

Correlation entre les courbes courant-tension et la morphologie des dépôts électrolytiques d'étain

PH. AUBRUN*, F. WENGER, R. WIART

Groupe de Recherche no 4 du C.N.R.S. 'Physique des Liquides et Electrochimie', Associé à l'Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received 6 September 1976

En contrôlant le transport de matière par diffusion au sein de l'électrolyte au moyen d'une électrode à disque tournant, on étudie le mécanisme de l'électrocristallisation de l'étain en milieu phénolsulfonique. Les courbes courant-tension stationnaires et les diagrammes d'impédance peuvent s'expliquer par la coexistence d'au moins trois espèces adsorbées à l'interface métal-électrolyte. L'apparition des trois variétés morphologiques (spongieuse, compacte, puis dendritique) de dépôt observées lorsqu'on augmente la densité de courant suggère, d'une manière analogue à l'électrocristallisation du zinc, l'intervention d'un processus autocatalytique dans le mécanisme réactionnel de décharge des ions Sn^{2+} et son couplage avec la diffusion superficielle d'adions du type Sn_{ads}^+ . La compétition entre l'adsorption d'hydrogène, capable d'inhiber la décharge des ions Sn^{2+} , et ce processus autocatalytique explique que, dans les conditions stationnaires, la courbe courant-tension soit parallèle à l'axe des courants dans une certaine gamme de densités de courant.

L'addition de dihydroxydiphénylsulfone dans l'électrolyte, qui élargit le domaine des densités de courant intermédiaires où le dépôt reste compact, modifie la cinétique de l'électrocristallisation en ayant pour effet de réduire l'importance relative du processus autocatalytique dans le mécanisme réactionnel.

The mechanism of the electrocrystallization of tin in a phenolsulphonic bath is studied by using a rotating disc electrode. The current-voltage curves plotted under steady-state conditions and the impedance diagrams can be explained by the coexistence of at least three adsorbed species at the metal-electrolyte interface. The three kinds of deposit morphology (spongy, compact, and dendritic) which are observed with increasing current density suggests, as in the case of zinc electrocrystallization, the coupling of an autocatalytic step occurring at the interface with the surface diffusion of adions such as Sn_{ads}^+ . The competition between this autocatalytic step and the hydrogen adsorption, which is able to inhibit the discharge of Sn^{2+} ions, explains why the steady-state current-voltage curves are parallel to the current axis in a certain range of current density.

With small amounts of dihydroxydiphenylsulphone in the electrolyte, the range of current density leading to compact deposits is widened. It is shown that the additive changes the coupling of the processes taking place at the interface and seems to decrease the importance of the autocatalytic step in the reaction mechanism.

1. Introduction

On sait que l'électrocristallisation de l'étain s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, responsable d'une certaine diminution du rendement du dépôt métallique lorsque le courant cathodique

augmente [1, 2]. De plus, la croissance de ce métal ne conduit à des dépôts électrolytiques compacts que dans un domaine restreint de densités de courant [1]. En dehors de cette plage, aux faibles densités de courant se forment des dépôts spongieux recouvrant irrégulièrement le substrat, tandis qu'aux fortes densités de courant la croissance de l'étain est dendritique.

* Centre de Recherches du Fer Blanc, Boîte Postale no 135, 57103 Thionville, France.

Ces propriétés de l'étain sont analogues à celles qui, dans le cas du zinc, ont pu être reliées à la cinétique des processus interfaciaux se déroulant au cours de l'électrocrystallisation. En effet, il a été montré que la succession des dépôts de zinc spongieux, compacts ou dendritiques observée en augmentant le courant, qui va de pair avec l'existence d'états stationnaires multiples (caractérisés par trois valeurs distinctes du courant pour une tension cathodique donnée), s'explique par un mécanisme réactionnel impliquant l'intervention de l'hydrogène adsorbé et d'un adion intermédiaire tel que Zn_{ads}^+ formé au cours de la réaction autocatalytique $Zn^{2+} + Zn_{ads}^+ + e \rightleftharpoons 2 Zn_{ads}^+$ [3]. Le couplage entre les réactions interfaciales mises en jeu et la diffusion superficielle des adions permet de rendre compte de la succession des trois types de morphologie observés [4]. En effet, ce couplage, analysé en termes de bilans de matière et d'électron tenant compte de la formation, de la consommation des adions intermédiaires ainsi que de leur diffusion en surface vers les sites de croissance, a permis de prévoir une distribution non uniforme de la densité de courant sur l'électrode. L'apparition de surintensités locales, aux faibles et aux très fortes valeurs de la densité de courant moyenne, explique la formation des dépôts spongieux aux faibles densités de courant, ainsi que l'initiation des dépôts dendritiques aux densités de courant élevées. C'est seulement aux densités de courant intermédiaires, là où le couplage ne prévoit aucune surintensité locale, que les dépôts sont compacts.

Le but de ce travail est d'étudier, à la lumière des résultats obtenus avec le zinc, la morphologie des dépôts électrolytiques d'étain en liaison avec les courbes courant—tension afin d'essayer d'expliquer l'origine des différentes variétés morphologiques. A cette fin, nous effectuerons une étude des courbes courant—tension stationnaires et cinétiques menée de pair avec une observation de la morphologie des dépôts.

2. Conditions expérimentales

2.1. Solutions électrolytiques et cellule d'électrolyse

L'électrolyte employé est un milieu phénolsulfonique utilisé industriellement dans les bains d'étaimage conduisant au fer blanc. Il contient des ions

Sn^{2+} (0.25 à 0.55 M) et H^+ (0.32 M) équilibrés par des ions phénolsulfonate. Les solutions étudiées ont été préparées à partir d'eau permutée sur résines échangeuses d'ions et de produits de pureté technique et d'origine Prolabo. Certaines solutions ont été additionnées de 'sulfone' (mélange constitué de 85% d'isomère 4—4' et de 15% d'isomère 2—4' de dihydroxydiphénylsulfone) de provenance Monsanto.

La cellule est en verre, de forme cylindrique et de contenance 300 cm³ environ. Elle est munie de deux parois entre lesquelles est entretenue une circulation d'eau thermostatée, permettant de maintenir la température de l'électrolyte à $50.0 \pm 0.2^\circ C$ pendant la durée de l'électrolyse.

L'anode est une plaque d'étain, de pureté supérieure à 99.9%, de forme cylindrique, et de grande surface par rapport à celle de la cathode. L'électrode de référence au calomel en solution saturée de chlorure de potassium KCl est mise en contact avec l'électrolyte par l'intermédiaire de deux compartiments munis de verres frittés. Le compartiment supérieur contient du KCl en solution saturée et le compartiment inférieur de l'électrolyte. Ce dispositif permet d'éviter toute pollution de l'élément de référence par l'électrolyte et toute introduction d'ions chlorure dans l'électrolyte.

Le dépôt électrolytique s'effectue sur la section droite (d'aire 0.2 cm²) d'un cylindre de fer Armco ou de cuivre. La surface latérale du cylindre est isolée de l'électrolyte par un revêtement de matière plastique thermorétractable. L'électrode, entraînée dans un mouvement de rotation uniforme autour d'un axe vertical, constitue un disque tournant à des vitesses pouvant varier entre 0 et 5000 tours mn⁻¹. Afin d'uniformiser la densité de courant sur le disque tournant [5], le revêtement de matière plastique thermorétractable qui isole la surface latérale du cylindre déborde sur le disque où il recouvre une couronne. En utilisant un tel dispositif pour préparer les dépôts électrolytiques, on obtient aux fortes densités de courant une croissance dendritique du dépôt qui se répartit uniformément sur toute la surface du disque, et non pas préférentiellement sur les bords de l'électrode. Avant chaque dépôt, la surface de l'électrode est polie au papier émeri (grade 600) puis rincée à l'eau permutée. L'épaisseur des dépôts, quelques dizaines de μm , est suffisante pour que la morphologie du dépôt ne dépende plus de l'épaisseur.

2.2. Tracé des courbes courant-tension

Les courbes courant-tension stationnaires ont été relevées dans des conditions galvanostatiques. Lorsque l'on impose un courant d'électrolyse d'une valeur donnée, pourvu que celle-ci soit assez faible, on évite la croissance dendritique du métal et des conditions stationnaires se maintiennent. En effet, l'enregistrement de la tension cathodique en fonction du temps révèle, après une période d'évolution de plusieurs minutes, un plateau qui définit la valeur stationnaire du potentiel d'électrode, la dérive de ce potentiel étant alors inférieure à 0.1 mV en 5 mn. Dans de telles conditions, la courbe courant-tension, qui peut être obtenue par valeurs croissantes ou décroissantes du courant, est unique et ne présente pas de phénomène d'hystérésis.

Afin d'atteindre la tension V de l'électrode, la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte entre la cathode et l'électrode de référence a été mesurée par une méthode de coupure [6] et à partir de la limite en haute fréquence de l'impédance. Dans le domaine des courants étudiés, l'erreur commise sur la valeur stationnaire de V est inférieure à 0.2 mV.

Par ailleurs, le tracé des courbes courant-tension dans une large gamme de tensions cathodiques a également été effectué dans des conditions potentiocinétiques, le potentiostat étant piloté par un générateur de signaux triangulaires dont l'amplitude et la fréquence permettent de régler la vitesse du tracé.

2.3. Mesure de l'impédance

L'impédance complexe $Z = R - jG$ de l'électrode a été obtenue en superposant au courant continu un courant sinusoïdal de faible amplitude. Les mesures ont été réalisées avec un analyseur de fonction de transfert (Solartron JM 1600 + JX 1639) relié à un galvanostat à large bande construit au laboratoire [7]. Un tel dispositif permet de mesurer aisément l'impédance électrochimique entre 10^{-3} Hz et 50 kHz environ.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Courbes courant-tension stationnaires

Sur la Figure 1, nous avons rassemblé les courbes

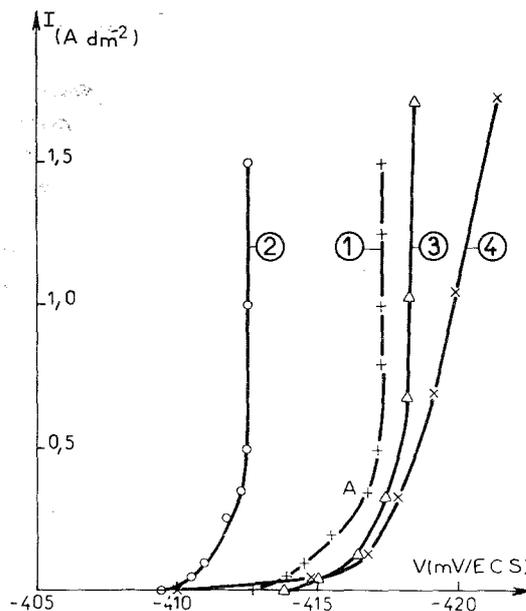


Fig. 1. Courbes courant-tension stationnaires relevées avec une électrode à disque tournant (vitesse de rotation: 2000 tours mn^{-1}) et pour divers électrolytes de teneur en H^+ 0.32 M. Concentration de Sn^{2+} : 0.25 M (courbes 1, 3 et 4); 0.55 M (courbe 2). Concentration de 'sulfone': 2 g l^{-1} (courbe 3), 10 g l^{-1} (courbe 4).

courant-tension stationnaires obtenues avec des électrolytes de diverses compositions. De manière que l'étain puisse se déposer sur la totalité de l'électrode, la cathode de fer Armco a été recouverte au préalable d'une couche d'étain formée au cours d'une impulsion potentiostatique (tension: -720 mV/ECS) de durée 6 sec. Toutes ces courbes ont été relevées en fixant la vitesse de rotation de l'électrode à disque à 2000 tours mn^{-1} , c'est-à-dire à l'abri de l'influence du transport de matière. En effet, au-dessus de 900 tours mn^{-1} , le tracé de ces courbes de polarisation ne dépend plus de la vitesse de rotation de l'électrode. Le tracé est limité à une valeur de la densité de courant (voisine de 1.5 A dm^{-2}) au-delà de laquelle les conditions stationnaires ne peuvent plus être définies selon le critère donné au paragraphe 2.2, la dérive du potentiel devenant supérieure à 0.1 mV en 5 mn.

Les courbes 1 et 2 correspondent à deux concentrations (0.25 et 0.55 M) de Sn^{2+} , la teneur en ions H^+ étant 0.32 M. On constate que les deux courbes sont semblables: le courant croît rapidement avec la surtension cathodique et les deux courbes présentent une partie verticale entre 0.5 et 1.5 A dm^{-2} .

Les courbes 3 et 4 ont été obtenues en introduisant dans l'électrolyte relatif à la courbe 1 des quantités croissantes de 'sulfone'. A la concentration de 2 g l^{-1} de 'sulfone' (courbe 3), on observe un simple décalage de la courbe courant-tension vers les potentiels cathodiques. A la concentration de 10 g l^{-1} (courbe 4) correspondant à la saturation, le décalage est plus fort, il augmente avec la densité de courant et la courbe ne présente plus de partie verticale.

3.2. Diagrammes d'impédance

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure 2, dans le plan complexe (R, jG), le diagramme d'impédance obtenu dans les conditions stationnaires de polarisation du point A de la Figure 1, où la densité de courant est de 0.35 A dm^{-2} . En haute fréquence, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte, qui a été prise comme origine sur l'axe des R . Entre 1.5 kHz et 0.3 Hz , on obtient un arc capacitif très aplati, la fréquence de relaxation correspondant au sommet de cet arc étant centrée autour de 10 Hz . Aux fréquences inférieures à 0.3 Hz , l'impédance devient inductive ($G < 0$) et on constate l'existence de deux constantes de temps, correspondant approximativement aux fréquences de relaxation 0.05 et 0.005 Hz . L'extrapolation du diagramme à fréquence nulle, tracée en

pointillé, coïncide avec la résistance de polarisation R_p , donnée par la pente de la courbe courant-tension au point A.

En présence de 10 g l^{-1} de 'sulfone', le potentiel de la cathode subit des fluctuations lentes autour de sa valeur moyenne qui ne permettent pas de déterminer avec précision le diagramme d'impédance en basse fréquence.

3.3. Morphologie des dépôts électrolytiques

En absence de 'sulfone' dans l'électrolyte, nous avons observé, en augmentant la densité de courant, la succession des trois types de dépôts: spongieux, compact et dendritique. A titre d'exemple, les Figures 3–6 montrent l'aspect au microscope

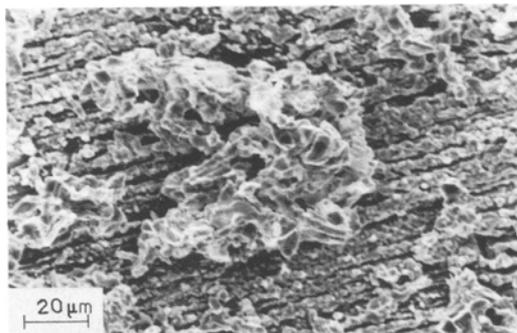


Fig. 3. Observation au microscope électronique à balayage (M.E.B.) d'un dépôt obtenu à 0.16 A dm^{-2} avec l'électrolyte ($\text{H}^+ 0.32 \text{ M}$; $\text{Sn}^{2+} 0.25 \text{ M}$) et une électrode à disque tournant à $2000 \text{ tours mn}^{-1}$.

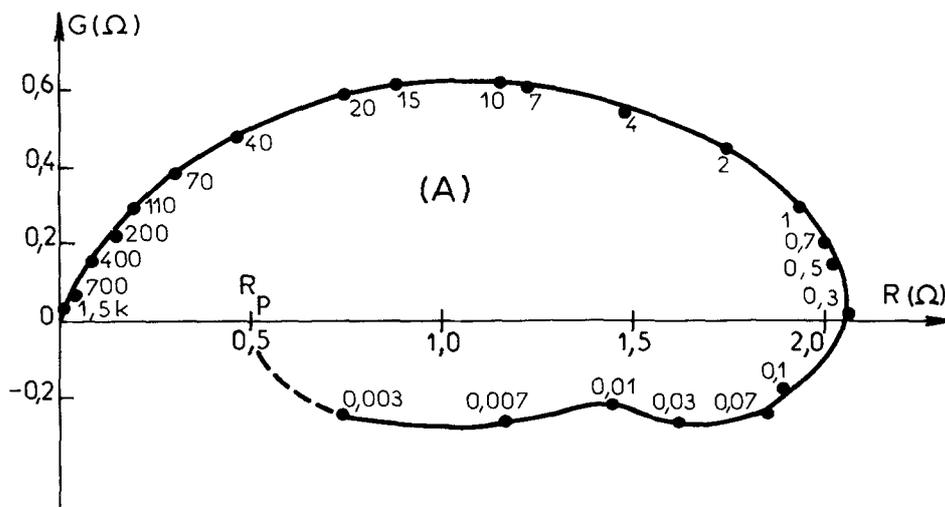


Fig. 2. Diagramme d'impédance obtenu dans les conditions de polarisation du point A de la Figure 1.

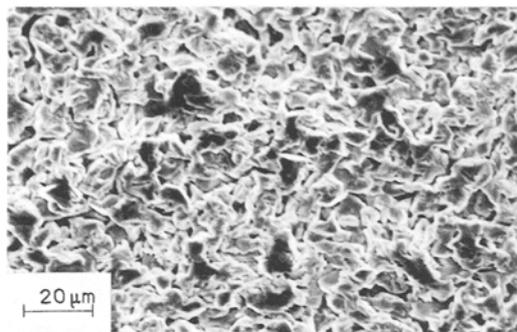


Fig. 4. Observation au M.E.B. d'un dépôt obtenu à 0·8 A dm⁻². Les autres conditions sont données Figure 3.

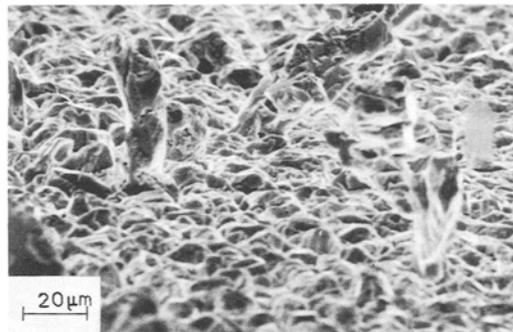


Fig. 6. Observation au M.E.B. d'un dépôt obtenu à 8 A dm⁻². Les autres conditions sont données Figure 3.

électronique à balayage de dépôts d'épaisseur 20 μm et préparés à différentes densités de courant à partir de l'électrolyte de concentration 0·25 M en Sn²⁺ et 0·32 M en H⁺. Aux densités de courant inférieures à 0·4 A dm⁻² environ, le dépôt, de type spongieux, est préférentiellement localisé en certaines zones de l'électrode où apparaissent des blocs ayant une structure poreuse, séparés les uns des autres comme ceux que l'on voit sur la Figure 3, relative à un dépôt préparé à 0·16 A dm⁻².

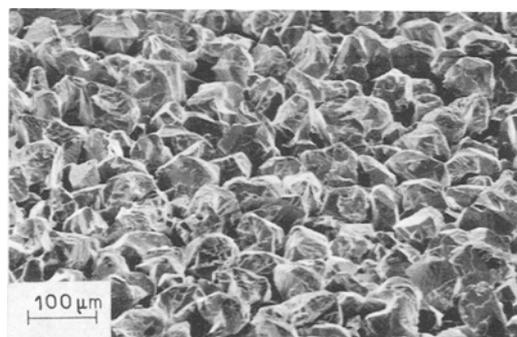


Fig. 5. Observation au M.E.B. d'un dépôt obtenu à 5 A dm⁻². Les autres conditions sont données Figure 3.

Quand la densité de courant augmente, le dépôt devient compact et il recouvre progressivement toute la surface de l'électrode de façon uniforme. Les Figures 4 et 5 montrent l'aspect de dépôts compacts obtenus respectivement à 0·8 et 5 A dm⁻². Aux densités de courant plus élevées, se forment sur le dépôt compact des dendrites comme celles présentées sur la Figure 6, pour laquelle la densité de courant est 8 A dm⁻².

L'introduction de 'sulfone' dans l'électrolyte a pour effet d'élargir le domaine des densités de

courant intermédiaires où le dépôt est compact. Par exemple, pour une concentration de 'sulfone' égale à 10 g l⁻¹, le dépôt est compact entre 0·16 et 18 A dm⁻² approximativement. Au-delà, on retrouve des excroissances dendritiques sous forme de gros cristaux disséminés sur la surface: ce type d'excroissance apparaît sur la Figure 7, relative à un dépôt obtenu à 20 A dm⁻².

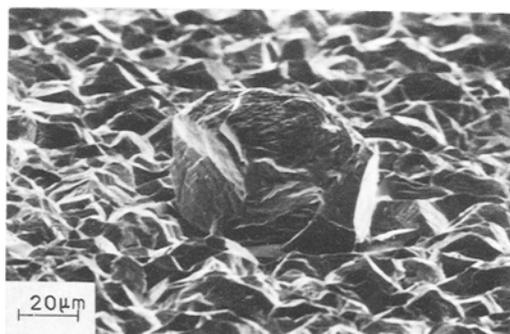


Fig. 7. Observation au M.E.B. d'un dépôt obtenu à 20 A dm⁻² avec l'électrolyte (H⁺ 0·32 M; Sn²⁺ 0·25 M; 'sulfone' 10 g l⁻¹) et une électrode à disque tournant à 2000 tours mn⁻¹.

3.4. Courbes courant–tension potentiocinétiques

Comme de telles courbes ont été enregistrées dans des conditions non stationnaires et dans une gamme de densités de courant atteignant 150 A dm⁻², la seule tension cathodique considérée U contient encore un terme de chute ohmique qui n'a pu être déterminé.

Sur la Figure 8, nous avons représenté les courbes obtenues au cours de deux cycles successifs avec l'électrolyte de composition Sn²⁺ 0·25 M

et H^+ 0.32 M, l'électrode à disque, en fer Armco, étant immobile. Les balayages en tension ont été effectués à la vitesse de 4 V mn^{-1} ; la flèche simple indique le sens du premier cycle, la flèche double celui du second. Sur le premier parcours 'aller', on remarque une diminution du courant (pente négative de la courbe) lorsque la tension passe de -0.55 à -0.65 V/ECS environ. L'augmentation du courant qui succède à cette diminution coïncide avec le début du dégagement d'hydrogène sur l'électrode de fer. Le parcours 'retour' ainsi que toute la courbe enregistrée au cours du second cycle ne présentent plus de pente négative.

L'existence de la pente négative n'est pas une propriété spécifique du fer qui constitue le substrat du dépôt, car on la retrouve avec un support en cuivre ou un support en étain. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure 9 les courbes courant-tension obtenues avec une électrode immobile d'étain, les autres conditions étant rigoureusement les mêmes que celles de la Figure 8. Avec un substrat en cuivre, les résultats sont analogues.

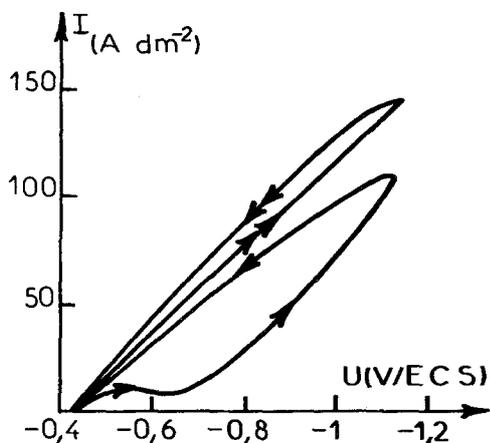


Fig. 8. Courbes courant-tension potentiocinétiques enregistrées lors de 2 cycles successifs (1er cycle \rightarrow ; 2e cycle \Rightarrow) avec une vitesse de balayage en tension de 4 V mn^{-1} . Electrolyte: H^+ 0.32 M; Sn^{2+} 0.25 M. Electrode de fer immobile.

L'agitation de l'électrolyte réalisée en faisant tourner l'électrode modifie le tracé des courbes potentiocinétiques d'une manière indépendante de la nature du support: en particulier, dès 100 tours mn^{-1} , la pente négative disparaît. A partir de 900 tours mn^{-1} , le tracé des courbes devient

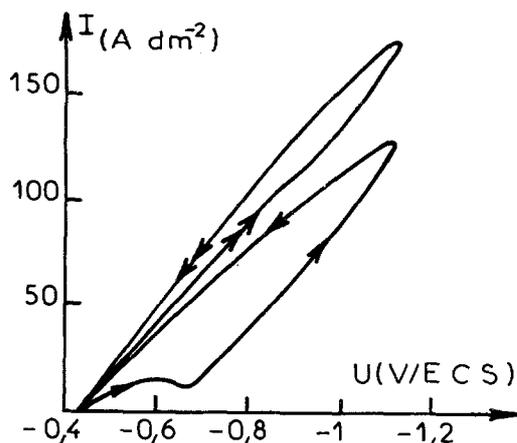


Fig. 9. Courbes courant-tension potentiocinétiques enregistrées avec une électrode immobile d'étain. Les autres conditions sont celles de la Figure 8.

indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode: par exemple, les courbes obtenues dans ces conditions avec un support de fer sont représentées sur la Figure 10.

L'addition de 10 g l^{-1} de 'sulfone' à l'électrolyte a pour effet de réduire considérablement la densité de courant dans toute la gamme de tensions cathodiques explorée. Les courbes enregistrées avec une électrode de fer tournant à 900 tours mn^{-1} sont représentées sur la Figure 11. Le dégagement d'hydrogène débute vers -1 V/ECS , là où débute l'augmentation de courant visible sur le premier parcours 'aller'.

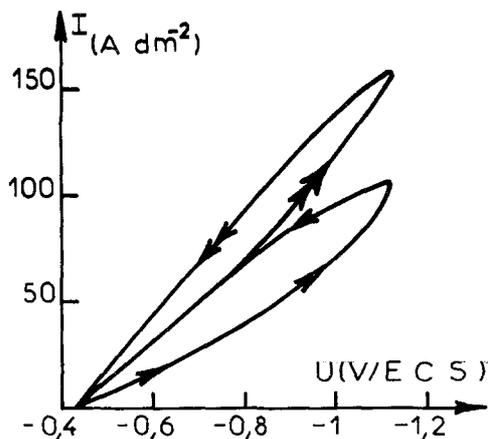


Fig. 10. Courbes courant-tension potentiocinétiques enregistrées avec une électrode de fer tournant à 900 tours mn^{-1} . Les autres conditions sont celles de la Figure 8.

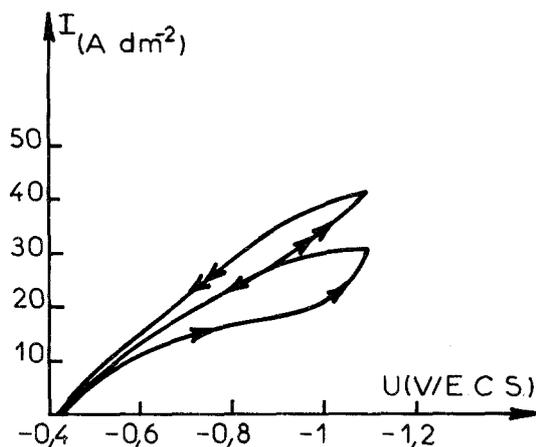


Fig. 11. Courbes courant-tension potentiocinétiques enregistrées en présence de 'sulfone' 10 g l^{-1} dans l'électrolyte. Les autres conditions sont celles de la Figure 10.

4. Discussion

4.1. Rôle de l'agitation

La pente négative observée sur les Figures 8 et 9, avec un substrat d'étain, de fer ou de cuivre, confirme un résultat déjà connu [2] et s'interprète par une inhibition de la réaction du dépôt métallique par l'hydrogène adsorbé. En effet, lorsque l'électrode est immobile, on conçoit que la vitesse du dépôt d'étain puisse être limitée par le transport de matière dès que la polarisation cathodique atteint $-0,55 \text{ V/ECS}$. Dans ces conditions, l'adsorption d'hydrogène est capable de s'activer davantage avec la polarisation cathodique que ne le fait la réaction de dépôt. Par suite, quand la polarisation croît, l'adsorption d'hydrogène diminue progressivement la surface de l'électrode où le métal se dépose, et le courant de dépôt diminue (pente négative). Au delà de $-0,65 \text{ V/ECS}$, dès que le dégagement d'hydrogène commence, la surface se débloque et le courant croît à nouveau avec la polarisation cathodique.

Cette pente négative ne se retrouve pas lors du parcours 'retour' ni lors du deuxième cycle de tracé, probablement parce que l'effet inhibiteur de l'hydrogène adsorbé devient mineur devant l'évolution de la surface du dépôt, due à la croissance permanente des dendrites apparues lors du premier parcours 'aller'.

Lorsqu'on augmente la vitesse de rotation de l'électrode, on augmente la vitesse limite du dépôt

d'étain. La réaction de dépôt peut maintenant s'activer plus fortement avec la polarisation cathodique que ne s'active la formation de l'hydrogène adsorbé, et la pente négative de la courbe courant-tension disparaît (Figure 10).

Une augmentation de la concentration des ions Sn^{2+} dans l'électrolyte, qui a également pour effet d'augmenter le courant limite du dépôt métallique, a un effet analogue à l'accroissement de vitesse de rotation de l'électrode. Ceci confirme que la pente négative observée Figures 8 et 9 résulte de la compétition entre le dépôt métallique et l'adsorption de l'hydrogène sur l'électrode.

Aux vitesses de rotation du disque tournant supérieures à $900 \text{ tours mn}^{-1}$, les courbes courant-tension obtenues dans des conditions stationnaires ou potentiocinétiques ne dépendent plus de la vitesse de rotation. Elles correspondent donc à des conditions de dépôt électrolytique qui se déroule à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion. Il est important de remarquer que de telles conditions expérimentales sont assez proches, du point de vue hydrodynamique, des conditions d'étamage industriel des bandes d'acier extra-doux où le dépôt d'étain a lieu également à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion [8]. En effet, dans un bac d'étamage, la bande défile devant les anodes, la distance entre la bande et les anodes étant suffisamment faible pour que le nombre de Reynolds puisse s'exprimer par la formule $(Re) = Ud/\nu$ avec U = vitesse de la bande, d = distance anode-cathode, ν = viscosité cinématique du fluide. Pour une vitesse faible de la bande ($U = 4 \text{ m s}^{-1}$), et en prenant $d = 5 \text{ cm}$, et $\nu = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, on obtient $(Re) = 4 \times 10^5$, ce qui signifie que l'on se trouve en régime d'écoulement turbulent, le nombre de Reynolds critique étant $(Re_c) = 3 \times 10^3$ [9].

Or, avec l'électrode à disque tournant à $900 \text{ tours mn}^{-1}$, le nombre de Reynolds $(Re) = \Omega r^2/\nu$ (Ω = vitesse angulaire du disque, r = rayon du disque), vaut seulement $1,2 \times 10^3$, ce qui est inférieur au nombre de Reynolds critique $(Re_c) = 3 \times 10^5$, propre au cas du disque tournant [9]. Etant donné que le dépôt d'étain s'effectue à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion vers l'électrode à disque tournant où l'écoulement du fluide est laminaire, il en est a fortiori de même dans les bacs d'étamage industriel où le régime d'écoulement est turbulent.

4.2. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'étain

Les diagrammes d'impédance relevés à l'abri de l'influence du transport de matière amènent à penser que l'électrocristallisation de l'étain se déroule selon un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes impliquant la coexistence à l'interface d'au moins trois espèces intermédiaires adsorbées. En effet, ces diagrammes révèlent l'existence d'au moins trois processus de relaxation d'origine faradique. D'une part, l'impédance inductive observée en basse fréquence (Figure 2) est caractérisée par deux constantes de temps distinctes. D'autre part, on ne peut raisonnablement admettre que l'arc capacitif aplati obtenu aux fréquences supérieures à 0.3 Hz puisse correspondre uniquement à la capacité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert car l'ordre de grandeur de la capacité mesurée ne concorde pas avec celui de la capacité de double couche. De fait, à partir de la valeur moyenne de la constante de temps mesurée, on calcule une capacité de $3.5 \times 10^4 \mu\text{F cm}^{-2}$ de surface géométrique, ce qui doit correspondre en réalité à une capacité un peu plus faible par unité de surface réelle. Une telle valeur de capacité est environ 1000 fois plus forte que la valeur usuelle de la capacité de double couche. Par conséquent, il semble plutôt que la boucle capacitive observée résulte, au moins partiellement, d'un processus de relaxation d'origine faradique.

La résistance de polarisation nulle qui caractérise la partie verticale des courbes courant-tension stationnaires (Figure 1) ne peut s'expliquer par une simple décharge de l'ion Sn^{2+} en deux étapes mono-électroniques successives où chaque réaction élémentaire suivrait la loi de Tafel. En effet, le courant stationnaire pourrait alors s'exprimer par des fractions rationnelles de termes s'activant exponentiellement avec la tension cathodique et conduisant toujours à une résistance de polarisation positive.

Par contre, la résistance de polarisation nulle peut s'expliquer par l'intervention dans le mécanisme réactionnel d'un processus de type autocatalytique analogue à celui qui est à l'origine des résistances de polarisations nulles ou négatives observées lors de l'apparition d'états stationnaires multiples dans le cas de l'électrocristallisation du zinc [3]. De plus, la présence d'un processus réactionnel autocatalytique et son couplage avec la

diffusion superficielle d'adions du type Sn_{ads}^+ expliquent également les différentes variétés morphologiques (spongieuse, compacte ou dendritique) de dépôts électrolytiques qu'on observe successivement en augmentant le courant cathodique, aussi bien dans le cas du zinc que dans celui de l'étain. Enfin, une telle analogie entre les mécanismes réactionnels de décharge de Sn^{2+} et de Zn^{2+} concorde également avec la présence à l'interface d'au moins trois espèces intermédiaires adsorbées dont l'une, d'après le paragraphe 4.1 de cette discussion, est certainement l'hydrogène. En plus du recouvrement partiel de la cathode par les adions Sn_{ads}^+ et l'hydrogène adsorbé pouvant être à l'origine de deux des trois processus de relaxation en basse fréquence, il est possible que le troisième soit lié à l'adsorption des ions phénolsulfonate sur la cathode. En toute rigueur, il aurait été intéressant d'étudier les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance avec un électrolyte dépourvu d'ions phénolsulfonate. Malheureusement, comme nous nous en sommes aperçus en essayant d'utiliser un électrolyte acide à base de sulfate d'étain, il est pratiquement impossible d'obtenir des conditions stationnaires et des dépôts compacts: un tel fait recoupe l'expérience industrielle.

Il est toutefois à noter que la présente étude a été conduite à l'abri de l'influence du transport de matière par diffusion en régime hydrodynamique laminaire. On ne peut donc exclure que des régimes turbulents tels que ceux de l'étamage industriel puissent altérer la morphologie des dépôts et même révéler ainsi la trace de certaines espèces étrangères transportées par diffusion [10].

4.3. Effet inhibiteur de l'adjuvant

La présence de 'sulfone' dans l'électrolyte a pour effet d'inhiber la formation de dépôts spongieux ou dendritiques et d'élargir le domaine des densités de courant intermédiaires favorable à la croissance de dépôts d'étain compacts. Cet effet sur la morphologie du dépôt va de pair avec des modifications de la courbe courant-tension: réduction de la densité de courant à tension cathodique donnée et disparition de la partie verticale de la courbe courant-tension tracée dans les conditions stationnaires (Figure 1). De telles modifications signifient que la cinétique réactionnelle est modifiée de telle sorte que, non seulement la vitesse globale de dépôt soit diminuée, mais que l'effet du processus

autocatalytique se trouve amoindri. Là également, l'inhibition de la croissance irrégulière des dépôts d'étain présente des analogies avec l'inhibition de la croissance dendritique des dépôts de zinc par un adjuvant tel que l'acétate de plomb. En effet, il a été montré récemment que cet adjuvant a pour effet de ralentir préférentiellement certaines des réactions interfaciales aboutissant au dépôt de zinc, principalement en réduisant l'importance relative de la réaction autocatalytique [11]. Il est probable que l'addition de 'sulfone' à l'électrolyte d'étain agit sur le couplage entre les processus interfaciaux qui aboutissent à la formation du dépôt.

5. Conclusion

Cette étude des courbes courant—tension relevées au cours de l'électrocristallisation de l'étain en milieu phénolsulfonique, menée de pair avec un examen de la morphologie des dépôts électrolytiques au microscope électronique à balayage, nous a permis de dégager les conclusions suivantes:

(1) La pente négative qui apparaît lors d'un tracé potentiocinétique de la courbe courant—tension résulte de la compétition entre le dépôt métallique et le blocage de l'électrode par l'hydrogène adsorbé. Lorsque la vitesse du dépôt est limitée par la diffusion, l'adsorption d'hydrogène parvient à s'activer assez vite pour faire décroître le courant quand la polarisation cathodique augmente.

(2) L'apparition de dépôts d'étain spongieux compacts puis dendritiques en fonction de la densité de courant suggère, comme dans le cas du zinc, un couplage entre la diffusion superficielle des

adions du type Sn_{ads}^+ et un processus de type autocatalytique mis en jeu lors de la décharge des ions Sn^{2+} . De plus, l'étude stationnaire des courbes courant—tension et le relevé des diagrammes d'impédance sont également en accord avec l'existence d'un tel processus autocatalytique et avec la coexistence à l'interface d'au moins trois espèces intermédiaires adsorbées, parmi lesquelles l'hydrogène jouerait un rôle important.

(3) La présence de 'sulfone' dans l'électrolyte, qui favorise la croissance de dépôts d'étain compacts, a pour effet de diminuer la vitesse globale de l'électrocristallisation du métal et d'amoindrir l'importance relative du processus autocatalytique dans le mécanisme réactionnel.

References

- [1] V. Klapka, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34** (1969) 1491.
- [2] V. Ju Skominas, B. Ju Girduškas and V. A. Burokas, *Issled. Obl. Elektrosazdenija Metall.* **1** (1973) 205.
- [3] I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1206.
- [4] I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* **65** (1975) 373.
- [5] N. Ibl, *Oberfläche-Surface* **16** (1975) 23.
- [6] Ph. Morel, *Traitement de Surface* **89** (1969) and **91** (1970) 37.
- [7] C. Gabrielli and M. Keddam, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 355.
- [8] R. Wiart, F. Wenger and Ph. Aubrun, Rapport interne—Centre de Recherchs du Fer Blanc (1976).
- [9] H. Schlichting, 'Boundary layer theory', McGraw-Hill, New York (1968) p. 500 and 508.
- [10] Ph. Aubrun, Comm. à la First International Tinplate Conference, Londres (Oct. 1976).
- [11] J. Bressan, Ph. Gaillochet and R. Wiart, Comm. au 27e Congrès I.S.E. Zürich (Sept. 1976) 78 (extended abstracts).