du zinc. Pour essayer d'identifier la perturbation amenée par ces particules sur la cinétique des processus anodique et cathodique, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique.

III.3.2.1. Domaine de polarisation cathodique

Les diagrammes d'impédance obtenus pendant la formation des dépôts compacts de zinc ont la forme de ceux de la Figure III.3.8. Ces diagrammes sont parfaitement stables, restant inchangés même après 3 heures de polarisation. Aucune modification significative n'a été observée en changeant la vitesse de circulation de l'électrolyte. Ces diagrammes présentent essentiellement 3 boucles : une boucle capacitive à haute fréquence (HF), suivie de deux boucles inductives à basse fréquence (BF). A des densités de courant proches de 10 mA.cm^{-2} , on trouve parfois que la boucle inductive aux fréquences intermédiaires se subdivise en deux : cette subdivision est à peine visible sur le diagramme (a). Etant donné que la séparation de ces deux boucles n'est pas toujours visible dans les diagrammes, on la négligera dans la suite de ce travail.

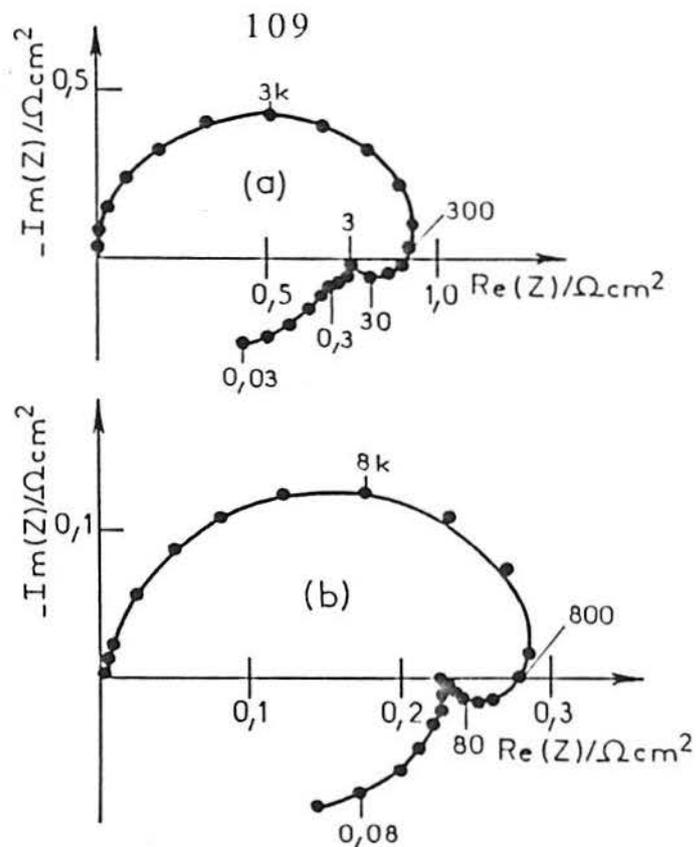


Figure III.3.8 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de zinc soumise à une circulation d'électrolyte de 120 cm.s^{-1} .
 a) $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ b) $i_c = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$

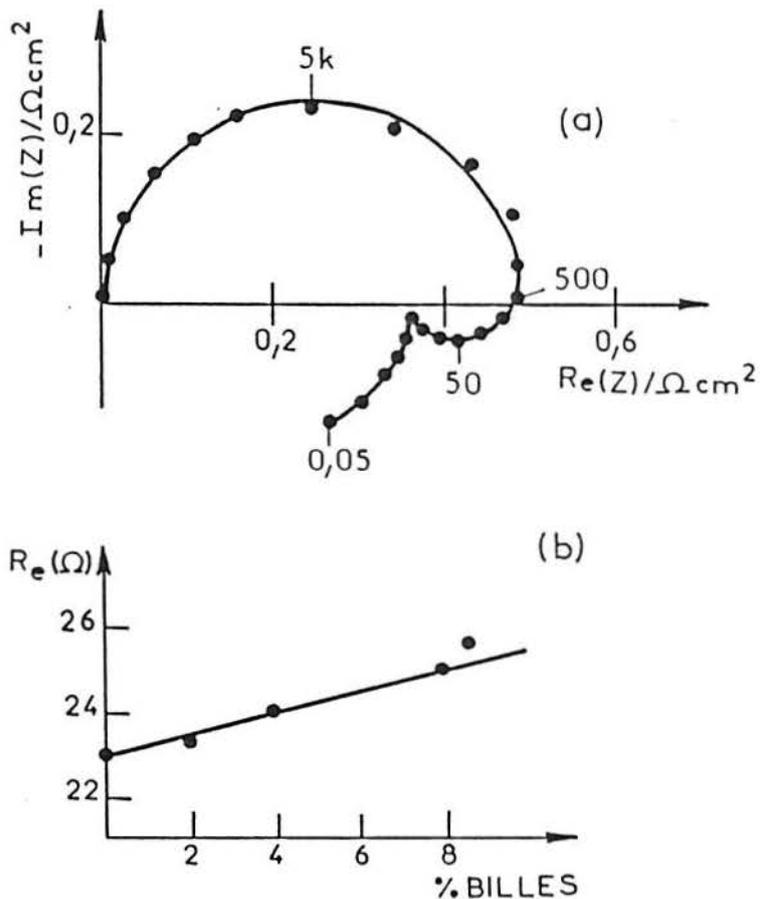


Figure III.3.9 : a) Diagramme d'impédance de l'électrode de zinc soumise à l'impact des billes de verre. $v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$; conc. billes : 2%.
 b) Variation de la résistance d'électrolyte R_e avec la

Les capacités calculées à partir de la boucle capacitive HF ont des valeurs comprises entre 30 et 70 $\mu\text{F.cm}^{-2}$. Cette boucle peut donc être considérée comme celle du transfert de charge à travers la double couche. Comme dans le cas du disque tournant déjà traité [15,17], la résistance R_t de transfert de charge (taille de la boucle HF) diminue quand la polarisation augmente de telle sorte que le produit $R_t I$ reste pratiquement constant et proche de 10 mV. On retrouve également que la fréquence caractéristique de la boucle HF et celle de la première boucle inductive augmentent avec la polarisation.

Plusieurs mécanismes de l'électrocristallisation du zinc ont déjà été proposés dans la littérature [2-9]. Les mesures d'impédance électrochimique ont confirmé [17] que la décharge des ions zincate se déroule en deux étapes successives



sans parvenir à mettre en évidence les étapes chimiques de déshydroxylation, probablement rapides et indissociables du transfert de charge. En outre, il paraît, selon cette étude antérieure, que les principaux phénomènes révélés par la méthode d'impédance électrochimique sont, dans le cas de la croissance des dépôts compacts de zinc, le transfert de charge, la relaxation de la concentration de l'intermédiaire Zn^{I} , et celle de l'amincissement de la couche conductrice interfaciale qui subsiste sur l'électrode. Ces phénomènes correspondent, respectivement, dans l'ordre des fréquences décroissantes, aux trois boucles des diagrammes de la Figure III.3.8.

a) Influence des billes de verre :

L'impact des billes de verre sur l'électrode polarisée galvanostatiquement provoque des fluctuations du potentiel. Ces fluctuations, bien que d'amplitude plus petite que la perturbation imposée pour mesurer l'impédance, apparaissent comme un bruit parasite et perturbent la mesure. Afin d'obtenir un diagramme ayant une précision acceptable, il a été nécessaire d'augmenter le temps d'intégration pour améliorer le rapport signal/bruit. Les diagrammes ont été obtenus en multipliant le temps d'intégration par 10. De cette façon, aux fréquences inférieures à 10 Hz, chaque mesure correspond à la moyenne de 10 périodes et aux fréquences supérieures à 10 Hz, où le temps de mesure est fixé à 1 s, le nombre de périodes dépend de la fréquence du signal imposé.

La Figure III.3.9a présente un diagramme d'impédance obtenu à 20 mA.cm^{-2} et avec une concentration des billes de 2% dans l'électrolyte circulant à 120 cm.s^{-1} . Une concentration plus importante en billes présente le même diagramme avec une petite augmentation sur la résistance d'électrolyte R_e . La Figure III.3.9b montre la variation de R_e avec la concentration de billes, qui se vérifie à n'importe quelle densité de courant.

Les diagrammes obtenus avec billes de verre sont stables, même après 1 h de polarisation et ne montrent aucune différence significative avec ceux obtenus avec circulation d'électrolyte en absence de billes, à l'exception de l'effet sur la résistance d'électrolyte.

Ces résultats nous montrent que l'impact des particules de verre sur l'électrode ne modifie pas la cinétique de l'électrocristallisation du zinc. Si l'on peut concevoir que les billes puissent modifier la concentration de l'intermédiaire Zn^{I} ou bien l'épaisseur de la couche conductrice, les mesures à très basse fréquence, où ces effets sont visibles, ne révèlent pas de modification du comportement de l'électrode moyenné dans le temps.

La seule information que les mesures d'impédance fournissent est l'augmentation de R_e en fonction de la concentration des billes dans l'électrolyte (Figure III.3.9b). On observe une tendance dans le même sens quand on augmente la vitesse de circulation à concentration de billes donnée.

Or, une bille isolante qui s'approche d'une électrode polarisée perturbe la distribution du champ de potentiel au voisinage de l'électrode, ce qui provoque un effet d'écran. La résistance d'électrolyte, qui dépend des paramètres géométriques de la cellule et de la conductivité de l'électrolyte, peut être influencée par les billes de verre de deux façons : (a) en arrivant dans le canal (spécifiquement dans l'espace compris entre la prise de la référence et le collecteur), les billes isolantes provoquent une augmentation de la résistivité moyenne de l'électrolyte et, par conséquent, la résistance d'électrolyte R_e est augmentée ; (b) au moment du choc entre les billes et le collecteur une partie de la surface active de l'électrode est écrantée, ce qui amène aussi à une augmentation de R_e . La mesure de ΔR_e à partir de l'impédance haute fréquence fournit une valeur moyenne ne permettant pas de séparer la contribution du canal de celle de la surface de l'électrode.

Il existe dans la littérature des travaux qui déterminent la relation entre la variation de la résistance d'électrolyte, ΔR_e , et le rayon r d'une seule bille isolante posée sur l'électrode : les travaux théoriques de Newman et Miksis [69] et de Sides et Tobias [70] donnent une variation de ΔR_e proportionnelle à r^3 , tandis que les résultats expérimentaux de Sahar [62] montrent une proportionnalité entre ΔR_e et r^2 . La complexité de notre système à circulation de nombreuses particules ne permet pas de déterminer une relation entre ΔR_e et le rayon des billes.

b) Influence des billes de zinc :

En raison de la dérive du système en présence des billes de zinc (dépolarisation du potentiel de l'électrode), les diagrammes d'impédance n'ont pas pu être obtenus avec un temps d'intégration long comme pour les billes de verre. Pour améliorer le tracé, on a effectué les mesures avec davantage de points (10 fréquences par décade).

La Figure III.3.10 présente le diagramme de l'électrode de zinc obtenu après 10 minutes et 1 heure de polarisation à 10 mA.cm^{-2} en présence de 2% de billes de zinc. Si l'on augmente le temps de polarisation, la valeur de R_t diminue et la capacité C augmente, en conservant le produit $R_t C$ constant, jusqu'au moment où le diagramme change de forme : en basse fréquence les boucles inductives deviennent capacitives et en haute fréquence on atteint des valeurs de capacité voisines de $0,2 \text{ mF.cm}^{-2}$.

Cette évolution des diagrammes d'impédance et la morphologie des dépôts obtenus en présence des billes de zinc (Figure III.3.4) sont en accord avec les observations de Wiart et al [17] sur l'électrocristallisation du zinc en milieu alcalin contenant des ADZ.

Ces résultats confirment donc que les ADZ déstabilisent la croissance des dépôts compacts en faveur des dépôts irréguliers, voire spongieux. Par contre, les chocs des particules de zinc retardent cette dégénérescence des dépôts compacts.

Une faible réduction de la résistance d'électrolyte a été observée en présence des billes de zinc. Une augmentation de la concentration des billes diminue encore la valeur de R_e . Bien que faible (5% de réduction pour une concentration de 4% en billes), cette diminution systématique de R_e quand on

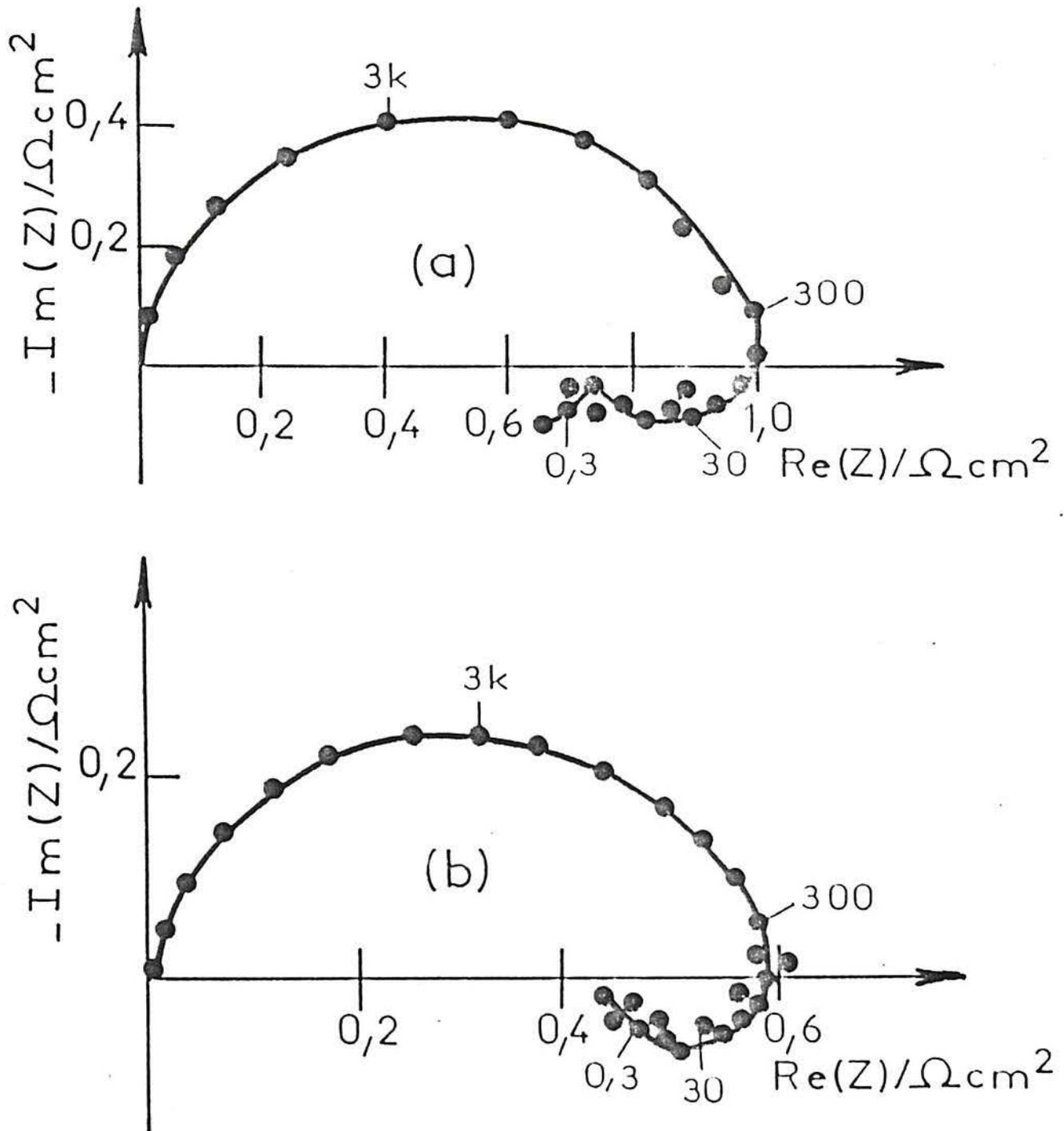


Figure III.3.10 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de zinc soumise à l'impact des billes de zinc. $v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; conc. billes : 2%.

a) 10 min

b) 1 h

ajoute des billes dans l'électrolyte suggère deux effets : (a) une augmentation de la surface active de l'électrode au moment des chocs des particules de zinc et (b) une diminution de la résistivité de l'électrolyte due au caractère conducteur des billes.

On peut ainsi résumer l'influence des chocs des billes sur l'électrocrystallisation du zinc :

- Les chocs des billes de verre sur le collecteur pendant l'électrocrystallisation provoquent des excroissances avec une microrugosité tellement fine qu'elle donne à l'ensemble de la surface du dépôt un aspect brillant.

- L'approche des billes de verre vers le collecteur provoque une perturbation des lignes de courant au voisinage de l'électrode qui se traduit par une augmentation de la résistance d'électrolyte, due à l'augmentation de la résistivité moyenne de l'électrolyte et au blocage de la surface de l'électrode.

- Les chocs successifs des billes de zinc sur le collecteur ont tendance à empêcher le dépôt spongieux de se développer, malgré la présence des ADZ dans l'électrolyte.

- La présence des billes conductrices au voisinage du collecteur provoque une diminution de la résistance d'électrolyte provenant d'une augmentation de la conductivité moyenne de l'électrolyte et d'une augmentation de la surface active au moment du choc.

III.3.2.2. Domaine de polarisation anodique

Comme le montre la Figure III.3.11, les diagrammes d'impédance obtenus pendant la dissolution de l'électrode de zinc présentent 4 boucles : une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie, aux fréquences décroissantes, d'une boucle inductive, une autre boucle capacitive à basse fréquence (BF) et enfin une autre boucle inductive.

Une augmentation de la polarisation entraîne une augmentation de toutes les fréquences caractéristiques des boucles. Des diagrammes d'impédance similaires ont déjà été obtenus avec une électrode à disque tournant [15,18].

L'influence du temps sur l'impédance de l'électrode est montrée sur la Figure III.3.12. On remarque l'écrasement et la diminution de taille de la boucle capacitive HF ainsi que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive BF, au cours du temps d'électrolyse. Les valeurs des capacités déduites de la boucle HF augmentent de $0,4 \text{ mF.cm}^{-2}$ (diagramme a) à $0,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ (diagramme b). A une polarisation plus élevée, la valeur de la capacité peut atteindre plus de 2 mF.cm^{-2} .

Tous ces phénomènes sont en accord avec l'idée d'une formation lente d'une couche poreuse sur la surface de l'électrode.

Récemment, un modèle cinétique a été proposé pour la dissolution active du zinc dans l'électrolyte KOH 5M + ZnO 0,5M [18]. A partir de mesures d'impédance, les auteurs montrent que la dissolution du métal se fait principalement au fond des pores d'une couche poreuse conductrice. Le modèle explique les 4 boucles des diagrammes d'impédance de la manière suivante : (a) l'écrasement de la boucle capacitive HF reflète la pénétration du courant dans les pores ; (b) la première boucle inductive correspond à la présence de l'intermédiaire Zn^{I} dans l'interphase réactive ; (c) la boucle capacitive BF est le résultat d'une précipitation des produits de dissolution et de la diffusion des ions Zn^{II} au fond des pores vers l'électrolyte et (d) la toute dernière boucle inductive est la conséquence de la lente réduction de la longueur des pores avec l'augmentation de la polarisation.

Tous ces résultats sont en accord avec l'observation du noircissement de l'électrode sous polarisation, décrit au paragraphe III.3.1.2.

L'ion silicate est utilisé dans des électrolytes alcalins saturés en ions zincate principalement pour son effet stabilisant. Les travaux dans la littérature montrent que la précipitation de l'oxyde de zinc a un rôle catalytique sur la décomposition des solutions sursaturées en zincate et que le silicate, en s'adsorbant sur l'oxyde, inhibe cet effet catalytique [23,26]. Il est aussi connu que la présence de l'ion silicate augmente la capacité de charge des accumulateurs électrochimiques utilisant des électrolytes alcalins [25,54].

Pour vérifier si l'ion silicate exerce une influence sur le mécanisme de dissolution du zinc, on a étudié l'impédance électrochimique d'une électrode tournante de zinc dans un électrolyte de composition KOH 8M + ZnO 0,8M sans et avec l'addition de 10 g/l de silicate de potassium. Le choix de cette solution moins

concentrée en ions zincate repose sur le fait qu'elle reste stable sans additif. Une solution sursaturée, en absence de silicate, commence à se décomposer dès la fin de sa préparation [23].

Les diagrammes d'impédance obtenus avec les deux électrolytes (sans et avec silicate) ont présenté le même comportement général que celui que nous venons de décrire. La seule différence à signaler concerne l'évolution de la capacité C calculée à partir de la boucle capacitive HF : tandis que, en absence de silicate, les valeurs de C peuvent atteindre plus de 3 mF.cm^{-2} au bout d'une heure de polarisation, en présence de silicate les capacités ne dépassent pas $1,4 \text{ mF.cm}^{-2}$.

Ce résultat est en accord avec les conclusions de Lewis et Turner [71] selon lesquels la capacité de double couche est sensiblement diminuée en présence de silicate indiquant une adsorption spécifique des ions silicate sur la surface de l'électrode.

Les ions silicates n'empêchent pas la formation d'une couche poreuse de produits d'oxydation sur la surface de l'électrode, mais ils retardent son développement.

a) Influence des billes de verre :

Les diagrammes d'impédance de l'électrode de zinc soumise à l'impact de particules de verre présentent, en général, la même forme que celles décrites antérieurement, dans l'électrolyte sans particules. Cependant, les capacités déduites de la boucle HF sont toujours plus petites en présence de particules de verre : au cours du temps, selon la polarisation, elles atteignent au maximum $1,4 \text{ mF.cm}^{-2}$.

Sur la Figure III.3.13 (a et b), on peut voir l'évolution du diagramme d'impédance au cours du temps pour l'électrode de zinc soumise à une polarisation de 6 mA.cm^{-2} .

Une différence est à signaler sur l'évolution de la boucle capacitive BF. La taille de cette boucle (R_{BF}) a plutôt tendance à diminuer dans les mêmes proportions que celle de la boucle capacitive HF (R_t), de telle sorte que le rapport R_{BF}/R_t reste constant. Sur la Figure III.3.13c, on peut voir la comparaison entre

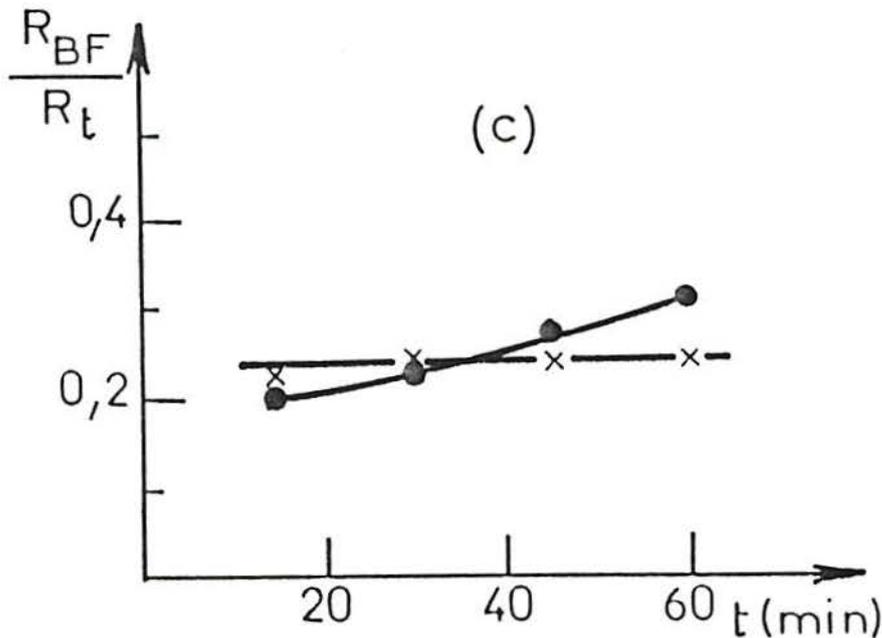
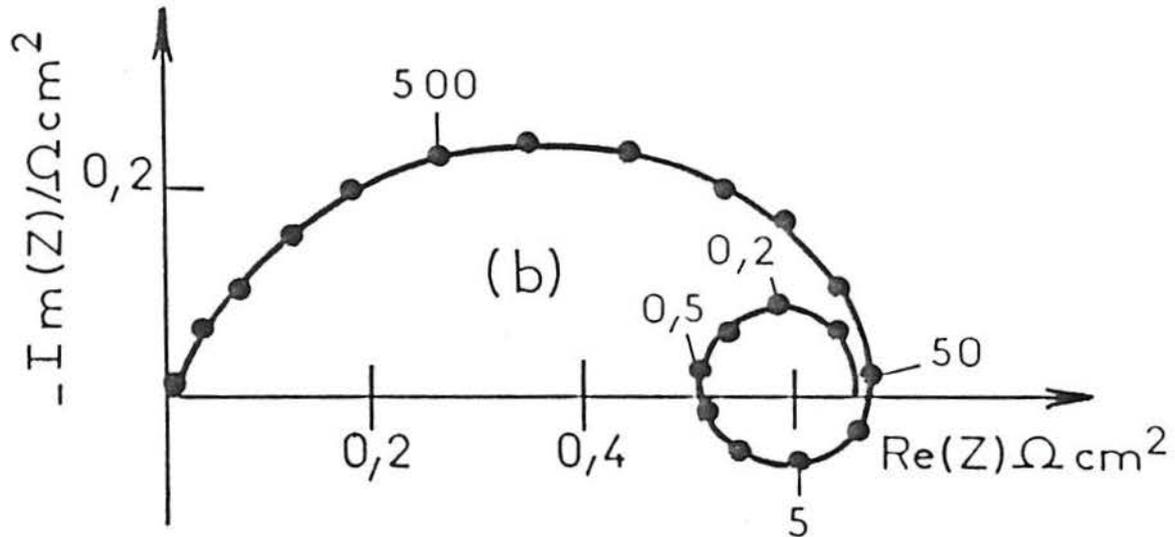
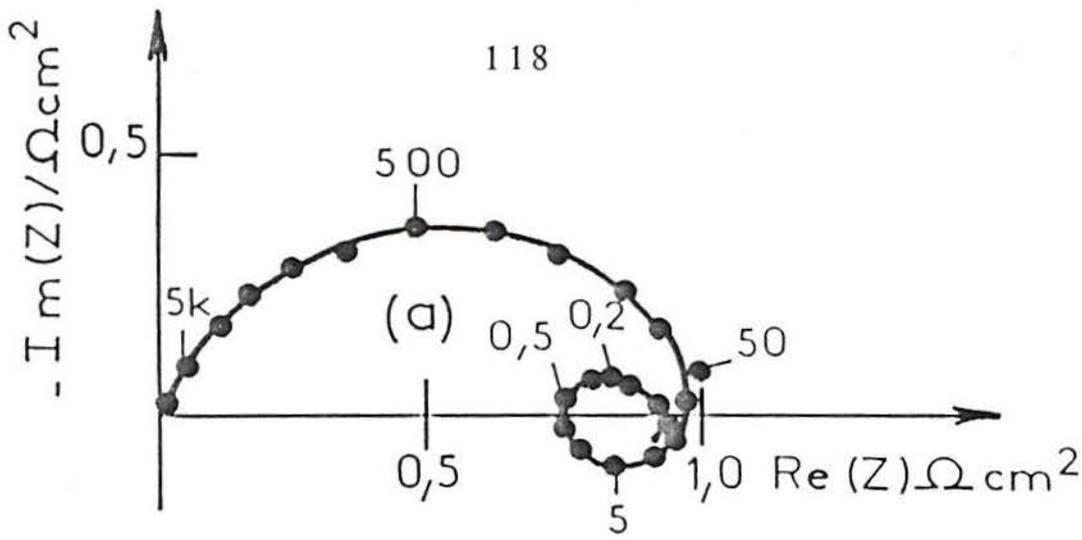


Figure III.3.13 : Evolution des diagrammes d'impédance au cours de l'électrolyse avec particules de verre. $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; $i = 6 \text{ mA.cm}^{-2}$; conc. de billes : 2%.

a) $t = 15 \text{ min}$

b) $t = 60 \text{ min}$

c) Evolution du rapport R_{BF}/R_t au cours du temps d'électrolyse à $i_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

• sans billes ; x avec 2% de billes de verre.

l'évolution de la relation R_{BF}/R_t au cours du temps sans et avec billes de verre. De plus, si l'on compare les figures III.3.13 et III.3.12, on observe que, en présence des billes de verre, la fréquence caractéristique de la boucle BF reste pratiquement inchangée au cours du temps de polarisation.

Dans le modèle de dissolution récemment développé [18], la précipitation et la diffusion des ions Zn^{II} sont à l'origine de la boucle capacitive BF des diagrammes d'impédance. Une augmentation de sa taille, associée à la diminution de sa fréquence caractéristique, doit correspondre à un ralentissement de la diffusion des ions dû à un épaississement de la couche poreuse.

Or, on avait déjà remarqué que, sous l'impact des billes de verre, la surface de l'électrode présente un aspect plus brillant et moins craquelé (Figure III.3.6). Ceci, associé au fait que le rapport R_{BF}/R_t et la fréquence caractéristique de la boucle BF restent inchangés au cours du temps de polarisation, suggère que les chocs des billes de verre n'empêchent pas totalement la formation d'une couche sur la surface de l'électrode, mais ils inhibent son développement.

Par ailleurs, de même que du côté cathodique, on a remarqué une petite augmentation de la valeur de la résistance d'électrolyte R_e en présence des billes de verre.

b) Influence des billes de zinc :

Les diagrammes d'impédance correspondant à la dissolution de l'électrode de zinc sont présentés sur la Figure III.3.14. On observe l'absence totale de la boucle capacitive BF. De plus, les capacités déduites de la boucle capacitive HF sont toujours plus faibles ($0,5 \text{ mF.cm}^{-2}$ au maximum) que celles obtenues sans billes, malgré la forme très écrasée de cette boucle.

D'après la Figure III.3.15 qui montre l'évolution de l'impédance au cours du temps d'électrolyse, la capacité a plutôt tendance à diminuer ($0,47 \text{ mF.cm}^{-2}$ et $0,34 \text{ mF.cm}^{-2}$, pour les diagrammes a et b respectivement).

Ce résultat ainsi que l'absence de la boucle capacitive BF indiquent que la couche poreuse ne se forme pas sur l'électrode. Ceci est en accord avec

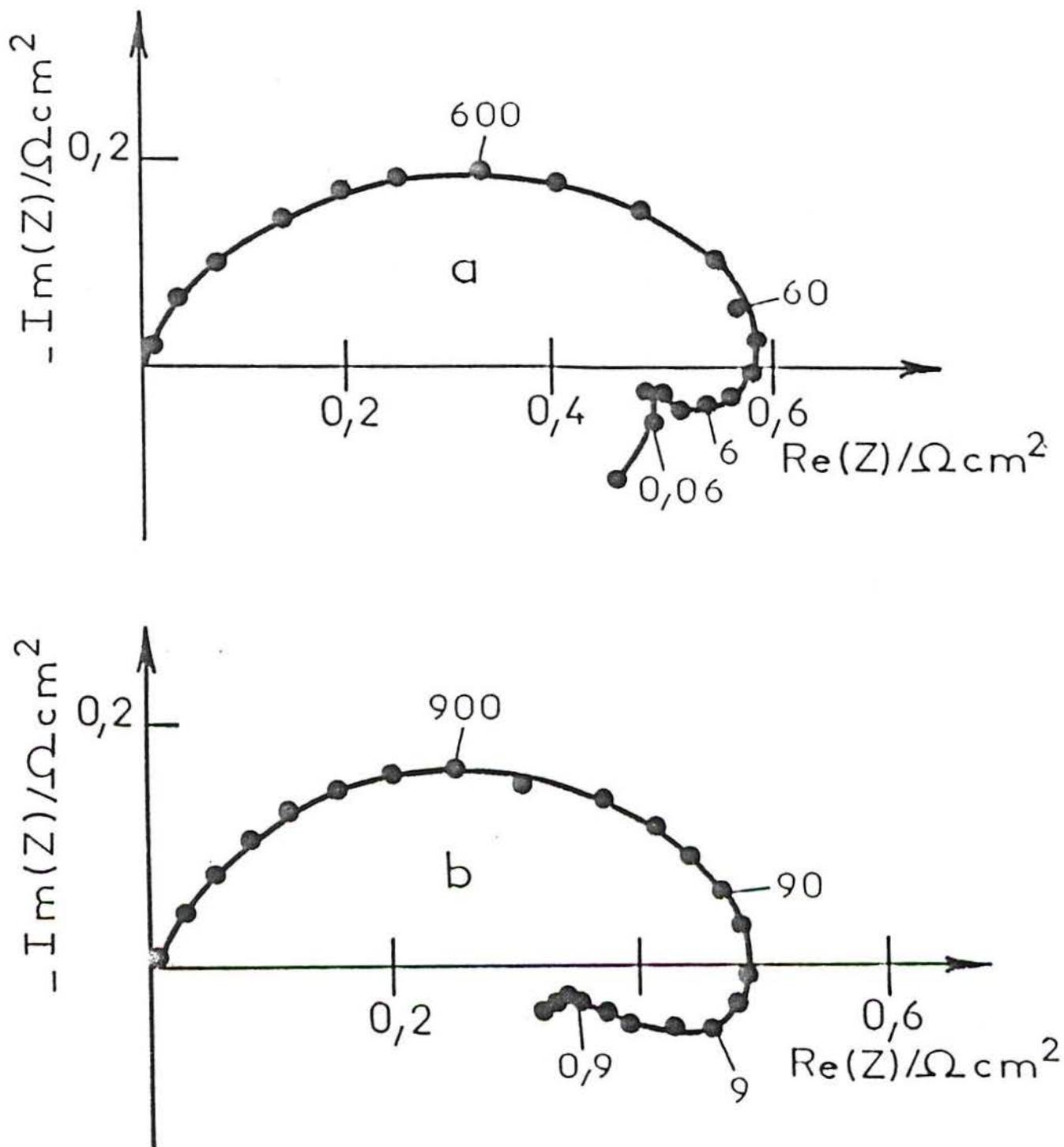


Figure III.3.15 : Evolution de l'impédance au cours du temps d'électrolyse de l'électrode de zinc sous l'impact de billes de zinc.

$\eta_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$; $v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$; conc. billes : 2%.

a) $t = 15 \text{ min}$

b) $t = 60 \text{ min}$

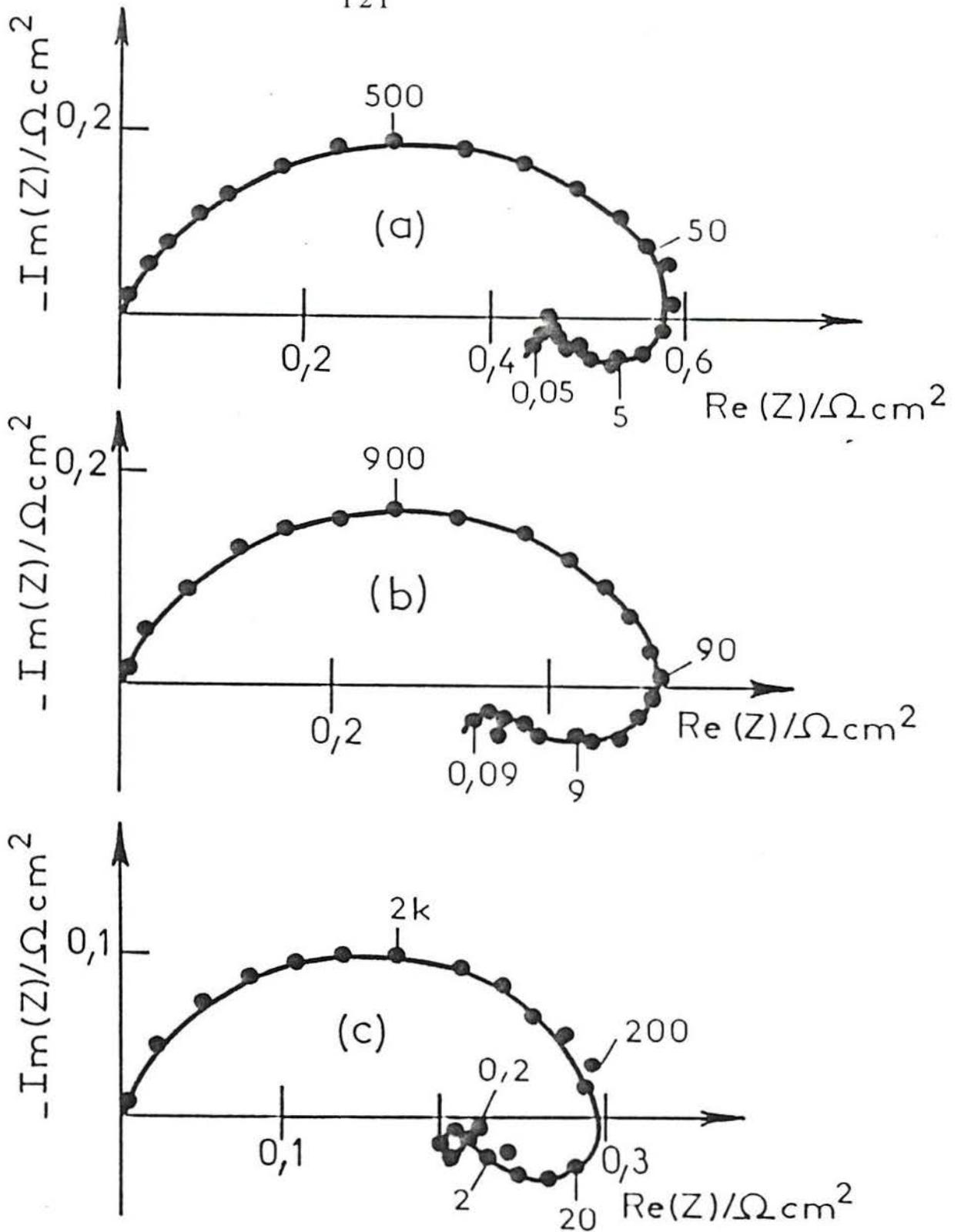


Figure III.3.14 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de zinc polarisée anodiquement sous l'impact des billes de zinc.

conc. billes : 5% ; $v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$.

a) $i_a = 6 \text{ mA.cm}^{-2}$

c) $i_a = 24 \text{ mA.cm}^{-2}$

b) $i_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

l'observation de la surface de l'électrode ne révélant pas la présence d'une couche, mais seulement la forte microrugosité de l'électrode attaquée (Figure III.3.7). Cette microrugosité peut être à l'origine de l'écrasement de la boucle capacitive HF.

Comme cela a déjà été dit au paragraphe III.3.1, les billes de zinc modifient la composition de l'électrolyte par formation des ions zincate dissous, les ADZ. On sait aussi que ces espèces jouent un rôle particulier sur l'électrocristallisation du zinc en transformant les dépôts compacts en spongieux. Nous avons donc décidé d'examiner aussi l'influence de l'électrolyte modifié sur la dissolution du zinc en absence des chocs des billes. Pour cela, nous avons utilisé une électrode tournante de zinc ($s = 0,2 \text{ cm}^2$).

L'électrolyte, KOH 8M + ZnO 1,8M + Silicate 1%, a été modifié de deux façons :

- A : Des ADZ ont été créés par électrolyse en utilisant une contre-électrode de zinc. Une densité de courant cathodique, $i_c = 5 \text{ mA.cm}^{-2}$, a été imposée pendant 1h30min à l'électrode de zinc tournant à $600 \text{ tours.min}^{-1}$. Un diagramme d'impédance tracé pendant cette électrolyse a confirmé la formation d'un dépôt spongieux. Puis les électrodes ont été enlevées et ce même électrolyte, contenant des ADZ provenant de l'anode de zinc, a été utilisé pour étudier l'influence des ADZ sur la dissolution du zinc.
- B : 10 g d'une poudre de zinc pur (99,9%) ont été ajoutés à 250 ml d'électrolyte de façon à créer des ADZ par dissolution du zinc au potentiel de repos.

Avec ces deux électrolytes modifiés, les diagrammes d'impédance ne montrent pas de boucle capacitive BF, même après 1 heure de polarisation à la densité de courant anodique de 10 mA.cm^{-2} , appliquée sur l'électrode de zinc tournant à $2500 \text{ tours.min}^{-1}$. En effet, la fréquence au sommet de la boucle capacitive HF reste élevée et les capacités sont faibles (au maximum $0,5 \text{ mF.cm}^{-2}$). Les diagrammes ont la même forme que ceux de la Figure III.3.15, cependant avec une différence : tout en restant faibles avec le disque tournant, les capacités ont tendance à augmenter avec le temps de polarisation, tandis qu'avec le collecteur sous l'impact des billes de zinc, l'évolution est inversée.

Pour retrouver la boucle capacitive BF, il faut faire tourner l'électrode à moins de $500 \text{ tours.min}^{-1}$.

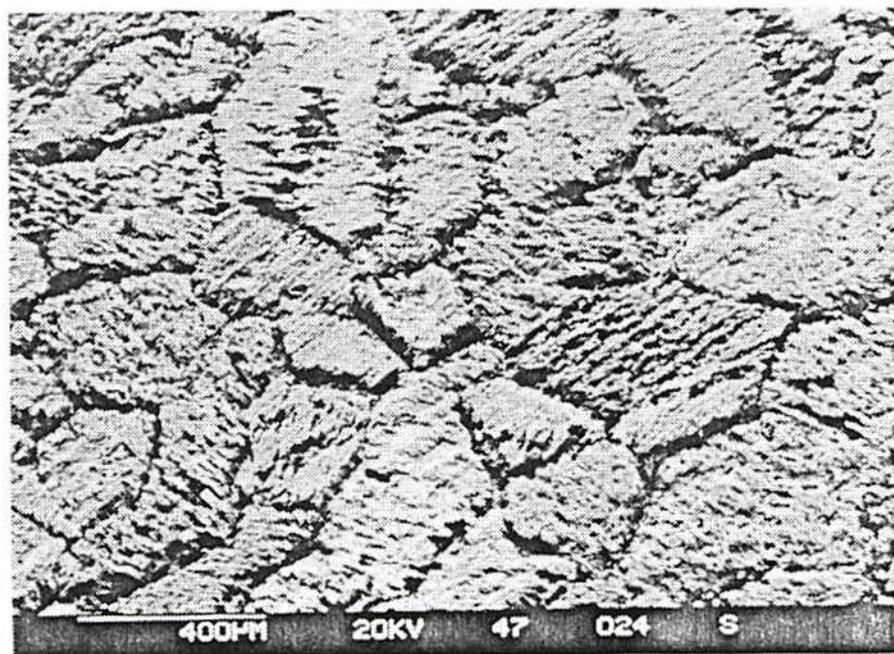
Avec l'électrolyte modifié du type B, on a remarqué que l'effet de disparition de la boucle BF dépend du temps d'immersion de la poudre de zinc dans l'électrolyte : un diagramme tracé après 3 heures d'immersion de la poudre révèle encore la boucle capacitive BF, tandis qu'au bout de 26 heures elle disparaît complètement.

Ces résultats montrent que la présence des ions zincate dissous anodiquement (ADZ) exerce une influence sur le mécanisme de dissolution du zinc : la couche poreuse à travers laquelle la dissolution du zinc se déroule à faible densité de courant anodique ($i < 80 \text{ mA.cm}^{-2}$) n'existe pas en présence des ADZ ou bien elle met un temps plus long à se former. Ceci est confirmé par l'observation de l'électrode tournante qui, après polarisation anodique dans les électrolytes modifiés, révèle nettement les grains cristallographiques du zinc (Figure III.3.16). En outre, avec l'électrolyte contenant des ADZ, l'électrode présente une microrugosité très prononcée qui peut expliquer l'augmentation de la capacité au cours du temps de polarisation. La comparaison des Figures III.3.16 et III.3.7 montre que les chocs des billes de zinc réduisent la rugosité de l'électrode.

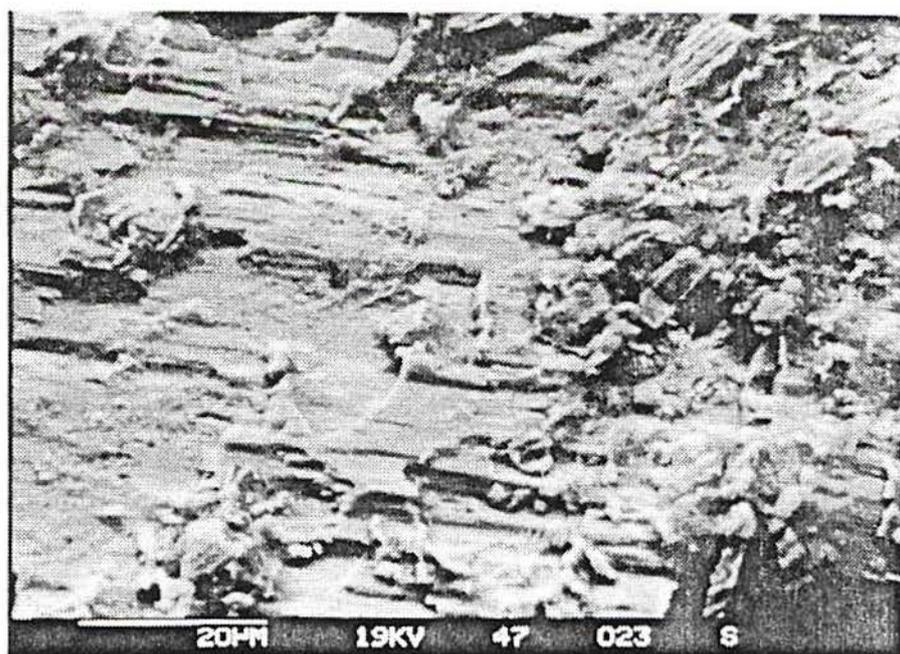
D'après le modèle de dissolution récemment développé [18], la boucle capacitive BF est le résultat d'une précipitation des produits de dissolution et de la diffusion des ions Zn^{II} du fond des pores vers l'électrolyte. Ceci est vrai, bien entendu, quand la couche poreuse existe sur la surface de l'électrode.

Pour expliquer l'effet de la rotation de l'électrode à disque, il faut admettre l'existence au sein de l'électrolyte d'une espèce peu concentrée (appelée ADZ) résultant de la dissolution du zinc et capable d'influencer le mécanisme de l'électrocristallisation et celui de dissolution du zinc. La modification du mécanisme de dissolution anodique par cette espèce consisterait à empêcher la formation de la couche de produits de dissolution, et cette espèce serait consommée dans le processus de solubilisation du zinc. Alors, une convection accélérée peut favoriser l'apport de l'espèce vers l'électrode et par suite la disparition de la couche.

En résumé, les billes de zinc empêchent donc la formation de la couche poreuse sur la surface de l'électrode par la création des ADZ au sein de l'électrolyte. En outre, ces mêmes espèces ont tendance à accentuer la corrosion mais les chocs des billes parviennent à niveler la surface de l'électrode corrodée.



a



b

Figure III.3.16 : Micrographies de l'électrode tournante de zinc polarisée anodiquement pendant 1h à $i_d = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ($\Omega = 2500 \text{ rpm}$)

III.3.2.3. Potentiel de repos

L'électrode de zinc, même au potentiel de repos E_0 se recouvre d'une couche fine de couleur gris foncé. Nous avons examiné l'effet de l'impact des particules de verre ou de zinc sur cette couche formée en absence de polarisation. Les mesures ont été faites potentiostatiquement.

La Figure III.3.17 présente les diagrammes de l'électrode de zinc maintenue au potentiel E_0 dans l'électrolyseur à circulation d'électrolyte sans particules (a), avec billes de zinc (b) et avec billes de verre (c). En absence des particules, le diagramme présente la forme de deux boucles capacitives en accord avec le comportement de l'électrode de zinc à faible surtension cathodique déjà décrit dans la littérature [14] et dans le chapitre II de ce mémoire. Après une heure au potentiel E_0 , l'électrode présentait une coloration grisâtre indiquant la présence d'une fine couche de produits d'oxydation. La Figure III.3.18a présente la micrographie de cette électrode, où l'on peut encore voir les rayures du polissage mécanique.

Les chocs des billes de zinc sur l'électrode ne modifient pas la forme du diagramme d'impédance mais les deux boucles capacitives présentent une distribution de fréquence différente, comme le montre la Figure III.3.17b : la boucle HF présente une fréquence caractéristique d'environ 3 kHz et donne une capacité aux alentours de $100 \mu\text{F.cm}^{-2}$. La fréquence au sommet de la deuxième boucle capacitive étant plus élevée que celle du diagramme a, elle correspond à un processus diffusionnel plus rapide dans une couche moins épaisse. La Figure III.3.18c montre l'aspect superficiel de l'électrode qui a été davantage corrodée sous l'impact des billes de zinc.

L'impédance de l'électrode de zinc à E_0 et sous l'impact des billes de verre présente toujours une dispersion de fréquence telle que les deux boucles capacitives ne sont pas bien séparées, comme le montre la Figure III.3.17c. L'observation du collecteur à travers la cellule montre une surface extrêmement brillante dès que les billes touchent l'électrode, confirmée par la micrographie de la Figure III.3.18b où l'on voit un effet de nivellement. Cet effet s'obtient lorsque l'impédance est plus grande en basse fréquence (Figure III.3.17c) avec modification de la distribution des fréquences, indiquant encore une modification du comportement de la couche superficielle.

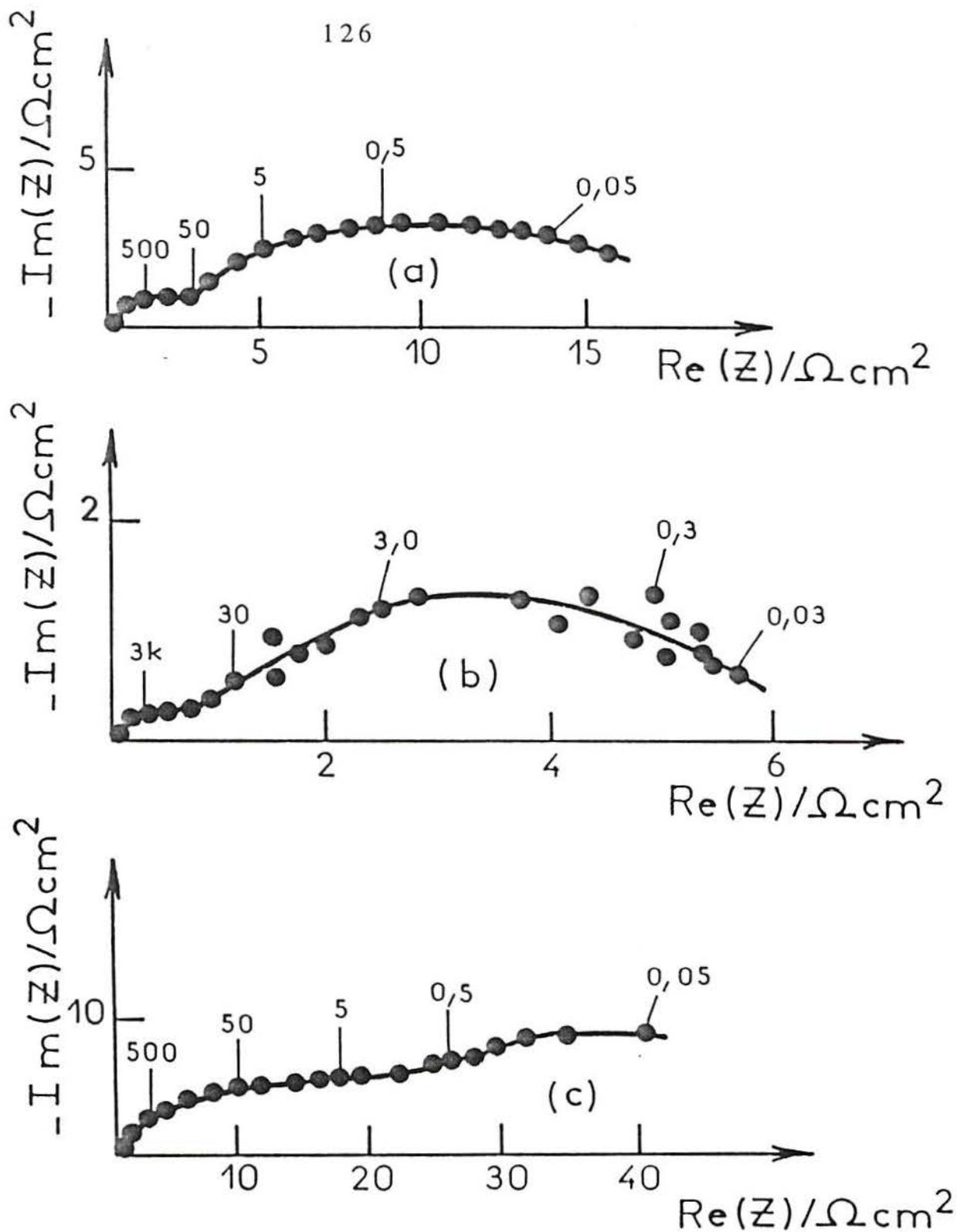
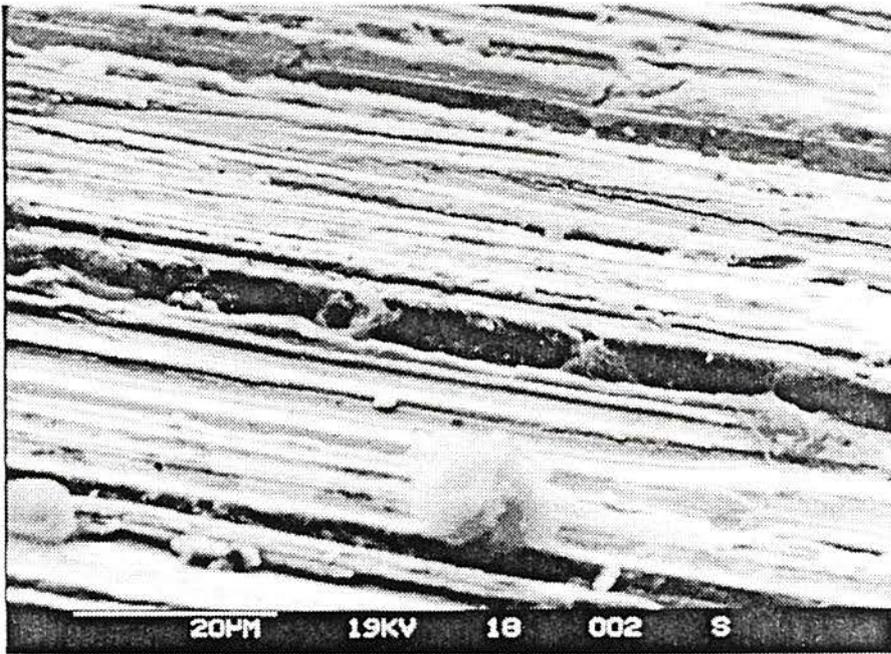


Figure III.3.17 : Influence des particules sur l'impédance au potentiel de repos $E_0 = -1575 \text{ mV}$. $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$.

a) sans particules

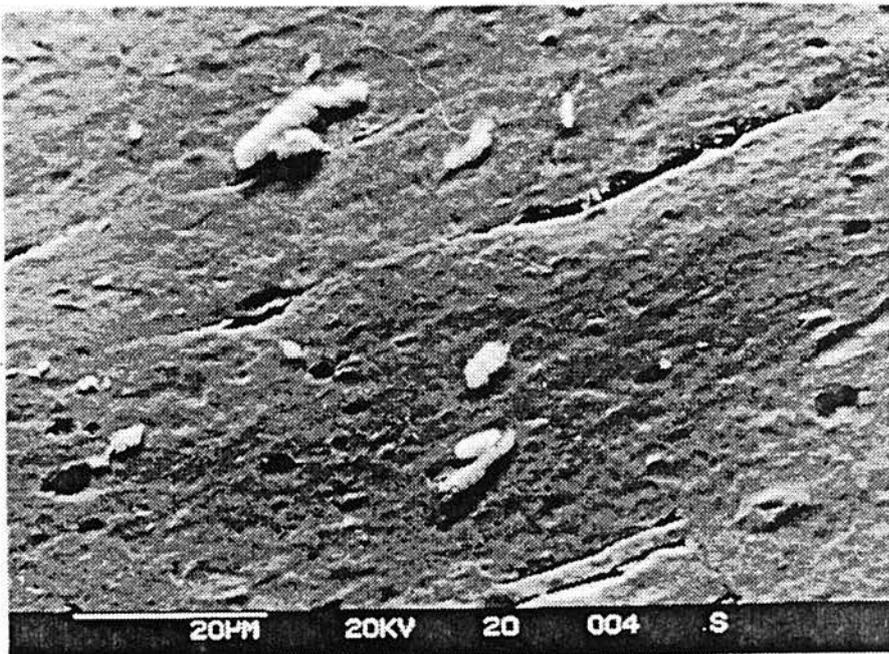
b) avec 4% de billes de zinc

c) avec 4% de billes de verre



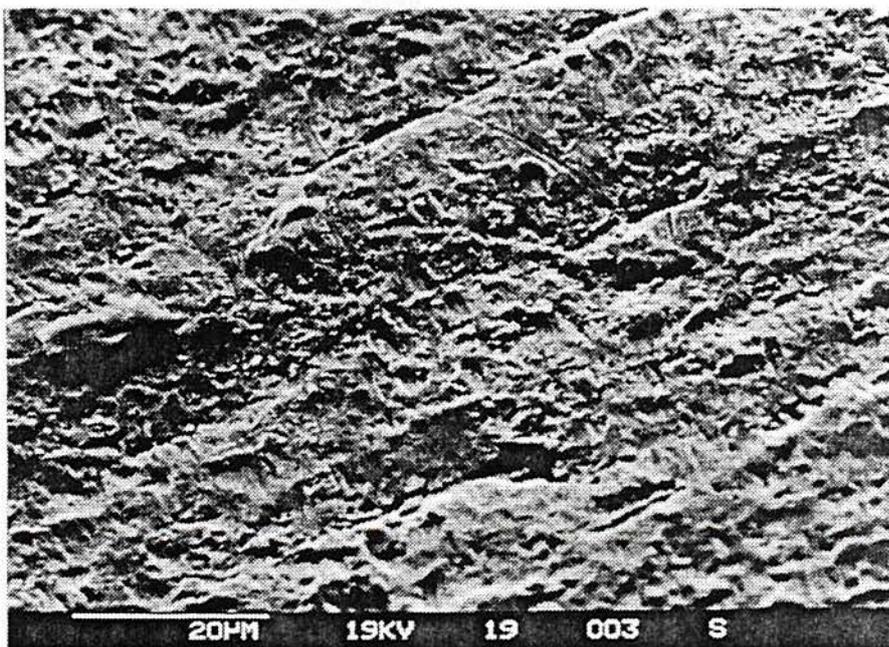
a

sans particules



b

avec 4% de billes
de verre



c

avec 4% de billes
de zinc

Figure III.3.18 :

Micrographies de
l'électrode de zinc
au potentiel de
repos
($E_0 = -1575$ mV).

L'influence des chocs des particules sur le collecteur maintenu sous polarisation anodique ou au potentiel de repos peut être ainsi résumée :

- Les chocs des billes de verre exercent un effet de brillantage sur la surface de l'électrode de zinc.

- Les mesures d'impédance ont montré que ces chocs n'empêchent pas totalement la formation d'une couche poreuse de produits d'oxydation sur la surface de l'électrode, mais ils inhibent son développement.

- Les ADZ créés par les billes de zinc empêchent la formation de cette couche sur la surface de l'électrode, mais les chocs des billes sur le collecteur parviennent à réduire la microrugosité de l'électrode corrodée.

III.3.3. Analyse spectrale des fluctuations de potentiel

Les micrographies relatives à l'électrode de zinc effectuées après polarisation cathodique ou anodique ont montré que les chocs de particules, qu'elles soient isolantes ou conductrices, provoquent des modifications sur les morphologies des dépôts et des électrodes ayant subi la dissolution. L'analyse de la courbe courant-tension, tracée dans des conditions stationnaires, ne permet pas d'expliquer ces différences de morphologies. Puisqu'elle ne permet d'accéder qu'à l'étape la plus lente qui limite la vitesse des processus, cette étape ne paraît pas être modifiée par la présence des particules.

Les mesures d'impédance électrochimique, qui nous renseignent sur la cinétique des divers processus mis en jeu, ont montré que le comportement moyen de l'électrode dans le temps n'est pas beaucoup changé en présence des particules. Cependant, quelques effets comme (i) l'amincissement des couches superficielles par les impacts mécaniques des billes sur le collecteur polarisé anodiquement, (ii) la modification de l'électrolyte due à la présence des billes de zinc qui se corrodent, et (iii) la perturbation des lignes de courant au voisinage du collecteur par l'approche des billes, ont pu être mis en évidence.

Nous avons vu pendant la mesure des diagrammes d'impédance que les fluctuations de potentiel résultant des chocs des billes, bien que d'amplitude plus faible que la perturbation nécessaire pour mesurer l'impédance détérioraient la

précision de la mesure. La réponse du système, mesurée par l'impédance, résulte d'une intégration dans le temps des signaux de courant et de potentiel. Donc, les fluctuations de potentiels observées sont moyennées, ce qui fait que l'information qu'elles contiennent n'apparaît pas dans l'impédance. Pour remonter à cette information, on a été conduit à utiliser la technique du bruit électrochimique qui consiste à étudier les fluctuations générées par le système lui-même, sans qu'il soit nécessaire de le perturber, c'est-à-dire simplement en "l'écouter".

Pour obtenir les enregistrements temporels du potentiel et les densités spectrales de puissance (d.s.p.) correspondantes, on a utilisé les techniques décrites dans le paragraphe III.2.6.

a) Fluctuations de potentiel en absence des particules

Tout d'abord, on a examiné si la circulation de l'électrolyte donnait quelques fluctuations de potentiel, même en absence des billes. La Figure III.3.19a présente la d.s.p. ψ_V des fluctuations du potentiel de l'électrode de zinc polarisée cathodiquement à $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ avec une vitesse de circulation de 120 cm.s^{-1} . En faisant varier la vitesse, on trouve des spectres similaires, sans modifications significatives. La polarisation a une petite influence : en général, une polarisation anodique présente un niveau de ψ_V à basse fréquence ($< 10 \text{ Hz}$) légèrement inférieur.

Le spectre est sensible, par contre, à des inhomogénéités de l'électrolyte : la présence de bulles d'air résiduelles peut donner des problèmes de recoupement des d.s.p. dans les différentes gammes de fréquences analysées. Afin d'obtenir une meilleure homogénéité, on laissait l'électrolyte circuler dans l'électrolyseur pendant une demi-heure environ avant de commencer les mesures.

Ce spectre représente la d.s.p. du "bruit de fond" pour cette étude qui s'explique sans doute par la présence des microbulles de l'électrolyte et par les fluctuations provenant de l'électrocristallisation ou de la dissolution de l'électrode.

b) Fluctuations en présence des billes de verre

Quand on fait circuler les billes de verre dans l'électrolyseur, les spectres obtenus présentent toujours la forme de celui de la Figure III.3.19b. Un plateau aux

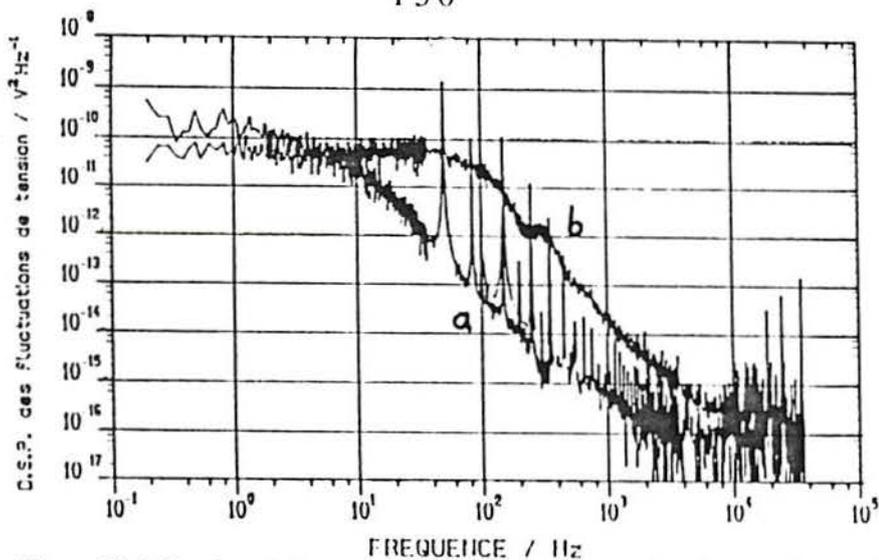


Figure III.3.19 : Densité spectrale de puissance du bruit électrochimique en tension obtenue à $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

a) sans particules

b) avec 2% de billes de verre

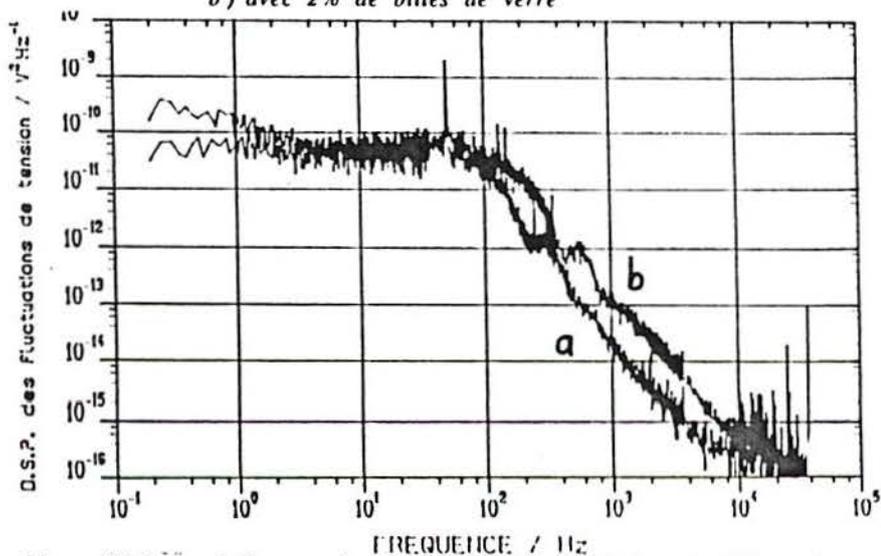


Figure III.3.20 : Influence de la vitesse de circulation de l'électrolyte sur la d.s.p. des fluctuations du potentiel de l'électrode de zinc soumise à l'impact des particules de verre (2%) $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$.

a) $v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$

b) $v = 220 \text{ cm.s}^{-1}$

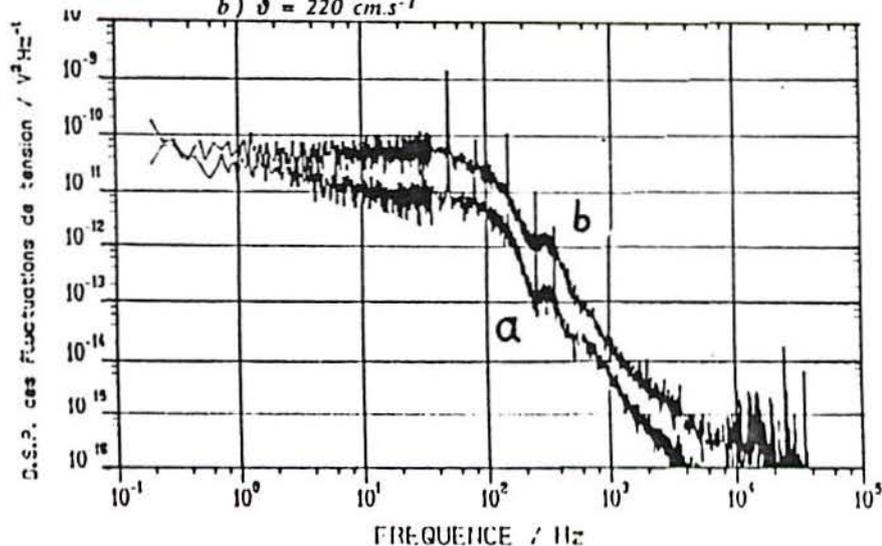


Figure III.3.21 : Influence de la concentration des billes de verre sur la d.s.p. des fluctuations du potentiel de l'électrode de zinc ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$) ($i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$).

a) conc. des billes : 2%

b) conc. des billes : 6%

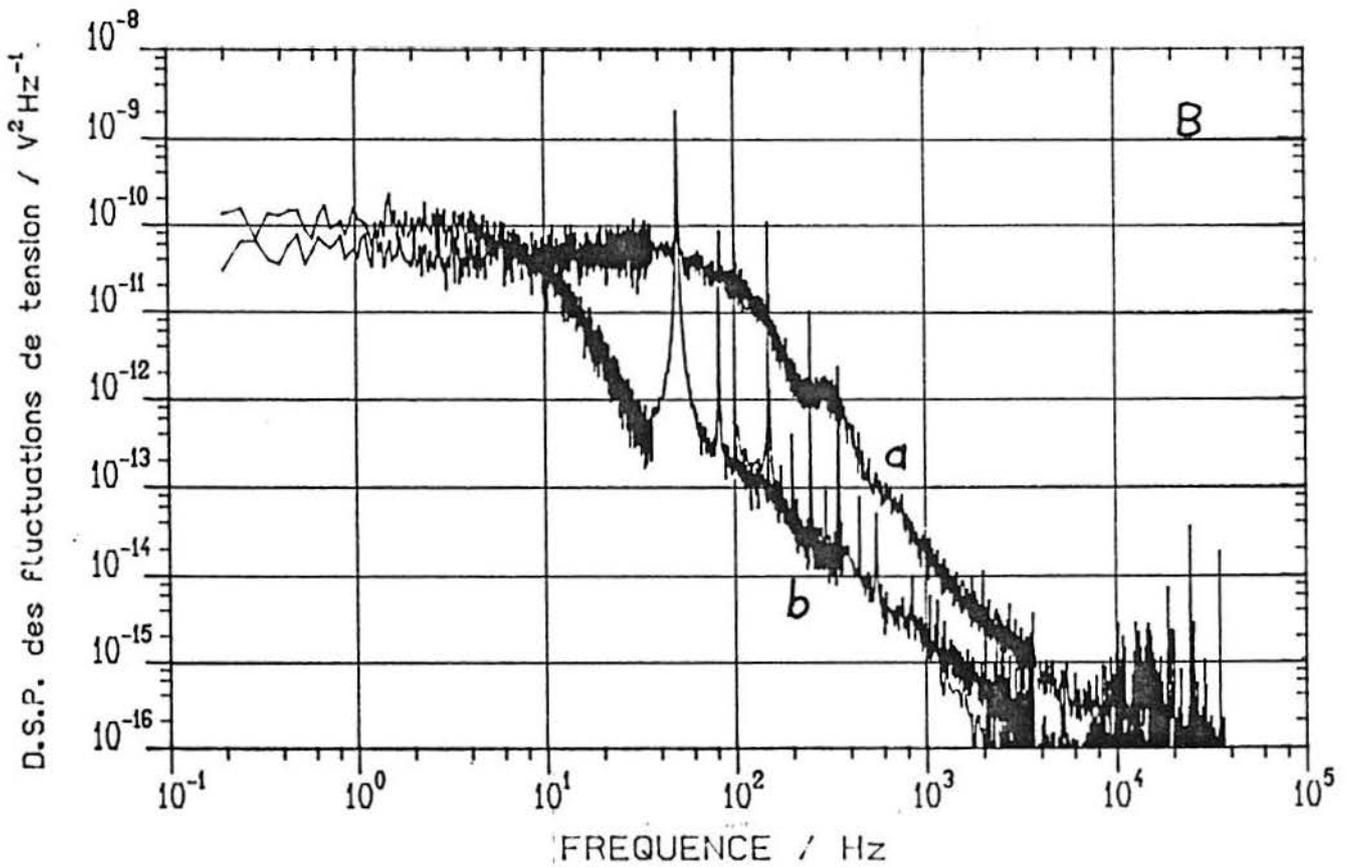
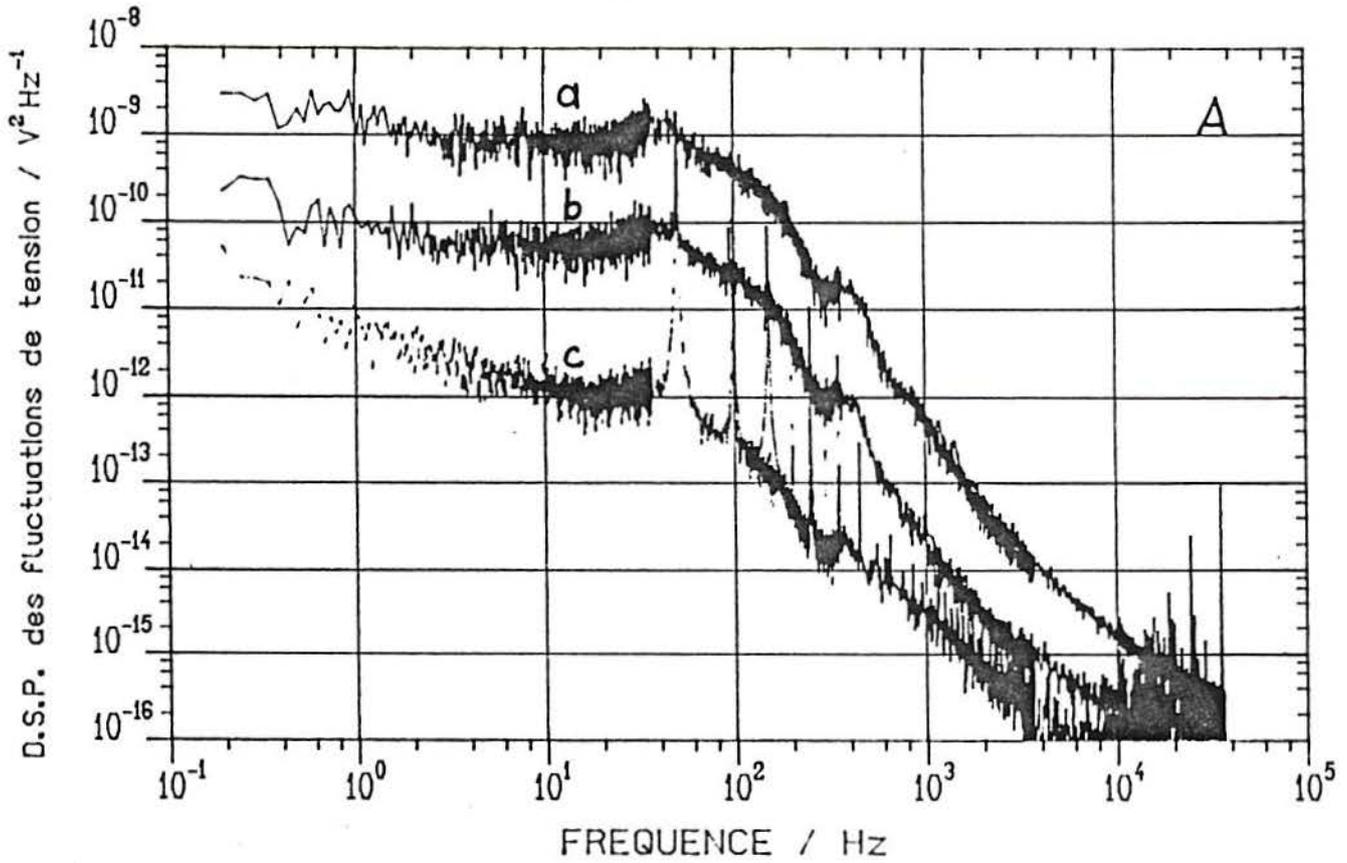


Figure III.3.22 : Influence de la polarisation sur la d.s.p. des fluctuations du potentiel de l'électrode de zinc ($\vartheta = 120 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

A. Domaine anodique (a- $i_a = 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; b- $i_a = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c- $i_a = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

B. Domaine cathodique (a- $i_c = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; b- $i_c = 0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c- $i_c = 0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

basses fréquences est suivi, au-delà de la fréquence de coupure f_{c1} , d'une décroissance de pente plus ou moins constante, et d'un deuxième plateau, beaucoup plus court, lui-même suivi au-delà de la fréquence de coupure f_{c2} d'une décroissance de pente variable. Ces deux fréquences dépendent de la vitesse de circulation de l'électrolyte : quand on augmente la vitesse, elles se décalent vers une valeur plus élevée, comme le montre la Figure III.3.20.

La concentration des billes joue sur le niveau des plateaux, sans changer les fréquences, comme l'illustre la Figure III.3.21.

En étudiant l'influence de la polarisation, on s'est aperçu qu'aux densités de courant supérieures à 10 mA.cm^{-2} environ, les d.s.p. étaient pratiquement indépendantes du signe du courant : par exemple, à la densité de courant de 20 mA.cm^{-2} , qu'elle soit cathodique (i_c) ou anodique (i_a), les spectres pouvaient être superposés. A des densités de courant plus faibles, la différence se faisait en basse fréquence, où le niveau de ψ_V est supérieur lorsque le courant est cathodique. Tous ces effets sont illustrés sur la Figure III.3.22. D'après cette figure, on voit aussi que, au-delà d'une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} , une augmentation de la polarisation implique une augmentation du niveau de ψ_V identique dans toute la gamme de fréquences, donc sans modifications des fréquences de coupure. De plus, à une faible polarisation, les fréquences de coupure sont à peine visibles. Un spectre obtenu à courant nul se confond avec celui du "bruit de fond".

Le fait que les fréquences de coupure ne dépendent que de la vitesse de circulation de l'électrolyte nous ont amené à expliquer les fluctuations de potentiel par le phénomène d'écrantage de l'électrode par l'approche des billes. Comme il a déjà été mentionné au paragraphe III.3.2.1, quand les billes s'approchent de l'électrode, elles perturbent par effet d'écran les lignes de courant au voisinage de l'électrode, ce qui provoque une variation de la résistance d'électrolyte. Si les fréquences de coupure des d.s.p. sont reliées au temps d'écrantage, une vitesse plus rapide de l'électrolyte amène à des temps de séjour plus courts des billes sur l'électrode et, par conséquent, ces fréquences de coupure augmentent. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement (Figure III.3.20).

Pour essayer de confirmer et quantifier ce raisonnement, on a mesuré simultanément les fluctuations du potentiel et de la résistance d'électrolyte (impédance haute fréquence du collecteur) en utilisant la procédure décrite au

paragraphe III.2.6. En utilisant deux entrées du convertisseur analogique-numérique de l'analyseur de spectres, on peut mesurer en même temps les fluctuations du potentiel V du collecteur et de la tension V_{R_e} qui donne accès aux fluctuations de la résistance d'électrolyte ($\Delta V_{R_e} = a \Delta R_e$ avec $a = 19 \text{ mV}/\Omega$). La Figure III.3.23 présente les d.s.p. des deux signaux à deux polarisations différentes dans le domaine de polarisation cathodique et anodique. On voit que les deux fréquences de coupure se retrouvent sur le spectre de la résistance d'électrolyte, à n'importe quelle polarisation. On observe aussi que le niveau de $\psi_{V_{R_e}}$ ne change pas avec le courant.

Sur la Figure III.3.24, on peut voir les enregistrements temporels des fluctuations du potentiel, $V(t)$, et de la résistance d'électrolyte, $R_e(t)$, correspondant aux d.s.p. de la Figure III.3.23 à 120 mA.cm^{-2} . Pour chacun des courants, cathodique et anodique, si l'on multiplie l'enregistrement temporel $R_e(t)$ par le courant, on obtient l'enregistrement temporel de la chute ohmique $I \Delta R_e(t)$ qui est parfaitement superposable à celui du potentiel $V(t)$ correspondant (avec inversion du signe dans le cas du courant cathodique, évidemment).

Or, ce que l'on vient de faire est tout simplement la vérification de la relation :

$$\Delta V(t) = I \Delta R_e(t) \quad (1)$$

Donc, si la relation (1) se vérifie, on peut considérer que les fluctuations du potentiel du collecteur proviennent entièrement de la variation de la résistance d'électrolyte liée à un écrantage de l'électrode au moment du choc des billes. Dans ce cas, les d.s.p. doivent donc être corrélées de la façon suivante :

$$\psi_V = I^2 \psi_{R_e} \quad (2)$$

$$\psi_{V_{R_e}} = a^2 \psi_{R_e} \quad (\text{puisque } \Delta V_{R_e} = a \Delta R_e)$$

d'où

$$\psi_V = \frac{I^2}{a^2} \psi_{V_{R_e}} \quad (3)$$

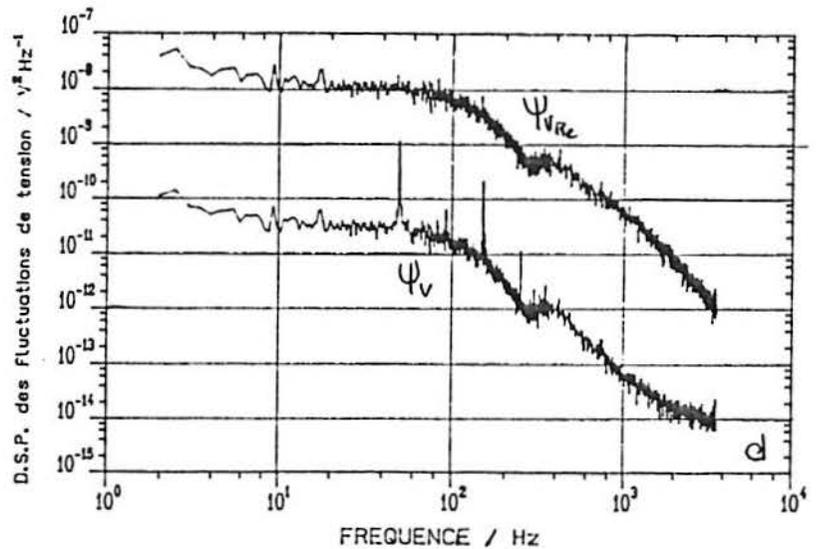
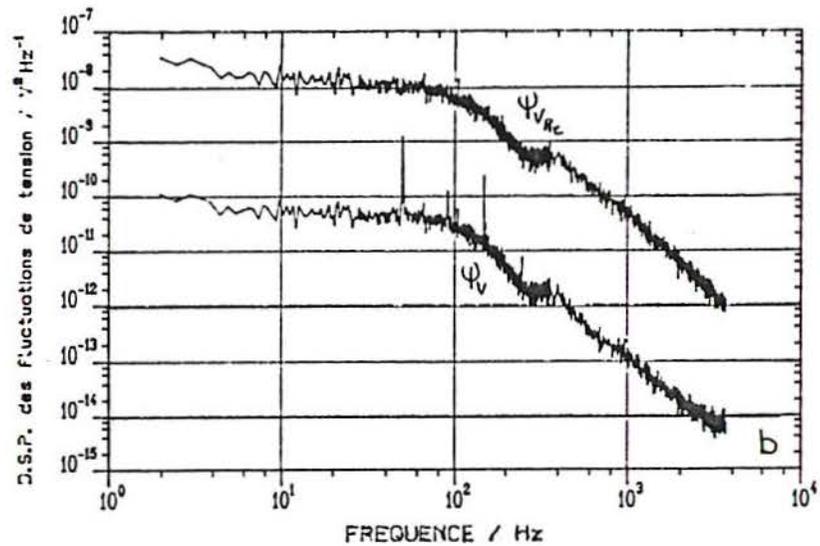
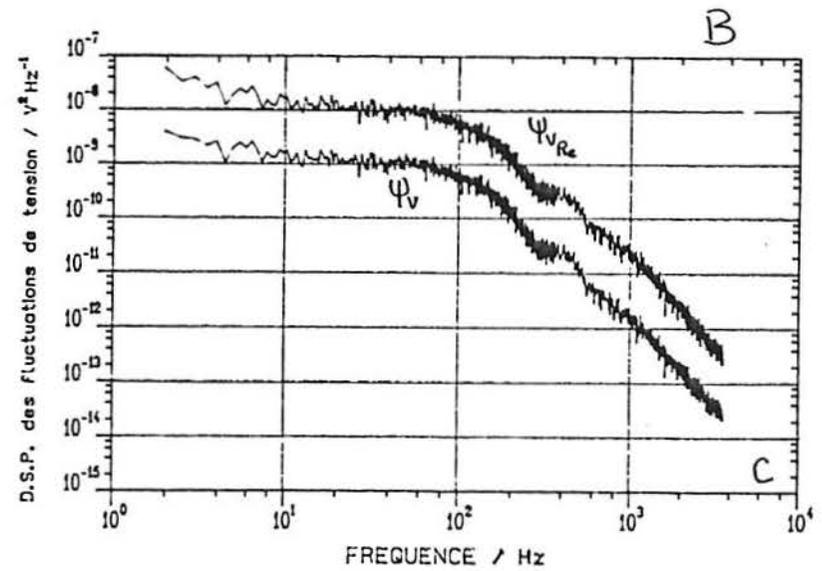
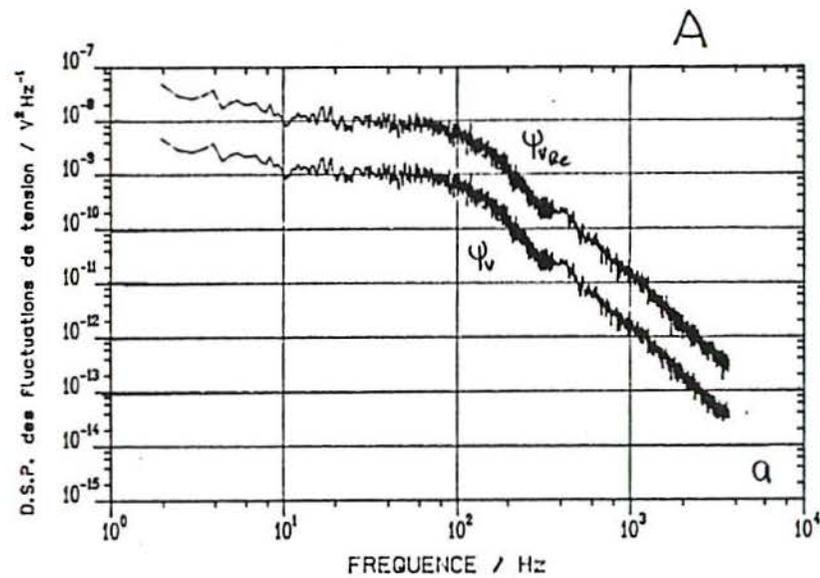


Figure III.3.23 : D.s.p. des fluctuations du potentiel ψ_V et de la résistance d'électrolyte ψ_{VRe} en présence de billes de verre (2%) à une vitesse de circulation de 120 cm.s^{-1} .

A. Polarisation cathodique :

a) $i_c = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

b) $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

B. Polarisation anodique :

c) $i_a = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

d) $i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

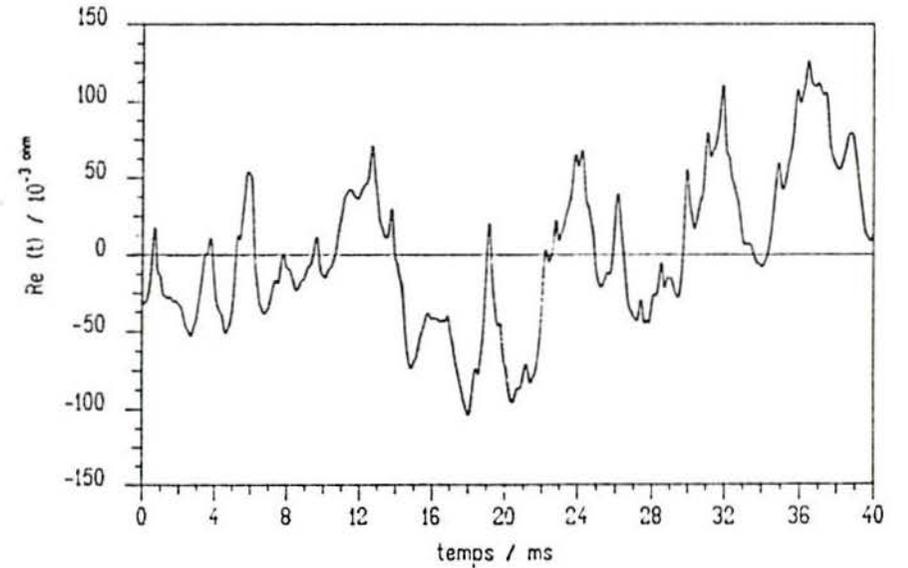
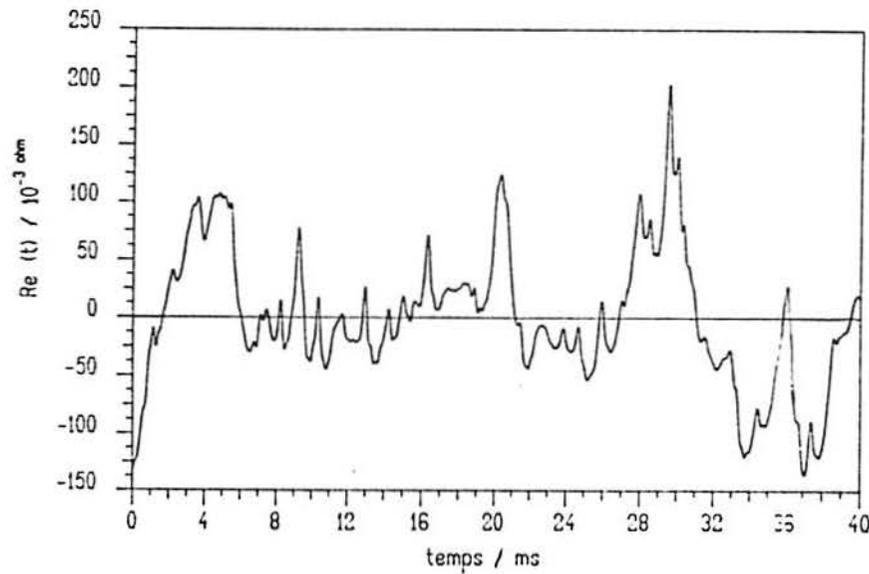
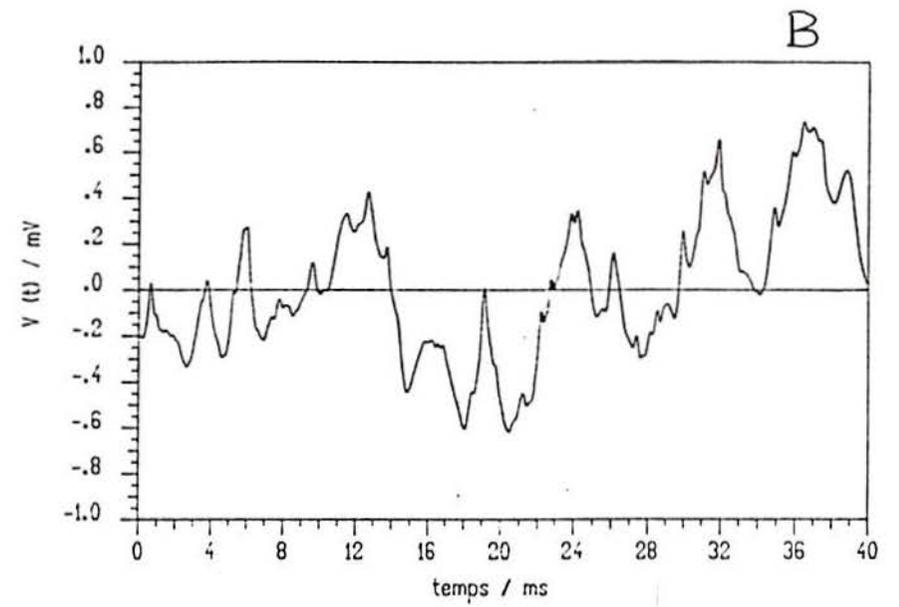
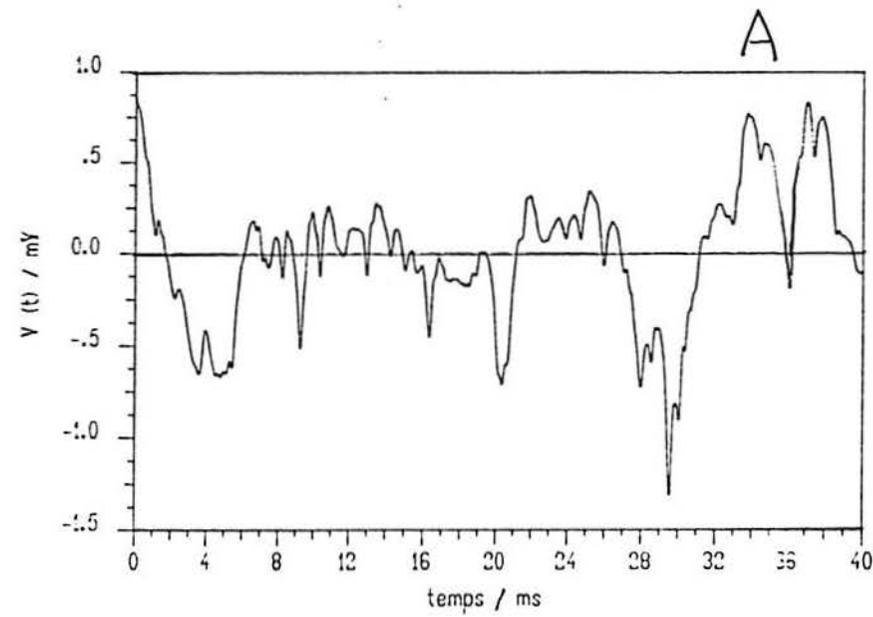


Figure III.3.24 : Enregistrements temporels des fluctuations du potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ correspondant aux d.s.p. de la Figure III.3.23 à 120 mA.cm^{-2} .

A. $i_c = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

B. $i_a = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

Cette relation est bien vérifiée sur la Figure III.3.23, car si l'on multiplie les spectres de la résistance d'électrolyte par le facteur I^2/a^2 , on obtient des spectres parfaitement superposables aux spectres de fluctuations de potentiel correspondants.

La relation (1) est d'autant mieux vérifiée que la polarisation est élevée (plus le courant I est important, plus la chute ohmique est grande) et/ou que la concentration de billes est grande (plus les chocs sont nombreux, plus ΔR_e , et donc la chute ohmique, sont importants).

Il est clair que les enregistrements de la Figure III.3.24 ne permettent pas de séparer les événements élémentaires pour connaître leurs formes. Ils représentent, en fait, un effet de groupe où plusieurs billes touchent le collecteur en même temps.

Pour visualiser l'événement élémentaire qui correspond à l'effet du choc d'une bille sur le collecteur, nous avons effectué des acquisitions avec une concentration très faible des billes dans l'électrolyte (0,08%). La Figure III.3.25 présente les enregistrements temporels du potentiel et de la résistance d'électrolyte pour une polarisation cathodique de 120 mA.cm^{-2} . On peut voir que les fluctuations $\Delta R_e(t)$ sont toujours positives, c'est-à-dire que la résistance d'électrolyte augmente en présence des billes de verres, et que les fluctuations du potentiel sont toujours dirigées dans le sens d'une surpolarisation. De plus, on observe une parfaite concordance entre les transitoires élémentaires apparaissant dans les enregistrements $V(t)$ et $R_e(t)$. L'enregistrement temporel C a été obtenu en multipliant $R_e(t)$ par $-I$ (inversion du sens) pour pouvoir le comparer avec l'enregistrement $V(t)$. Il est intéressant de remarquer ici l'ordre de grandeur faible de ΔR_e . En effet, notre technique est capable d'étudier des variations de résistance d'électrolyte de l'ordre de $10^{-2}\Omega$.

A partir de ces enregistrements, on peut distinguer deux formes de transitoires (signalés par I et II sur la Figure III.3.25a), selon la perturbation produite par la bille. On peut imaginer deux situations : la bille s'approche du collecteur et le touche (I), ou elle passe devant le collecteur sans le toucher (II). Dans les deux cas, elle provoque une perturbation des lignes de courant qui se traduit par une fluctuation ΔR_e et donc par une fluctuation $\Delta V = I\Delta R_e$. On verra par la suite avec les billes de zinc que cette interprétation de transitoires est

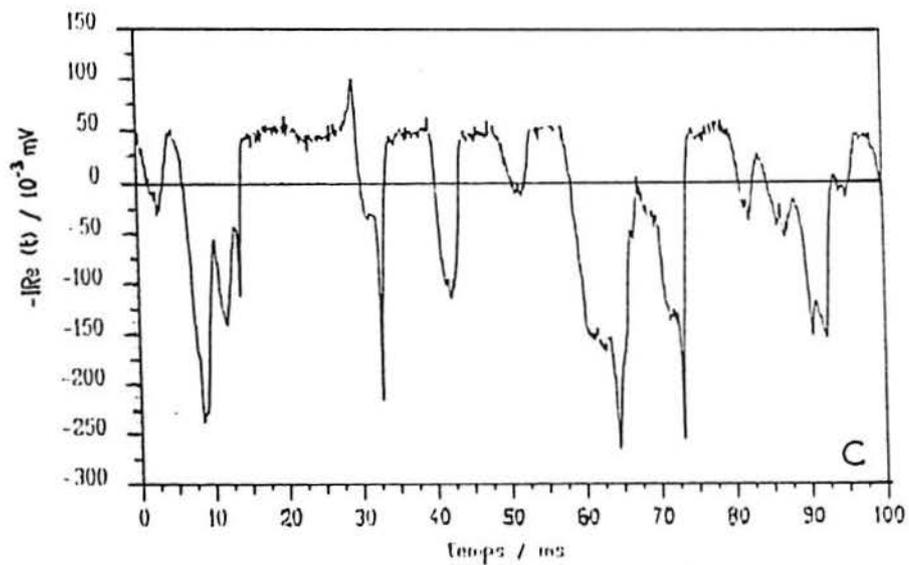
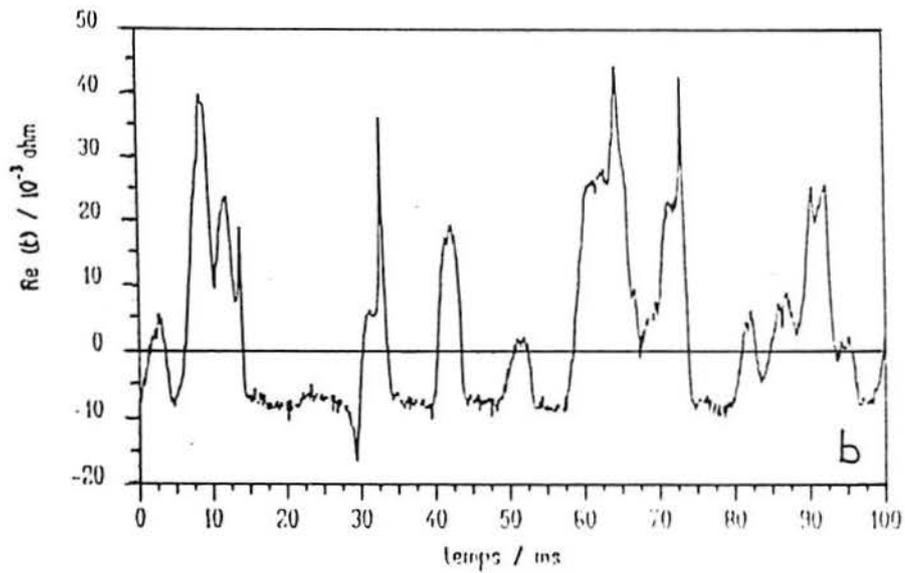
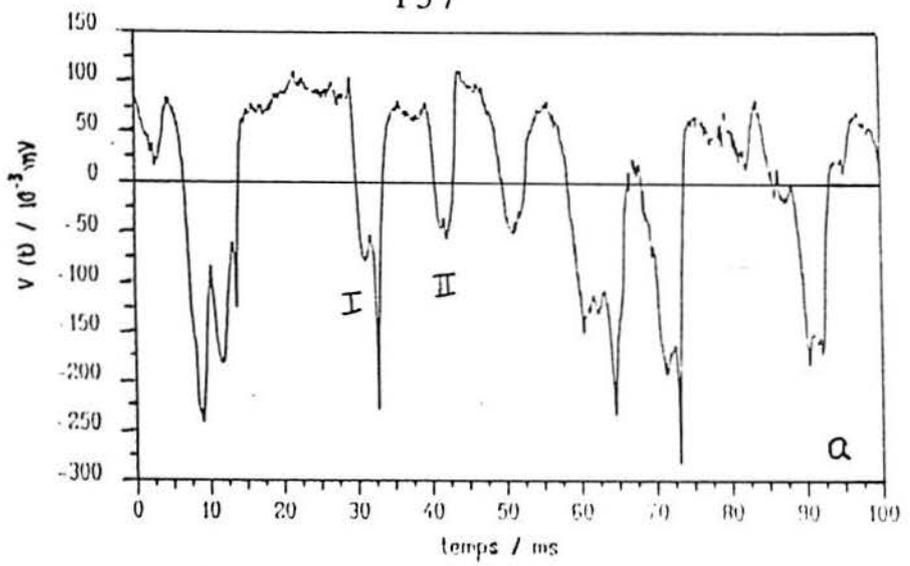


Figure III.3.25 : Enregistrements temporels des fluctuations du potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ à $i_c = 120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($v = 120 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) (0,08% de billes de verre).

a) $V(t)$

c) $\Delta R_e \cdot I(t)$

b) $R_e(t)$

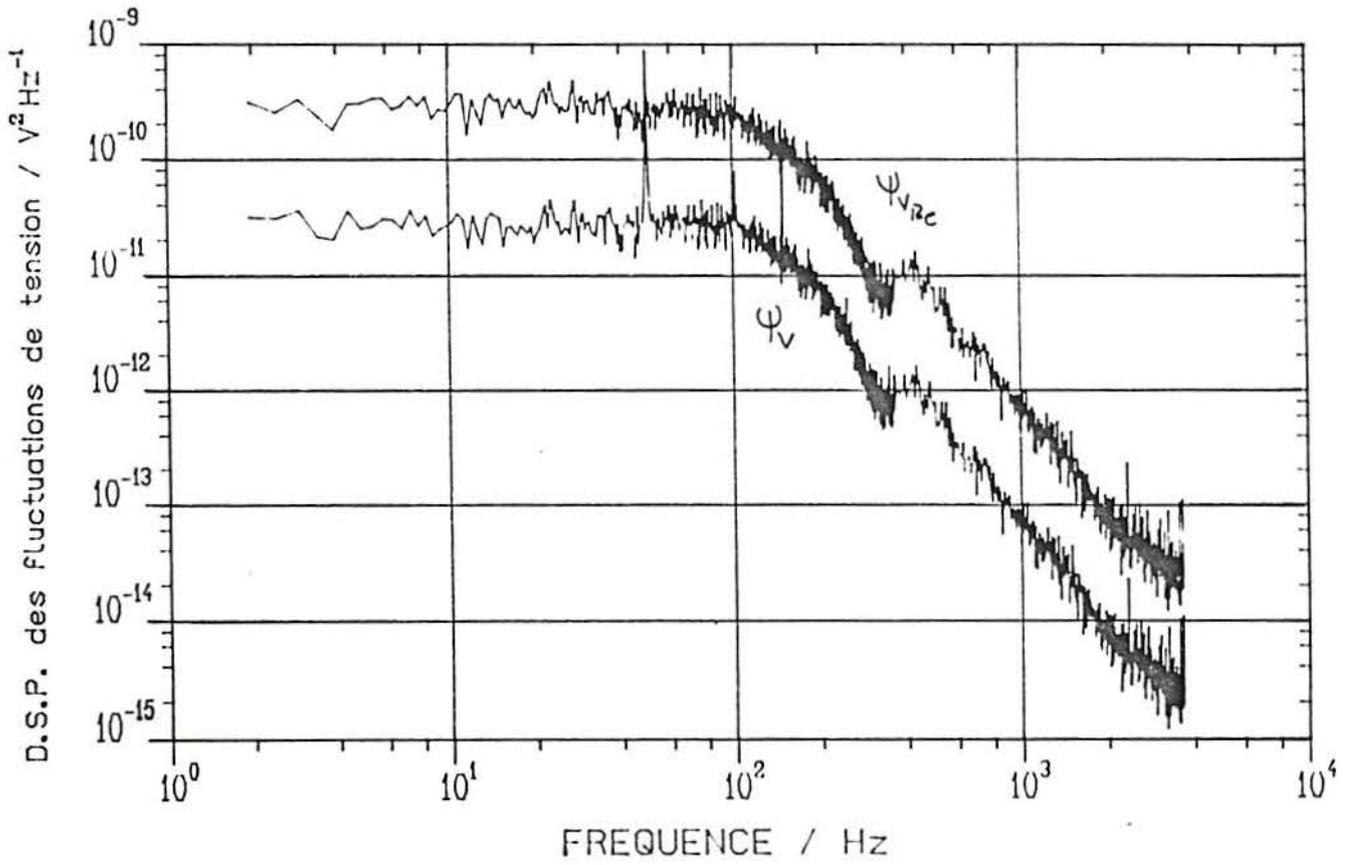


Figure III.3.26 : D.s.p. des fluctuations du potentiel ψ_V et de la résistance d'électrolyte $\psi_{V_{Re}}$ de la Figure III.3.25.

parfaitement justifiée. La Figure III.3.26 présente la d.s.p. correspondant aux enregistrements temporels de la Figure III.3.25, où la relation (3) est à nouveau bien vérifiée, ceci même lorsque les chocs billes-collecteur sont peu nombreux.

Avec cette concentration faible de billes, on a vérifié l'influence de la vitesse de circulation de l'électrolyte. On peut voir sur les enregistrements temporels de la Figure III.3.27 que les événements sont plus courts et plus fréquents quand la vitesse de circulation augmente, ce qui donne une augmentation des fréquences de coupure de la d.s.p. correspondante (Figure III.3.27c).

La forme des événements (I et II de la Figure III.3.25a) peut expliquer les deux fréquences de coupure f_{c1} et f_{c2} des d.s.p. Si le transitoire du type II renseigne sur le temps de passage entre l'électrode de référence et l'électrode de travail de billes qui ne touchent pas l'électrode, celui du type I donne, en plus de ce temps de passage, le temps d'approche des billes tout près du collecteur. Ceci est confirmé sur le transitoire $\Delta R_e(t)$ par le fait que le temps correspondant au passage de la bille entre les deux électrodes est plus grand que le temps d'approche (ou de séjour) de cette bille près du collecteur. Par ailleurs, le déplacement des billes entre les deux électrodes qui correspond au transitoire ayant une constante de temps plus longue doit être lié à la partie basse fréquence de la d.s.p. (fréquence de coupure f_{c1}) et le temps de séjour, associé à la seconde partie du transitoire du type I avec une constante de temps plus courte doit être lié à la partie moyenne fréquence de la d.s.p. (fréquence de coupure f_{c2}) (Figure III.3.26).

Pour confirmer expérimentalement ce raisonnement, on a changé la forme de l'électrode de façon à diminuer la possibilité des contacts billes-collecteur. Pour cela, on a utilisé une électrode plane affleurant seulement dans le canal, disposée donc parallèlement à l'écoulement du fluide. Sur les enregistrements temporels, on voit nettement que les événements du type I sont très rares. La d.s.p. montre que le plateau basse fréquence reste inchangé par rapport à celui obtenu avec la configuration habituelle de l'électrode, mais le plateau qui précède la fréquence de coupure f_{c2} voit son niveau diminuer. Ceci confirme le lien entre la forme des transitoires et les fréquences de coupure de la d.s.p.

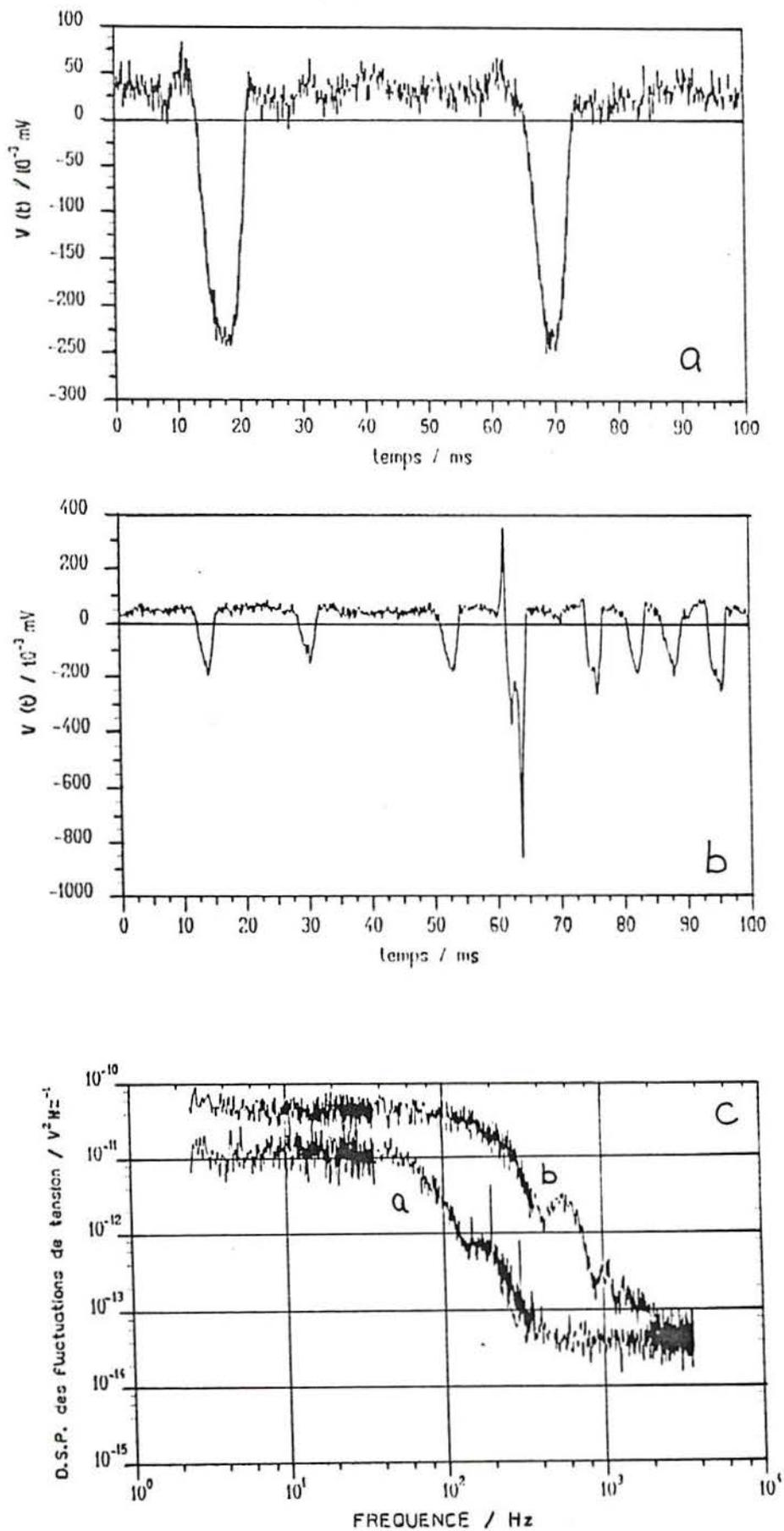


Figure III.3.27 : Influence de la vitesse de circulation de l'électrolyte sur les fluctuations de la résistance d'électrolyte.

a) $R_e(t)$, $\vartheta = 70 \text{ cm.s}^{-1}$

b) $R_e(t)$, $\vartheta = 220 \text{ cm.s}^{-1}$

c) d.s.p. des fluctuations de R_e correspondant à a et b

c) Fluctuations du flux des particules (λ)

Il a déjà été remarqué dans la littérature [72] que, dans des systèmes à circulation de particules, une inhomogénéité du flux peut faire que les particules se déplacent par paquets à cause, par exemple, de pulsations hydrodynamiques provoquées par la pompe. Dans ce cas, des fluctuations de concentration des particules arrivant sur le collecteur provoquent une modulation des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte : ceci se traduit par une modification des d.s.p. (par exemple, dans [72], apparaît un plateau supplémentaire de niveau élevé en basse fréquence suivi d'une décroissance en $1/f^2$, le spectre haute fréquence n'étant pas modifié).

Dans notre électrolyseur, la circulation se fait a priori de façon continue puisque la pompe centrifuge ne travaille pas par pulsations. Cependant, afin de confirmer l'interprétation des fréquences de coupure f_{c1} et f_{c2} des d.s.p. ψ_{V_e} et $\psi_{V_{R_e}}$, on a analysé la réponse d'un phototransistor inséré dans la cellule comme décrit au paragraphe III.2.7. En utilisant deux voies de mesure de l'analyseur, on a mesuré simultanément les fluctuations de la résistance d'électrolyte (ΔR_e) et du flux des particules ($\Delta \lambda$).

Sur la Figure III.3.28, on peut voir les d.s.p. des fluctuations de la résistance d'électrolyte $\psi_{V_{R_e}}$ et du flux de particules ψ_{V_λ} . On voit que les deux fréquences de coupure f_{c1} et f_{c2} caractéristiques du spectre $\psi_{V_{R_e}}$, ne se retrouvent pas sur le spectre ψ_{V_λ} , ce qui écarte la possibilité d'attribuer une de ces deux fréquences de coupure à des fluctuations du flux de particules. La fréquence de coupure élevée (de l'ordre de 2 kHz) du spectre ψ_{V_λ} est liée à la durée du passage d'une particule à travers le faisceau lumineux et ne dépend que de la vitesse de circulation de l'électrolyte. La Figure III.3.29 présente un enregistrement temporel du courant du phototransistor qui correspond au spectre ψ_{V_λ} de la Figure III.3.28. L'amplitude des transitoires dépend du fait que la bille soit passée dans l'axe du faisceau lumineux (localisé au centre du canal) ou sur les bords du canal. La durée de vie des transitoires correspond bien à la relation entre la largeur du faisceau lumineux et la vitesse de circulation de l'électrolyte.

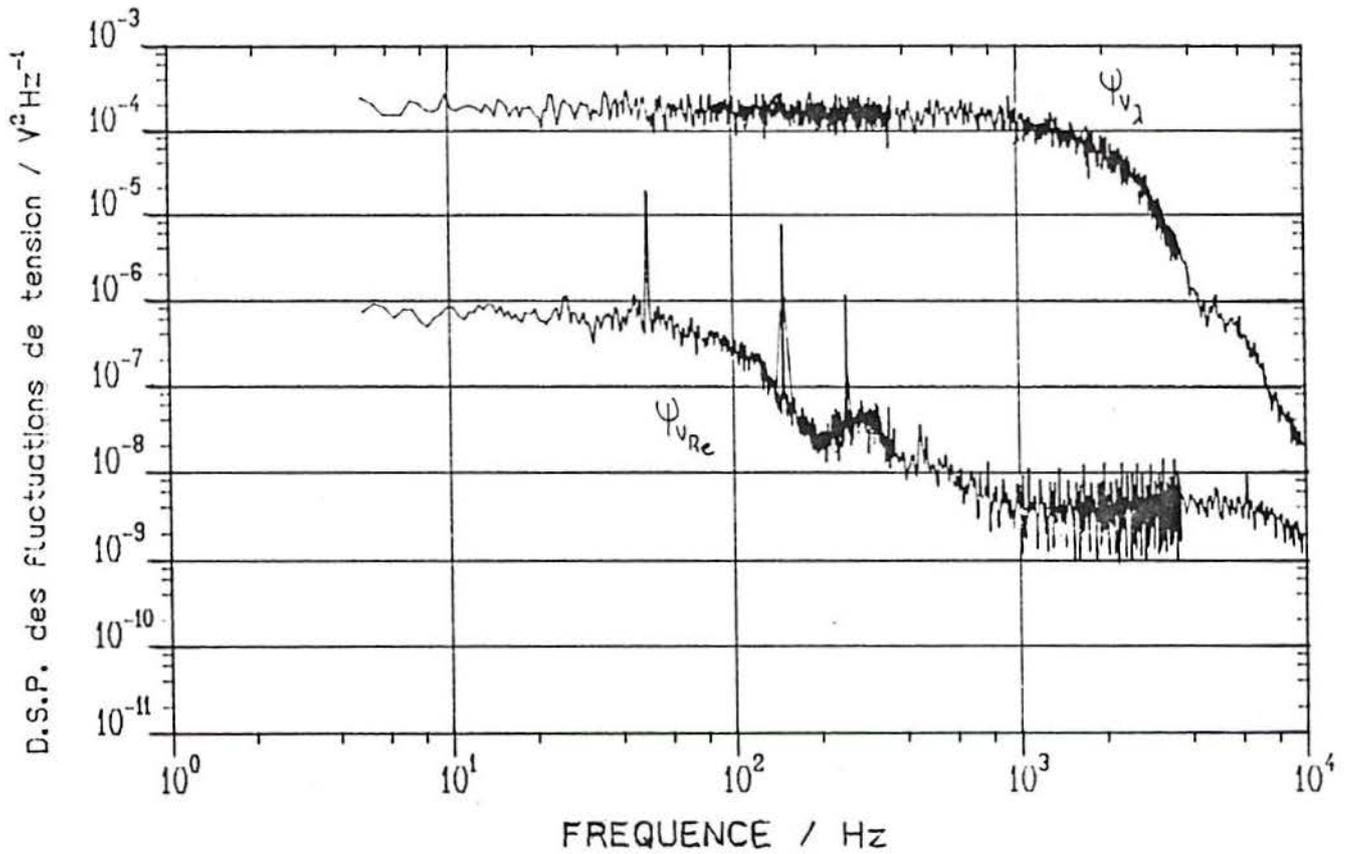


Figure III.3.28 : D.s.p. des fluctuations du signal du phototransistor $\psi_{V\lambda}$ et de la résistance d'électrolyte ψ_{VRe} en présence de billes de verre (0,4%).

$$\vartheta = 220 \text{ cm.s}^{-1} ; i_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}.$$

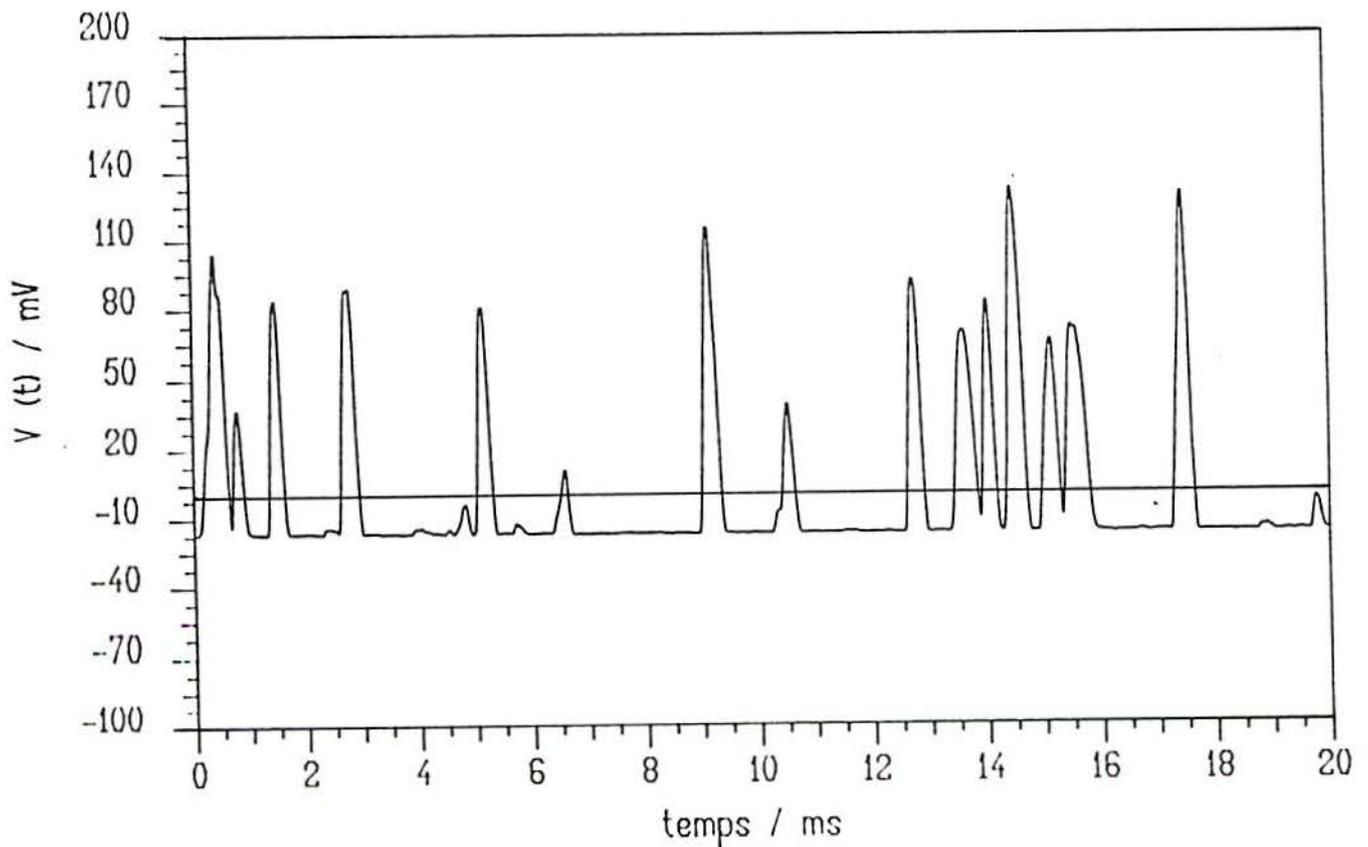


Figure III.3.29 : Enregistrement temporel des fluctuations du signal du phototransistor correspondant à la d.s.p. $\psi_{V\lambda}$ de la Figure III.3.28.

d) Fluctuations en présence des billes de zinc

En faisant circuler les billes de zinc dans l'électrolyseur, on a remarqué que, dès que les billes touchaient le collecteur polarisé, des transitoires de potentiel rapides apparaissaient sur l'oscilloscope.

Les enregistrements temporels ont montré que l'on pouvait décrire ces transitoires par un saut brutal suivi d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps τ inférieure à 100 μ s. La Figure III.3.30 présente les enregistrements temporels des fluctuations de potentiel du collecteur polarisé cathodiquement à 10 mA.cm⁻² (a) et anodiquement à 20 mA.cm⁻² (b). On observe que les fluctuations sont dirigées dans le sens d'une dépolarisation, c'est-à-dire dans le sens anodique quand la polarisation est cathodique et vice-versa.

En étudiant l'influence de la polarisation, on a constaté que, à polarisation cathodique supérieure à 2 mA.cm⁻², l'amplitude moyenne des transitoires était toujours située entre 2 et 4 mV dans les premières minutes de polarisation. Un temps plus long à une polarisation donnée réduisait graduellement l'amplitude moyenne qui pouvait atteindre moins de 0,5 mV au bout d'une heure, les transitoires conservant la même constante de temps de relaxation. La Figure III.3.31a présente l'évolution au cours du temps de la d.s.p. des fluctuations de potentiel du collecteur polarisé cathodiquement à 10 mA.cm⁻², sous l'impact de billes de zinc (conc. = 2%). La courbe A, qui correspond à l'enregistrement temporel de la Figure III.3.30a, a été obtenue après 5 minutes de polarisation alors que la courbe B montre la d.s.p. après 1h30 min à la même densité de courant. On observe une fréquence de coupure d'environ 3 kHz sur les deux courbes, en accord avec la constante de temps de 50 μ s des transitoires à relaxation exponentielle de la Figure III.3.30a. Etant donné que le niveau ψ_V du spectre est directement proportionnel à l'amplitude des transitoires, le niveau inférieur, à haute fréquence (HF), de la courbe B par rapport à la courbe A confirme le fait que l'amplitude des fluctuations HF diminue au cours du temps de polarisation. Aux fréquences inférieures au kHz, les spectres montrent une autre fréquence de coupure f_{c1} voisine de 200 Hz, d'autant plus visible que le niveau de la partie HF est faible. On verra plus loin que cette partie du spectre provient des fluctuations de la résistance d'électrolyte, d'une manière analogue au cas des billes de verre.

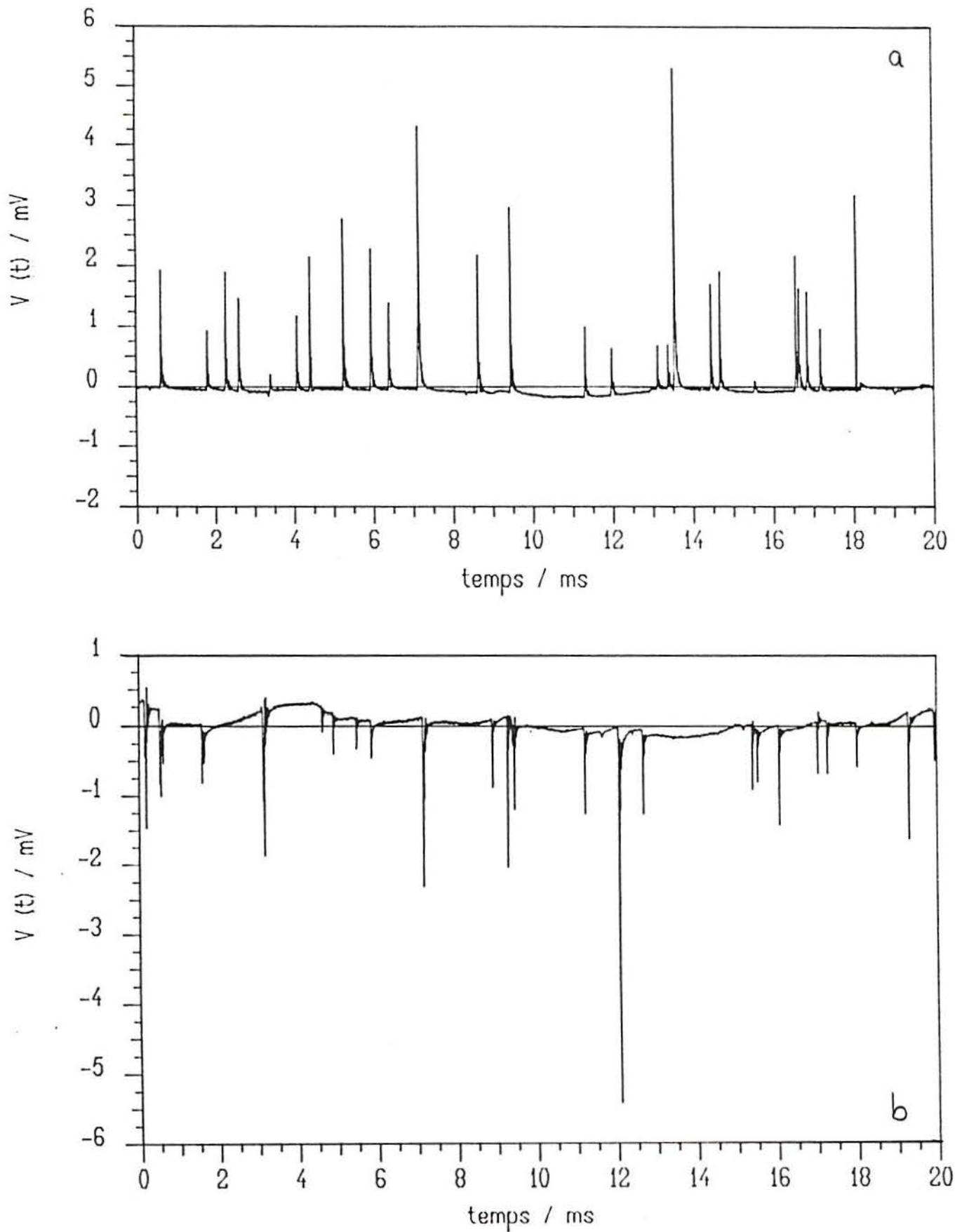


Figure III.3.30 : Enregistrements temporels des fluctuations du potentiel du collecteur en présence de 2% de billes de zinc ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

a) $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ b) $i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

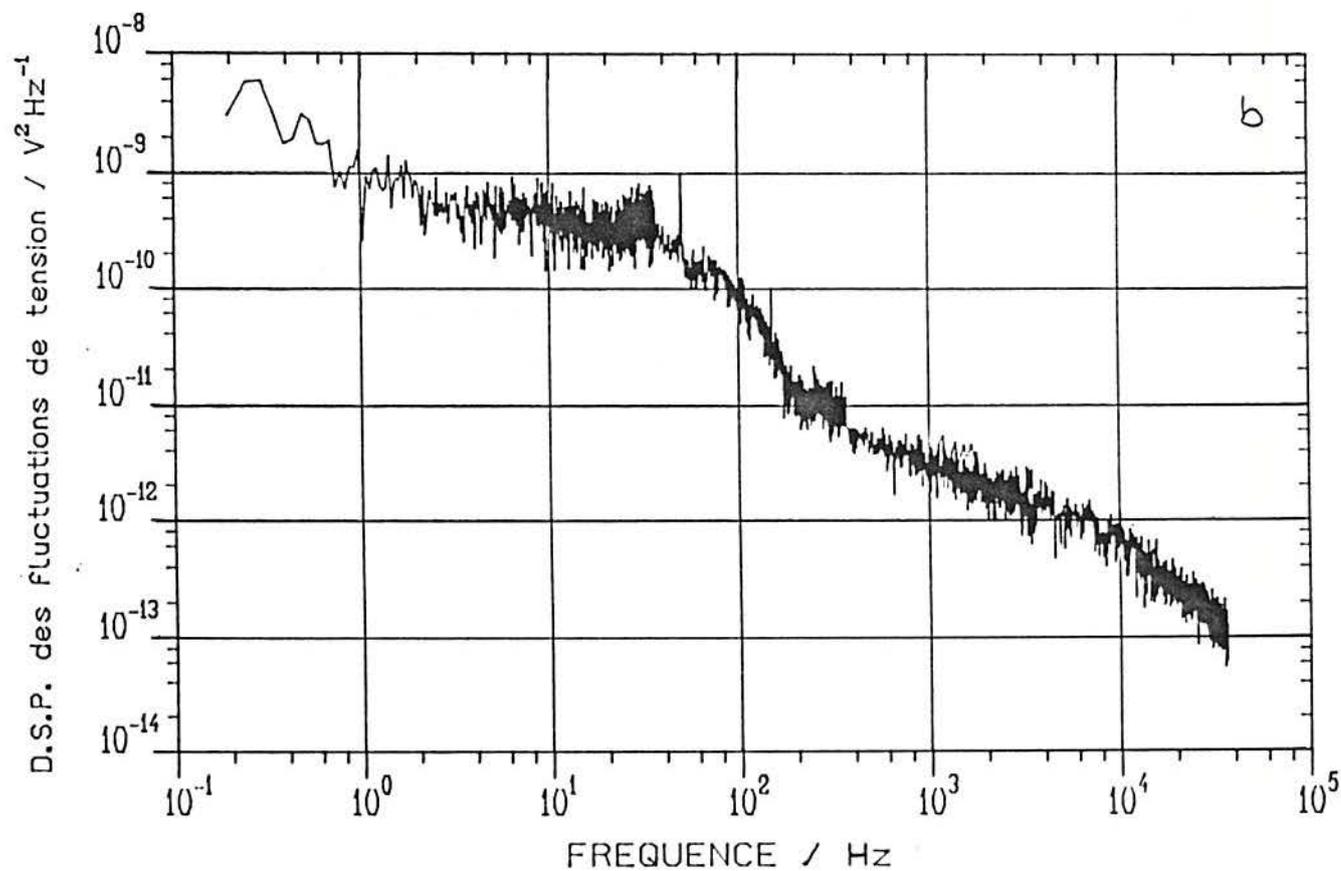
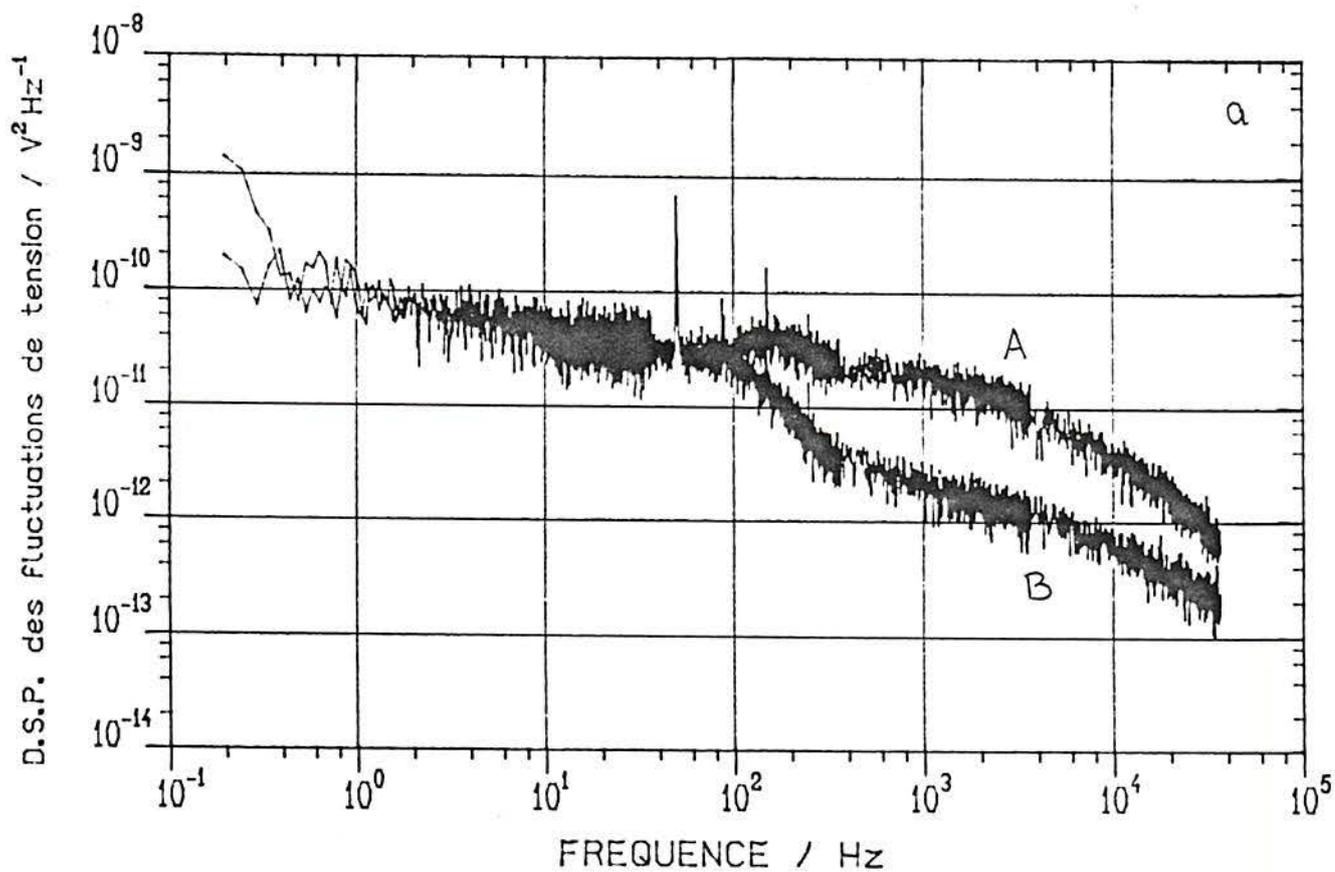


Figure III.3.31 : D.s.p. des fluctuations du potentiel de la Figure III.3.30.

a) $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ (A : $t = 5 \text{ min}$; B : $t = 1 \text{ h } 30 \text{ min}$)

b) $i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

Dans le domaine anodique, l'amplitude des transitoires, toujours à relaxation exponentielle, dépend de la polarisation. On trouve, par exemple, une amplitude moyenne de 0,5 mV à 10 mA.cm⁻², 1 mV à 20 mA.cm⁻² (Figure III.3.30b) et de 3 mV à 120 mA.cm⁻². Ces valeurs sont relativement stables au cours du temps. La Figure III.3.31b présente la d.s.p. des fluctuations de potentiel de la Figure III.3.30b, où l'on observe un changement de pente aux fréquences proches de 5 kHz, qui correspond à la constante de temps de 30 μs des transitoires. Le niveau HF étant faible, les fréquences de coupure inférieures à 1 kHz se distinguent nettement.

Nous avons observé que la plupart des spectres présente un plateau HF, pas toujours net, suivi d'une pente variable (entre 1/f² et 1/f). Cependant, avec une faible concentration de billes (< 0,4%) et faible polarisation ($i < 20$ mA.cm⁻²), on trouve invariablement une pente en 1/f², même si au cours du temps le plateau HF devient moins visible à cause des fluctuations de la résistance d'électrolyte en moyenne fréquence. Avec une concentration de 2% en billes, une pente en 1/f² peut être obtenue si le spectre est tracé tout au début de la polarisation (< 5 min). Ces spectres sont montrés sur la Figure III.3.32.

Que la polarisation soit cathodique ou anodique, la constante de temps des transitoires est d'autant plus petite que la polarisation est élevée : de 50 μs à 10 mA.cm⁻², à 20 μs à 120 mA.cm⁻².

Tous ces résultats montrent que le contact des billes conductrices avec le collecteur polarisé provoque des fluctuations de potentiel du collecteur dans la direction d'une dépolarisation. On peut donc penser à un échange de charge électrique entre les billes, au potentiel de repos, et le collecteur polarisé à l'aide du galvanostat.

Afin d'éliminer quelque influence toujours possible du circuit électronique, nous avons déconnecté le galvanostat et enregistré les fluctuations de potentiel du collecteur de zinc poli sous l'impact des billes de zinc, en absence totale de polarisation externe. La Figure III.3.33a présente l'enregistrement temporel obtenu dans ces conditions, c'est-à-dire au potentiel de repos E_0 . On observe une infinité de toutes petites fluctuations ($\Delta V < 0,05$ mV), ainsi que quelques transitoires, encore à relaxation exponentielle, avec des amplitudes dépassant 1 mV. Or, si le collecteur et les billes sont en zinc pur, il ne devrait pas y avoir de fluctuations puisqu'il n'y a pas de différence de potentiel au moment du choc. En

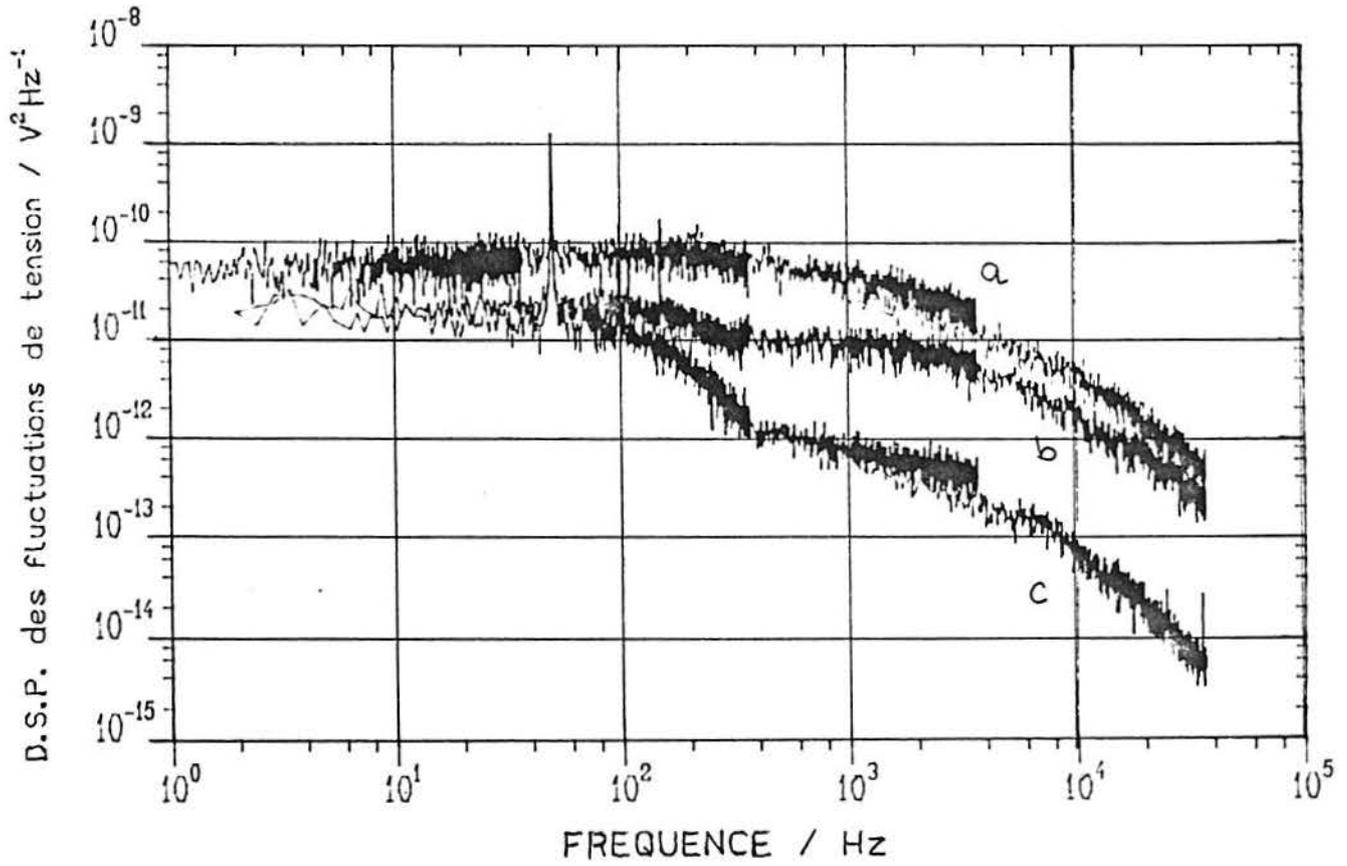


Figure III.3.32 : D.s.p. des fluctuations du potentiel du collecteur en présence de billes de zinc à $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

a) 2% en billes, $t < 5 \text{ min}$

b) 0,4% en billes, $t = 10 \text{ min}$

c) 0,4% en billes, $t = 3 \text{ h}$

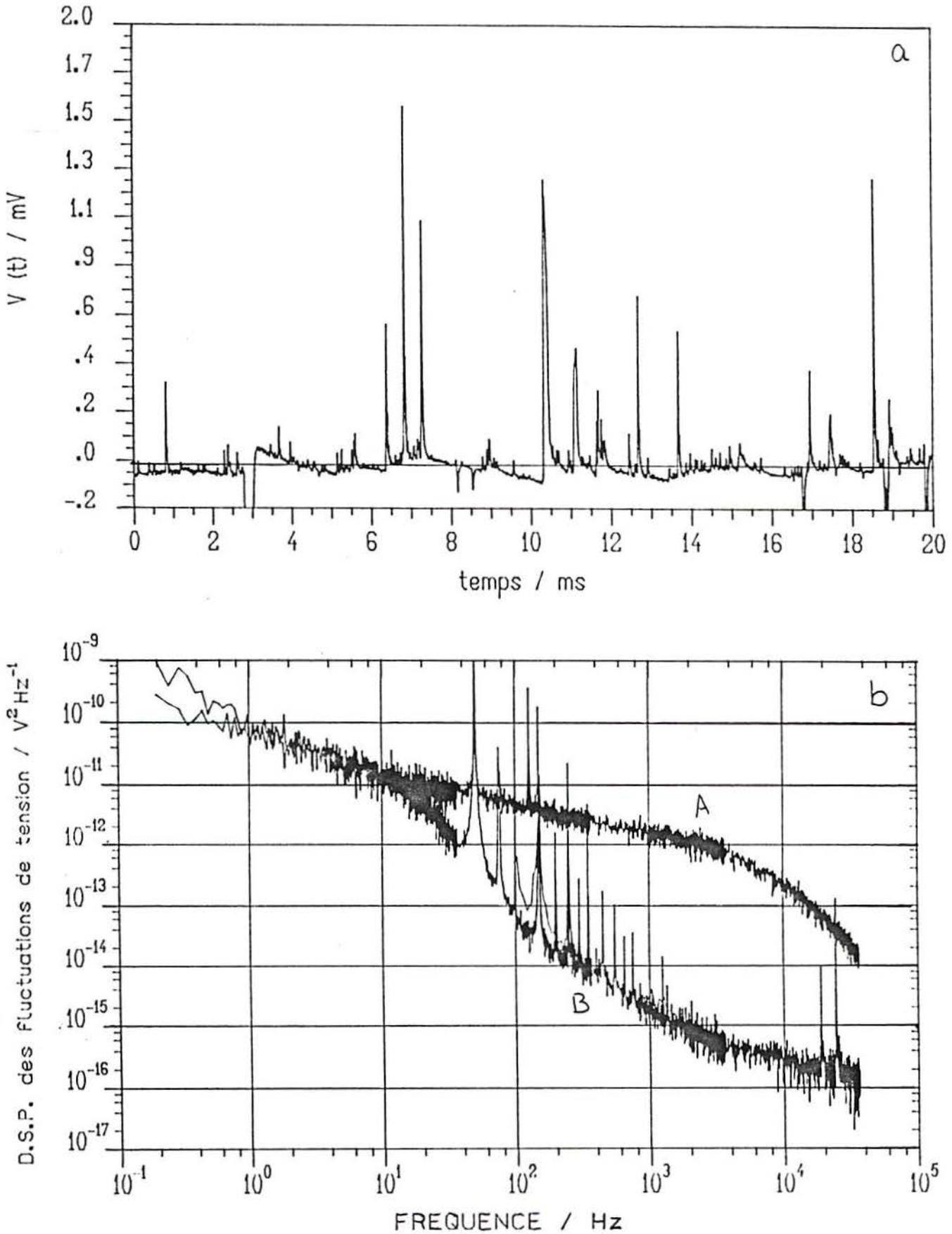


Figure III.33 : Fluctuations de potentiel du collecteur sous l'impact des billes de zinc (4%), en absence de polarisation (E_0) ($\vartheta = 120 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

a) Enregistrement temporel $V(t)$

b) A : d.s.p. des fluctuations $\Delta V(t)$ représenté en a).

B : d.s.p. du bruit de fond (en absence de particules).

réalité, on sait que les billes sont constituées d'un dépôt de zinc sur du polystyrène nickelé puis cadmié. De plus, même après nettoyage, elles contiennent toujours un peu d'oxyde sur la surface zinguée. Ces raisons peuvent amener les billes à un potentiel de repos plus anodique que celui du collecteur de zinc soigneusement poli (ceci a déjà été indiqué dans le chapitre précédent). Or, s'il existe une différence de potentiel, si petite soit-elle, entre les billes et le collecteur, la réponse de celui-ci après un contact avec une bille à un potentiel plus anodique sera un saut de potentiel dans la direction anodique, comme le montre la Figure III.3.33a. En utilisant une série de billes découpées où le dépôt de cadmium était visible, nous avons vérifié que les fluctuations avaient des amplitudes plus importantes. Sur la Figure III.3.33b (courbe A), on peut voir la d.s.p. des fluctuations de potentiel présentées sur la Figure III.3.33a : on observe une fréquence de coupure d'environ 3 kHz au-delà de laquelle suit une pente en $1/f^2$. Nous avons représenté sur la même figure (courbe B) la d.s.p. des fluctuations du potentiel du collecteur au potentiel de repos et en absence des billes, c'est-à-dire la d.s.p. du bruit de fond.

Les spectres de la Figure III.3.31 montrent l'existence de deux autres fréquences de coupure entre 100 et 600 Hz. Elles sont d'autant plus visibles dans les spectres que la polarisation est élevée. La ressemblance avec les spectres obtenus en présence des billes de verre, qui s'expliquaient par les fluctuations de chute ohmique $I \cdot \Delta R_e(t)$, nous a conduit à mesurer simultanément les fluctuations de potentiel du collecteur ΔV et de la résistance d'électrolyte ΔR_e .

La Figure III.3.34 présente les d.s.p. des fluctuations de potentiel ψ_V et de la résistance d'électrolyte $\psi_{V R_e}$, à deux densités de courant différentes, dans les domaines de polarisation anodique et cathodique. A n'importe quelle polarisation on observe sur les spectres $\psi_{V R_e}$ les deux fréquences de coupure caractéristiques entre 100 et 600 Hz, comme c'était le cas pour les billes de verre. Ces deux fréquences se retrouvent dans les spectres de ψ_V , d'autant plus nettement que la polarisation est élevée.

Sur la Figure III.3.35, on peut voir les enregistrements temporels des fluctuations du potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ correspondant aux d.s.p. de la Figure III.3.34, dans le cas où la polarisation est cathodique. On observe que plus la polarisation est élevée plus les fluctuations semblables à celles de ΔR_e se retrouvent sur les enregistrements $V(t)$; sur ces derniers apparaissent en plus les transitoires à relaxation exponentielle dus aux chocs billes-collecteur.

Dans ce cas, si l'on multiplie l'enregistrement de $\Delta R_e(t)$ par le courant, on ne retrouve plus parfaitement celui de $\Delta V(t)$, comme c'était le cas pour les billes de verre. En fait, les fluctuations $I \cdot \Delta R_e(t)$ ont des amplitudes toujours supérieures à celles de $\Delta V(t)$ correspondant.

De même, la relation (3) :

$$\psi_V = \psi_{V_{R_e}} \frac{I^2}{a^2}$$

ne se vérifie pas dans le cas des billes de zinc, puisque les fluctuations de potentiel ne proviennent pas uniquement des fluctuations de la résistance d'électrolyte.

En utilisant une concentration très faible en billes (0,04%), on a pu séparer les événements élémentaires. La Figure III.3.36 présente les enregistrements temporels $V(t)$ et $R_e(t)$ pour une polarisation de 10 mA.cm^{-2} cathodique (A) et anodique (B). On observe sur les enregistrements $R_e(t)$ que les transitoires, indépendamment du signe du courant, sont dirigés dans le sens d'une diminution de la résistance d'électrolyte. Le moment exact du choc entre la bille et le collecteur peut être visualisé sur les enregistrements $V(t)$ qui mettent en évidence les transitoires à relaxation exponentielle dépolarisants caractéristiques de l'échange de charge.

Une comparaison avec la Figure III.3.25 (billes de verre) montre que la forme du transitoire caractéristique des fluctuations de ΔR_e est la même, que la bille soit conductrice ou isolante, mais avec une inversion du signe : les fluctuations ΔR_e sont positives avec les billes de verre et négatives avec les billes de zinc. L'interprétation des transitoires donnée précédemment dans le cas des billes de verre qui supposait que le transitoire de type I de la Figure III.3.25 correspondait à l'approche de la bille près du collecteur suivie d'un contact est maintenant parfaitement justifiée. Quand des transitoires du type II de la Figure III.3.25 apparaissent sur les enregistrements $R_e(t)$ obtenus avec les billes de zinc, on ne retrouve pas les exponentielles sur les enregistrements de $V(t)$ correspondants, ce qui confirme l'inexistence du choc. Exceptionnellement, comme dans le cas du troisième événement de la Figure III.3.36B, le choc n'existe pas malgré la forme du type I du transitoire $\Delta R_e(t)$, ce qui suggère que la bille s'approche très près du collecteur sans le toucher.

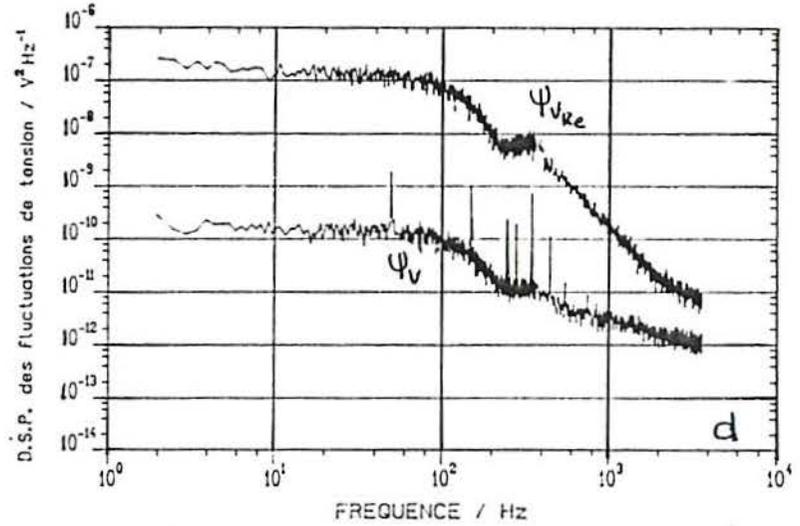
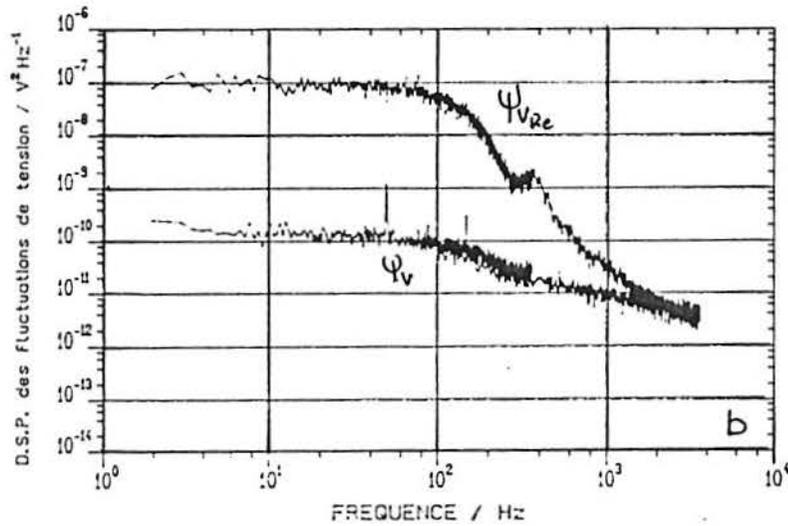
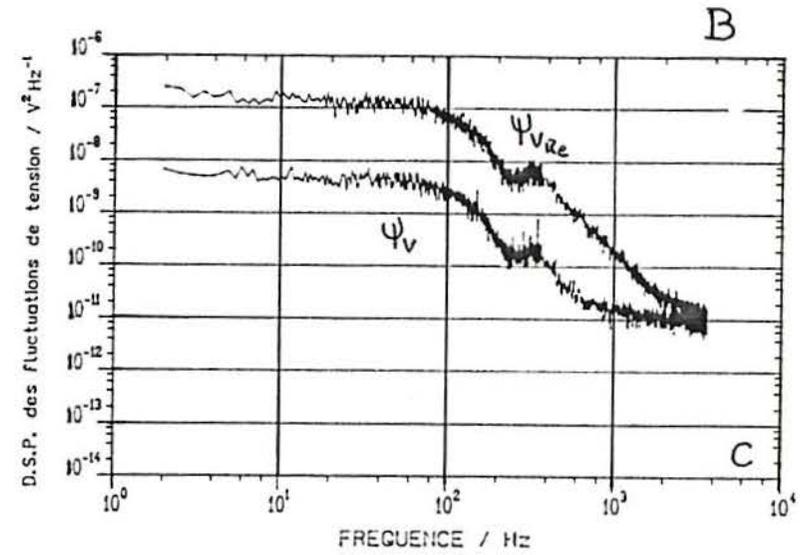
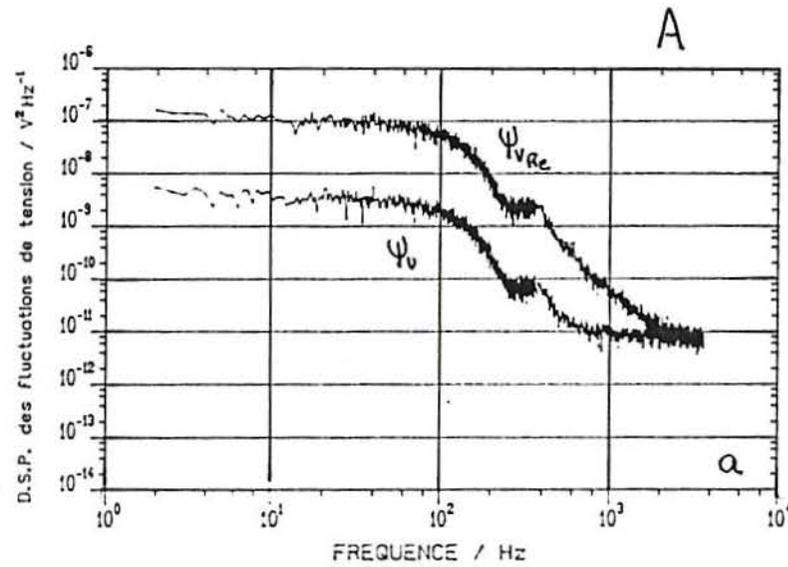


Figure III.3.34 : D.s.p. des fluctuations du potentiel ψ_V et de la résistance d'électrolyte ψ_{VRe} en présence de billes de zinc (2%) à une vitesse

de circulation de 120 cm.s^{-1} .

A. Polarisation cathodique

a) $i_c = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

b) $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

B. Polarisation anodique :

c) $i_a = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

d) $i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

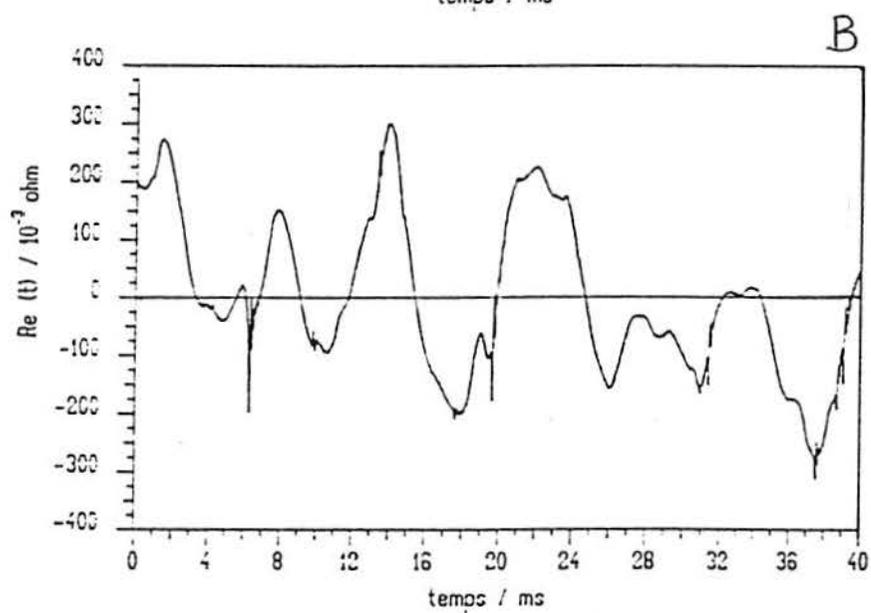
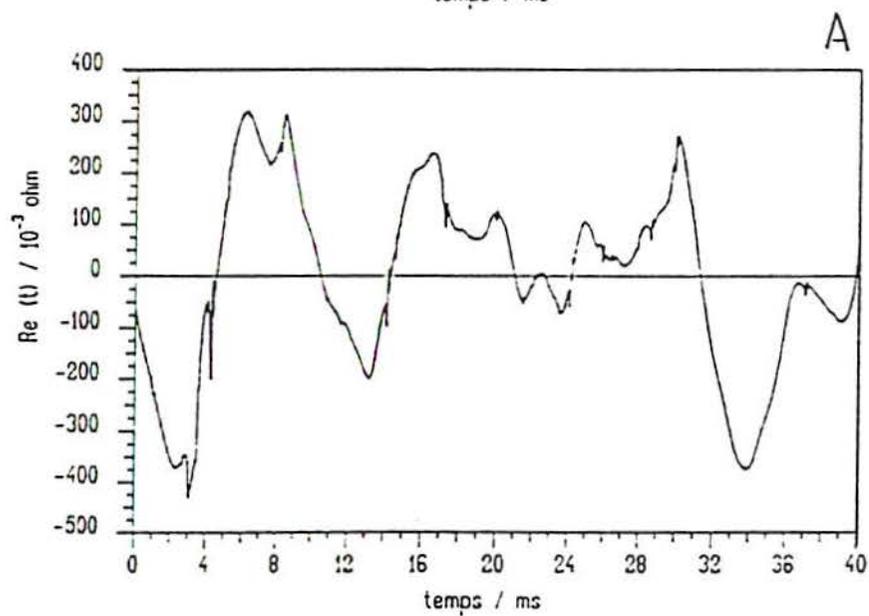
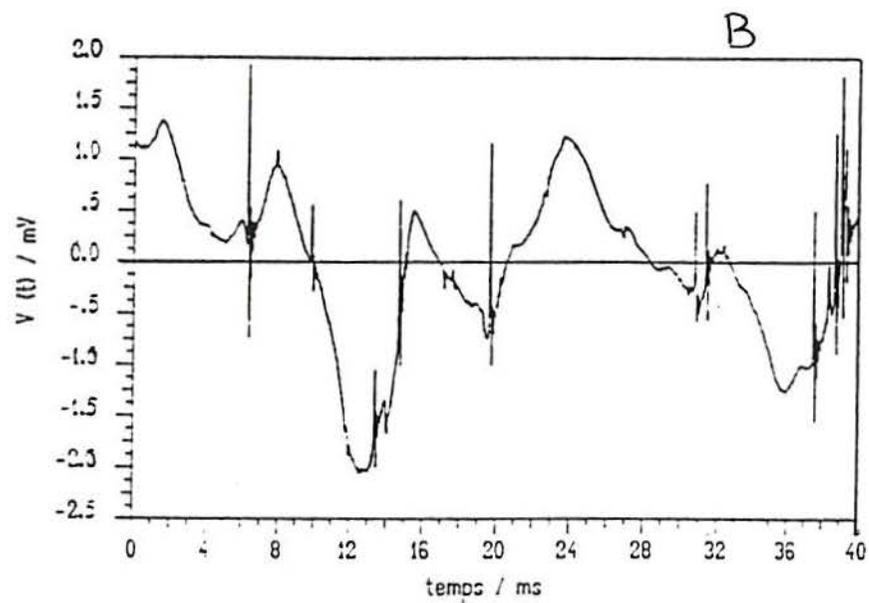
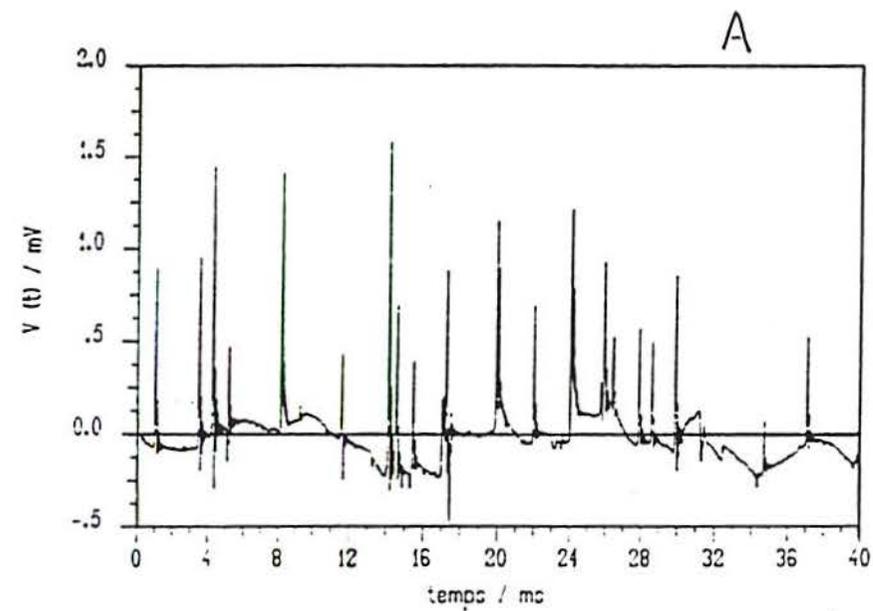


Figure III.3.35 : Enregistrements temporels des fluctuations du potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ correspondant aux d.s.p. de la Figure III.3.34A.

A. $i_c = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$

B. $i_c = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$

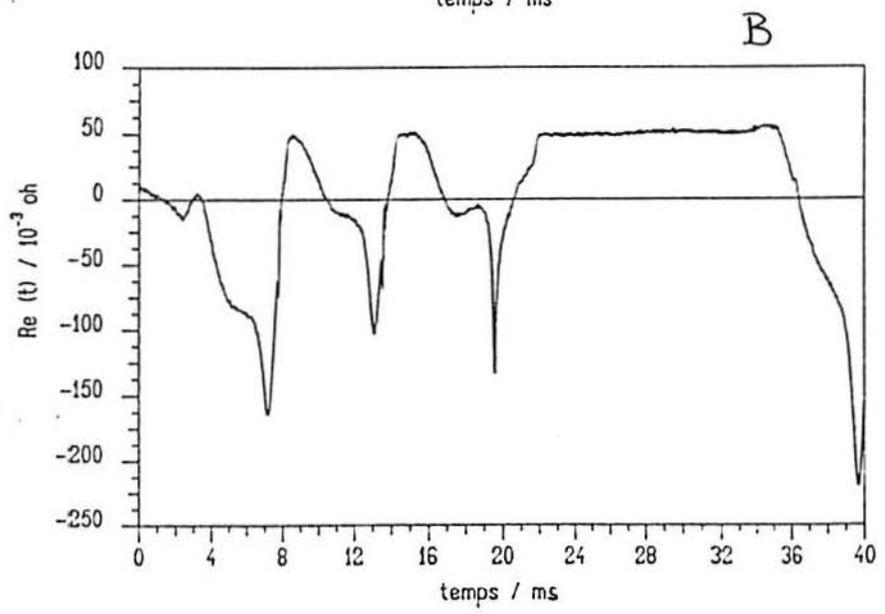
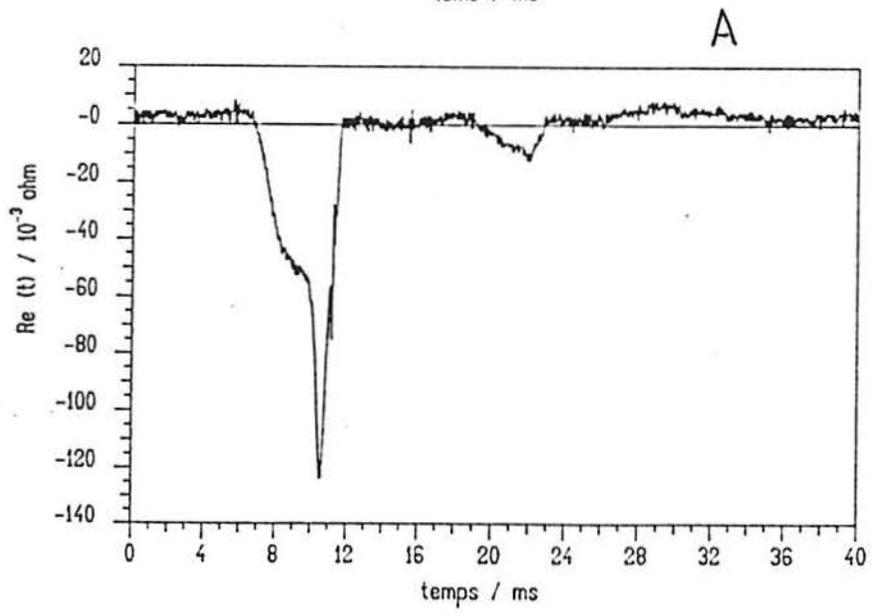
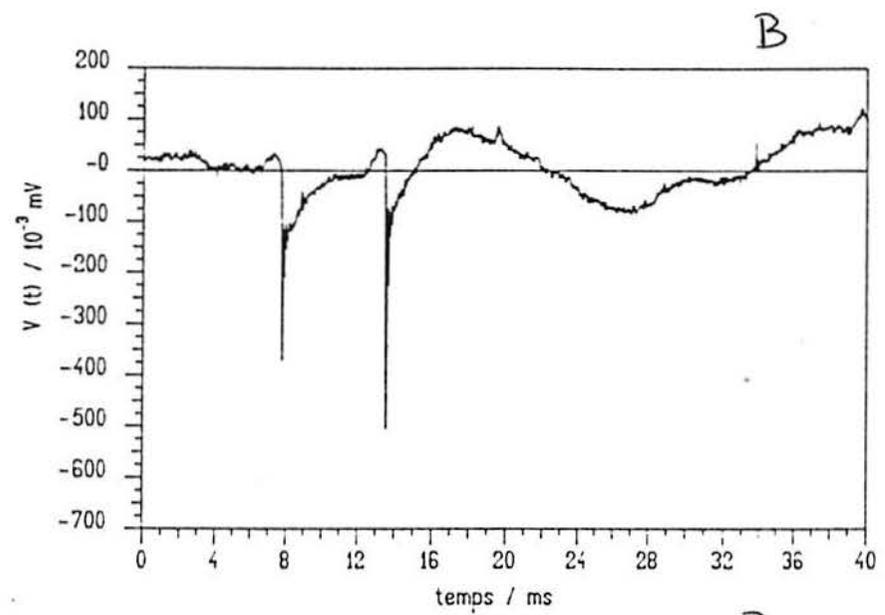
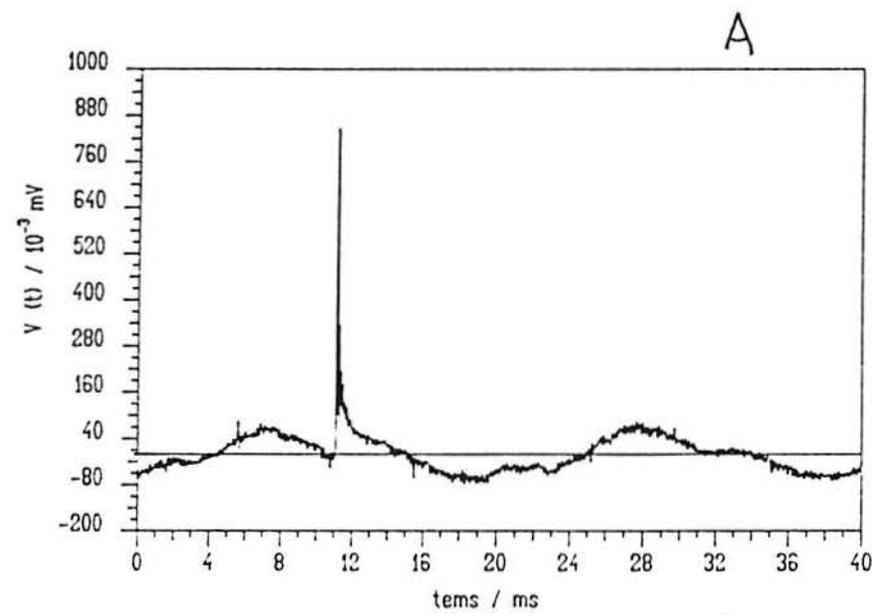


Figure III.3.36 : Enregistrements temporels des fluctuations du potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ en présence de billes de zinc (0,04%) ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

A. $i_c = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

B. $i_a = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$

III.4. Discussion et conclusion

L'analyse spectrale des fluctuations de potentiel de l'électrode de zinc soumise à l'impact des particules a mis en évidence deux types de fluctuations : celles aux fréquences élevées ($f > 1$ kHz) qui se traduisent par des transitoires à relaxation exponentielle caractéristiques des chocs entre les billes conductrices de zinc et le collecteur et celles à des fréquences comprises entre 50 Hz et 1 kHz, sensibles à la présence et à la nature isolante ou conductrice des billes, et liées aux variations de résistance d'électrolyte dues à l'approche des billes près du collecteur.

L'association de ces résultats avec ceux obtenus par impédance électrochimique vont nous permettre d'identifier et quantifier les processus impliqués dans les collisions entre les billes, conductrices ou isolantes, et le collecteur.

III.4.1. Fluctuations liées au transfert de charge

L'analyse spectrale des fluctuations de potentiel du collecteur en présence des billes de zinc a montré que les chocs billes-collecteur provoquent une variation brutale du potentiel dans la direction d'une dépolarisation suivie d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps qui dépend de la polarisation de l'électrode.

Si l'on compare les enregistrements temporels $V(t)$ et les d.s.p. correspondantes avec les diagrammes d'impédance obtenus à la même polarisation, on constate que la fréquence de coupure liée à la constante de temps de relaxation exponentielle du transitoire a la même valeur que la fréquence au sommet de la boucle capacitive de transfert de charge correspondant au temps de charge de la double couche. Cela nous a conduit à associer ces deux phénomènes.

Considérons une bille conductrice qui s'approche du collecteur polarisé. Lorsqu'elle le touche, elle se charge et s'en va. Le collecteur va donc mettre un certain temps pour revenir à son état initial. Ce choc bille-collecteur va provoquer une fluctuation de tension du collecteur qui sera anodique si la polarisation est cathodique ou vice-versa.

a) Contact bille-collecteur

La Figure III.4.1 présente un schéma électrique du collecteur et d'une bille de zinc avant (a) et pendant (b) un choc. Avant le choc, nous pouvons représenter la bille et le collecteur par les capacités C_b et C , respectivement, telles que :

$$C_b = \frac{dQ_b}{dV_b} \quad \text{et} \quad C = \frac{dQ_c}{dV_c} \quad (1)$$

L'intégration de ces deux expressions, en admettant les capacités constantes dans le domaine de potentiel considéré, donne les charges individuelles :

$$Q_b - Q_{0b} = (V_b - V_0) C_b \quad (2)$$

$$Q_c - Q_{0c} = (V_c - V_0) C \quad (3)$$

où l'indice 0 indique un état de référence, tel que V_0 soit proche (quelques mV) de V_b et V_c .

Pendant le contact bref entre la bille et le collecteur, l'échange de charge électrique provoque une variation de potentiel ΔV du collecteur. D'après la Figure III.4.1b, le système bille-collecteur, de capacité totale $(C_b + C)$ et avec une charge globale :

$$Q = Q_b + Q_c \quad (4)$$

prend un potentiel V tel que :

$$Q = (Q_{0b} + Q_{0c}) + (C_b + C) (V - V_0) \quad (5)$$

En utilisant les expressions (2) à (5), on en déduit le potentiel du collecteur :

$$V - V_0 = \frac{(V_b - V_0) C_b + (V_c - V_0) C}{(C + C_b)} \quad (6)$$

Le saut de potentiel du collecteur dû au choc sera donc :

$$\Delta V = V - V_c = (V - V_0) - (V_c - V_0) \quad (7)$$

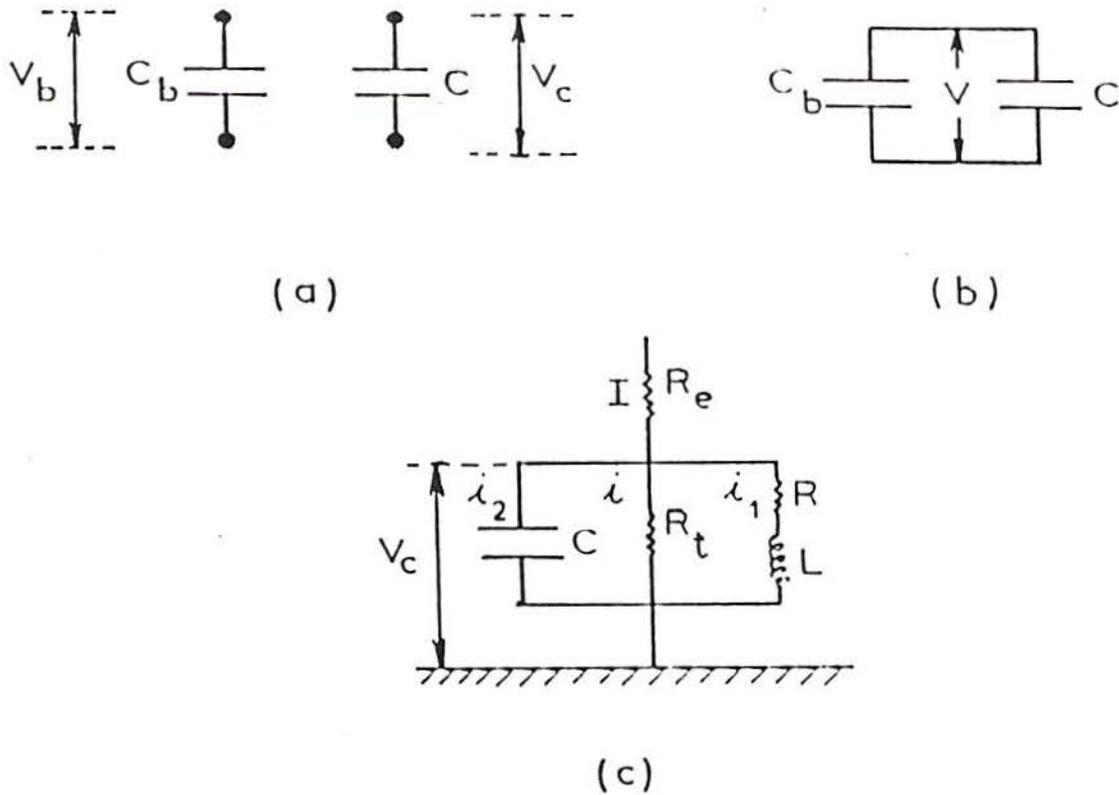


Figure III.4.1 : Schéma électrique caractérisant le collecteur de zinc avant (a), pendant (b) et après (c) le choc bille-collecteur.

qui, compte tenu de (6), s'exprime par :

$$\Delta V = \frac{C_b}{C + C_b} (V_b - V_c) \quad (8)$$

En considérant la même capacité par unité de surface entre le collecteur et la bille, l'expression (8) peut être écrite :

$$\Delta V = \frac{S_b}{S + S_b} (V_b - V_c) \quad (9)$$

La surface du collecteur étant $S = 0,05 \text{ cm}^2$ et celle du bille $S_b = 0,005 \text{ cm}^2$ (un diamètre moyen de $400 \text{ }\mu\text{m}$ a été considéré dans ce cas), l'expression (9) devient :

$$\Delta V = 0,09 (V_b - V_c) \quad (10)$$

Le potentiel du collecteur V_c peut être obtenu à partir de la courbe courant-tension de la Figure III.3.1 et le potentiel V_b correspond au potentiel de repos du zinc dans l'électrolyte ($V_b = E_0 = -1575 \text{ mV}$). Par exemple, pour une polarisation

cathodique de 10 mA.cm^{-2} , $V_c = -1600 \text{ mV}$ et la valeur de ΔV selon l'expression (10) est :

$$\Delta V = 0,09 (-1575 + 1600) = + 2,25 \text{ mV}$$

Cela signifie que, lorsqu'une bille conductrice de zinc touche le collecteur polarisé cathodiquement à 10 mA.cm^{-2} , l'échange de charge électrique provoque une variation de potentiel du collecteur de $+2,25 \text{ mV}$ (donc anodique). Ce résultat est en accord avec la valeur moyenne des amplitudes des transitoires exponentiels de la Figure III.3.30a.

Etant donné la forme presque verticale de la branche cathodique de la courbe courant-tension, le fait que les transitoires ont une amplitude moyenne indépendante du courant aux densités de courant supérieures à 2 mA.cm^{-2} s'explique car la valeur de V_c est pratiquement constante. De plus, la diminution de l'amplitude des transitoires avec le temps de polarisation peut parfaitement être associée à la dépolarisation progressive de l'électrode (V_c plus anodique de plusieurs mV) en présence des billes de zinc (à cause des ADZ), décrite au paragraphe III.3.1.1.

En suivant le même raisonnement, on trouve une amplitude moyenne des transitoires qui augmente avec la polarisation du côté des potentiels anodiques (courbe I-V exponentielle), en parfait accord avec les enregistrements temporels $V(t)$ correspondants.

Il est évident que si toutes les billes avaient la même taille et le même potentiel, l'amplitude des transitoires devrait être constante. Or, en réalité, on sait que le diamètre des billes varie entre 300 et $500 \mu\text{m}$ et que le potentiel des billes (V_b) peut varier selon leur état de charge (couche de zinc plus ou moins épaisse) et leur nettoyage (couche d'oxyde). De cette façon, les valeurs de S_b et V_b de l'expression (9) sont légèrement modifiées. Ceci explique les amplitudes différentes trouvées souvent dans les enregistrements temporels $V(t)$, ainsi que l'existence des fluctuations de potentiel du collecteur en absence de polarisation ($V_c = E_0 \neq V_b$).

b) Recharge du collecteur après le choc

La différence de potentiel bille-collecteur est donc responsable du saut de potentiel ΔV qui dépolarise le collecteur au moment du choc. Ces fluctuations sont suffisamment faibles ($\Delta V < 4$ mV) pour considérer que, après le choc, le collecteur va revenir à son état initial en rechargeant la capacité C à travers l'impédance faradique. Celle-ci peut être représentée par le circuit électrique de la Figure III.4.1c constitué de la résistance de transfert R_t en parallèle avec les éléments R et L placés en série. Ce circuit correspond aux diagrammes d'impédance obtenus sous polarisation, cathodique ou anodique, lorsque le collecteur est bombardé par les billes de zinc. Nous avons considéré ici simplement la première boucle inductive du diagramme d'impédance qui est la seule accessible en présence des chocs.

En négligeant la variation de R_e , plus lente que le transfert de la charge électrique, la recharge du condensateur C après le choc d'une bille sera régie, en régime galvanostatique, par les équations :

$$\Delta i(t) + \Delta i_1(t) + \Delta i_2(t) = 0 \quad (11)$$

$$\Delta V(t) = R_t \Delta i(t) = \frac{1}{C} \int \Delta i_2(t) dt = R \Delta i_1(t) + L \frac{d}{dt} \Delta i_1(t) \quad (12)$$

avec les conditions initiales ($t = 0$ à l'instant du choc) :

$$\Delta V(0) = \Delta V \quad ; \quad \Delta i_1(0) = 0$$

et la condition aux limites $\Delta V(\infty) = 0$

D'après (11) et (12), on obtient :

$$R_t C \frac{d}{dt} \Delta i(t) = \Delta i_2(t) \quad \Rightarrow \quad -R_t C \frac{d\Delta i_1(t) + d\Delta i_2(t)}{dt} = \Delta i_2(t) \quad (13)$$

$$\text{et} \quad R \frac{d}{dt} \Delta i_1(t) + L \frac{d^2}{dt^2} \Delta i_1(t) = \frac{\Delta i_2(t)}{C} \quad (14)$$

En dérivant (14) et en combinant avec (13), on arrive à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{R_t C L}{R + R_t} \frac{d^2}{dt^2} x + \frac{L + R R_t C}{R + R_t} \frac{d}{dt} x + x = 0 \quad (15)$$

$$\text{où } x = \frac{d}{dt} \Delta i_1(t) = e^{-at} \quad (16)$$

En introduisant les constantes de temps :

$$\tau = R_t C \quad \text{et} \quad \tau_1 = \frac{L}{R + R_t}$$

telles que $\tau \ll \tau_1$, on peut écrire l'équation caractéristique :

$$\tau \tau_1 a^2 - (\tau_1 + \tau \alpha) a + 1 = 0 \quad (17)$$

$$\text{où } \alpha = \frac{R}{R + R_t}$$

Les deux racines a_1 et a_2 de l'équation (17) sont :

$$\frac{\tau_1 + \tau \alpha \pm \sqrt{(\tau_1 + \tau \alpha)^2 - 4\tau \tau_1}}{2\tau \tau_1}$$

et comme $\tau_1 \gg \tau$

$$\sqrt{(\tau_1 + \tau \alpha)^2 - 4\tau \tau_1} \approx \sqrt{\tau_1^2 + (2\alpha - 4)^2 - 4\tau \tau_1} \approx \tau_1 + (\alpha - 2) \tau$$

Alors les valeurs de a_1 et a_2 deviennent :

$$a_1 = \frac{1}{\tau_1} \quad \text{et} \quad a_2 = \frac{1}{\tau}$$

D'après (16), la solution de (15) s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \Delta i_1(t) = A e^{-a_1 t} + B e^{-a_2 t} = A e^{-t/\tau_1} + B e^{-t/\tau}$$

$$\text{et } \Delta i_1(t) = -\tau_1 A e^{-t/\tau_1} - \tau B e^{-t/\tau} + K \quad (18)$$

$$\text{où } K=0 \text{ car } \lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta i_1(t)) = 0$$

les constantes A et B étant définies par les conditions pour $t = 0$.

On peut maintenant réécrire l'équation (12) :

$$\Delta V(t) = R \Delta i_1(t) + L \frac{d}{dt} \Delta i_1(t)$$

En substituant le $\Delta i_1(t)$ obtenu dans (18), on obtient :

$$\Delta V(t) = A(L - \tau_1 R) e^{-t/\tau_1} + B(L - \tau R) e^{-t/\tau} \quad (19)$$

En considérant les conditions initiales :

$$\Delta V(0) = \Delta V \quad \text{et} \quad \Delta i_1(0) = 0$$

les équations (19) et (18) deviennent :

$$\Delta V = A(L - R\tau_1) + B(L - R\tau)$$

$$0 = A\tau_1 + B\tau$$

D'où :

$$A = - \frac{\Delta V \tau}{L(\tau_1 - \tau)} \quad \text{et} \quad B = - \frac{\Delta V \tau_1}{L(\tau_1 - \tau)}$$

La substitution de A et B dans l'équation (19) conduit à l'expression générale qui traduit la décharge de la capacité de double couche du collecteur :

$$\Delta V(t) = \Delta V \left[\left(1 + \frac{\tau R_t}{\tau_1 (R_t + R)} \right) e^{-t/\tau} - \frac{\tau R_t}{\tau_1 (R_t + R)} e^{-t/\tau_1} \right] \quad (20)$$

L'expression (20) peut être écrite sous la forme :

$$\Delta V(t) = \Delta V \left[(1 + \varepsilon) e^{-t/\tau} - \varepsilon e^{-t/\tau_1} \right] = \Delta V f(t) \quad (21)$$

en posant $\varepsilon = \frac{\tau R_t}{\tau_1 (R_t + R)} \ll 1$

Si les chocs billes-collecteur qui produisent des transitoires de potentiel $\Delta V(t)$ régis par l'équation (21) peuvent être supposés indépendants les uns des

autres, on peut calculer la densité spectrale de puissance des fluctuations de potentiel à l'aide de la théorie des processus ponctuels de Poisson [67] :

$$\psi_V(f) = 2 \lambda \langle \Delta V^2 \rangle |F(f)|^2 \quad (22)$$

$$\text{où } F(f) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-j2\pi ft} dt$$

λ est le nombre d'événements par unité de temps et $\langle \Delta V^2 \rangle$ est la valeur moyenne de $(\Delta V)^2$.

On arrive ainsi à l'expression de la d.s.p. :

$$\psi_V(f) = 2 \lambda \langle \Delta V^2 \rangle \left[\frac{A' + B' 4 \pi^2 f^2}{(1 + 4 \pi^2 f^2 \tau^2) (1 + 4 \pi^2 f^2 \tau_1^2)} \right] \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \text{où } A' &= [(1 + \epsilon) \tau - \epsilon \tau_1]^2 \\ B' &= \tau_1^2 \tau^2 \end{aligned}$$

En toute rigueur, ce développement n'est valable que si l'on peut sommer les transitoires élémentaires, comme c'est le cas pour des courants :

$$I(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} i (t - T_i)$$

où $N(t)$ est le nombre de transitoires entre l'instant initial au début de l'expérience et l'instant t ; T_i est l'instant de déclenchement du $i^{\text{ème}}$ transitoire et $i(t)$ le transitoire élémentaire de courant.

Pour le potentiel du collecteur, la relation $V(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} \vartheta (t - T_i)$ est valable si

les transitoires ne se superposent pas, ce qui n'est pas le cas (tout au moins à forte concentration de billes), malgré les apparences de la Figure III.3.30, à cause de la constante de temps τ_1 intervenant dans la recharge du collecteur. Malgré tout, on peut considérer cette relation comme valable dans la mesure où l'impédance globale du collecteur se réduit pratiquement à la résistance d'électrolyte R_e ($R_1 \ll R_e$) : les transitoires de potentiel observés $\Delta V(t)$ peuvent se traiter comme des transitoires de courant $\Delta I = \Delta V(t)/R_e$ que l'on peut simplement additionner.

c) d.s.p. et impédance

Les diagrammes d'impédance obtenus expérimentalement vont nous permettre de calculer A' et B'. Par exemple, à partir du diagramme d'impédance de la Figure III.3.10a, qui correspond au collecteur de zinc polarisé cathodiquement à 10 mA.cm^{-2} , on déduit les valeurs de R_t ($1,0 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$), R_p ($0,72 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$), τ ($53 \text{ } \mu\text{s}$) et τ_1 ($5,3 \text{ ms}$). Le calcul donne alors les valeurs :

$$R = \frac{R_p R_t}{R_t - R_p} = 2,6 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$$

$$\varepsilon = \frac{\tau R_t}{\tau_1 (R_t + R)} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

$$A' = [(1 + \varepsilon) \tau - \varepsilon \tau_1]^2 = 1,5 \cdot 10^{-9}, \text{ s}^2$$

$$B' = \tau_1^2 \tau^2 = 7,9 \cdot 10^{-14}, \text{ s}^4$$

et, à partir de l'équation (23), on peut tracer la d.s.p. des fluctuations de potentiel :

a) La partie basse fréquence du spectre, pour laquelle :

$$f < \frac{1}{2\pi\tau_1} \ll \frac{1}{2\pi\tau}$$

correspond à l'expression réduite :

$$\psi_V(f) = 2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle [A' + B' 4\pi^2 f^2]$$

qui définit, en particulier, un plateau, pour $f = 0$, de niveau :

$$\psi_V(0) = 2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle A'$$

b) La partie haute fréquence du spectre, pour laquelle :

$$f > \frac{1}{2\pi\tau} \gg \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A'}{B'}}$$

se réduit à :

$$\psi_V(f) = 2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle \frac{\tau^2}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}$$

qui définit le plateau intermédiaire de niveau :

$$\psi_V(f) = 2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle \tau^2$$

Aux fréquences de coupure $f_c = \frac{1}{2\pi\tau}$ et $f_c' = \frac{1}{2\pi\tau_1}$, la d.s.p. a respectivement pour valeurs :

$$\psi_V(f_c) = \lambda \langle \Delta V^2 \rangle \tau^2$$

et $\psi_V(f_c') = \lambda \langle \Delta V^2 \rangle (A' + \tau^2)$

La Figure III.4.2 présente la d.s.p. tracée en utilisant cette analyse.

On peut également introduire les valeurs déduites des diagrammes d'impédance dans l'expression du transitoire de potentiel $\Delta V(t)$ (équation (21)), qui devient :

$$\Delta V(t) = \Delta V [1,002 e^{-t/\tau} - 0,002 e^{-t/\tau_1}] \quad (24)$$

ce qui se réduit à :

$$\Delta V(t) = \Delta V e^{-t/\tau} \quad (25)$$

car le deuxième terme est très petit devant le premier. L'équation (25) est celle d'un transitoire exponentiel décroissant, tel qu'on le trouve dans les enregistrements temporels $V(t)$ obtenus en faisant circuler les billes de zinc dans l'électrolyseur. Le deuxième terme de l'équation (24) étant petit, on comprend pourquoi dans les enregistrements $V(t)$ obtenus expérimentalement, on ne voit que la constante de temps τ la plus courte.

Donc, si tous les transitoires de potentiel d'amplitude ΔV suivent l'équation (25), on arrive, à partir de l'équation (22), à l'expression de la d.s.p. suivante :

$$\psi_V(f) = \frac{2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle \tau^2}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2} \quad (26)$$

Ce spectre présente en basse fréquence un plateau de niveau :

$$\psi_V(0) = 2\lambda \langle \Delta V^2 \rangle \tau^2 \quad (27)$$

suivi d'une descente en f^2 , comme l'illustre le spectre de la Figure III.4.2 en haute fréquence. L'autre partie du spectre correspond au deuxième terme de l'équation (24).

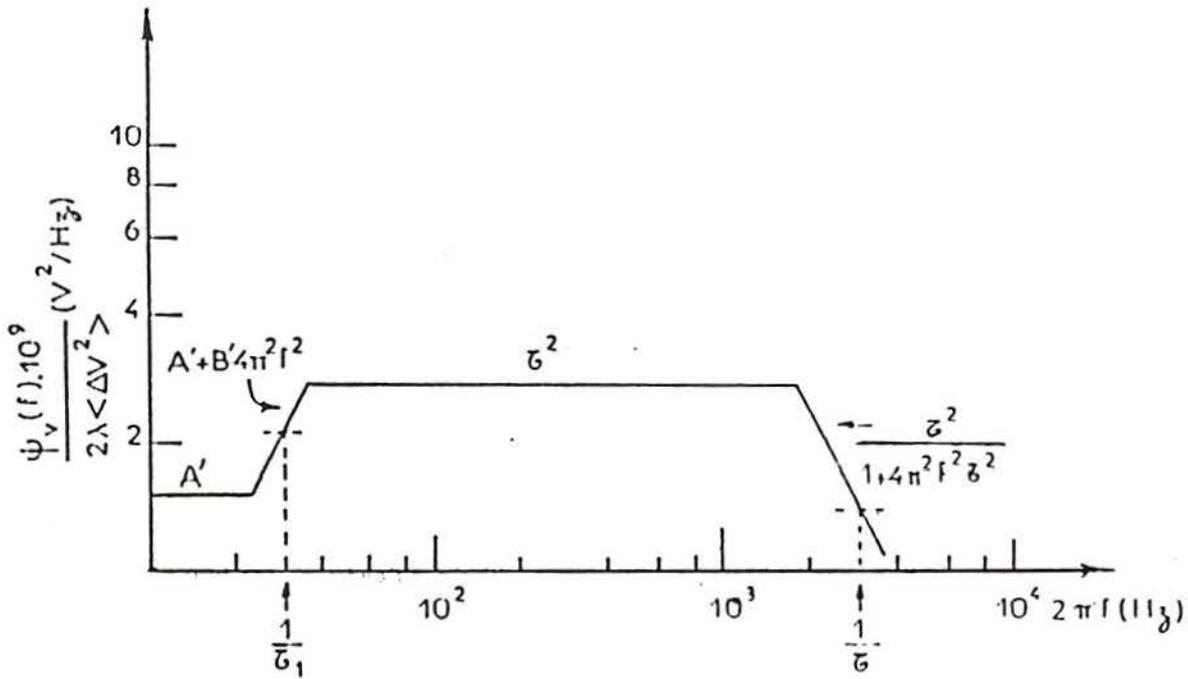


Figure III.4.2 : D.s.p. des fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ calculée à partir du diagramme d'impédance de la Figure III.3.10.

Comparons maintenant ces spectres théoriques aux d.s.p. des fluctuations du potentiel du collecteur que nous avons mesurées. La Figure III.3.32, présentée dans le paragraphe III.3.3d, montre les d.s.p. mesurées à une polarisation cathodique de 20 mA.cm^{-2} pour des concentrations de billes de zinc de 2% (courbe a) et 0,4% (courbes b et c). On peut voir sur la courbe b, aux fréquences supérieures à 500 Hz, un net plateau suivi d'une descente en $1/f^2$. Sur les courbes a et c, par contre, on détecte seulement un changement de pente à 4 kHz : le niveau du plateau et la fréquence de coupure sont difficiles à préciser à cause des fluctuations de potentiel importantes provoquées aux fréquences plus basses par les fluctuations de la résistance d'électrolyte. Néanmoins, la pente aux fréquences élevées est

toujours en $1/f^2$. L'importance des fluctuations de chute ohmique explique aussi pourquoi on ne trouve pas sur les spectres expérimentaux la partie basse fréquence du spectre théorique de la Figure III.4.2 correspondant au deuxième terme de l'équation (24).

d) Calcul de la d.s.p.

Dans la discussion des résultats, jusqu'à maintenant, nous avons tenu compte uniquement des valeurs des paramètres de l'impédance électrochimique. Pour pouvoir calculer le spectre réel à chaque point de polarisation, il faut aussi connaître les valeurs de ΔV et de λ . Or, les enregistrements temporels donnent accès à l'amplitude moyenne $\langle \Delta V \rangle$ des sauts de potentiel, au nombre λ de transitoires (c'est-à-dire de chocs) par unité de temps, et à la constante de temps τ de relaxation du transitoire.

A titre d'exemple, le Tableau III.4.1 présente, pour diverses conditions expérimentales, les valeurs calculées de $\psi_V(0)$ et $\psi_V(f_c)$ ($f_c = 1/(2\pi\tau)$) à partir des paramètres $\langle \Delta V \rangle$, τ et λ déduits des enregistrements temporels, ainsi que les valeurs de $\psi_V^*(f_c)$ mesurées sur les spectres expérimentaux correspondants.

Tableau III.4.1 : Paramètres caractéristiques des fluctuations de potentiel du collecteur polarisé cathodiquement en présence des billes de zinc ($\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

i_c mA.cm ⁻²	% billes	$\langle \Delta V \rangle$ mV	τ μs	λ s ⁻¹	$\psi_V(0)$ V ² /Hz	$\psi_V(f_c)$ V ² /Hz	$\psi_V^*(f_c)$ V ² /Hz
10	2%	2,0	50	1200	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
20	2%	2,5	32	1200	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$
20	0,4%	2,5	32	400	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
20	4%	2,0	32	2600	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,06 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
1	4%	0,9	50	2600	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$

Le calcul de $\psi_V(0)$ a été fait à partir de l'expression (27) en calculant la moyenne $\langle \Delta V \rangle$ des amplitudes des transitoires obtenus au cours de plusieurs enregistrements temporels pour avoir un nombre suffisant d'événements et en faisant l'approximation suivante :

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \langle \Delta V \rangle^2$$

qui se vérifie à 10% près sur les enregistrements.

Le Tableau III.4.1 montre une bonne corrélation entre les valeurs calculées de $\psi_V(f_c)$ d'après l'expression (27) et celles obtenues expérimentalement $\psi_V^*(f_c)$ à partir des d.s.p. des fluctuations de potentiel du collecteur provoquées par l'impact des billes de zinc.

Le même raisonnement a été appliqué dans le cas de la polarisation anodique et nous avons trouvé des résultats similaires. Le Tableau III.4.2 rassemble quelques résultats dans le domaine anodique.

Tableau III.4.2 : Paramètres caractéristiques des fluctuations de potentiel du collecteur polarisé anodiquement en présence des billes de zinc ($\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

i_a mA.cm^{-2}	% billes	$\langle \Delta V \rangle$ mV	τ μs	λ s^{-1}	$\psi_V(0)$ V^2/Hz	$\psi_V(f_c)$ V^2/Hz	$\psi_V^*(f_c)$ V^2/Hz
20	2%	0,8	32	1200	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$7,8 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-13}$
20	4%	0,8	32	2600	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
20	0,08%	0,8	32	25	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}
120	2%	3,0	20	1200	$8,6 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$

La comparaison entre les valeurs calculées $\psi_V(f_c)$ et les valeurs mesurées $\psi_V^*(f_c)$ présentées sur les Tableaux III.4.1 et III.4.2 montre un bon accord si l'on tient compte du fait que le niveau ψ_V des spectres expérimentaux n'est obtenue qu'avec une précision de 22%, les spectres mesurés résultant de la moyenne de 20 spectres élémentaires.

Tous nos résultats concordent avec l'idée que les chocs des billes provoquent une variation de charge électrique du collecteur traduite par un saut brutal du potentiel. Puis le collecteur se recharge à travers l'impédance faradique produisant ainsi la relaxation exponentielle avec une constante de temps τ égale au produit R_1C .

Dans le domaine cathodique, la fréquence correspondant à la constante de temps τ du transitoire à relaxation exponentielle est égale à la fréquence f_m au sommet de la boucle capacitive de transfert de charge des diagrammes d'impédance obtenue à la même polarisation. Ce n'est pas exactement le cas pour la polarisation anodique. En effet, du côté anodique, ces deux fréquences ne correspondent pas

tout à fait ($\frac{1}{2\pi\tau} = 2,5 f_m$) car la boucle capacitive HF des diagrammes, toujours écrasée, donne une valeur de capacité supérieure à celle de la double couche à cause de la formation de la couche poreuse conductrice et/ou à cause de la microrugosité importante de la surface. Néanmoins, c'est toujours la charge de la double couche qui est à l'origine des transitoires $\Delta V(t)$.

Nous avons signalé dans le paragraphe III.3.3d que les spectres expérimentaux ne présentent pas toujours un plateau HF net et que la descente HF est rarement en $1/f^2$. La pente est bien définie en $1/f^2$ indépendamment du temps de polarisation uniquement dans le cas d'une faible concentration de billes. En général, on attribue ce type de spectre à une distribution des constantes de temps, c'est-à-dire à une distribution des fréquences de coupure [73]. Dans notre cas, la constante de temps de recharge du collecteur correspond au produit $R_t C$ et elle n'a pas de raison d'être distribuée.

La transition de la pente de $1/f^2$ à $1/f$ apparaît systématiquement au cours du temps en présence d'une concentration élevée en billes ($> 2\%$), quand le niveau de la partie MF du spectre (liée aux fluctuations de résistance d'électrolyte) devient importante devant le niveau de la partie HF qui diminue au cours du temps.

Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses peuvent être avancées, sans qu'il soit possible, pour l'instant, d'en privilégier une plus que l'autre :

- 1ère hypothèse : Inadéquation de la modélisation par processus de Poisson.

Dès que la concentration des billes devient importante ($> 1\%$), les enregistrements temporels $V(t)$ montrent une superposition très nette des transitoires (rappelons que, d'après la modélisation, il existe une constante de temps τ_1 longue qui n'apparaît pas sur les enregistrements). Dans ce cas, la relation $\sum_{i=1}^{N(t)} \vartheta(t - T_i)$ devient fautive (les potentiels ne s'ajoutent pas simplement)

et la modélisation par processus de Poisson devient inadéquate.

- 2e hypothèse : Effet des fluctuations de chute ohmique.

Les fluctuations de résistance d'électrolyte en moyenne fréquence peuvent entraîner, lorsqu'elles sont importantes, une modification du spectre en haute fréquence. En effet, le transitoire correspondant au transfert de charge dépend fortement de celui de la chute ohmique : il ne peut avoir lieu qu'à la fin des

transitoires HF, car l'échange de charge ne peut se produire que lorsque la bille est très près de l'électrode.

Néanmoins, la modélisation présentée ici est toujours valable pour une faible concentration de billes (transitoires non superposés) et l'explication des fluctuations haute fréquence par les échanges des charges collecteur-bille n'est pas mise en question.

e) Influence des sauts de potentiel sur l'électrocristallisation du zinc

On comprend alors pourquoi les diagrammes d'impédance du collecteur de zinc soumis à polarisation cathodique ne sont pas modifiés sous l'impact des billes de zinc. Les perturbations apportées par les billes se situent au niveau du phénomène capacitif correspondant au transfert de charge et elles sont moyennées lors de la mesure des diagrammes d'impédance.

On peut alors se demander de quelle façon les billes de zinc améliorent le dépôt en retardant sa dégénérescence de compact à spongieux sous l'action des ADZ qu'elles-mêmes apportent à l'électrolyte.

L'effet des chocs des billes de zinc sur le collecteur polarisé cathodiquement semble se situer principalement au niveau de la couche conductrice interfaciale qui joue un rôle excessivement important dans le mécanisme de décharge des ions zincate. La cinétique de l'électrocristallisation du zinc est commandée par les propriétés de cette couche : tant qu'elle est semi-bloquante et épaisse, on forme des dépôts irréguliers voire spongieux, mais une fois qu'elle devient conductrice, l'électrode s'active et le dépôt compact s'installe.

Dans nos conditions expérimentales, où les densités de courants imposées correspondent à la zone d'activation de la courbe courant-tension, les dépôts formés sur l'électrode sont compacts. Par contre, on sait que les ADZ formés par la dissolution des billes dans l'électrolyte, en arrivant à la cathode, créent des hétérogénéités dans la couche conductrice interfaciale et déstabilisent la croissance des dépôts compacts en faveur des dépôts spongieux peu adhérents [16].

Or, on a vu que les chocs des billes de zinc retardent la dégénérescence des dépôts compacts. On pourrait imaginer que la modification du dépôt se fait tout

simplement par l'effet mécanique des chocs. Cette hypothèse doit être rejetée car les chocs de billes de verre sur le collecteur soumis à une polarisation cathodique dans un électrolyte contenant des ADZ font dégénérer le dépôt encore plus rapidement qu'en absence de billes.

Il est connu dans la littérature que des dépôts spongieux et dendritiques de zinc peuvent être évités en utilisant la technique des courants pulsés [27]. Dans ce cas, la durée de l'impulsion doit être suffisamment courte pour que le profil de concentration au voisinage de l'électrode ne soit pas trop perturbé. Une légère dissolution anodique pendant la période entre deux impulsions améliore la compacité du dépôt.

Par analogie avec les courants pulsés, on peut penser que les transitoires dépolarisants engendrés par les chocs des billes de zinc rendent le dépôt plus compact sur le collecteur en provoquant une redissolution locale du dépôt ou bien un ralentissement local de la vitesse de l'électrocristallisation.

III.4.2. Fluctuations liées à l'effet d'écran

Les résultats décrits au paragraphe III.3.3 ont montré que l'approche de billes conductrices ou isolantes vers le collecteur provoque, par effet d'écran, des variations de la résistance d'électrolyte présentant deux constantes de temps sans doute liées au temps d'approche des billes et à leur temps de séjour près du collecteur.

Bien que la forme des transitoires soit la même pour les deux types de billes, leur sens dépend de la nature isolante ou conductrice des particules : les variations de ΔR_e sont positives quand elles sont provoquées par les billes de verre et négatives quand les billes sont en zinc. Donc le passage de particules isolantes près du collecteur provoque des fluctuations ΔR_e correspondant à une augmentation de la résistance d'électrolyte, la situation étant inversée avec les billes conductrices. En outre, la valeur moyenne du signal $V_{\Delta R_e}$ à la sortie du détecteur, qui est proportionnelle à la valeur moyenne de la résistance d'électrolyte, confirme le résultat obtenu par l'impédance électrochimique, représenté sur la Figure III.3.9b.

A partir des enregistrements temporels, $R_e(t)$ comme ceux des Figures III.3.25, III.3.27 et III.3.36, on peut calculer la distance x du collecteur à partir de

laquelle les billes commencent à influencer la résistance d'électrolyte. Ainsi, en utilisant l'expression :

$$x = T_t \cdot \vartheta$$

où T_t est la durée de vie du transitoire et ϑ la vitesse de circulation de l'électrolyte, on arrive à des valeurs de x comprises entre 0,48 et 0,7 cm. D'après la Figure III.2.1, ces valeurs correspondent bien à la distance dans le canal entre la prise du potentiel de référence et le collecteur.

La Figure III.4.3 représente les deux formes de transitoires provoquées par les billes. Imaginons une bille de verre circulant dans l'électrolyseur. Le signal mesurant la résistance d'électrolyte va commencer à être influencé par la bille au moment où elle passe au niveau de la liaison avec l'électrode de référence (point a de la Figure III.4.3). La bille étant isolante, les lignes de courant seront perturbées (elles doivent détourner la bille) et la résistance d'électrolyte va augmenter au fur et à mesure qu'elle s'approche du collecteur (segment ab). Tout près de l'électrode, le champ de potentiel sera davantage modifié et R_e atteint sa valeur maximale (point c), puis diminue ensuite dès que la bille s'éloigne du collecteur (segment cd). On peut ainsi séparer le temps d'approche de la bille (segment ab) du temps de séjour (segment bc) tout près du collecteur. D'après la configuration de l'électrolyseur, il peut arriver que la bille passe devant l'électrode à une distance telle qu'elle n'arrive pas à provoquer la perturbation correspondant au segment bc du transitoire de type I. Dans ce cas, l'événement du type II apparaît où l'on peut distinguer 3 régions : le temps d'approche de la bille (ef), le temps de passage devant le collecteur (fg) et le temps d'éloignement (gh).

La résistance d'électrolyte est ainsi constituée de deux composantes : R_{e1} , liée à la résistance de l'électrolyte dans le canal (entre la prise de l'électrode de référence et l'électrode de travail), et R_{e2} , liée à l'interface métal-électrolyte (concernant une zone très proche de l'interface). Pendant que les transitoires du type II renseignent sur les fluctuations de R_{e1} , ceux du type I montrent les fluctuations $\Delta R_{e1}(t)$ (segment ab) et $\Delta R_{e2}(t)$ (segment bd).

D'après les enregistrements temporels $R_e(t)$ expérimentaux, les temps caractéristiques moyens et les distances correspondantes parcourues à la vitesse moyenne $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$ sont présentés sur le Tableau III.4.3.

Tableau III.4.3 : Paramètres caractéristiques définis sur la Figure III.4.3 et déduits des enregistrements temporels $R_e(t)$ expérimentaux ($v = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

Segment	Temps (s)	Distance (mm)
a b	$3,1.10^{-3}$	3,7
b c	$0,58.10^{-3}$	0,7
c d	$1,33.10^{-3}$	1,6
e f	$2,5.10^{-3}$	3,0
f g	$1,67.10^{-3}$	2,0
g h	$1,67.10^{-3}$	2,0

Avec les billes de zinc, on trouve les mêmes résultats, sauf que les transitoires sont dirigés dans le sens contraire. En effet, une bille conductrice qui traverse le canal provoque une diminution de la résistance d'électrolyte puisque la conductivité moyenne de l'ensemble électrolyte-bille est augmentée par la bille métallique. Les lignes de courant contournent la bille de façon presque instantanée, la conduction étant de nature électronique à la surface métallique de la bille. Comme les billes de zinc et de verre ont pratiquement la même taille et la même densité, il n'est pas étonnant de retrouver les mêmes temps caractéristiques sur les fluctuations de R_e . L'amplitude des transitoires, par contre, est toujours supérieure avec des billes de zinc.

D'après la comparaison entre les enregistrements $R_e(t)$ et $V(t)$ obtenus en présence des billes de zinc (Figure III.3.36), l'instant du choc bille-collecteur se situe soit au point c de la Figure III.4.3, soit dans le segment cd. Nous avons observé, en effet, que le moment exact du choc peut se situer quelques 10^{-4} s après le maximum de R_e (voir Figure III.3.36). Ceci veut dire que la bille peut s'approcher tout près de l'électrode, puis elle semble s'en éloigner quelque peu et s'en approcher à nouveau sous l'effet de turbulences locales. Cependant, tous les transitoires de type I de la Figure III.4.3 précèdent systématiquement un échange de charge électrique entre la bille métallique et le collecteur.

Connaissant la forme du transitoire élémentaire des fluctuations de la résistance d'électrolyte, ainsi que les d.s.p. de ces fluctuations, on peut calculer le nombre de billes qui passent devant le collecteur par unité de temps, λ , pour diverses conditions expérimentales (polarisation d'électrode et concentration de billes).

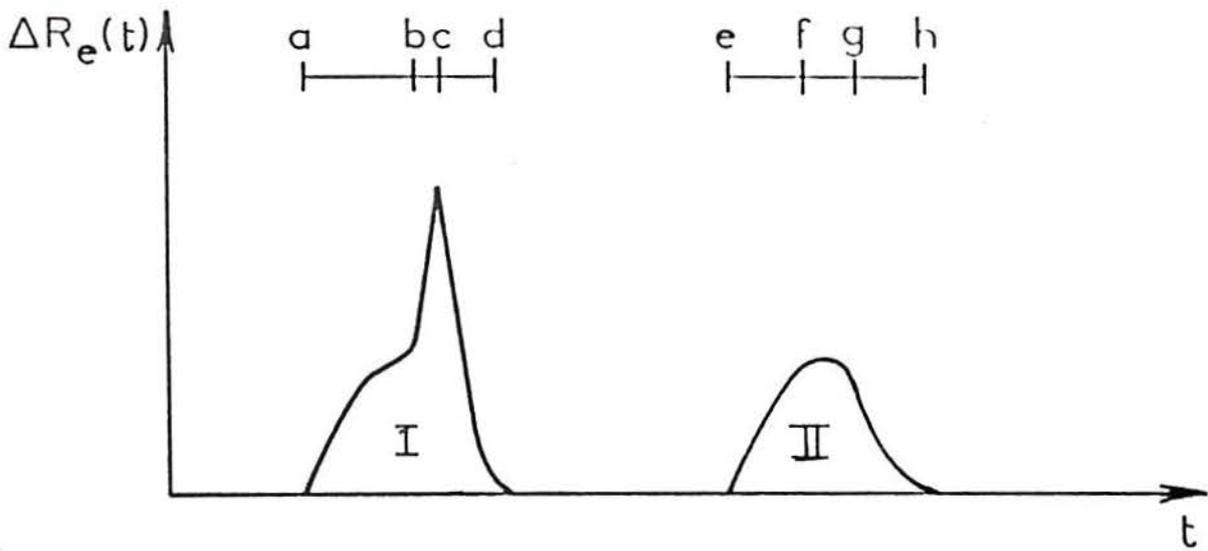


Figure III.4.3 : Evénements élémentaires correspondant à des fluctuations de résistance d'électrolyte provoquées par la présence de billes.

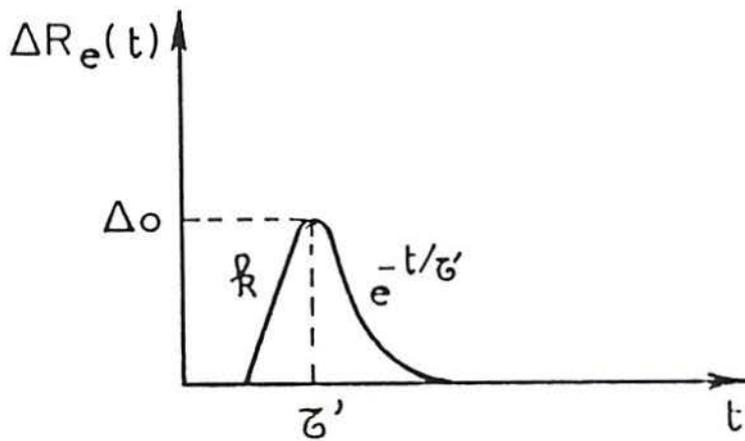


Figure III.4.4 : Transitoire linéaire-exponentiel.

Comme on l'a déjà vu au paragraphe III.3.3, la partie commune des deux transitoires, type I et type II, qui représente l'approche de la bille entre les deux électrodes, est à l'origine du plateau "basse fréquence" de la d.s.p. des fluctuations de R_e .

Pour le calcul de λ , nous allons donc ignorer la partie supérieure (segment bc) du transitoire de type I (qui correspond au plateau en moyenne fréquence de la d.s.p.) et considérer que tous les transitoires ont une forme linéaire exponentielle, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'une rampe montante de pente constante k suivie d'une décroissance exponentielle (Figure III.4.4). L'expression qui définit le transitoire est :

$$\Delta R_e(t) = k t e^{-t/\tau'} \quad (1)$$

où $k = \frac{e \Delta_0}{\tau'}$, ($e = 2,718$)

Δ_0 est l'amplitude du transitoire et τ' sa constante de temps.

On peut considérer que les événements élémentaires résultant du passage des billes devant le collecteur sont indépendants ; les instants T_i d'apparition de ces événements forment alors un processus ponctuel de Poisson.

Donc, si l'expression (1) désigne le transitoire élémentaire, sa transformée de Fourier $F(\omega)$ sera :

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} \Delta R_e(t) e^{-j\omega t} dt \quad (2)$$

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} k t e^{-t/\tau'} e^{-j\omega t} dt \quad (3)$$

$$F(\omega) = \frac{e \Delta_0 \tau'}{(1 + j\omega \tau')^2} \quad (4)$$

et la densité spectrale de puissance des fluctuations $\Delta R_e(t)$ aura pour expression :

$$\Psi_{R_e}(f) = 2\lambda |F(\omega)|^2 \quad (5)$$

$$\Psi_{R_e}(f) = 2\lambda e^2 \langle \Delta_0^2 \rangle \frac{\tau'^2}{(1 + \omega^2 \tau'^2)^2} \quad (6)$$

Nous faisons ici une deuxième approximation car l'on suppose que les variations $\Delta R_e(t)$ dues à chacune des billes sont additives, c'est-à-dire que l'on considère que :

$$R_e(t) = \sum_{i=1}^{N(t)} r_e(t - T_i)$$

où $N(t)$ est le nombre de transitoires entre l'instant initial et l'instant t , T_i est l'instant d'apparition du $i^{\text{ème}}$ transitoire, et $r_e(t - T_i)$ est le $i^{\text{ème}}$ transitoire élémentaire de résistance d'électrolyte. Cette approximation est d'autant plus forte que la concentration des billes augmente.

L'expression (6) donne un spectre avec un plateau en basse fréquence déterminé par :

$$\Psi_{R_e}(0) = 2\lambda e^2 \langle \Delta_0^2 \rangle \tau'^2 \quad (7)$$

suivi d'une décroissance en $1/f^4$ en haute fréquence. La fréquence de coupure :

$$f_{c1} = \frac{1}{2\pi\tau'} \quad (8)$$

correspond sur le spectre au niveau :

$$\Psi_{R_e}(f_{c1}) = \frac{\Psi_{R_e}(0)}{4} \quad (9)$$

Or, les d.s.p. expérimentales des fluctuations $\Delta R_e(t)$ présentent toujours deux plateaux ; celui en basse fréquence est suivi d'une descente en $1/f^4$ au-delà de la fréquence de coupure f_{c1} . Comme on l'a déjà vu, cette partie du spectre correspond aux transitoires $\Delta R_e(t)$ du type II.

A partir des spectres expérimentaux $\Psi_{V_{R_e}}(f)$, on peut déterminer les valeurs de $\Psi_{V_{R_e}}(0)$ et de f_{c1} .

La constante de temps τ' peut être obtenue à partir de f_{c1} (relation 8) et, comme $\Delta V_{Re} = a \Delta R_e$, la valeur de $\Psi_{Re}(0)$ peut être calculée d'après :

$$\Psi_{V_{Re}} = a^2 \Psi_{Re} \quad (10)$$

Les enregistrements temporels $R_e(t)$, relevés à faible concentration de billes, nous donnent une valeur moyenne de l'amplitude Δ_0 des transitoires et l'on considère, comme précédemment, que :

$$\langle \Delta_0^2 \rangle = \langle \Delta_0 \rangle^2$$

Les valeurs de λ peuvent maintenant être calculées, à partir de l'expression (7), pour différentes concentrations de billes. Le Tableau III.4.4 présente les résultats obtenus avec une circulation de billes de verre.

Tableau III.4.4 : Paramètres caractéristiques des fluctuations $\Delta R_e(t)$ dues aux billes de verre.

ϑ (cm.s ⁻¹)	% billes	$\Psi_{V_{Re}}(0)$ (V ² /Hz)	$\Psi_{Re}(0)$ (Ω^2 /Hz)	f_{c1} (Hz)	τ' (s)	$\langle \Delta_0 \rangle \pm 0,005$ (Ω)	λ (s ⁻¹)
120	0,08	2,8.10 ⁻¹⁰	7,8.10 ⁻⁷	170	9,3.10 ⁻⁴	0,02	1,5.10 ²
120	0,4	2,5.10 ⁻⁹	6,9.10 ⁻⁶	170	9,3.10 ⁻⁴	0,02	1,3.10 ³
120	2	1,0.10 ⁻⁸	2,8.10 ⁻⁵	170	9,3.10 ⁻⁴	0,02	5,5.10 ³
120	4	2,0.10 ⁻⁸	5,6.10 ⁻⁵	170	9,3.10 ⁻⁴	0,02	1,1.10 ⁴
220	4	2,0.10 ⁻⁸	5,6.10 ⁻⁵	235	6,8.10 ⁻⁴	0,02	2,0.10 ⁴

Avec une faible concentration de billes, les enregistrements temporels $R_e(t)$ nous ont permis de mesurer la valeur de λ , tout simplement en comptant les transitoires pendant la durée de l'acquisition. A partir de plusieurs enregistrements temporels correspondant à une concentration de billes de 0,08% circulant à une vitesse de 120 cm.s⁻¹, on a obtenu une moyenne de 150 billes/s. Ce résultat est en accord avec la valeur de λ du Tableau III.4.4 calculée à partir de l'expression (7), malgré les différentes approximations de la modélisation.

Pour une concentration plus importante en billes, la détermination de λ à partir des enregistrements temporels devient impossible puisque les transitoires se superposent. Cependant, on peut calculer la quantité de billes qui circulent par seconde dans l'électrolyseur en connaissant la vitesse de circulation de

l'électrolyte (ϑ) et la concentration des billes (c). Pour une concentration c de billes qui traversent le canal de diamètre d avec une vitesse de circulation ϑ , le nombre de billes qui circulent par seconde λ sera :

$$\lambda = \frac{\pi d^2}{4} \vartheta c \quad (11)$$

Pour les billes de verre, qui ont toutes un diamètre assez voisin de 300 μm et une densité de 2,7 g.cm^{-3} , le volume d'une bille sera :

$$\text{vol}_b = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3$$

La concentration c , en billes. cm^{-3} , peut être calculée d'après le volume réel vol_R des billes introduites dans l'électrolyte, aisément déduit de leur masse m et de leur densité. Le Tableau III.4.5 présente les valeurs de c calculées pour les diverses situations étudiées expérimentalement.

Tableau III.4.5 : Concentration des billes de verre dans l'électrolyte.

% billes	vol_A (cm^3)	m (g)	vol_R (cm^3)	c (billes. cm^{-3})
0,08	0,2	0,3	0,11	30
0,4	1,0	1,5	0,56	$1,6 \cdot 10^2$
2	5,0	7,5	2,8	$8,0 \cdot 10^2$
4	10	15	5,6	$1,6 \cdot 10^3$

vol_A : volume de billes additionné à 250 cm^3 d'électrolyte.

m : masse des billes correspondant à vol_A

vol_R : volume réel de billes calculé d'après la densité

Le nombre de billes qui circulent par seconde, λ , dans l'électrolyseur peut maintenant être calculé à partir de (11). Le Tableau III.4.6 rassemble quelques résultats.

Tableau III.4.6 : Nombre de billes de verre qui circulent par seconde dans l'électrolyseur.

ϑ (cm.s ⁻¹)	% billes	c (billes.cm ⁻³)	λ (s ⁻¹)
120	0,08	30	2,5.10 ²
120	0,4	1,6.10 ²	1,3.10 ³
120	2	8,0.10 ²	6,8.10 ³
120	4	1,6.10 ³	1,4.10 ⁴
220	4	1,6.10 ³	2,5.10 ⁴

Une comparaison entre les valeurs théoriques de λ (Tableau III.4.6) et celles calculées à partir des spectres expérimentaux, en considérant comme transitoire élémentaire le transitoire linéaire exponentiel (Tableau III.4.4), montre un accord satisfaisant (à 25% près) entre les résultats. Les valeurs théoriques de λ considèrent que toutes les billes ajoutées à l'électrolyte passent dans le canal, donc, devant le collecteur. Or, l'observation pendant l'expérience a révélé qu'il y a toujours quelques billes qui s'accumulent en différents points de l'électrolyseur, principalement autour de la toile de nylon qui enveloppe la contre-électrode. Ceci peut parfaitement expliquer l'écart entre les valeurs théoriques de λ et celles systématiquement plus faibles qui sont déduites des spectres expérimentaux.

Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas de la circulation des billes de zinc puisque nous avons vu que les transitoires liés aux fluctuations de la résistance d'électrolyte ont la même forme que dans le cas des billes de verre, mais avec une inversion de signe.

Le Tableau III.4.7 donne un exemple de valeur de λ calculée à partir de l'expression (7), en ayant effectué une moyenne sur quatre enregistrements temporels $R_e(t)$ et d.s.p. correspondantes. La valeur $\langle \Delta_0 \rangle$ a été déterminée sur des enregistrements $\Delta R_e(t)$ effectués avec une faible concentration (0,08%) de billes.

Tableau III.4.7 : Paramètres caractéristiques des fluctuations $\Delta R_e(t)$ dues aux billes de zinc.

ϑ (cm.s ⁻¹)	% billes	$\psi_{V_{R_e}}^{(0)}$ (V ² /Hz)	$\psi_{R_e}^{(0)}$ (Ω^2 /Hz)	f_{c1} (Hz)	τ' (s)	$\langle \Delta_0 \rangle_{\pm 0,03}$ (Ω)	λ (s ⁻¹)	λ théorique (s ⁻¹)
120	2	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	170	$9,3 \cdot 10^{-4}$	0,07	$4,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$ $-6,8 \cdot 10^3$

Pour le calcul de λ théorique du Tableau III.4.7, deux diamètres de billes ont été considérés, 300 μm et 500 μm , qui sont les limites inférieure et supérieure de l'intervalle dans lequel sont compris les diamètres des billes de zinc utilisées dans la présente étude. On constate que λ et λ théorique sont en accord, et que λ confirme la valeur obtenue précédemment avec les billes de verre.

Une différence est à signaler entre les valeurs de $\langle \Delta_0 \rangle$ obtenues expérimentalement avec les billes de verre (Tableau III.4.4) et de zinc (Tableau III.4.7). La diminution de la résistance d'électrolyte due au passage d'une bille conductrice devant le collecteur est égale, en moyenne, à 3,5 fois l'augmentation de R_e due à une bille isolante.

On vient de montrer que les d.s.p. des fluctuations de la résistance d'électrolyte renseignent sur le nombre de billes qui passent par seconde devant le collecteur. Par contre, ces billes ne touchent pas toutes le collecteur. Ceci se vérifie par l'existence des deux types de transitoires $\Delta R_e(t)$, un seul, le type I, correspondant à un transitoire de potentiel $\Delta V(t)$, présentant un saut caractéristique de l'échange de charge entre les billes de zinc et le collecteur.

Si à partir des spectres $\psi_{V_{R_e}}$ on peut calculer le nombre de billes qui passent par seconde devant le collecteur, les enregistrements temporels des fluctuations de potentiel, $V(t)$, dues aux chocs des billes de zinc, nous ont permis par ailleurs de savoir combien de ces billes ont touché le collecteur par seconde. On obtient ainsi le rapport $\lambda_{HF}/\lambda_{MF}$ qui représente la fraction de billes qui se chargent sur le collecteur.

Tableau III.4.8 : Fraction de billes de zinc qui se chargent sur le collecteur.

% billes	$\lambda_{HF}/\lambda_{MF}$
0,08	0,8
0,4	0,3
2	0,23
4	0,23

On peut voir d'après le Tableau III.4.8 que le rapport diminue quand la concentration de billes augmente et qu'il y a une concentration critique de billes à partir de laquelle le rapport devient constant : pour la configuration de l'électrolyseur utilisé ici, si l'électrolyte est suffisamment concentré en billes, seulement 23% des billes qui passent devant le collecteur sont chargées, les autres restant au potentiel de repos.

On a vu au paragraphe III.3.3 que, dans le cas de billes de verre, les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ correspondaient exactement aux fluctuations de la chute ohmique, c'est-à-dire que :

$$\Delta V(t) = I \Delta R_e(t) \quad (12)$$

Cette relation se vérifie bien pour une polarisation élevée, où les spectres ψ_V et $\psi_{I\Delta R_e}$ se superposent parfaitement. Cependant, une faible polarisation ($i < 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) donne des spectres différents, les fréquences de coupure f_{c1} et f_{c2} , dans la région MF, arrivant même à disparaître sur les spectres ψ_V (Figure III.3.22B).

En toute rigueur, l'expression qui traduit les fluctuations de potentiel du collecteur autour de sa valeur moyenne est :

$$\Delta V(t) = I \Delta R_e(t) + \Delta V_e(t) \quad (13)$$

où $\Delta V_e(t)$ représente les fluctuations de potentiel différentes de celles de la chute ohmique, ΔV_e et ΔR_e pouvant avoir la même origine. $\Delta V_e(t)$ peut résulter, par exemple, de fluctuations locales de la concentration des ions à l'interface de l'électrode, ou celle des intermédiaires de réaction, ou encore des fluctuations des paramètres (conductivité, épaisseur) de la couche interfaciale, provoquées par la présence des billes.

La mesure simultanée de $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$ nous fournit les autospectres ψ_V et $\psi_{V_{R_e}}$, ainsi que l'interspectre $\psi_{V_{R_e},V}$. On peut en déduire le spectre ψ_{V_e} . En effet, si :

$$\Delta V_e(t) = \Delta V(t) - I \Delta R_e(t) \quad (14)$$

la transformée de Fourier de cette équation donne, avec les notations évidentes :

$$|\Delta V_e(f)|^2 = (\Delta V(f) - I \Delta R_e(f)) (\Delta V^*(f) - I \Delta R_e^*(f)) \quad (15)$$

soit :

$$|\Delta V_e(f)|^2 = |\Delta V(f)|^2 + |\Delta R_e(f)|^2 I^2 - 2I \operatorname{Re} (\Delta R_e(f) \cdot \Delta V^*(f)) \quad (16)$$

où Re désigne la partie réelle.

Et comme $\Delta V_{R_e} = a \Delta R_e$,

$$|\Delta V_e(f)|^2 = |\Delta V(f)|^2 + |\Delta V_{R_e}(f)|^2 \frac{I^2}{a^2} - \frac{2I}{a} \operatorname{Re} (\Delta V_{R_e}(f) \cdot \Delta V^*(f)) \quad (17)$$

La d.s.p. ψ_x d'un signal aléatoire $x(t)$ est proportionnelle au carré du module de la transformée de Fourier $X(f)$ de $x(t)$:

$$\psi_x(f) = \frac{2}{T} |X(f)|^2$$

où T désigne la durée d'acquisition du signal. La relation (17) donne alors la relation suivante entre les différents d.s.p. :

$$\psi_{V_e} = \psi_V + \frac{I^2}{a^2} \psi_{V_{R_e},V} - \frac{2I}{a} \psi_{V_{R_e},V} \quad (18)$$

ou bien :

$$\psi_{V_e} = \psi_V + \psi_{I\Delta R_e} - \frac{2I}{a} \psi_{V_{R_e},V} \quad (19)$$

où $\psi_{V_{R_e},V}$ est l'interspectre de $\Delta V(t)$ et $\Delta R_e(t)$ obtenu expérimentalement.

La Figure III.4.5 présente une comparaison entre la d.s.p. ψ_{V_e} calculée d'après (18) et celle de $\psi_{I\Delta R_e}$ pour le collecteur polarisé anodiquement. On voit bien

que pour une polarisation élevée le niveau du spectre de $\psi_{I\Delta R_e}$ dépasse d'autant plus celui de ψ_{V_e} que la concentration des billes est élevée (Figures A et B). Une faible concentration des billes et une faible polarisation amène les deux spectres pratiquement au même niveau (Figure C): On peut noter sur ces figures la disparition des fréquences de coupure f_{c1} et f_{c2} en MF sur les spectres ψ_{V_e} , ce qui prouve que les fluctuations ΔV_e ne sont pas dues à un effet ohmique.

Ceci montre bien que, à forte polarisation, le terme $\Delta V_e(t)$ de l'expression (13) est petit et la relation (12) se vérifie exactement. Pour une faible concentration de billes et une faible polarisation, le terme $I\Delta R_e(t)$ devient plus petit et comparable à $\Delta V_e(t)$. Dans ce cas, les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ peuvent résulter principalement du terme $\Delta V_e(t)$. Alors, la relation (12) ne se vérifie plus et les enregistrements temporels $V(t)$ et $I\Delta R_e(t)$, dans les conditions de la Figure III.4.5C, ne sont pas superposables.

Nous avons vu que, pour les billes de verre, le terme $\Delta R_e(t)$ étant positif, le terme $\Delta V(t)$ suit le signe du courant : il est positif pour une polarisation anodique et négatif pour une polarisation cathodique. Ainsi, les fluctuations de potentiel $\Delta V(t)$ sont toujours dirigées dans le sens d'une surpolarisation.

Si cette situation est bien vérifiée pour les billes de verre, ce n'est pas toujours le cas pour les billes de zinc.

La Figure III.4.6 présente les enregistrements temporels $V(t)$ et $R_e(t)$ pour le collecteur soumis à un bombardement de 0,08% de billes de zinc, et à une polarisation cathodique de 120 mA.cm^{-2} . On observe que, malgré la diminution de la résistance d'électrolyte, la fluctuation de potentiel est dirigée dans le sens d'une surpolarisation jusqu'au moment du choc où apparaît le transitoire exponentiel dépolarisant. Cela veut dire que l'électrode voit la bille qui s'approche comme un obstacle au passage du courant continu, malgré le caractère conducteur de la bille.

Dans ce cas, la relation (13) n'est plus valable car la variation de chute ohmique qui s'oppose au passage du courant continu est différente de celle obtenue par le signal alternatif de 100 kHz. Par conséquent, le calcul de ψ_{V_e} à partir de la relation (18) devient impossible.

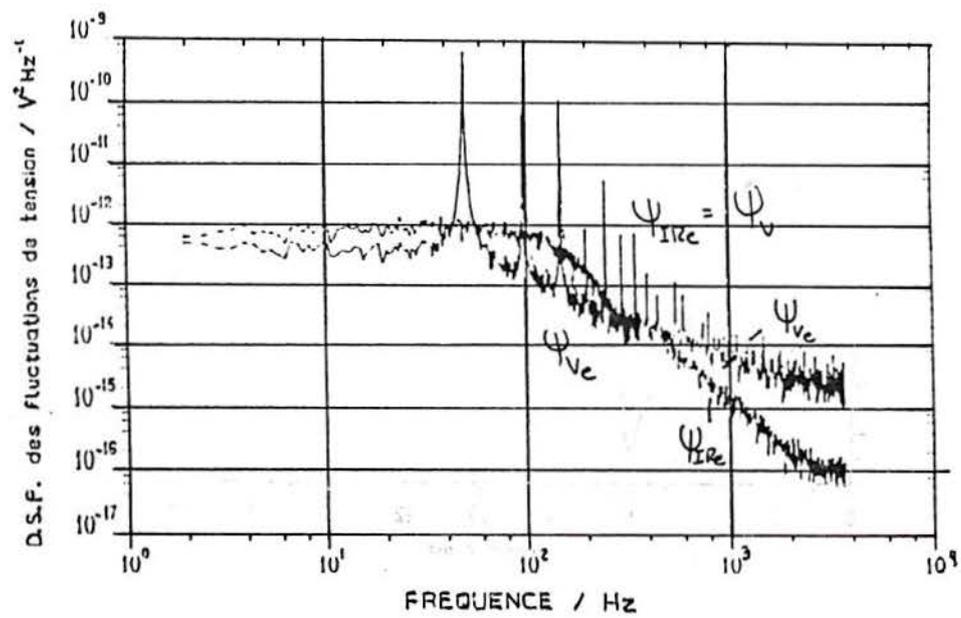
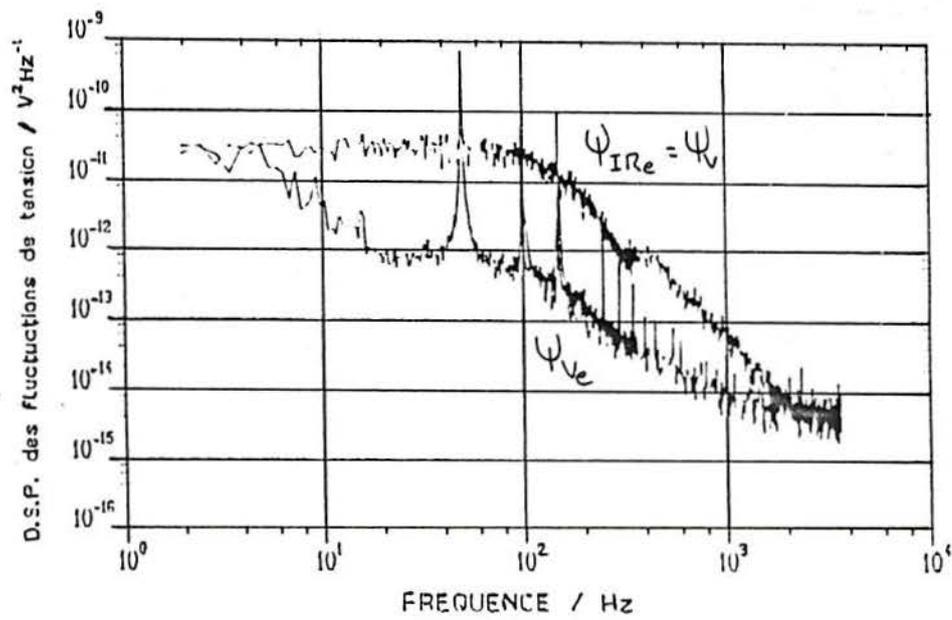
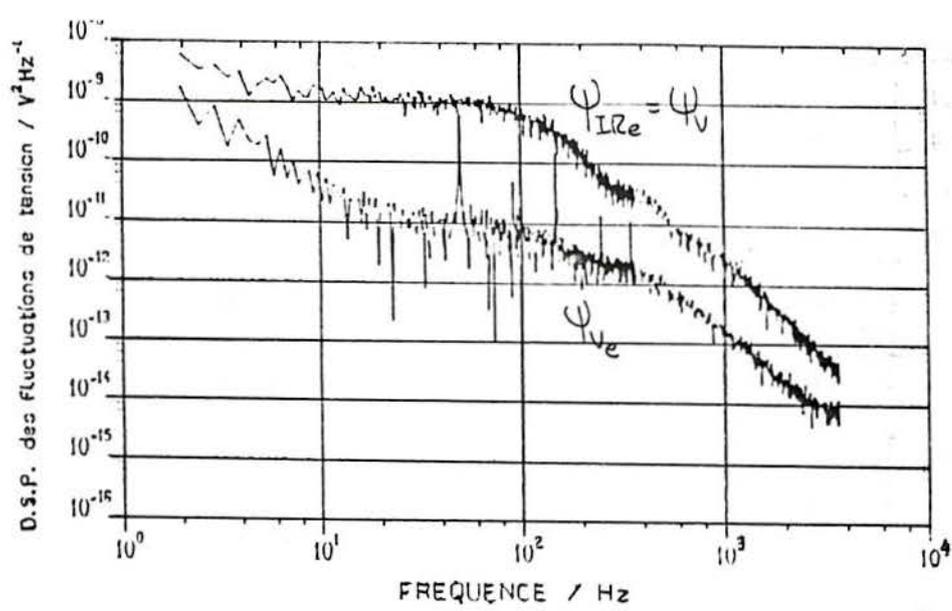


Figure III.4.5 : D.s.p. des fluctuations de chute ohmique, $\psi_{I\Delta R_e}$, et du terme $\Delta V_e(t)$, ψ_{V_e} en présence de billes de verre.

A. $i_a = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$, 2% en billes

B. $i_a = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$, 0,08% en billes

C. $i_a = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$, 0,08% en billes

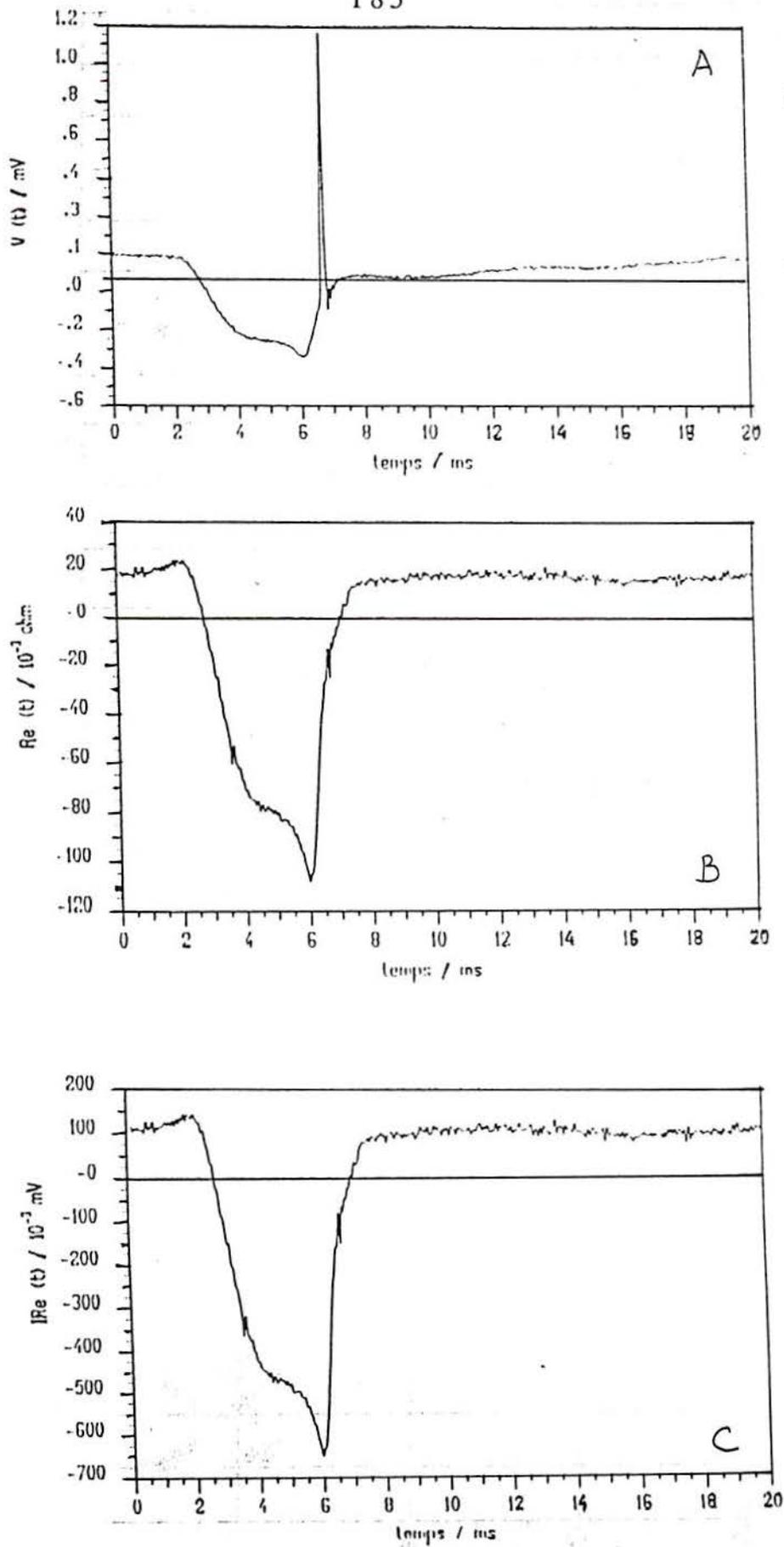


Figure III.4.6 : Enregistrements temporels de fluctuations de potentiel $V(t)$ et de la résistance d'électrolyte $R_e(t)$ en présence de billes de zinc (0,08%) ($i_c = 120 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\vartheta = 120 \text{ cm.s}^{-1}$).

- A. $V(t)$
- B. $R_e(t)$
- C. $I\Delta R_e(t)$

III.4.3. Conclusion

Les chocs des billes conductrices ou isolantes sur un collecteur de courant exercent des effets sur les phénomènes liés à l'électrocrystallisation et à la dissolution du zinc.

L'échange de charge électrique entre les billes de zinc et le collecteur est responsable du saut de potentiel qui dépolarise le collecteur au moment du choc. Après le choc, le collecteur revient à son état initial en déchargeant la capacité à travers l'impédance faradique. Cet effet se traduit par des transitoires à relaxation exponentielle avec une constante de temps égale à R_1C .

Les fluctuations dépolarisantes de potentiel permettent de retarder la dégénérescence des dépôts compacts formés sur le collecteur, due à la présence inévitable des ADZ.

Les ADZ créés par les billes de zinc empêchent la formation de la couche poreuse sur l'électrode de zinc lors de la polarisation anodique. En outre, les chocs des billes sur le collecteur parviennent à réduire la microrugosité de l'électrode corrodée.

Les chocs des billes de verre sur le collecteur pendant l'électrocrystallisation provoquent des excroissances avec une microrugosité tellement fine qu'elle donne à l'ensemble de la surface du dépôt un aspect brillant. Aux polarisations anodiques, ces chocs inhibent le développement de la couche poreuse de produits d'oxydation sur la surface de l'électrode et exercent un effet de brillantage par nivellement.

L'approche de billes conductrices ou isolantes vers le collecteur provoque des variations de la résistance d'électrolyte présentant deux constantes de temps caractéristiques, sans doute liées au temps d'approche des billes et à leur temps de séjour près du collecteur.

Dans le cas des billes de verre, les fluctuations de potentiel du collecteur aux moyennes fréquences proviennent entièrement des fluctuations de la résistance d'électrolyte. Pour les billes de zinc, les fluctuations de potentiel ont, au moins, deux origines : les fluctuations à haute fréquence sont liées à l'échange de charge électrique, et celles à moyenne fréquence liées à la résistance d'électrolyte.

CHAPITRE IV

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement de deux types d'électrode de zinc en milieu alcalin : une électrode poreuse traversée par un électrolyte et une électrode massive soumise à l'impact de billes mises en circulation avec l'électrolyte.

L'étude d'une électrode poreuse constituée de particules à travers lesquelles circule l'électrolyte alcalin a montré que cette électrode a un comportement semblable à celui d'une électrode plane : (i) un blocage à faible polarisation cathodique dû à la formation d'une couche semi-bloquante, ainsi qu'une activation brutale à polarisation plus élevée et (ii) une dissolution anodique qui s'active fortement avec la polarisation.

A partir des mesures d'impédance électrochimique, nous avons montré que l'électrode poreuse de zinc peut être considérée comme une électrode à pores cylindriques conforme au modèle de De Levie. En utilisant ce modèle et un programme d'ajustement par moindres carrés, nous avons pu caractériser la texture de l'électrode poreuse : nombre, rayon et longueur des pores. De plus, la détermination de la longueur de pénétration du courant dans les pores nous a permis d'avoir accès à la surface réelle active du milieu poreux. Les résultats d'ajustement montrent que le courant pénètre davantage dans les pores uniquement à très faible polarisation cathodique. Dès que la polarisation croît, l'électrode ne travaille qu'en surface. Sous polarisation anodique, la pénétration du courant est encore plus faible, ce qui fait que l'électrode ne travaille jamais en volume. Nous avons ainsi montré que, même avec une circulation forcée, la pénétration du courant dans une électrode poreuse de zinc reste très faible, notamment quand l'électrode débite anodiquement ou cathodiquement.

Pour une électrode massive soumise à l'impact des billes circulant dans l'électrolyte, les mesures d'impédance électrochimique complétées par l'observation microscopique des électrodes après polarisation ont montré que les chocs des billes sur le collecteur exercent des effets sur les phénomènes liés à l'électrocristallisation et à la dissolution du zinc, notamment sur les propriétés de la couche interfaciale qui contrôlent les processus se déroulant sur l'électrode de zinc.

Nous avons montré que la présence des billes de zinc dans l'électrolyte, en générant des espèces dissoutes appelées ADZ, interfèrent dans le processus de formation de la couche poreuse sur l'électrode polarisée anodiquement. En présence de ces espèces au sein de la solution, et avec une agitation suffisante, la couche ne se forme pas et l'électrode se corrode davantage. Cependant, les chocs des billes de zinc sur le collecteur parviennent à réduire la microrugosité de l'électrode corrodée.

Sous polarisation cathodique, les chocs des billes de zinc retardent la dégénérescence des dépôts compacts provoquée par ces mêmes espèces ADZ.

Les chocs des billes de verre sur le collecteur provoquent la formation de protubérances sur le dépôt de zinc, avec une microrugosité tellement fine qu'elle donne à l'ensemble un aspect brillant. Sous polarisation anodique, la formation de la couche de produits d'oxydation est inhibée et un effet de nivellement donne aussi un effet de brillantage.

L'association des techniques, comme l'impédance électrochimique et l'analyse temporelle et spectrale des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte, nous a permis d'identifier les processus impliqués dans les collisions entre les billes conductrices ou isolantes et le collecteur de courant.

Les chocs des billes de zinc sur le collecteur s'accompagnent d'un échange de charge électrique, et induisent des sauts de potentiel du collecteur suivis d'une relaxation exponentielle. La modélisation des fluctuations de potentiel du collecteur a permis de montrer que ce phénomène est lié au temps de recharge de la capacité du collecteur à travers l'impédance faradique après le contact bille-collecteur.

Les mesures simultanées des fluctuations de potentiel et de résistance d'électrolyte nous ont permis d'identifier les constantes de temps caractéristiques liées au temps d'approche des billes et à leur temps de séjour près du collecteur. Nous avons pu isoler l'événement élémentaire constitué par l'approche et le contact d'une bille sur le collecteur. Ainsi, nous avons montré que la résistance d'électrolyte est augmentée en présence des billes de verre et diminuée en présence des billes de zinc, à cause des variations de la conductivité moyenne de l'ensemble électrolyte-billes et d'un effet d'écran près de la surface. De plus, nous

avons pu séparer les deux composantes de la résistance d'électrolyte : celle liée au canal (entre l'électrode de référence et l'électrode de travail) et celle liée à l'interface métal-électrolyte qui concerne donc la zone très proche de l'électrode.

Nous avons montré que, dans le cas des billes de verre, les fluctuations de potentiel aux moyennes fréquences proviennent entièrement des fluctuations de la résistance d'électrolyte. Pour les billes de zinc, les fluctuations de potentiel ont, principalement, deux origines : les fluctuations en haute fréquence sont liées à l'échange de charge électrique entre le collecteur et les billes, et celles en moyenne fréquence sont liées aux fluctuations de la résistance d'électrolyte.

En analysant le comportement aléatoire des processus étudiés dans ce travail, nous avons pu obtenir des informations nouvelles sur les phénomènes élémentaires mis en jeu lors des contacts billes-collecteur et obtenir une estimation des paramètres qui les caractérisent.

L'ensemble de nos résultats apporte une certaine compréhension des phénomènes se déroulant sur une électrode de zinc placée dans une circulation d'électrolyte ou soumise aux chocs de particules de zinc. Ces données nouvelles ouvrent des perspectives pour le développement et le perfectionnement des batteries alcalines à électrode de zinc.

ANNEXE

La méthode du simplexe est due à Nelder et Mead (1965). Elle ne requiert que des calculs de fonctions (pas de calcul de dérivées). C'est le plus souvent la meilleure méthode pour un problème ne demandant pas trop de calculs. Un simplexe est une figure géométrique possédant, dans un espace à N dimensions, $N+1$ sommets, arêtes, faces polygonales, etc... On s'intéresse seulement aux simplexes non dégénérés, c'est-à-dire contenant un petit volume limité à N dimensions. Pour réaliser une minimisation multidimensionnelle, on part d'un point P_0 du simplexe défini par un "vecteur-paramètre" dont chaque composante est l'une des N variables indépendantes auxquelles on s'intéresse et l'algorithme fait son chemin dans cette topographie à N dimensions jusqu'à ce qu'il rencontre (au moins) un minimum.

En fait, on démarre avec $N+1$ "vecteurs", chacun ne différant de P_0 que par une composante. Pour chaque point du simplexe, on calcule une "fonction de coût" égale à la somme des carrés des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées selon la formule théorique (éventuellement pondérées par l'inverse des erreurs expérimentales).

La méthode du simplexe va réaliser une série de pas au cours desquels le point donnant la plus grande fonction de coût est déplacé par des opérations de réflexion, expansion, contraction du simplexe dans cet espace à N dimensions, opérations qui aboutissent toujours à une convergence vers un minimum de la fonction de coût.

Soit S_{2min} cette valeur minimum, NE le nombre de points expérimentaux et NP le nombre de paramètres. On définit, lorsque cette valeur est atteinte, une grandeur σ , appelée "facteur de qualité", égale à $\sqrt{S_{2min}/(NE-NP)}$.

Nous avons pris comme erreur a priori 1% sur le module de l'impédance. La valeur de σ est donc exprimée en pourcentage.

REFERENCES

- [1] F.R. McLARNON, E.J. CAIRNS, J. Electrochem. Soc., 138, 645 (1991).
- [2] N.A. HAMPSON, G.A. HERDMAN, R. TAYLOR
J. Electroanal. Chem., 25, 9 (1970).
- [3] T.P. DIRKSE, N.A. HAMPSON
Electrochim. Acta, 17, 135 (1972) ; 17, 1113 (1972).
- [4] T.P. DIRKSE
J. Electrochem. Soc., 126, 541 (1979) ; 126, 1456 (1979) ; 127, 1452 (1980).
- [5] J.O'M. BOCKRIS, Z. NAGY, A. DAMJANOVIC
J. Electrochem. Soc., 119, 285 (1972).
- [6] J. HENDRIKX, A. VAN DER PUTTEN, W. VISSCHER, E. BARENDRECHT
Electrochim. Acta, 29, 81 (1984).
- [7] Y.C. CHANG, G. PRENTICE,
J. Electrochem. Soc., 131, 1465 (1984) ; 132, 375 (1985).
- [8] D.A. PAYNE, A.J. BARD, J. Electrochem. Soc., 119, 1665 (1972).
- [9] A.R. DESPIC, D. JOVANOVIC, T. RAKIC, Electrochim. Acta, 21, 63 (1976).
- [10] I. EPELBOIN, M. KSOURI, R. WIART, J. Electrochem. Soc., 122, 1206 (1975).
- [11] C. CACHET, U. STRODER, R. WIART, Electrochim. Acta, 27, 903 (1982).
- [12] J. HENDRIKX, W. VISSCHER, E. BARENDRECHT
Electrochim. Acta, 30, 999 (1985).
- [13] C. CACHET, Z. CHAMI, R. WIART, Electrochim. Acta, 32, 465 (1987).
- [14] C. CACHET, B. SAIDANI, R. WIART, Electrochim. Acta, 33, 405 (1988).
- [15] B. SAIDANI
"Comportement cinétique de l'électrode de zinc en milieu alcalin :
mécanisme d'électrocrystallisation et de dissolution anodique en présence
d'une couche inhibitrice interfaciale"
Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (1989).
- [16] C. CACHET, B. SAIDANI, R. WIART, Electrochim. Acta, 34, 1249 (1989).
- [17] C. CACHET, B. SAIDANI, R. WIART
J. Electrochem. Soc., 138, n° 3, 678 (1991).
- [18] C. CACHET, B. SAIDANI, R. WIART, J. Electrochem. Soc., soumis.
- [19] A. HUGOT-LE GOFF, S. JOIRET, B. SAIDANI, R. WIART
J. Electroanal. Chem., 263, 127 (1989).
- [20] T.P. DIRKSE, J. Electrochem. Soc., 102, 497 (1955).

- [21] V.E. DMITRENKO, V.I. BAULOV, M.S. ZUBOV, A.V. KOTOV
Electrokhimiya, 15, 1728-1731 (1978).
- [22] T.P. DIRKSE, J. Electrochem. Soc., 128, 1412-1415 (1981).
- [23] C. CHOUVY-DEBIEMME
"Etude des solutions alcalines sursaturées en zinc (II) : structure et cinétique de décomposition", Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (1989).
- [24] J. McBREEN, W.E. O'GRADY
Meeting Electrochem. Soc., Philadelphia, USA, Abstract n° 348, 511 (1987).
- [25] P.C. FOLLER, J. Appl. Electrochem., 16, 527 (1986).
- [26] P.C. FOLLER, J. Appl. Electrochem., 17, 1296 (1987).
- [27] E.D. WOUMFO, O. VITTORI, J. Appl. Electrochem., 21, 77 (1991).
- [28] R. de LEVIE
in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering",
P. Delahay (Ed.), John Wiley and Sons, Volume 6, p.329 (1967).
- [29] H. KAISER, K.D. BECCU, M.A. GUTJAHR, Electrochim. Acta, 21, 539 (1976).
- [30] J.S. NEWMAN, C.W. TOBIAS, J. Electrochem. Soc., 109, 1183 (1962).
- [31] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II, 302, 281 (1986).
- [32] H. KRAMER, M. TOMKIEWICZ, J. Electrochem. Soc., 131, 1283 (1984).
- [33] O. LANZI, U. LANDAU, J. Electrochem. Soc., 137, 585 (1990).
- [34] I.D. RAISTRICK, Electrochim. Acta, 35, 1579 (1990).
- [35] Y. YAMAZAKI, N.P. YAO
J. Electrochem. Soc., 128, 1655 (1981) ; 128, 1658 (1981).
- [36] M.B. LIU, G.M. COOK, N.P. YAO, J. Electrochem. Soc., 129, 239 (1982).
- [37] W.G. SUNU, D.N. BENNION, J. Electrochem. Soc., 127, 2007 (1980).
- [38] T. KATAN, J.R. SAVORY, J. PERKINS, J. Electrochem. Soc., 126, 1835 (1979).
- [39] M.W. BREITER, Electrochim. Acta, 15, 1297 (1970).
- [40] A.J.S. McNEIL, N.A. HAMPSON, Surface Technology, 19, 335 (1983).
- [41] S.A.G.R. KARUNATHILAKA, N.A. HAMPSON, R. LEEK, T.J. SINCLAIR
J. of Power Sources, 2, 205 (1983).
- [42] P.F. MAHER, A.J.S. McNEIL, N.A. HAMPSON, Electrochim. Acta, 30, 947 (1985).
- [43] N.A. HAMPSON, A.J.S. McNEIL, J. of Power Sources, 15, 61 (1985).

- [44] A. DUFFIELD, P.J. MITCHELL, N.A. HAMPSON, N. KUMAR, D.W. SHIELD
J. of Power Sources, 15, 93 (1985).
- [45] C.D. IACOVANGELO, F.G. WILL, J. Electrochem. Soc., 132, 851 (1985).
- [46] J. JORNE, Y.J. LII, K.E. YEE, J. Electrochem. Soc., 134, 1399 (1987).
- [47] C.P. CHEN, J. Electrochem. Soc., 137, 212C (1990).
- [48] C. CACHET, R. WIART, Electrochim. Acta, 29, 145 (1984).
- [49] C. CACHET, C.P. DE PAULI, R. WIART, Electrochim. Acta, 30, 719 (1985).
- [50] L.M. GASSA, J.R. VILCHE, M. EBERT, K. JUTTNER, W.J. LORENZ
J. Appl. Electrochem., 20, 677 (1990).
- [51] D.D. MACDONALD, B.G. POUND, J. of Power Sources, 29, 477 (1990).
- [52] C. GABRIELLI, F. HUET, A. SAHAR, G. VALENTIN
J. Appl. Electrochem., Soumis.
- [53] H.B. SIERRA ALCAZAR, P.D. NGUYEN, A.A. PINOLI
Technology Base Research on the Slurry Zinc/Air Battery System.
Lawrence Berkeley Laboratory, Subcontract 4543210, July 1988.
- [54] H.B. SIERRA ALCAZAR, P.D. NGUYEN
22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference
Philadelphia, Pennsylvania, 10-14 August 1987.
- [55] A. MARSHALL, N.A. HAMPSON
Electroanal. Chem. and Int. Electrochem., 59, 19 (1975).
- [56] J.W. EVANS, G. SAVASKAN, J. Appl. Electrochem., 21, 105 (1991).
- [57] T. HUH, J.W. EVANS, J. Electrochem. Soc., 134, 308 (1987).
- [58] T. HUH, J.W. EVANS, J. Electrochem. Soc., 134, 317 (1987).
- [59] C. GABRIELLI, G. VALENTIN
Rechargeabilité de l'électrode de zinc dans les générateurs
électrochimiques, A.R.C. n° 3296, PIRSEM, Rapport final, Paris (1990).
- [60] Z. CHAJAR
Caractéristiques hydrodynamiques et de transfert d'un électrolyseur à lit de
billes transportées en régime hydrodynamique pulsé.
D.E.A. INPL, Nancy (1989).
- [61] A. SAHAR
Etude par analyse spectrale de processus aux électrodes fortement aléatoires.
Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 (1988).
- [62] R. WIART
Rechargeabilité de l'électrode de zinc dans les générateurs
électrochimiques, A.R.C. n° 3296, PIRSEM, Rapport final, Paris (1990).
- [63] C. GABRIELLI, F. HUET, A. SAHAR, R. WIART, J. ZOPPAS
176th Meeting of the Electrochemical Society, Hollywood, 6, Oct. 1989.

- [64] C. CACHET, C. GABRIELLI, F. HUET, R. WIART, J. ZOPPAS
Journées d'Electrochimie 89, Montpellier, Mai 1989.
- [65] D. BEDEAUX, Chem. Phys. Lett., 94, 324 (1983).
- [66] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, J. Electroanal. Chem., 138, 201 (1982).
- [67] F. HUET
Etude théorique et expérimentale du comportement stochastique d'une interface métal-électrolyte par l'analyse du bruit électrochimique en régime stationnaire.
Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Paris 6 (1984).
- [68] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, Electrochim. Acta, 31, 1025 (1986).
- [69] J.J. MIKSYS, J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., 123, 1030 (1976).
- [70] P.J. SIDES, C.W. TOBIAS, J. Electrochem. Soc., 127, 288 (1980).
- [71] R.W. LEWIS, J. TURNER, J. Appl. Electrochem., 5, 343 (1975).
- [72] R. OLTRA, C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM
Electrochim. Acta, 31, 1501 (1986).
- [73] M. AGU, T. KINOSHITA
Proceedings of the Symposium on *Electrochemical Aspects of Polymerization* p.41, Tokyo, Japan (1977).