

# *Électrodes minces de CdO préparées par pulvérisation réactive ('spray') ou par oxydation de cadmium déposé par métallisation sous vide. II. Hydratation et réduction des films de CdO*

M. HAMDANI, J. F. KOENIG, P. CHARTIER

*Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide\*, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg, France*

Received 12 May 1983

Les films CdO de quelques microns d'épaisseur obtenus par pulvérisation réactive et par métallisation-oxydation sont examinés du point de vue de leur hydratation en Cd(OH)<sub>2</sub> et de leur réduction à l'état de Cd métallique, en milieu potassique aqueux. Le coefficient de diffusion des molécules H<sub>2</sub>O à travers Cd(OH)<sub>2</sub> est mesuré en suivant la résistance des films, et est estimé de l'ordre de 10<sup>-10</sup> à 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> pour les deux types de préparation. Des oscillations de potentiel pendant la réduction à courant constant révèlent un mécanisme dû à la compétition entre la réduction de CdO, son hydratation en Cd(OH)<sub>2</sub>, la réduction et la dissolution de Cd(OH)<sub>2</sub>.

CdO films a few micrometers thick, which have been prepared by reactive spraying and by oxidation in air of evaporated cadmium, were examined with respect to their hydration into Cd(OH)<sub>2</sub> and to their reduction into Cd metal in aqueous potash solution. The diffusion coefficient of H<sub>2</sub>O molecules through Cd(OH)<sub>2</sub> was measured by monitoring the film resistance, and was found to be in the order of 10<sup>-10</sup> to 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> for both types of film. Oscillations of potential during the course of the reduction at constant current have unveiled a mechanism which is due to a competition between the reduction of CdO, its hydration into Cd(OH)<sub>2</sub>, the reduction and the dissolution of Cd(OH)<sub>2</sub>.

## 1. Introduction

Nous étudions, dans ce travail, le comportement électrochimique de films CdO préparés par pulvérisation réactive et par métallisation-oxydation [1], ainsi que leur cinétique d'hydratation en Cd(OH)<sub>2</sub>. L'intérêt de cette étude est de permettre d'envisager ultérieurement l'étude des conditions de formation des différentes variétés d'hydroxydes de cadmium à partir d'électrodes d'oxyde anhydre parfaitement bien caractérisées. L'application serait naturellement une meilleure compréhension de la formation de l'hydroxyde de cadmium dans l'accumulateur nickel-cadmium.

Du fait de l'importance pratique des accumulateurs nickel-cadmium, il existe déjà un nombre

important de travaux concernant le couple cadmium-oxyde ou hydroxyde de cadmium en milieu alcalin [2]. En ce qui concerne la nature des formes oxydées solides du cadmium, on considère généralement que celles qui sont présentes aux électrodes sont:

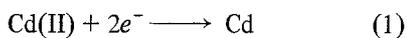
CdO cubique faces centrées,  
 $a = 4.71 \text{ \AA}$  (ASTM 5-640)  
 $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, hexagonal,  
 $a = 3.496 \text{ \AA}$   $c = 4.702 \text{ \AA}$  (ASTM 31-229)  
 $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, monoclinique [3, 4],  
 $a = 5.67 \text{ \AA}$   $b = 10.25 \text{ \AA}$   $c = 3.41 \text{ \AA}$   $\alpha = 91.4^\circ$

On signale également la présence du peroxyde CdO<sub>2</sub> et d'un hydroxyde de variété  $\alpha$ , mal cristallisé, qui, en milieu alcalin, se transforme rapide-

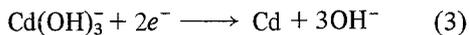
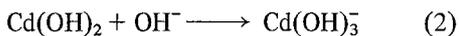
\*ERA au CNRS No. 468 'Electrochimie des Dérivés Métallo-minéraux et Métallo-organiques'.

ment en variété  $\beta$ . CdO lui-même se transforme en hydroxyde  $\beta$  ou  $\gamma$  suivant le pH de la solution ( $\beta$  quand la concentration en KOH est supérieure à  $7 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Ces espèces se réduisent électrochimiquement par des processus qui varient selon leur nature et selon les conditions de la réduction. Généralement, on s'accorde à penser que CdO se réduit préférentiellement par un mécanisme à l'état solide tel que



alors que les hydroxydes  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub> ou  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, dont la conductivité électronique est très faible, se réduisent selon un mécanisme de dissolution-précipitation:



la nature de l'espèce intermédiaire pouvant tout aussi bien être Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> [5] ou HCdO<sub>2</sub><sup>-</sup> [6] au lieu de Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> [7, 8]. La différence de potentiel rédox entre les Réactions 1 et 3 est faible (40 mV). L'oxyde se réduit à un potentiel moins cathodique que l'hydroxyde [7, 13].

Nous avons étudié le comportement électrochimique des films CdO en traçant, dans KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$ , les courbes intensité-potentiel et les courbes de réduction, à courant constant, potentiel – taux de décharge. Par ailleurs, pour étudier l'hydratation de CdO en milieu potassique, nous avons suivi la variation, en fonction du temps, de la résistance électrique des mêmes films de CdO en contact avec la solution KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Les films sont préparés comme précédemment décrit [1].

## 2. Comportement électrochimique

### 2.1. Préparation des électrodes

Les films de CdO sont préparés en différentes épaisseurs caractérisées par leur masse superficielle [1] en  $\text{mg cm}^{-2}$ , sur des substrats de verres de  $2.6 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.12 \text{ cm}$ . On réalise un contact électrique entre ces dépôts et un collecteur en cuivre (fil de diamètre 1 m) au moyen d'une goutte de laque d'argent (DEMETRON). Après séchage, on ajoute une goutte de résine polyester (SODY 33) de façon à obtenir une tenue mécanique correcte du fil de cuivre au film d'oxyde.

On recouvre de paraffine les parties de l'électrode dont on veut éviter le contact avec l'électrolyte. La surface frontale des films d'oxyde est alors de  $2 \text{ cm}^2$  environ.

### 2.2. Cellule de mesure

La cellule de mesure consiste en deux compartiments cylindriques parallèles de 2.5 cm et 1.5 cm de diamètres soudés entre eux par un tube de diamètres 1 cm et de longueur 1 cm. Ce tube de liaison comporte un verre fritté de porosité 4. Le volume de solution employée est de  $50 \text{ cm}^3$ .

### 2.3. Courbes intensité-potentiel

Ces courbes sont obtenues dans KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$  avec une vitesse de balayage du potentiel de  $1 \text{ V mn}^{-1}$ . L'électrolyte est agité, saturé en argon, et l'électrode vibrante vibre à la fréquence de 50 Hz parallèlement à sa surface avec une amplitude de 1 à 2 mm. La forme des courbes est montrée sur les Fig. 1 et 2. On constate que l'oxyde présente une grande zone d'électroinactivité: il pourrait donc servir de collecteur électronique à des couples oxydo-réducteurs dont le potentiel serait compris entre  $-1.1 \text{ V/ECS}$  et  $+0.65 \text{ V/ECS}$ . Le potentiel d'abandon des électrodes de CdO neuves dans KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$  est d'environ  $-0.2 \text{ V/ECS}$ .

Quand on procède à partir de la tension d'abandon à un balayage de potentiel vers les tensions cathodiques, on constate que la réduction électrochimique commence à  $-1.35 \text{ V/ECS}$ , puis, vers  $-1.5 \text{ V/ECS}$ , on observe le mur de la réduction de l'eau. Un balayage retour en potentiel vers les régions anodiques permet de détecter deux réactions d'oxydation, la première à  $-1.1 \text{ V/ECS}$ , qui est la réoxydation du cadmium métallique obtenu lors de la réduction précédente, la deuxième qui est le mur d'oxydation de l'eau à  $+0.7 \text{ V/ECS}$ . Quand on inverse une nouvelle fois le sens du balayage du potentiel vers les potentiels cathodiques, on observe que cette fois la réduction commence à  $-1.1 \text{ V/ECS}$ .

L'allure des courbes intensité-potentiel est identique que l'oxyde soit préparé par la méthode de pulvérisation réactive ou par la méthode de métallisation-oxydation [1]. On observe cependant que les courants sont de 10 à 30 fois plus

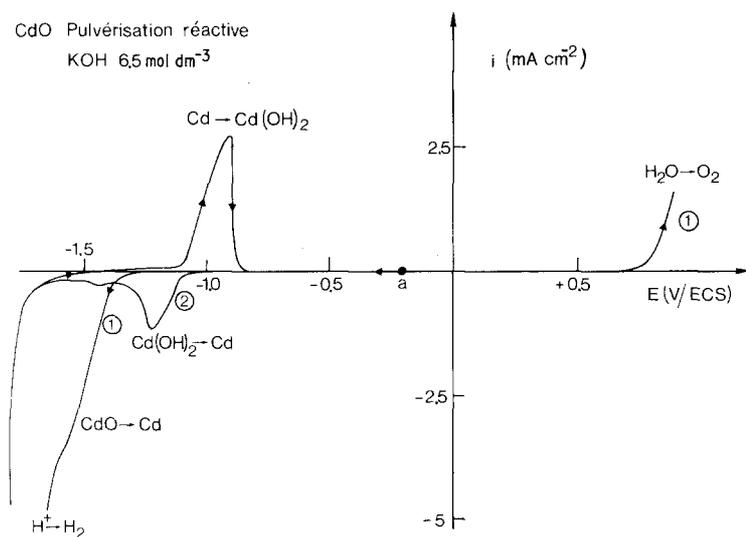


Fig. 1. Allure des relations courant-tension d'électrodes CdO préparées par pulvérisation réactive;  $a$  = potentiel d'abandon.

importants dans le cas des films de CdO obtenu par métallisation-oxydation. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la seule différence de conductivité des électrodes.

#### 2.4. Courbes de réduction à courant constant

**2.4.1. Electrodes d'oxyde préparé par pulvérisation réactive.** La Fig. 3 montre une courbe de réduction dans KOH 6,5 mol dm<sup>-3</sup> à 0,5 mA cm<sup>-2</sup> d'une couche de CdO obtenue par pulvérisation réactive. Au début de la réduction (A-B) on observe une diminution puis une augmentation du potentiel de l'électrode de 60 mV d'amplitude en quelques minutes. On observe

ensuite un palier (B-E) plus ou moins long, selon le courant de réduction, à -1,12 V/ECS. Ce palier est généralement le siège d'oscillations (C-D) de potentiels. Ces oscillations apparaissent pour un pourcentage de réduction (par rapport à la réduction complète de CdO) d'autant plus petit que le courant de réduction est grand. Leur période est de l'ordre de la minute, leur fréquence augmente et leur amplitude diminue au fur et à mesure que la réduction avance. On observe alors (D-E) la continuation du palier à -1,12 V/ECS puis la naissance d'une nouvelle série d'oscillations (E-F) de fréquence plus élevée et d'amplitude plus grande (période 40 s, amplitude 0,2 V). On observe ensuite un court palier (F-G) équivalent à 10%

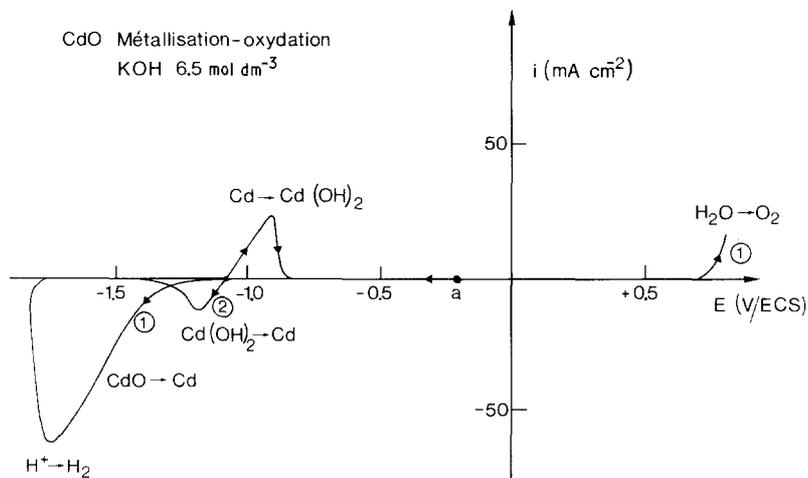


Fig. 2. Allure des relations courant-tension d'électrodes CdO préparées par métallisation-oxydation;  $a$  = potentiel d'abandon.

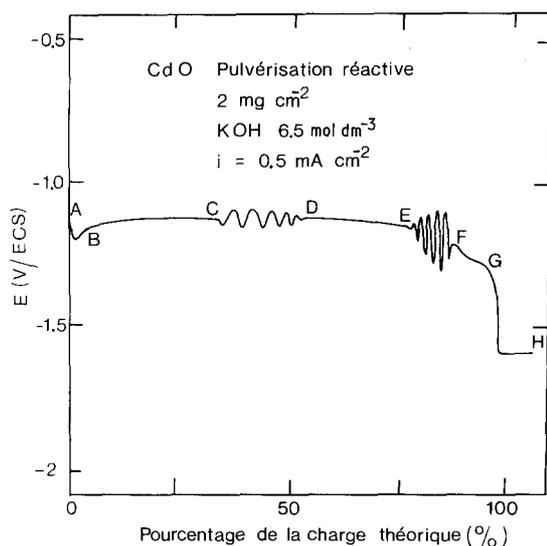


Fig. 3. Allure des courbes de réduction à intensité constante d'électrodes CdO préparées par pulvérisation réactive.

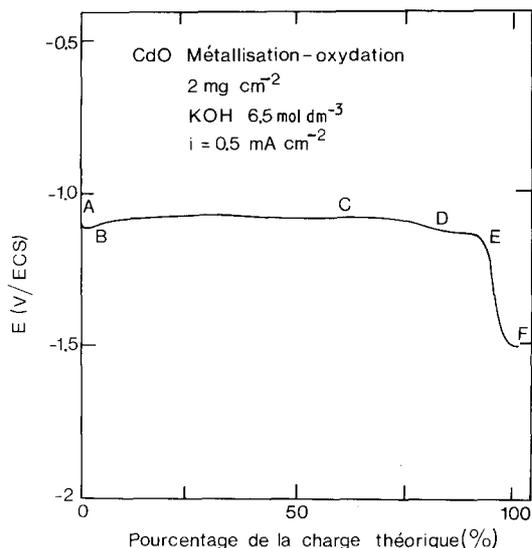


Fig. 4. Allure des courbes de réduction à intensité constante d'électrodes CdO préparées par métallisation-oxydation.

de la durée totale de réduction de CdO à  $-1.32$  V/ECS, et enfin (G–H), à  $-1.54$  V/ECS, la réduction de l'eau. Les deux types d'oscillations sont indépendants de l'agitation de l'électrolyte et de la vibration de l'électrode.

**2.4.2. Electrodes d'oxyde préparé par métallisation-oxydation.** La réduction à courant constant d'une électrode préparée par métallisation sous vide puis oxydation est identique, en ce qui concerne le début de la réduction et le niveau du palier principal (Fig. 4), à celle d'une électrode CdO préparée par pulvérisation réactive. Cependant pour des électrodes de masses comparables et dans des conditions de réduction identiques nous n'avons pas observé d'oscillations de tension sur les électrodes de CdO obtenu par métallisation-oxydation. Enfin le dernier palier avant la réduction de l'eau a lieu à  $-1.15$  V/ECS.

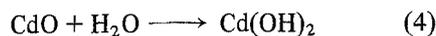
### 2.5. Rendement en courant de la réduction

La réduction exhaustive dans KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$  à  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  des électrodes préparées par pulvérisation réactive comme par métallisation-oxydation montre que le rendement en courant est proche de 100% quand le poids des électrodes dépasse  $3 \text{ mg cm}^{-2}$ . Ce rendement décroît pour des

masses superficielles inférieures à cette valeur mais reste élevé (75% à  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ ).

### 3. Hydratation de CdO dans KOH $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$

On peut montrer (Section 4) que la variation du potentiel au début des réductions à courant constant est due à la formation chimique d'un film d'hydroxyde sur la couche d'oxyde selon:



Les hydroxydes de cadmium sont assimilables à des isolants du point de vue de leur conductivité électronique. Leur conductivité ionique est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [7]. Les oxydes de cadmium sont par contre de bons conducteurs électroniques. A partir des mesures de la résistance électrique totale de films montés selon le schéma de la Fig. 5, nous obtenons pour des films CdO préparés par pulvérisation réactive une conductivité qui varie entre 100 et  $250 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Les films préparés par métallisation sous vide puis oxydation ont une conductivité comprise entre 200 et  $500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux de Choi *et al.* [10] ( $800 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) obtenus par la méthode de Valdes sur des échantillons polycristallins de CdO préparés par oxydation à l'air de cadmium métallique. La conductivité des

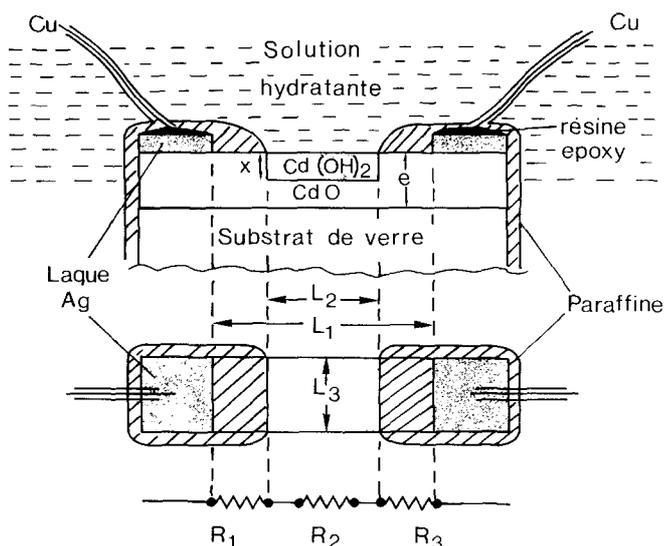


Fig. 5. Schéma d'une électrode pour l'étude de l'hydratation.

films préparés par pulvérisation réactive est comparable à celle de films obtenus par Lakshmanan [11] par pulvérisation cathodique soit avec une cathode en cadmium pur et une atmosphère résiduelle de 95% d'argon et 5% d'oxygène ( $110 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) soit avec une cathode composite (95% Cd + 5% In) et une atmosphère résiduelle d'argon et d'oxygène contenant plus de 90% d'argon ( $120\text{--}190 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Si on considère comme négligeable la conduction des films d'hydroxydes par rapport à celle des films d'oxydes et si l'épaisseur de film qui s'hydrate n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur totale du film, on peut suivre l'hydratation des films d'oxyde en mesurant l'évolution de leur résistance électrique en fonction du temps, quand ils sont en contact avec une solution hydratante.

### 3.1. Aspect théorique

Du point de vue théorique, on rend compte de l'évolution de la résistance électrique des couches de CdO en fonction du temps pendant leur hydratation en supposant que le film d'oxyde forme initialement un parallélépipède de matière homogène dont l'hydratation se fait à travers la couche d'hydroxyde déjà formée. On considère que l'étape qui limite la vitesse d'hydratation de CdO est la diffusion d'une espèce à travers cette couche d'hydroxyde déjà formée, d'épaisseur  $x$  fonction du temps (Fig. 5). On appelle  $D$  le

coefficient de diffusion de cette espèce dans l'hydroxyde et on suppose que le profil de concentration de cette espèce varie linéairement dans l'hydroxyde. Dans ces conditions le flux à travers la surface  $S$  de l'électrode en contact avec l'électrolyte est:

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{(C_2 - C_1)}{x} \quad (5)$$

avec  $C_1$  la concentration en molécules  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'électrolyte et  $C_2$  la concentration en molécules  $\text{H}_2\text{O}$  à l'interphase CdO/Cd(OH)<sub>2</sub>.

Au nombre de moles d'eau traversant la surface  $S$  par seconde correspond un volume d'oxyde transformé en hydroxyde égal à  $vJS$ , où  $v$  est le volume molaire de l'oxyde. La vitesse de l'augmentation de l'épaisseur  $x$  d'hydroxyde est alors tenant compte que  $C_2 = 0$  si c'est la diffusion qui est limitante  $dx/dt = vDC_1/x$ , dont on tire par intégration la relation:

$$x = (2vDC_1t)^{1/2} \quad (6)$$

en prenant  $t = 0$  à l'instant du contact entre CdO et l'électrolyte.

L'épaisseur des films est très faible ( $1\text{--}10 \mu\text{m}$ ) vis à vis de ses autres dimensions et la résistivité de Cd(OH)<sub>2</sub> est très supérieure à celle de CdO. On peut donc admettre en négligeant la conduction par la couche d'hydroxyde que la résistance électrique totale,  $R$ , des électrodes vaut, d'après la Fig. 5,  $R = R_1 + R_2 + R_3$ ,  $R_2$  étant la résistance de CdO sous-jacent à la couche d'hydroxyde, et

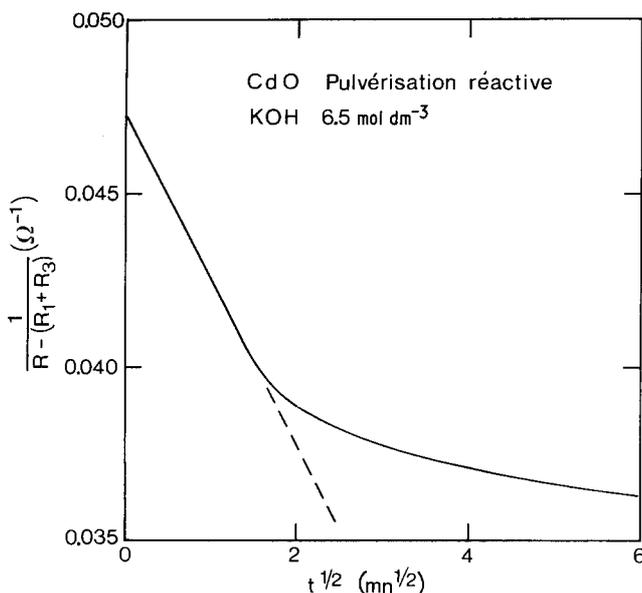


Fig. 6. Hydratation de CdO préparé par pulvérisation réactive; KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $L_1 = 1.4 \text{ cm}$   $L_2 = 1.2 \text{ cm}$   $L_3 = 1.05 \text{ cm}$ ,  $e = 4.5 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $R_1 + R_3 = 3.5 \text{ }\Omega$ .

$R_1 + R_3$  la somme des résistances des extrémités du film de CdO protégées de l'hydratation. Si on exprime  $R_2 = R - (R_1 + R_3)$  en fonction des dimensions de l'électrode ( $L_2$  longueur,  $L_3$  largeur et  $e$  épaisseur initiale), de la résistivité  $\rho$  de l'oxyde et de l'épaisseur  $x$  d'hydroxyde au temps  $t$ , on obtient pour  $R_2$  l'expression:

$$R_2 = \rho L_2 / (e - x) L_3 \quad (7)$$

On aboutit finalement à une relation linéaire entre l'inverse de la résistance totale d'une électrode, corrigée des résistances  $R_1$  et  $R_3$ , et la racine du temps écoulé depuis le début de l'hydratation:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{R - (R_1 + R_3)} &= A(t)^{1/2} + B \\ A &= -\frac{L_3(2vDC_1)^{1/2}}{\rho L_2} \text{ et } B = \frac{eL_3}{\rho L_2} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

### 3.2. Montage expérimental

Le principe de la mesure de la résistance électrique de l'électrode consiste simplement à imposer une tension électrique aux extrémités de l'électrode (Fig. 5) et à mesurer le courant la transversant. On opère en courant continu de façon que la capacité de la double couche CdO — électrolyte ne joue pas un rôle de shunt, et on impose une faible tension électrique (250 mV) de façon que toute la surface de l'électrode reste dans le domaine d'électro-inactivité.

### 3.3. Résultats expérimentaux

A partir des enregistrements continus de la résistance globale des électrodes en fonction du temps, on trace les courbes  $1/[R - (R_1 + R_3)]$  en fonction de la racine carrée de  $t$  (Fig. 6 et 7). L'électrolyte est KOH  $6.5 \text{ mol dm}^{-3}$ , pour lequel  $C_1 = 0.0512 \text{ mole cm}^{-3}$  [9]. On a pris pour volume molaire  $v$  celui de l'oxyde CdO cubique:  $v = 15.75 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  [12]. L'électrolyte est saturé en CdO, et  $T = 25^\circ \text{ C}$ . Les valeurs  $R_1$  et  $R_3$  correspondant à chacune des courbes sont calculées à partir des dimensions et de la résistance initiale des électrodes:  $R_1 + R_3 = R(L_1 - L_2)/L_1$ , où  $L_1$  est la longueur totale de l'électrode, entre les contacts à Ag.

On constate que les courbes expérimentales présentent bien une partie rectiligne dont on peut déduire la valeur du produit  $DC_1$ . Les valeurs obtenues sur plusieurs électrodes sont groupées dans le Tableau 1. Si on admet que c'est  $\text{H}_2\text{O}$  qui constitue l'espèce diffusante limitant l'hydratation, on peut alors calculer son coefficient de diffusion  $D_{\text{H}_2\text{O}}$ . On constate que les valeurs de  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  dans le film d'hydroxyde sont comprises entre  $2$  et  $20 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  environ et que la dispersion des résultats est plus importante dans le cas d'électrodes préparées par pulvérisation réactive que dans le cas d'électrodes préparées par métallisation-oxydation.

A l'issue de la phase de croissance qui corre-

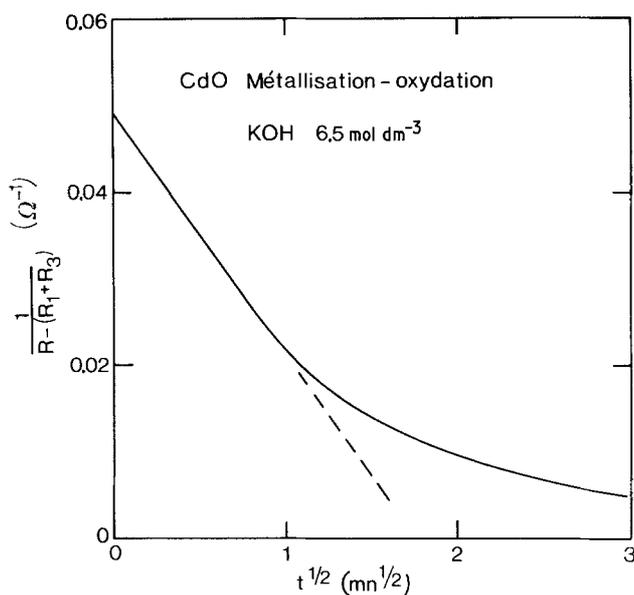


Fig. 7. Hydratation de CdO préparé par métallisation-oxydation; KOH 6.5 mol dm<sup>-3</sup>,  $L_1 = 1.6$  cm  $L_2 = 1.15$  cm  $L_3 = 1.0$  cm,  $e = 1.6$   $\mu$ m,  $R_1 + R_3 = 9.3$   $\Omega$ .

pond à la partie rectiligne, on peut estimer que l'épaisseur du film d'hydroxyde est de 0.5–1  $\mu$ m. Cette épaisseur est atteinte en moins de 5 min environ avec une vitesse  $dx/dt$  qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur. L'hydrolyse se poursuit ensuite, mais la vitesse décroît plus rapidement avec l'épaisseur que ne le prévoit l'hypothèse de la diffusion des molécules H<sub>2</sub>O à travers la couche de Cd(OH)<sub>2</sub>, si bien que la croissance devient plus lente.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Influence du mode de préparation des couches CdO

L'ensemble des résultats expérimentaux précédents ont été obtenus à l'aide de couches CdO anhydres de même structure cristallographique, mais de morphologie et de texture différentes [1]. Ils permettent d'analyser le mécanisme assez compliqué de la réduction électrochimique de l'oxyde de cadmium en cadmium métallique en milieu potassique aqueux.

Les points les plus remarquables, dont certains sont communs et d'autres particuliers aux couches obtenues par pulvérisation réactive ou par métallisation-oxydation, sont les suivants

i. les courants sont environ dix fois plus intenses dans le cas des couches obtenues par

métallisation-oxydation, mais la forme générale des voltampérogrammes est la même pour les deux types de couches (Figs. 1 et 2).

ii. l'existence d'oscillations de potentiels au cours de la réduction à courant constant n'est systématique qu'avec les couches obtenues par pulvérisation réactive, du moins avec une densité de courant apparente de 0.5 mA cm<sup>-2</sup>.

iii. le coefficient de diffusion de H<sub>2</sub>O à travers l'hydroxyde formé à partir de l'oxyde est du même ordre de grandeur pour les deux modes de préparation.

Le rapport de 10 environ entre les courants (Figs. 1 et 2) traduit un rapport identique des surfaces réelles, pour la même surface apparente. Nous avons mis en évidence, dans un précédent travail [1] que les cristallites sont plus petits (inférieurs à 0.1  $\mu$ m environ) dans le cas des couches obtenues par métallisation-oxydation que dans le cas des couches obtenues par pulvérisation réactive (0.1–0.5  $\mu$ m).

Il s'en suit que, à densité de courant apparente égale (Figs. 3 et 4), la densité réelle de courant est dix fois plus élevée dans le cas des couches obtenues par pulvérisation réactive (Fig. 3) que dans le cas des couches obtenues par métallisation-oxydation, pour lesquelles la surtension est d'ailleurs pratiquement inexistante (Fig. 4).

On peut sans doute corrélérer la densité réelle de courant, ou, ce qui est équivalent, la surtension

Tableau 1. Coefficient de diffusion de  $H_2O$  dans  $CdO$ 

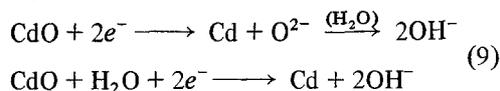
Électrode	Épaisseur massique ( $\mu m$ )	$DC_1 \times 10^{12}$ ( $mole\ cm^{-1}\ s^{-1}$ )	$D_{H_2O} \times 10^{11}$ ( $cm^2\ s^{-1}$ )
Pulvérisation réactive	4.5	1.1	2
	2.2	9.5	19
	1.8	2.3	5
	1.8	6.3	12
	1.7	1.0	2
	1.6	4.2	8
	1.4	16	32
Métallisation- oxydation	1.6	4.3	8
	1.2	4.4	9
	1.2	2.5	5
	1.0	4.4	9
	1.0	5.1	10
	1.0	5.7	11
	1.0	3.8	7
	1.0	1.9	4

correspondante, à l'existence ou à la non-existence des oscillations de potentiel, d'autant plus que celles-ci disparaissent avec les couches obtenues par pulvérisation réactive si on diminue le courant de réduction, et qu'inversement elles apparaissent, quoique exceptionnellement, et en fin de palier, avec les couches obtenues par métallisation-oxydation, quand la densité de courant est augmentée au delà de  $5\ mA\ cm^{-2}$ .

#### 4.2. Mécanisme de réduction

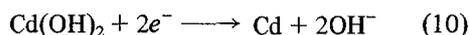
Ces oscillations traduisent la compétition entre:

(a) la réduction de  $CdO$  en  $Cd$ , suivant le schéma de la réaction (9), et selon deux mécanismes possibles:



La réduction progresse vers l'intérieur de l'électrode.

(b) la réduction de  $Cd(OH)_2$  en  $Cd$  quand la surtension est suffisante



La réduction progresse vers l'extérieur de l'électrode, c'est à dire vers l'électrolyte.

(c) l'hydratation de  $CdO$  en  $Cd(OH)_2$  par diffusion de  $H_2O$ :



(d) la dissolution de l'hydroxyde à la surface de l'électrode:



L'élévation de surtension au début de la réduction (partie A-B, Fig. 3 ou 4) est de durée et d'amplitude plus ou moins importantes suivant la durée du contact avec l'électrolyte avant qu'on impose le courant. Elle est due vraisemblablement à la diffusion des espèces  $H_2O$ ,  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  intervenant dans la Réaction 9 de réduction de  $CdO$  (le potentiel de réduction de  $Cd(OH)_2$  est de 40 mV plus négatif que celui de  $CdO$ ), à travers la couche d'hydroxyde formée par hydrolyse (Réaction 11). Les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  qui sont libérés (Réactions 9) diffusent à travers  $Cd(OH)_2$  vers l'électrolyte, où ils entraînent une augmentation locale de pH et la dissolution partielle de  $Cd(OH)_2$ , ce qui tend à abaisser la surtension, d'où le minimum de potentiel observé en A-B.

On aboutit en B-C à un régime quasi-stationnaire entre les Réactions 9, 10 et 12. Il se forme, vers l'intérieur de l'oxyde à la fois  $Cd$  métal et  $Cd(OH)_2$ . Quand l'appauvrissement en réactif ( $H_2O$ ) et l'accumulation des produits ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ) tend à limiter la vitesse de réduction, la surtension augmente, et la Réaction 10 devient possible. Elle libère des produits de réduction ( $OH^-$ ,  $Cd$ ) à une

distance plus proche de la surface de l'électrode que la Réaction 9.

Il est un fait que les oscillations débutent toujours par une augmentation de la surtension. Nous pensons que c'est la distribution spatiale des Réactions 9–12 qui provoque l'apparition des oscillations. Toutefois le rendement massique de réduction étant voisin de 100%, la Réaction 12 ne participe que très peu à la consommation de l'électrode. Enfin, l'identité des coefficients de diffusion  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  dans les deux types de préparation (Tableau 1) montrent que la diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  à l'intérieur des cristallites, qui sont de même structure cristallographique, n'est pas influencée par la morphologie des dépôts.

### 5. Conclusion

Nous avons montré qu'on pouvait obtenir par pulvérisation réactive et par métallisation–oxydation des films d'oxyde de cadmium CdO bien caractérisés et qu'on pouvait suivre l'hydratation de ces films en milieu potassique en mesurant l'évolution de leur résistance électrique. Nos hypothèses de calculs sont encore rudimentaires, et la méthode demande à être améliorée. Toutefois, des résultats tout à fait nouveaux ont été obtenus (oscillations de potentiel) qui peuvent contribuer à la compréhension des mécanismes d'hydratation et de réduction de l'oxyde de cad-

mium. Ces transformations sont étroitement liées à l'évolution de la morphologie de l'électrode, et interviennent dans les processus à l'électrode négative de l'accumulateur nickel–cadmium.

---

Ce travail fait partie du Programme de Recherche de l'Equipe de Recherche Associé au CNRS No. 468.

### Bibliographie

- [1] J. F. Koenig, M. Hamdani, A. Sehili et P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **14** (1984) 000.
- [2] R. Barnard, *ibid.* **11** (1981) 217.
- [3] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.* **22** (1967) 441.
- [4] P. M. de Wolff, *ibid.* **21** (1966) 432.
- [5] R. D. Armstrong et G. D. West, *J. Electroanal. Chem.* **30** (1971) 385.
- [6] S. Yoshizawa et Z. Takehara, *Electrochim. Acta* **5** (1961) 240.
- [7] Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 289.
- [8] Y. Okinaka et C. M. Whitehurst, *ibid.* **117** (1970) 583.
- [9] 'Handbook of Chemistry and Physics', 62e édition (1980) CRC Press, Cleveland p. D-224.
- [10] J. S. Choi, Y. H. Kang et K. H. Kim, *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 2208.
- [11] T. K. Lakshmanan, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 549.
- [12] 'Handbook of Chemistry and Physics', 62e édition (1980) CRC Press, Cleveland p. B-85.
- [13] M. W. Breiter et J. L. Weininger, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 651.