

N° d'ordre : 36 /2011-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

En CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : M^{lle} HAMRI Nadia

Sujet :

***Electrodéposition de films passifs sur
différents supports***

Soutenu publiquement le 07 /07/2011, devant le jury composé de :

M^{me}. K. ABDMEZIEM

Professeur, USTHB

Présidente

M^r. A. BENCHETTARA

Professeur, USTHB

Directeur de thèse

M^r. M. TRARI

Professeur, USTHB

Examineur

M^r. M. TALEB

Maître de conférences/A, USTHB

Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie-corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale (LECMCM) de la Faculté de chimie, à l'Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediene.

J'exprime ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur A. Benchettara, Professeur à l'USTHB d'Alger, pour avoir dirigé ce travail, pour ses nombreux conseils qui m'ont permis d'élargir mes connaissances en électrochimie. Je tiens à lui exprimer aussi toute ma gratitude pour m'avoir fait profiter de son expérience au travers de tous ses conseils. Je suis très reconnaissante à sa méthode attentive et à ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien moral.

J'exprime toute ma gratitude à Madame K. Abdmeziem, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur M. Trari, Professeur à l'USTHB pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur M. Taleb, Maitre de conférences A à l'USTHB pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie tout particulièrement Madame Farida Kellou, Maitre de conférences à l'Université USTHB pour la compréhension et pour ses conseils, ses encouragements et son aide qui m'ont permis de finir cette étude.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble des chercheurs qui font partie de ce laboratoire Electrochimie-corrosion et que je salue : M^{me} Djaouida Djadi, M^r M. A. Ladjouzi, M^r Mahmoud Ferhat, M^{elle} Amina Louafi, M^{me} Souad Belkaid, M^{me} Djamilia Guerniche, M^{me} Saida Moussaoui, M^{me} Siham Lameche, M^{elle} Hassiba Bouchemel, M^{me} Djamilia Kameli, M^{elle} Lynda Sadi Oufella, M^r Merzek Doulache, M^r Sofiane Sebiane, Amar Bestani, M^{elle} Fatiha Smaili, M^r Brahim Idir, M^{me} Salima Kaizra, , M^{elle} Nesrine Ramlı, M^{me} Safia Bouhara.

Merci à tout mes ami(e)s de la faculté de Chimie

Listes des illustrations

LISTE DES ILLUSTRATIONS

TABLEAUX

Chapitre I

Tableau (1) : Les équations obtenues à partir des équations de Pourbaix après introduction des valeurs expérimentales.....12

Chapitre II

Tableau (2) : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.....19

Tableau (3) : Caractéristiques des échantillons utilisés.....20

Tableau (4) : Caractéristiques physico-chimique des éléments [92] : Cu, Fe et Sn.....28

Tableau (5) : Variation du paramètre adimensionnel Λ selon le type de système.....33

Chapitre III

PARTIE A

Tableau (6) : Paramètres extraits des chronopotentiogrammes..... 43

Tableau (7) : Courants et potentiels des pics cathodiques des voltampérogrammes de la figure (12)..... 46

Tableau (8) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel..... 48

Tableau (9) : Valeurs du courant et du potentiel des pics pour différentes vitesses de balayage..... 50

Tableau (10) : Variation de courants et potentiels des voltammogrammes de la figure (20)..... 52

Tableau (11) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de rotation..... 53

Tableau (12) : Valeurs des courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltammogrammes de la figure (23)..... 55

Tableau (13) : Les valeurs des courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltammogrammes de la figure (26).....59

Tableau (14) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour le voltammogramme de la figure (30)..... .63

PARTIE B

Tableau (15) : Valeurs des courants et potentiels de pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (36)..... 70

Tableau (16) : Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (39)..... 73

Tableau (17) : Courants et potentiels des pics cathodiques anodiques des voltampérogrammes de la figure (41)..... 77

Tableau (18): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (45)..... 80

Tableau (19): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (48)..... 82

Tableau (20): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques de voltampérogramme de la figure (50).....85

Tableau (21) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour le voltammogramme de la figure (53)..... .88

FIGURES

Chapitre I

Figure (1) : Modèles simplifiés de boule et de bâton des structures cristallines (a) de SnO (boules grises de Sn, boules blanches de O) et (b) Structure cristalline du rutile SnO₂.....9

Figure (2) : Digramme E-pH d'étain, SnCl₂ 4,43 10⁻²M, T=25°11

Chapitre II

Figure (3) : Photographie des chaines électrochimiques Voltalab Radiometer Analytical...21

Figure (4) : Montage électrochimique.....	21
Figure (5) : Organigramme qui représente le plan suivi durant notre travail.....	23
Figure (6) : Représentation schématique d'électrode à disque tournant utilisée dans cette étude.....	24
Figure (7) : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système	34
Figure (8) : Représentation de l'allure de forme des chronopotentiométries lors d'une réaction de réduction cathodique avec l'état de transition.....	36

Chapitre III

PARTIE A

Figure (9) : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl $0,12\text{M}$ de $\text{pH}=1,24$, à 25°C.....	37
Figure (10) : Voltampérogrammes de SnCl_2 sur cuivre;(a) : SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl $0,12\text{M}$, (b)[b_1: SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl $0,12\text{M}$; b_2: NaNO_3 $0,5\text{M}$ + HCl $0,12\text{M}$; b_3: NaNO_3 $0,5\text{M}$]; 10 mV/s, électrode statique, 25°C.....	40
Figure (11) : Chronopotentiogrammes enregistrés à $I=-2,5\text{mA}$ dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl $0,12\text{M}$ sur électrode en cuivre, à $v_b=10 \text{ mV/s}$, $\Omega=1000\text{tr/mn}$ et 25°C.....	42
Figure (12) : Voltampérogrammes obtenus dans SnCl_2 à différentes concentrations obtenus à une électrode de cuivre, $v_b=100 \text{ mV/s}$, électrode statique, $T : 25^\circ\text{C}$.....	45
Figure (13) : Courbe d'étalonnage de SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl $0,12 \text{ M}$, ($4 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, 10^{-2}M, $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, 10^{-3}, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ et 10^{-4}M), $v_b = 100 \text{ mV/s}$, 25°C.....	46
Figure (14) : Voltampérogrammes obtenus dans SnCl_2 $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ sur électrode statique de cuivre pour différentes vitesses de balayage du potentiel; solution non agitée, à 25°C.....	47
Figure (15) : Variation du courant des pic de réduction de SnCl_2 $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.....	48
Figure (16) : Variation du potentiel des pics de réduction de Sn^{2+} $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.....	49

Figure (17) : Voltampérogrammes de SnCl_2 10^{-3}M sur cuivre pour différentes vitesses de balayages en potentiel; $\Omega=100$ tr/mn, 25°C	49
Figure (18) : Variation du courant de pic de réduction de SnCl_2 10^{-3}M en fonction de racine carrée de la vitesse de balayage, à $\Omega = 100\text{tr/mn}$	50
Figure (19) : Variation du potentiel de pic de réduction de SnCl_2 10^{-3}M en fonction du log de la vitesse de balayage, à $\Omega =100\text{tr/mn}$	51
Figure (20) : Voltampérogrammes de SnCl_2 10^{-3}M sur électrode de cuivre, $v_b=100$ mV/s, 25°C	52
Figure (21) : Voltammogrammes de SnCl_2 10^{-3}M , $v_b= 100$ mV/s, à différentes vitesses de rotation, 25°C	53
Figure (22) : Variation de courant de pic cathodique en fonction de racine carrée de vitesse de rotation obtenue dans SnCl_2 10^{-3}M à 100 mV/s.....	54
Figure (23) : Voltammogrammes de dépôts d'étain enregistrés dans le tampon acétate $0,1\text{M}$ de $\text{pH}=4,7$ sur électrode statique, $v_b=10$ mV/s; 25°C	56
Figure (24) : Chronopotentiogrammes enregistrés dans le tampon acétate $0,1\text{M}$, à $\text{pH}=4,7$, $\Omega=1000\text{tr/mn}$ et 25°C	57
Figure (25) : Potentiels libres enregistrés dans le tampon acétate $0,1\text{M}$ de $\text{pH}=4,7$ de Cu nu, après formation du film d'étain et après formation du film d'oxyde d'étain; $\Omega=1000$ tr/mn et 25°C	58
Figure (26) : Voltammogrammes dans le tampon borate $0,1\text{M}$ de $\text{pH}=9,2$ de Cu/Sn, électrode statique, $v_b=10\text{mV/s}$, 25°C	59
Figure (27) : Chronopotentiogrammes enregistrés le tampon borate $0,1\text{M}$, $\text{pH}=9,2$, à différentes valeurs de courants anodiques, $\Omega=1000$ tr/mn, 25°C	60
Figure (28) : Voltammogrammes de Cu nu et Cu/Sn, dans le tampon borate $0,1\text{M}$ de $\text{pH}=9,2$ sur électrode statique, $v_b=10\text{mV/s}$; 25°C	61
Figure (29) : Potentiels libres enregistrés dans le tampon borate $0,1\text{M}$ de $\text{pH}=9,2$ pour l'électrode de Cu nue, après formation du film d'étain et après formation du film d'oxyde d'étain; $v_b=10$ mV/s, $\Omega=1000$ tr/mn et 25°C	62

Figure (30) : Voltammogrammes enregistrés dans NaOH 0,1M après dépôt de l'étain en milieu acide; électrode statique, $T=25^{\circ}\text{C}$ 63

Figure (31) : Chronopotentiogrammes aux courants de pics anodiques, dans NaOH 0,1M, (a) : $I=1,4\text{mA}$ et (b) : $I=1,5\text{mA}$, $\Omega=1000\text{tr/mn}$, $T=25^{\circ}\text{C}$64

Figure (32) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de NaOH 0,1M, pour l'électrode de Cu, après formation de film d'étain et après anodisation; avec $v_b=10\text{ mV/s}$, $\Omega=1000\text{ tr/mn}$ et $T=25^{\circ}\text{C}$ 65

PARTIE B

Figure (33) : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de fer immergée dans $\text{SnCl}_2\ 4,43\ 10^{-2}\text{M} + \text{HCl}\ 0,12\text{M}$, $\text{pH}=1,24$; $\Omega=1000\text{tr/mn}$, 25°C66

Figure (34) : Voltampérogramme de fer immergé dans $\text{SnCl}_2\ 4,43\ 10^{-2}\text{M} + 0,12\text{M}$ de HCl; électrode statique, $v_b = 10\text{ mV/s}$, 25°C 67

Figure (35) : Chronopotentiométrie enregistrée à $I = -1\text{mA}$ à une électrode de Fer immergée dans $\text{SnCl}_2\ 4,43\ 10^{-2}\text{ M} + \text{HCl}\ 0,12\text{ M}$; $v_b=10\text{ mV/s}$, $\Omega=1000\text{tr/mn}$, 25°C68

Figure (36) : Electrodeposition d'étain sur une électrode de fer à balayage répétitif, entre -0.4V à -1 V/ECS, avec $v_b=100\text{mV/s}$, 20cycles.....69

Figure (37) : Voltammogrammes à différentes concentrations $[\text{Sn(II)}] = 10^{-3} - 8\ 10^{-2}\text{mol/L}$; $v_b=100\text{mV/s}$, électrode statique, $T=25^{\circ}\text{C}$ 70

Figure (38) : Courbe d'étalonnage de $[\text{Sn(II)}] = 10^{-3} - 8\ 10^{-2}\text{mol/L}$72

Figure (39) : Voltammogrammes enregistrés dans la solution $\text{SnCl}_2\ 4,43\ 10^{-2}\text{M} + \text{HCl}\ 0,12\text{ M}$, sur électrode de fer statique, solution non agitée, 25°C 74

Figure (40) : Variation du courant de pic cathodique des voltammogrammes de la figure (39) enregistrés pour $v_b = 10$ à 100mV/s versus $v_b^{1/2}$ 74

Figure (41) : Variation du potentiel de pic cathodique de la figure (38) enregistrés pour $v_b = 10$ à 100mV/s avec logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.....75

Figure (42) : Voltammogrammes enregistrés sur électrode statique de fer immergée dans $\text{SnCl}_2\ 4,43\ 10^{-2}\text{M} + \text{HCl}\ 0,12\text{ M}$, solution non agitée, 25°C 76

Figure (43) : Variation du courant des pics cathodiques des voltammogrammes enregistrés pour v_b allant de 100 à 880 mV/s versus $v_b^{1/2}$	77
Figure (44) : Variation du potentiel de pic cathodique avec le logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	78
Figure (45) : Voltampérogrammes enregistrés dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}$ M sur électrode de fer pour $v_b = 50, 100, 150, 200, 300, 350$ et 450 mV/s; $\Omega=100$ tr/mn, 25°C	79
Figure (46) : Variation du courant du pic cathodique, des voltammogrammes de la figure (45) enregistrés pour v_b allant de 50 à 450 mV/s, avec la racine carrée de la vitesse de balayage.....	80
Figure (47) : Variation du potentiel du pic cathodique, des voltammogrammes de la figure (45) enregistrés pour v_b allant de 50 à 450 mV/s, avec logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	81
Figure (48) : Voltammogrammes enregistrés sur EDT en fer immergée dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0,12M; $v_b= 100$ mV/s, $\Omega = 100-800$ rpm; 25°C	82
Figure (49) : Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation.....	83
Figure (50) : Voltammogramme enregistré dans le tampon acétate 0,1M, pH=4,7 sur Fe/Sn, $v_b=10$ mV/s, 25°C	84
Figure (51) : Chronopotentiogramme enregistré dans la solution de tampon acétate 0,1 M de pH=4,7 à $I=0,1$ mA, $\Omega=1000$ tr/mn, $T : 25^\circ\text{C}$	86
Figure (52) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de tampon d'acétate 0,1M de pH=4,7, pour l'électrode de Fe après formation de film métallique et film d'oxyde avec $v_b=10$ mV/s, $\Omega=1000$ tr/mn et $T : 25^\circ\text{C}$	86
Figure (53) : Voltammogramme, enregistré dans la solution NaOH 0,1M, du dépôt d'étain préalablement réalisé en milieu chlorhydrique, sur électrode statique, à 25°C	88
Figure (54) : Chronopotentiogramme à courant de pic anodique $I=1,4$ mA, dans NaOH 0,1M $\Omega=1000$ tr/mn, $T : 25^\circ\text{C}$	89

Figure (55) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de NaOH 0,1M, pour l'électrode de Fe/Sn avec $v_b=10$ mV/s, $\Omega=1000$ tr/mn et $T : 25^\circ\text{C}$90

PARTIE C

Figure (56) : Voltampérogrammes obtenus dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ +0,12M HCl sur électrode de Cu et Fe, électrode statique, $v_b =10$ mV/s, $T=25^\circ\text{C}$91

Figure (57) : Voltammogrammes de film métallique d'étain déposé sur le Cu et Fe enregistré dans la solution de tampon d'acétate de $\text{pH}=4,7$92

Figure (58): Voltammogrammes de film métallique d'étain déposé sur le Cu et Fe enregistré dans la solution de NaOH 0,1M de $\text{pH}=12,5$93

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET THEORIQUES

I- Rappels bibliographiques et théoriques.....	3
I-1- Rappels bibliographiques	3
I -1-1- Rappels bibliographiques sur les films d'oxydes	3
I -1-2- Rappels bibliographiques sur les films métalliques	7
I -1-3- Rappels bibliographiques sur l'oxyde d'étain	7
I- 1-3-1- Electrodeposition de SnO ₂ sur Pt.....	7
I- 1-3-2- Electrodeposition de SnO ₂ sur cuivre	8
I -1-4- Propriétés de film d'oxyde d'étain SnO et SnO ₂	8
I -1-5- Domaine d'application des oxydes d'étain.....	9
I -1-5-1- Batterie au Lithium.....	10
I -1-5-2- Détecteur de gaz.....	10
I -1-6- Diagramme E- pH de Sn	11
I -2- Rappels théoriques	12
I -2-1- Rappels théoriques sur l'électrodeposition	12
I -2-1-1- Définition	12
I -2-1-2- Avantage de l'électrodeposition	12
I -2-1-3- Mécanisme d'électrodeposition	13
• Le transfert de masse.....	13
• Le transfert de charge	13
I -2-2- Principe d'électrodeposition et la loi de Faraday.....	14
I -2- 3- Anodisation.....	15
I -2-4- Dépôt chimique.....	16

CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Dispositifs expérimentaux.....	17
I-1- Le bain d'électrolyse et produits chimiques commerciaux.....	17
I-1-1- Solution utilisée pour la réduction cathodique des ions stanneux.....	17
I-1-2- Solution utilisée pour l'oxydation anodique du film d'étain Métallique	17
I-1-3- Electrolyte support	18
I -2- Les électrodes	19
I-2-1- Electrode de référence (ER)	19
I-2-2- Electrode de travail (ET)	19
I-2-3- Electrode auxiliaire (ou contre électrode CE)	20
I -3- Préparation de l'état de surface des échantillons.....	20
I -4- Caractéristiques des échantillons utilisés.....	20
I -5- La cellule électrochimique	20
I -6- Appareillage et montage électrochimique	21
I -7- Mode opératoire	22
I-7-1- Réduction des ions Sn(II)	22
I-7-2- Formation de l'oxyde d'étain.....	22
II- Electrode à disque tournant.....	24
II-1- Description..	24
II-2- Fonctionnement.....	24
II-3- Avantages de l'utilisation d'une électrode à disque tournant.....	25
II-4- Equation de Lewich.....	25
II-5- Equation de Koutecky-Lewich	26
II-6- Electrodes à disque tournant étudiées.....	27
II - 6- 1- Cuivre.....	27
II - 6- 2- Fer	27
II - 6- 3- Etain.....	27
III -Techniques électrochimiques d'élaboration des films passifs.....	29

III-1- Voltammétrie cyclique.....	29
III-1-1- Principe de la méthode.....	29
III-1-2- Courant faradique et courant capacitif.....	29
III-1-3- Différents types de systèmes électrochimiques en cinétique d'activation diffusion.....	30
III-1-3-1- Système rapide	30
III-1-3-2- Système lent	31
III-1-3-3- Système quasi-rapide	32
III-1-4- Critères pour définir les systèmes électrochimiques	34
III-2- Chronopotentiométrie.....	35

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A : FORMATION DE FILM D'OXYDE D'ETAIN SUR LE CUIVRE

A -I- Formation de dépôts d'étain sur le cuivre par réduction cathodique des ions Sn(II)	37
A -I-1- Potentiel libre	37
A -I-2- Voltammétrie cyclique.....	39
A -I-3- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'étain.....	41
A -I-3-1- Quantité de charge consommée.....	44
A -I-3-2- Masse d'étain déposé.....	44
A -I-3-3- Epaisseur de film métallique d'étain.....	44
A -I-4- Effet de la concentration des ions stanneux.....	45
A -I-5- Etude cinétique du dépôt d'étain sur le cuivre.....	47
A -I-5-1- Effet de la vitesse de balayage du potentiel.....	47
A - I-5-1-1- Electrode statique et solution non agitée	47
A - I-5-1- 2- Electrode à disque tournant en cuivre à 100 tr/mn...	49

A -I-5-1-3- Etude comparative de la cinétique de réduction sur électrode statique et sur électrode tournante.....	51
A -I-5-2- Effet de la variation de la vitesse de rotation	52
A -II- Formation de films d'oxydes d'étain.....	54
A -II -1- Formation de films d'oxydes d'étain dans le tampon acétate 0,1 M de pH=4,7	54
A -II -1-1- Caractérisation électrochimique du film métallique d'étain dans le tampon acétate 0,1M de pH=4	54
A -II -1-2- Suivi chronopotentiométrique.....	55
A -II-1-3- Potentiels libres.....	56
A -II -2- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de tampon borate 0,1 M de pH=9,2.....	58
A -II -2-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon borate 0,1 M de pH=9,2.....	58
A -II-2-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'oxyde d'étain	60
A -II -2-3- Potentiel libre.....	61
A -II -3- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de NaOH 0,1 M	62
A -II -3-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution NaOH 0,1 M.....	62
A- II -3-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'oxyde d'étain	63
A -II-3-3- Potentiels libres	64

PARTIE B : FORMATION DE FILM D'OXYDE D'ETAIN SUR LE FER

B -I -Formation de dépôts d'étain sur électrode de fer par réduction cathodique de Sn(II)	65
B -I -1- Potentiel libre	65

B -I-2- Voltammétrie cyclique	66
B -I-3- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiosatique du film d'étain	67
B -I-4- Formation de dépôts d'étain sur électrode de fer par réduction cathodique cyclique de Sn(II)	68
B -I-5- Effet de la concentration des ions Sn(II)	69
B -I-6- Etude cinétique de dépôt d'étain sur le fer.....	71
B -I-6-1- Effet de la vitesse de balayage du potentiel.....	71
B -I-6-1-1- Electrode à disque en fer statique, solution non agitée..	71
a- Petites vitesses de balayage du potentiel	71
b- Grandes vitesses de balayage du potentiel.....	75
B -I -6-1-2- Etude cinétique du dépôt d'étain métallique sur électrode à disque tournant (EDT) en fer à 100 tr/mn.....	78
B -I-6-2- Effet de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode de fer.....	81
B -II- Formation électrochimique d'oxyde d'étain.....	83
B -II-1- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de tampon d'acétate de sodium- acide acétique 0.1 mol/ L -0.1 mol/L de pH=4,7.....	83
B -II-1-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon d'acétate 0,1M de pH=4,7.....	84
B -II-1-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiosatique du film d'oxyde d'étain.....	85
B -II-1-3- Potentiels libres	86
B -II-2- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de NaOH 0,1 M	87
B -II-2-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution NaOH 0,1 M.....	87
B -II-2-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiosatique du film d'étain.....	88
B -II-2- 3- Potentiels libres	89

PARTIE C : ETUDE COMPARATIVE

C -I- Etude Comparative des voltammogrammes d'électrodéposition de films passifs dans les différents milieux étudiés, sur cuivre et fer	90
C -I-1- Formation de film métallique dans la solution Sn(II).....	90
C -I-2- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon d'acétate 0,1M de pH=4,7 sur le Cu et Fe..	91
C -I-3- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de NaOH 0,1M pour Cu et Fe.....	92
CONCLUSION.....	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	96

Introduction

INTRODUCTION

La chimie de l'étain est très développée, elle trouve une grande application pour de nombreux procédés industriels, comme revêtement protecteur pour les récipients de cuivre, pour différents métaux employés comme étamage des boîtes de conserve de nourriture et de boisson du fait de sa bonne résistance à la corrosion et de sa non toxicité [1]. Cet élément est important dans la production d'alliages communs de bronze (étain et cuivre), de brasure (étain et plomb), et de matériaux pour caractères d'imprimerie (étain, plomb et antimoine). L'étain est utilisé sous forme d'alliage avec le titane dans l'industrie aérospatiale et comme ingrédient dans certains insecticides. Le sulfure stannique, également appelé or mosaïque, est utilisé sous forme de poudre pour bronzer les articles en plâtre ou en bois [2].

Des oxydes des métaux tels que MnO_2 , TiO_2 , RuO_2 , Cu_2O , V_2O_5 , ZnO , NiO_2 , CoO_2 ,... et autres sont formés sur d'autres métaux tels que Sn, Ti, Pt, acier inoxydable, ITO, FTO, ... représentent un secteur important dans le développement industriel de nouveaux matériaux, comme catalyseurs, matériaux électroniques et électrodes de batterie [3]. Ils sont également utilisés pour les analyses des cations métalliques tels que les ions Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ,...et pour le dopage des molécules organiques et inorganiques.

Dans le cas de l'oxyde d'étain, ses propriétés électriques optiques et chimiques sont telles qu'elles lui permettent d'être utilisé dans beaucoup d'applications : les fenêtres à effet thermique contrôlé, les capteurs chimiques de gaz ou bien encore dans le photovoltaïque. La conductivité électrique des couches d'oxyde d'étain peut être favorisée par un dopage contrôlé par des éléments de valence différente tels que le fluor ou l'antimoine.

De nombreux procédés sont utilisés en vue de déposer des couches minces d'oxyde aux propriétés physico-chimiques parfaitement contrôlées. Citons par exemple la pulvérisation, la pyrolyse d'aérosol, le dépôt chimique en phase vapeur, le dip coating ou l'évaporation sous vide [4], l'évaporation d'électron-faisceau, le dépôt par

laser pulsé (PLD), la pulvérisation réactive, le sol-gel et le dépôt anodique par voie électrochimique [5]. Actuellement, les méthodes électrochimiques d'électrodéposition sont de plus en plus employées pour la préparation des couches minces d'oxydes et des dépôts métalliques [6 - 8].

Dans ce travail, nous sommes intéressés à la formation d'un film passif d'oxyde d'étain par un processus d'électroréduction d'ions stanneux en étain métallique suivi d'une oxydation anodique en milieux tampons neutres ou basiques. Les techniques de la voltammétrie cyclique, de la chronopotentiométrie et du potentiel libre ont été utilisées pour réaliser cette étude.

Le film passif a été électrodéposé en couches minces d'oxyde d'étain sur deux substrats différents, le cuivre et le fer. Les caractérisations électrochimiques ont montré l'influence de certains paramètres tels que la densité du courant faradique, la durée de l'électrodéposition, la concentration des ions stanneux, la vitesse de balayage en potentiel et la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant,...etc.) sur la cinétique électrochimique de l'électrodéposition.

Ce mémoire est réparti en trois chapitres qui traitent essentiellement de l'élaboration électrochimique d'un film passif d'oxyde d'étain sur cuivre et fer.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les oxydes, leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation et donne un aperçu général sur la technique d'électrodéposition utilisée.

Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques utilisées, les solutions préparées et donne un petit rappel sur l'électrode à disque tournant.

Le dernier chapitre discute les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de films d'étain et d'oxyde d'étain sur le cuivre et sur le fer.

Nous clôturons ce travail par une conclusion qui résume les différentes étapes de l'étude réalisée et donne une perspective sur la suite de ces travaux.

Rappels bibliographiques et théoriques

Rappels bibliographiques et théoriques

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET THEORIQUES

I - Rappels bibliographiques et théoriques

I -1- Rappels bibliographiques

I -1-1- Rappels bibliographiques sur les films d'oxydes

HE Ze-qiang et autres [9], ont suggéré que beaucoup d'oxydes de métaux tels que ZnO, ZrO₂, Bi₂O₃, WO₃, et autres, sont préparés par la technique d'électrodéposition. Cependant, jusqu'ici la préparation du film SnO₂ sur le cuivre n'a pas été encore rapportée.

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont basés sur SnO₂, In₂O₃ et ZnO [10], ainsi que l'ITO (Indium tin oxide) et le FTO (Fluoro tin oxide) sont beaucoup utilisés comme support pour d'autres métaux.

Une variété d'oxydes semi-conducteurs est électrodéposée sur des substrats conducteurs tels que TiO₂, ZnO, WO₃, CdO qui est synthétisée par d'autres méthodes. Généralement, le processus anodique d'oxydation dépend du matériau d'électrode. Le platine, le carbone, le bore enduit le diamant (BDD) et les oxydes de métal tels que PbO₂, de SnO₂, de RuO₂, et de IrO₂ sont tous en service en tant que matériaux anodiques [11].

Les couches minces MnO₂ avec environ 20 nm d'épaisseur et au moins 200 nm de largeur ont été préparées sur le nickel, l'électrolyte est composé de Na₂SO₄ 0.1M et de Mn(CH₃COO)₂ 0.1M à pH 6.0. Les couches minces MnO₂ sont préparées en employant la méthode potentiostatique sous 0.6 V (SCE) pendant 15 minutes. Les couches minces de MnO₂ avec une masse de manganèse de 0.05 mg.cm⁻², 0.1 mg.cm⁻², 0.2 mg.cm⁻² ont été obtenus par l'intermédiaire de la combinaison des techniques de CV et de picoseconde pendant 5 minutes, 15 minutes, 30 minutes, respectivement [12]. Des films d'oxyde de manganèse ont été préparés sur l'acier inoxydable par électrodéposition cathodique galvanostatique dans une solution aqueuse de KMnO₄

CHAPITRE I PAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET THEORIQUES

20 mM à température ambiante. La quantité du matériau déposé a été contrôlée par variation du temps de dépôt à une densité de courant constante de 2 mA/cm²; la durée de dépôt a été allongée jusqu'à 9 minutes [13]. MnO₂nH₂O a été déposé anodiquement sur un substrat de graphite dans une solution aqueuse de MnSO₄ 0.25M, à un pH de 6.5. L'oxyde de MnO₂ est employé comme matériau actif de l'électrode positive pour les piles alcalines primaires Zn/MnO₂ et les condensateurs électrochimiques.

L'oxyde de titane TiO₂ a été déposé sur plusieurs supports tels que FTO [14], sur ITO [15] et sur Pt [16]; l'électrodéposition anodique de films TiO₂ poreux cristallins à partir de solution aqueuse de TiCl₃ en présence de l'agent tensio-actif SDS (sulfate dodécylque de sodium) entre 60 et 80 °C. En raison de leurs utilisations dans différents domaines tels que les piles solaires qui ont été une matière de recherche intensive depuis 1991 qu'*O Reagan et Grätzel* pourraient obtenir des efficacités élevées de conversion de l lumière-à-électricité avec de telles cellules pour la première fois.

Les couches minces d'oxyde de nickel NiO ont été étudié par *A.C. Sonavane et autre* [17, 18]. Développées sur les substrats de verre FTO par la technique d'électrodéposition, les couches minces de NiO ont été déposées à partir d'un bain aqueux de chlorure de nickel contenant du chlorure de nickel 0.5M et KCl 0.1M. L'EDTA est utilisé comme agent complexant à pH=8 dans des dépôts de durées allant de 20 à 50 minutes.

Le dépôt cathodique des couches minces de RuO₂ sur le substrat titanique a été effectué par *Park et autres*; ils ont obtenu une capacité de 788 F/g. De même, *Gujar et autres* l'ont déposé cathodiquement sur ITO et ont rapporté une capacité spécifique de 498 F/g pour RuO₂. *Hu et collègues* ont également déposé l'oxyde de ruthénium hydraté (RuO₂xH₂O) sur les substrats titaniques par polarisation cyclique; ils ont obtenu une capacité spécifique de 100 F/g. *Hu et autres* ont également rapporté le dépôt anodique en couches minces de RuO₂ sur les substrats titaniques; la capacité spécifique du film est de 552 F/g. *V.D. Patake et autre* [19, 20] ont déposé RuO₂ sur un acier inoxydable. Les couches minces ont été déposées anodiquement dans une

solution de RuCl_3 10 mM à 333 K. L'étude électrochimique des couches minces d'oxyde de ruthénium ont été effectuées pour différentes épaisseurs de film en présence de H_2SO_4 0.5 M. La capacité spécifique s'est avérée la plus élevée et a atteint 1190 F/g pour une épaisseur de film de 0.376 mg/cm^2 . L'oxyde RuO_2 est l'un des matériaux les plus prometteurs pour les condensateurs.

L'électrodéposition de Bi_2O_3 a été réalisée sur plusieurs substrats comme l'acier inoxydable (AISI 304), les disques polycristallins en or, le cuivre l'argent doré. Le substrat argenté était choisi pour sa bonne perméabilité aux ions d'oxyde. L'argent est doré pour éviter une quelconque oxydation de la surface argenté due à l'alcalinité extrême de l'électrolyte [21].

Plusieurs auteurs ont étudié l'oxyde de cobalt sur différents supports, parmi eux : *Liu et autres* ont rapporté que Co_3O_4 et CoO_x , NiO , CoO_x , MnO_2 , Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 , etc. qui sont peu coûteux, sont employés comme condensateur. *Wen-Jia Zhou et autres* ont étudié Co(OH)_2 déposé sur le titane [22]. *S.G. Kandalkar et autre* ont étudié l'oxyde CoO déposé sur Cu [23]. Les deux oxydes CoO et Co(OH)_2 ont été étudié par *Jing-Shan Do et autres* sur le cuivre [24].

Les couches minces de ZnO ont été préparées par la méthode électrochimique dans une solution de ZnCl_2 5 mM maintenue à 70°C . Le chlorure de potassium 0.1 M a été utilisé comme électrolyte support pour préparer des couches minces d'oxyde de zinc sur FTO, à basse température, pour une croissance de haute qualité qui est primordiale pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques à base de ZnO , particulièrement pour une lumière UV des diodes, des lasers et des détecteurs [25]. L'oxyde ZnO est électrodéposé, sur glaces enduites d'oxyde d'étain optiquement transparent, dans une solution d'acétate de zinc 0.05 M. Il est utilisé dans piles solaires [5]. Quant à l'électrodéposition, la stratégie de calibre (membrane anodique d'alumine ou membrane poreuse de polycarbonate) a été souvent employée [26].

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 a été déposé potentiostatiquement à 2.0 V pendant 10 minutes à 65°C sur ITO, comme substrat. L'électrolyte a été préparé par dissolution 1.63 g de VOSO_4 n H_2O dans 50 ml d'eau diionisé, et 2.5 g CTAB

CHAPITRE I PAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET THEORIQUES

(bromure de hexadecyltriméthylammonium) a été ajouté à la solution de synthèse de structure mesoporeuse. Le pH est ajusté à 1.8 par H_2SO_4 1 M. Le V_2O_5 est d'un grand intérêt pour ses applications potentielles dans des dispositifs de stockage d'énergie, tels que des batteries au lithium et les condensateurs. Il a également un grand intérêt dû à sa polyvalence dans la catalyse [3].

L'oxyde de tungstène WO_3 a été préparé dans une solution de tungstate de sodium (Na_2WO_4) sur FTO en présence de diméthylsulfate et d'acide sulfurique 0.1 mol/L [27]. Récemment, les matériaux composites WO_3 contenant des nanoparticules en métal noble ont attiré l'attention sur l'électrochromisme des oxydes de métaux de transition. Par exemple, les couches minces nanostructurées de Pt- WO_3 et Au- WO_3 ont donné un temps de réponse rapide comparé à la couche mince WO_3 pure. D'autre part, Pang et autres ont rapporté que la couche mince obtenue par électrodéposition cathodique de WO_3 sur ITO, modifiée par des nanoparticules d'Ag, a amélioré les propriétés électrochromiques de la couche mince pure de WO_3 . He et autres ont rapporté que l'exécution électrochromique de la couche mince WO_3 a été également considérablement améliorée par modification extérieure avec des nanoparticules d'or qui sont intensivement employés dans la modification de diverses électrodes dues à leurs excellentes inerties, stabilité et conductivité [28].

L'oxyde de cuivre (I) Cu_2O est cathodiquement électrodéposé sur ITO dans différents milieux; un bain contenant du sulfate de cuivre de 0.4 M, de l'acide lactique 3M, dont le pH a été soigneusement ajusté entre 7.5 et 12.0, par l'addition de NaOH 4 M a été utilisé [29]. Un autre bain est constitué d'acétate de sodium de 0.1M et d'acétate cuivrique 0.02M, avec un pH ajusté par une solution d'acide acétique [4, 30]. Cu_2O est un semi-conducteur de type p ; ces dernières années, il a été utilisé comme composant actif dans les piles solaires et des photodiodes et pour photocatalyse. L'électrodéposition de Cu_2O sur des substrats de Ti a été étudiée dans une solution contenant un soluté d'acétate de sodium et d'acétate cuivrique. La température du bain a été maintenue à 55 °C et l'électrolyte a été sans interruption agité à l'aide d'un agitateur magnétique. La période de dépôt s'étale de 20 à 60 minutes pour obtenir des films épais [31].

L'oxyde de cuivre CuO a été préparé sur acier inoxydable et est utilisé dans les condensateurs électrochimiques de haute puissance d'énergie ; il est également utilisé dans l'équipement d'instantané d'appareil-photo, les lasers, et les téléphones cellulaires [32].

I -1-2- Rappels bibliographiques sur les films métalliques

Plusieurs oxydes ont été électrodéposés sur ITO en raison de leurs applications dans différents domaines, comme ZnO [33], NiO [34], TiO₂ [35]. L'électrode Au a montré des réponses catalytiques efficaces vis-à-vis de biomolécules tels que l'oxydation de l'acide ascorbique et a abaissé son potentiel d'oxydation de 0.6 V en comparaison avec l'électrode nue d'ITO. La myoglobine (mb) a été également immobilisée avec succès sur l'électrode d'Au/ITO et le transfert direct d'électron entre les protéines et la surface d'électrode a été réalisée. On a démontré que le film Au/ITO a offert un micro environnement favorable pour l'orientation des biomolécules [36].

Le cuivre et le nickel ont été électrodéposé sur le titane, la composition du bain acide d'électrodéposition du nickel et ses conditions de fonctionnement sont : le sulfate de nickel 30 g/l (NiSO₄ 6 H₂O) ; hypophosphite de sodium 25 g/l (NaH₂PO₂ H₂O) ; 20 g/l acétate de sodium; 10 ml/l acide lactique; 10 ml/l acide propionique; 0.2 g/l sulfate laurique de sodium ; la température de 80 °C, pH de 4.5, période du dépôt est de 60 minutes [37]. Le processus a été largement répandu dans l'industrie électronique. Il est intensivement employé dans l'industrie de métallisation pendant qu'ils présentent la capacité de plaquer des couches de cuivre adhérentes sur les substrats moins-nobles en métal tels que des moulages mécaniques sous pression d'acier inoxydable et de zinc.

I -1-3- Rappels bibliographiques sur l'oxyde d'étain

I -1-3-1- Electrodéposition de SnO₂ sur Pt

Plusieurs auteurs ont étudié l'électrodéposition d'oxyde d'étain sur Pt, *Shu-Lei Chou et autre* ont déposé SnO₂ à 1.8 V dans une cellule électrochimique typique composée de clinquants de Pt (4 cm²) en tant qu'électrode de travail (un côté a été

couvert par une bande collante isolante), à partir d'une solution constituée de SnCl_2 25 mM, de HNO_3 50 mM et NaNO_3 100 mM. Après le dépôt électrochimique, les films préparés ont été lavés avec de l'eau déionisée et séchés sous vide à 80°C , pendant 12 h. La masse d'oxyde déposé est de l'ordre de $0.82 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ [38]. *W.H. Ho et autre* ont étudié l'électrodéposition cathodique, de Sn, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ et SnO_2 qui pourraient être obtenus dans SnCl_2 1 mM, pour différentes périodes d'exposition à l'air. Afin d'obtenir les enduits de SnO_2 purs comme anode de batterie en couche mince d'ion de lithium, l'aération devrait procéder pendant 10 jours pour oxyder les ions stanneux en stannique, dans SnCl_2 [39].

I -1-3-2- Electrodéposition de SnO_2 sur cuivre

Afin d'employer le film SnO_2 comme matériau d'anode dans des batteries au lithium, le film de SnO_2 , avec de petites dimensions particulières, est déposé directement sur le clinquant de cuivre. D'autre part, en raison de sa petite dimension particulière et sa grande superficie, il y a des emplacements plus actifs pour l'insertion et l'abandon d'ions lithium, qui est favorable pour améliorer la cyclabilité de l'électrode. La solution est composée de dichlorure d'étain 20 mmol/L, d'azotate de soude 100 mmol/L, d'acide nitrique 75 mmol/L [9].

I -1-4- Propriétés de film d'oxyde d'étain SnO et SnO_2

Les oxydes d'étain ont attiré beaucoup l'attention pour la recherche fondamentale et les diverses applications technologiques pendant ces dernières années, en raison de leurs propriétés électriques, optiques et électrochimiques exceptionnelles et leur stabilité chimique élevée [40, 41]. Deux des raisons principales de la recherche sur ce matériel sont transparence et une conductivité élevée [42, 43].

Il y a deux oxydes principaux d'étain : l'oxyde stannique SnO_2 et l'oxyde stanneux SnO , connus pour cristalliser aux conditions ambiantes [44]. SnO est relativement moins bien caractérisé que SnO_2 . Sa bande d'espace électronique n'est pas exactement connue mais se situe quelque part dans la gamme de 2.5 - 3 eV, qui est plus petite que celle de SnO_2 . SnO cristallise dans le type litharge (α - PbO), de

structure (tP4, P4/nmm, de SG numéro 129, Z = 2). Cette structure est constituée par les couches de Sn-O-Sn empilés le long de la direction $-c$ avec une faible interaction de Van der Waals entre les couches de Sn-O-Sn [45]. SnO₂ est un semi-conducteur de type n de large bande d'espace 3.6 eV à 300 K ; il appartient à la famille importante des oxydes métalliques qui combinent la basse résistance électrique avec la haute transparence optique dans la gamme visible du spectre électromagnétique. SnO₂, a seulement une phase stable, la cassitérite. Elle cristallise dans la structure tétragonale type rutile (figure I) avec le groupe l'espace P 4₂ /mm ; sa maille élémentaire est quadratique avec les paramètres $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$ [46].

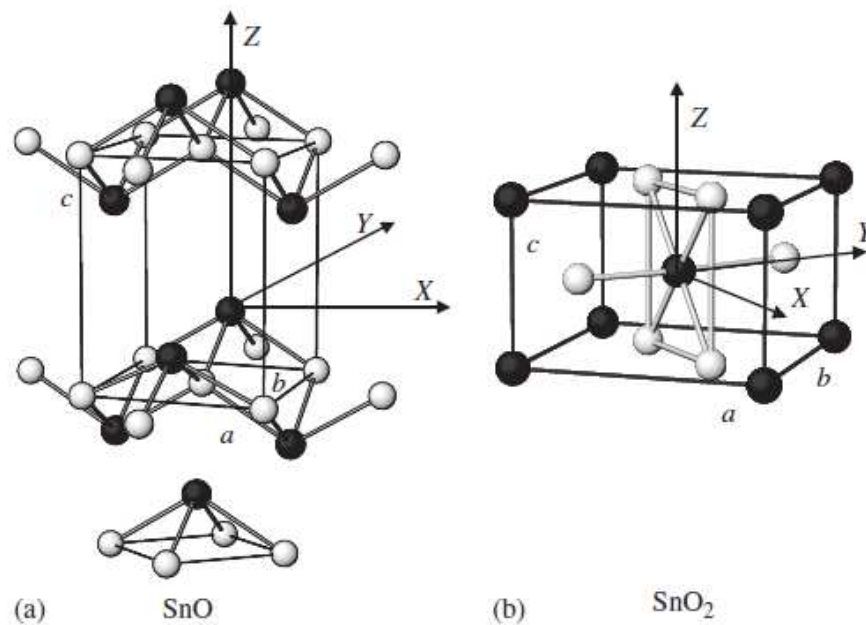


Figure (1): Modèles simplifiés de boule et de bâton des structures cristallines (a) de SnO (boules grises de Sn, boules blanches de O) et (b) Structure cristalline du rutile SnO₂[44].

I -1-5- Domaine d'application des oxydes d'étain

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, du fait de ses propriétés particulières. Il est utilisé pour la conception de capteurs chimiques de gaz, de cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant [47]. Un certain métal enduit de SnO₂ tels que SnO₂

antimoine, indium tin oxide (ITO) et fluoro tin oxide (FTO), montrent les propriétés du métal, et une propriété variable d'absorption de la lumière. Il a été employé comme électrodes dans les piles solaires et les cellules électrochimiques, les affichages à cristaux liquides, etc.... [48] les réflecteurs infrarouges, les panneaux d'affichage de plasma (PDPs), les transistors, etc.... [49, 50].

I -1-5-1- Batterie au lithium

Le graphite, d'une capacité théorique de 372 mAh/g, est le matériel standard d'anode rencontré dans des batteries commerciales au lithium. Les oxydes, tels que SnO et SnO₂, conduisent à des matériaux attrayants comme produits de remplacement potentiel de l'anode conventionnelle de graphite parce que la capacité théorique des oxydes d'étain (SnO₂: 783 mAh/g, SnO : 875 mAh/g) sont supérieures à celle du graphite. Les capacités spécifiques élevées d'oxydes d'étain comme matériel d'anode ont été attribuées à la formation de l'alliage entre Li et Sn. Cependant, son utilisation pratique est entravée par de faibles capacités de cyclage qui sont dues aux dommages mécaniques des électrodes à cause d'une grande expansion (ca. 300%) provoquée par la formation de l'alliage pendant le procédé d'insertion du lithium. Récemment, des électrodes nanostructurées ont suscité beaucoup d'intérêt pour les batteries rechargeables au lithium. En général, une structure poreuse composée de petites particules fournit des cycles stables de charge/décharge grâce à la relaxation de l'effort. D'autre part, les intercommunications entre les nanoparticules dans l'agrégat affectent la conductivité électrique des électrodes. [51 - 59].

I -1-5-2- Détecteurs de gaz

Déclenché par diverses applications de contrôle de processus industriels, les systèmes de sûreté, le contrôle de l'environnement, ou le diagnostic de maladie dans la médecine [60], SnO₂ est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures

de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques ; il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C [61]. Ce matériau a formé une famille énorme de sondes de gaz explosifs et toxiques dues à leur bonne sensibilité et sélectivité à différents gaz, tels que H₂S, CO, pétrole liquide, NO, NO₂, et C₂H₅OH [38, 62].

Le principe de transduction utilisé pour la détection de CO est la modification des propriétés extérieures de conduction électrique de l'oxyde d'étain par l'adsorption et de la réaction de l'oxyde de carbone sur sa surface [63].

L'exécution de sonde de sensibilité, sélectivité et stabilité à long terme dépend fortement de la taille de particules (grain), la taille de pore, et les caractéristiques de frontière de grain, ...etc [64].

L'intérêt de SnO₂ comme catalyseur hétérogène est principalement dû à sa réductibilité facile [65].

I -1-6- Diagramme E- pH de Sn

D'après le diagramme de Pourbaix d'étain [66], on utilisant la solution de SnCl₂ à la concentration de la solution égale à 4,43 10⁻² M, on a obtenu le diagramme représenté dans la figure (2).

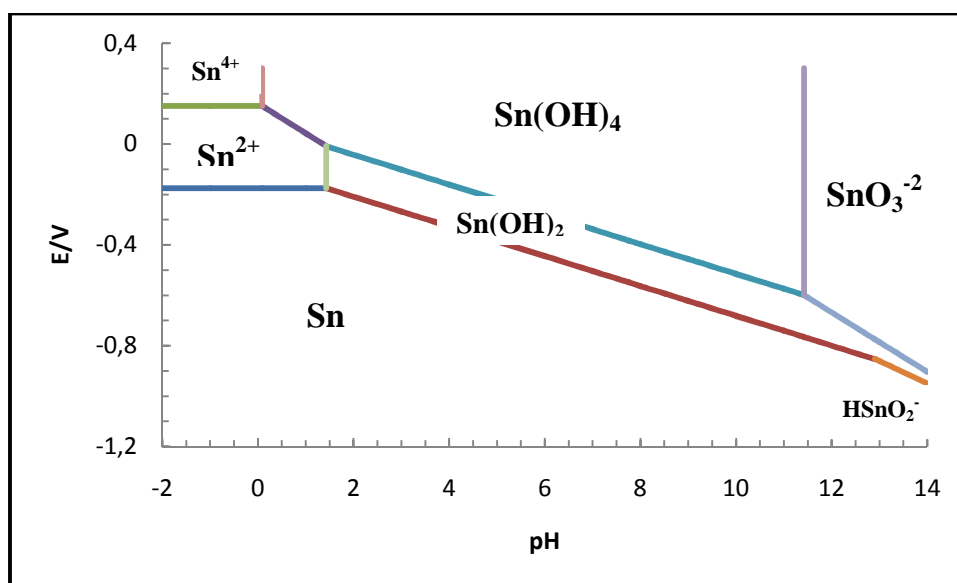


Figure (2) : Diagramme E-pH d'étain, SnCl₂ 4,43 10⁻²M, T=25°.

CHAPITRE I PAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET THEORIQUES

Les résultats obtenus pour les pH selon les équations d'équilibre sont portés dans le tableau (1).

Tableau (1) : Les équations obtenues à partir des équations de Pourbaix après introduction des valeurs expérimentales.

Equation de l'équilibre acide/base	pH	Equation de l'équilibre Redox	pH
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}(\text{OH})_4$	0,083	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$	$-2 < \text{pH} < 0,083$
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{OH})_2$	1,426	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$	$-2 < \text{pH} < 1,426$
$\text{Sn}(\text{OH})_4 / \text{SnO}_3^{-2}$	11,42	$\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$	$1,426 < \text{pH} < 11,42$
		$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}(\text{OH})_4$	$0,083 < \text{pH} < 1,426$
		$\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$	$1,426 < \text{pH} < 12,9$
		$\text{Sn}/\text{HSnO}_2^-$	$12,9 < \text{pH} < 14$
		$\text{SnO}_3^{-2} / \text{Sn}(\text{OH})_2$	$11,42 < \text{pH} < 14$

I -2- Rappels théoriques

I -2-1- Rappels théoriques sur l'électrodéposition

I -2-1-1- Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [6, 16, 31, 67]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [68].

I -2-1-2- Avantage de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [69, 70] :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte [4, 71].
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [68], la

simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film [31, 69-72] et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt [17,73].

- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats [39].

I -2-1-3- Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

❖ *Le transfert de masse*

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- a. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- b. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
- c. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

❖ *Le transfert de charge*

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



où Mn^+ , est l'ion métallique et n, sa valence.

Le transfert de charge au cours de l'électrocrystallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz) [74].

I -2-2- Principe d'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (couche superficielle) ou un film passif sur un autre métal pour donner à cette surface les différentes modifications et propriétés désirées.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant I imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse $E=f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt [75].

$$q = I t \quad (I-2)$$

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n, la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{M I t}{nF} = \frac{M i S t}{nF} \quad (I-3)$$

où m : masse déposée (g) ;

M : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ($g \cdot mol^{-1}$) ;

I : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A);

t : durée du dépôt (sec) ;

i : densité de courant (A/cm^2) ;

S : superficie de l'électrode (cm^2) ;

n : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

F : constante de Faraday.

La vitesse V d'électrodéposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t, la vitesse en m/s est donnée par :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (\text{I-4})$$

La masse m est calculée, connaissant la masse volumique ρ du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (\text{I-5})$$

De (I-3) et (I-5) on obtient,

$$V = \frac{M i}{n F \rho} \quad (\text{I-6})$$

I -2-3- Anodisation

L'oxydation anodique, parfois appelée anodisation ou dépôt anodique est une technique électrochimique efficace pour la formation de dépôt d'oxyde de métal sans impureté.

Un processus anodique d'oxydation (formation de l'oxyde anodique) est représenté par une concurrence entre la formation de film d'oxyde et le sa dissolution chimique [76].

Deux méthodes différentes peuvent être employées pour le dépôt anodique; on implique l'oxydation du métal de l'électrode pour former l'oxyde. Dans l'autre méthode, l'oxydation de l'espèce en solution d'un état inférieur d'oxydation à un état plus élevé d'oxydation inclut la formation, d'oxyde d'étain, de manganèse, de nickel, d'iridium etc.

I -2-4- Dépôt chimique

Le dépôt chimique est un processus dans lequel des ions métalliques sont réduits sur un substrat par un réducteur chimique. Ce processus est indépendant du courant électrique. La réaction dépend de la catalyse de la réduction d'ion en métal par la surface du substrat. Le métal déposé catalyse à son tour la réduction et davantage de dépôt se forme quand la surface du substrat est complètement couverte par le métal déposé [77, 79].

Dispositifs et technique
Dispositifs et techniques
expérimentales
expérimentales

DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre, est consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés, au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique des dépôts d'étain métallique et d'oxydes stanneux et stanniques formés sur des supports en cuivre et en fer.

I - Dispositifs expérimentaux

I-1- Le bain d'électrolyse et produits chimiques commerciaux

Guidés par l'étude bibliographique relative à la préparation des films métalliques d'étain et de films minces de l'oxyde d'étain, nous avons opté pour le milieu réactionnel suivant.

I-1-1- Solution utilisée pour la réduction cathodique des ions stanneux

La composition chimique de la solution électrolytique utilisée pour la formation de film d'étain métallique, par réduction cathodique sur cuivre et fer, a été préparée de la façon suivante : 10 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 10 ml d'acide chlorhydrique concentré par chauffage à 90 °C. Après refroidissement, la solution est étendue à 500 mL avec de l'eau distillée. Le pH de la solution du chlorure stanneux est 0.8. Pour empêcher l'oxydation chimique des ions stanneux par l'oxygène dissous, une petite quantité d'étain en poudre est ajoutée à la solution.

La préparation des dépôts métalliques, ainsi que leurs caractérisations électrochimiques ont été réalisés à 25 °C en solution non désaérée.

I-1-2- Solution utilisée pour l'oxydation anodique du film d'étain métallique

La solution de chlorure d'étain préparé étant très acide, elle ne convient donc pas pour l'oxydation des films d'étain formés par réduction cathodique [66]. Pour oxyder ces films d'étain, il faut préparer des solutions moins acides, neutres ou basiques. Pour

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

cette raison, l'anodisation des films métalliques a été effectuée dans trois solutions de pH différents :

- Solution de tampon d'acétate à pH=4,7
- Solution de tampon borate de pH=9,2
- Solution de NaOH 0,1M de pH=12,5

Les solutions tampons ont été préparées en ajoutant à la solution de l'acide correspondant une quantité de soude sous forme de pastille, telle que la concentration et le pH du tampon soient vérifiés. Les réactions acido-basiques ont été réalisées :



I -1-3- Electrolyte support

Lors de l'étude de la cinétique d'une réaction d'électrode, on n'obtient des résultats reproductibles que si la solution de l'espèce électroactive contient un électrolyte support électroinactif 50 à 100 fois plus concentré que le dépolarisant. L'électrolyte support choisi doit être assez soluble dans le solvant d'étude et n'avoir aucune action oxydante, réductrice complexante ou insolubilisante [80].

En présence de cet électrolyte qui conduit pratiquement seul le courant par migration, le transfert de masse des espèces électroactives à la surface de l'électrode n'est assuré que par diffusion, si la solution n'est pas agitée ou par diffusion convection si une électrode tournante est utilisée. La présence de l'électrolyte support minimise la chute ohmique dans la cellule.

Les solutions utilisées dans notre étude sont préparées en utilisant une eau distillée préparée au laboratoire à l'aide d'un distillateur de marque AUTOSTILL; son pH est de 5,5, mesuré par un pH-mètre de marque Tacussel type TS4N.

Les caractéristiques des produits utilisées sont représentées dans le tableau (2) ci-dessous :

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau (2) : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Marque</i>	<i>Densité</i>	<i>Degré de pureté</i>	<i>Destination</i>
SnCl₂·2H₂O	FLUKA		99%	dépolarisant
HCl	SIGMA-ALDRICH	1.19	37%	Electrolyte support (pour le dépôt de Sn)
NaOH	FLUKA	-	99%	Electrolyte support (Anodisation)
H₃BO₃	MERCK	-	100%	Electrolyte support (Anodisation)
CH₃COOH	FLUKA	1.049	40%	Electrolyte support (Anodisation)
CH₃COONa	FLUKA	-	99%	tampon
H₂O	laboratoire	1	pH=5,5 $\sigma = 4.9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	solvant

I -2- Les électrodes

Un montage à trois électrodes, constitué d'une électrode de travail ET, d'une contre électrode CE et d'une électrode de référence REF a été utilisé.

I -2-1- Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence choisi est une électrode au calomel saturée (ECS : Hg/Hg₂Cl₂/KCl de potentiel à 0,244 V/ENH à 25°C), de marque Radiometer. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode.

I -2-2-Electrode auxiliaire (ou contre électrode CE)

La contre électrode est une grille de platine de forme cylindrique, présentant une grande surface développée pour avoir un échange électrique satisfaisant dans le circuit. La grille de platine est maintenue de sorte qu'on peut placer l'électrode de travail (électrode à disque tournant) au centre pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I -2-3- Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un disque tournant en cuivre ou en fer pour l'électrodéposition de l'étain, d'une superficie de $0,196 \text{ cm}^2$. Mais lors de l'anodisation, c'est le film d'étain qui est considéré comme électrode de travail.

I -3- Préparation de l'état de surface des échantillons

Avant chaque essai, et afin d'avoir des résultats reproductibles, les électrodes de cuivre et de fer sont soumises aux opérations de prétraitement suivantes :

- Polissage mécanique au moyen d'une polisseuse de marque Presi Mecapol 2B munie d'un disque rotatif de papier abrasif de granulométrie 1200μ , sous un mince filet d'eau.
- Rinçage à l'eau distillée (élimination des matières abrasives).

I -4- Caractéristiques des échantillons utilisés

Les caractéristiques des échantillons utilisés sont montrées dans le tableau (3) ci-dessus.

Tableau (3) : Caractéristiques des échantillons utilisés

<i>Echantillons</i>	<i>Superficie (cm^2)</i>	<i>Destination</i>
Cu, Fe	S=0,196	Electrode de travail

I -5- La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Sa capacité est de 100 mL; ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse. Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

I -6- Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (*Voltalab PGZ 301 ou PGP 201*) (Figure 3) de marque Radiometer Analytical ; ils sont pilotés par un micro-ordinateur doté du logiciel *Voltmaster 4.0*.



Potentiostat PGP 201



*Analyseur de fréquences
PGZ 301*

Figure (3) : Photographie des chaines électrochimiques Voltalab Radiometer Analytical.

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films de l'oxyde d'étain ainsi que leur étude électrochimique est montré ci-dessous (*Figure 4*).



Figure (4) : Montage électrochimique.

I -7- Mode opératoire

La cellule munie des trois électrodes est remplie avec environ 100 mL de solution de chlorure stanneux diluée deux fois; les concentrations deviennent : SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2}$ M et HCl 0,12M.

I -7-1- Réduction des ions Sn(II)

D'abord on commence par la mesure du potentiel libre sous agitation de la solution, puis on trace un voltammogramme cyclique dans le sens cathodique. Ce dernier nous fournit le courant de pic de réduction cathodique de Sn(II). Une chronopotentiométrie au courant de pic, pendant une certaine durée conduit à un dépôt brillant et adhérent.

I -7-2- Formation de l'oxyde d'étain

Après formation du film d'étain métallique, l'électrode est retirée, rincée à l'eau distillée puis introduite dans une autre solution neutre ou basique. Il est extrêmement important de maintenir l'électrode sous tension à la fin du dépôt (polarise at end), sinon le film métallique se redissout chimiquement. Le potentiel libre du nouveau système est mesuré, puis on trace un voltammogramme cyclique dans le sens anodique. Au courant de pic anodique, une chronopotentiométrie est lancée pendant un certain temps jusqu'à formation du film d'oxyde. Une troisième détermination de potentiel libre et un dernier voltammogramme dans le sens cathodique sont enregistrés.

Toutes les conditions opératoires à savoir les électrodes et solutions, les techniques utilisées durant notre travail sont regroupées dans l'organigramme suivant :

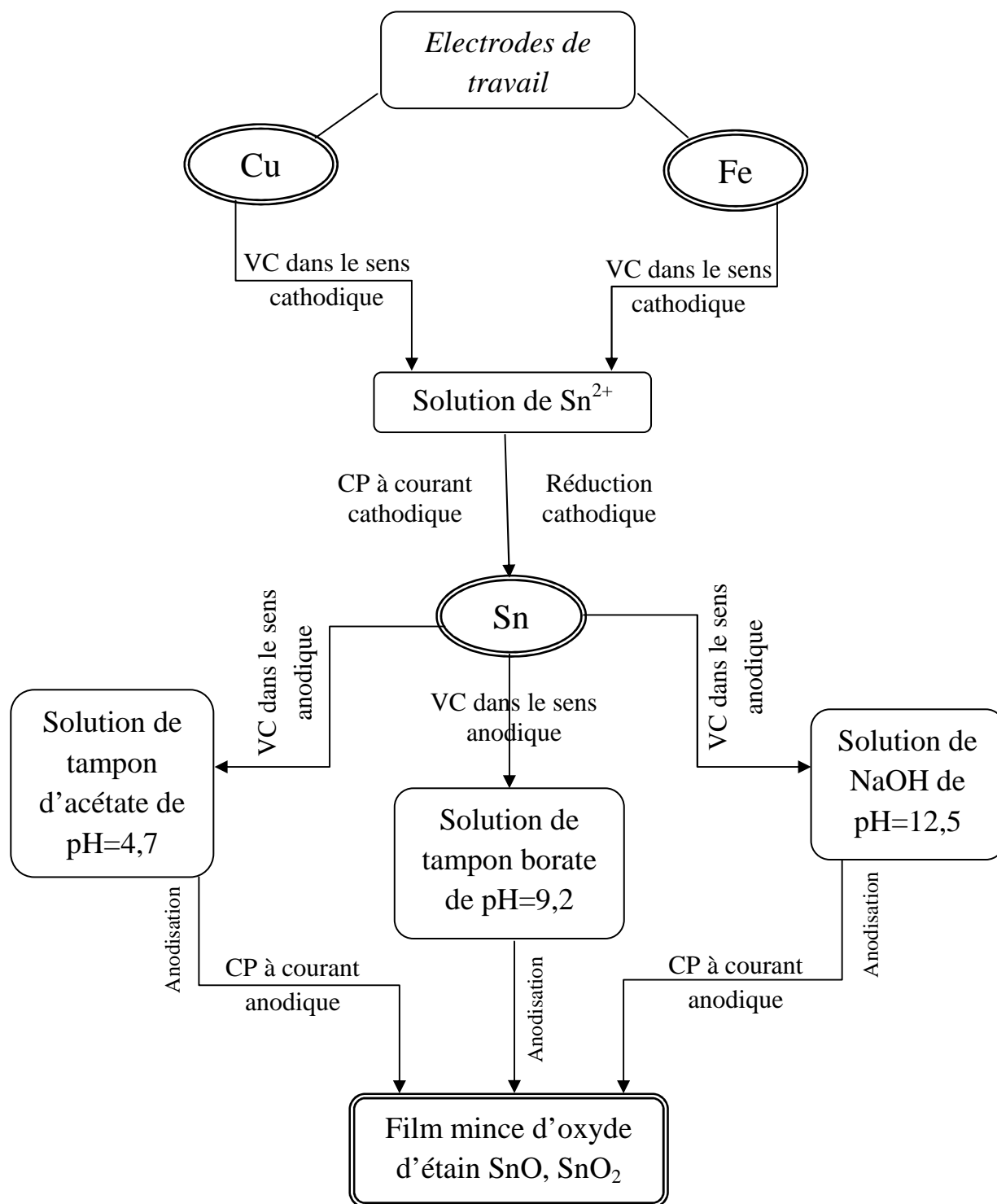


Figure (5) : Organigramme qui représente le plan suivi durant notre travail.

II - Electrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (EDT) est un moyen adéquat pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques; ainsi la voltammétrie sur EDT est une technique électrochimique très efficace [81- 84].

II -1- Description

L'EDT est constituée d'un axe métallique inséré dans une matrice isolante permettant d'éviter toute infiltration de l'électrolyte [85]. L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre et la zone en contact avec l'électrolyte est un disque. Un moteur externe permet de faire tourner l'électrode l'EDT autour de son axe, avec une vitesse angulaire $\omega/(rd/s) = 2\pi f$, où f est le nombre de tours par seconde [86]. Le schéma de l'électrode à disque tournant est représenté dans la figure (6).

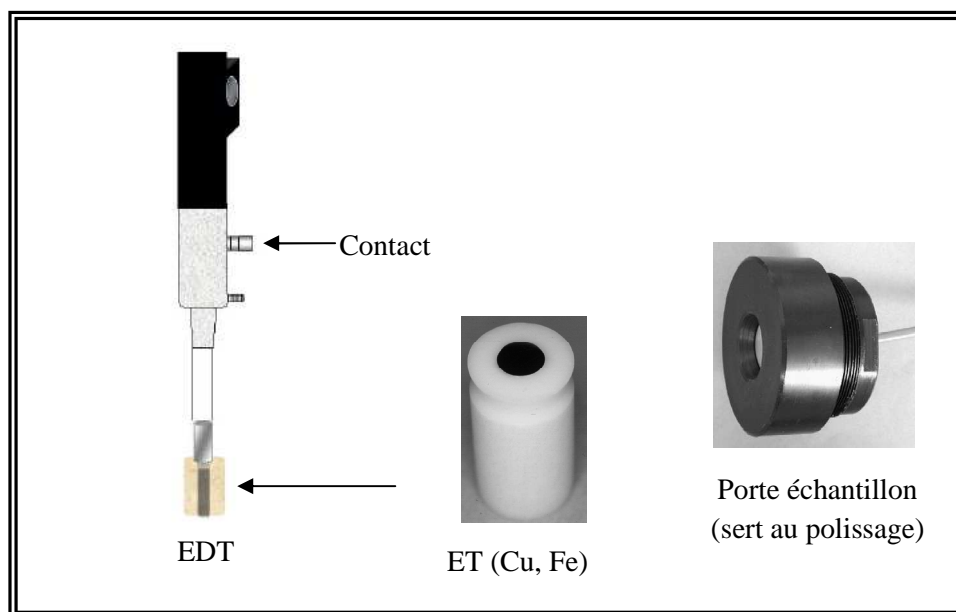


Figure (6) : Représentation schématique d'électrode à disque tournant utilisée dans cette étude.

II -2- Fonctionnement

La rotation de l'électrode à une vitesse constante crée une aspiration de la solution étudiée vers le centre de la surface d'électrode ; la solution est ensuite expulsée du centre du disque vers la périphérie, créant ainsi un mouvement en spirale.

II -3- Avantages de l'utilisation d'une électrode à disque tournant

L'avantage de l'électrode à disque tournant est de créer un régime hydrodynamique de diffusion convection au voisinage de la surface de l'électrode tout en contrôlant l'épaisseur de la couche de diffusion-convection dans un état stationnaire [81, 86].

C'est une électrode qui permet une reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode [82]. Le contrôle de la vitesse de rotation, permet de fixer l'épaisseur de la couche de diffusion à une valeur constante δ , et uniformiser la concentration des espèces chimiques au sein de la solution.

II -4- Equation de Lewich

Cette équation permet de calculer le courant limite d'une réaction électrochimique lorsque sa cinétique est limitée par le transfert de masse [81, 85, 87]. L'équation donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective est :

$$|i_L| = 0,620 n F S D_x^{2/3} \nu^{-1/6} C_x \omega^{1/2} \quad (\text{II-1})$$

Cette équation montre que, $|i_L|$ est proportionnelle à C_x et $\omega^{1/2}$.

$|i_L|$: Valeur absolue de la densité de courant limite de diffusion-convection en mA/cm² ;

n : Nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode cinétiquement déterminante ;

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) ;

S : Superficie du disque servant d'électrode de travail en cm² ;

C_x : Concentration de l'espèce électroactive x en cœur de solution (mol/cm³) ;

D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x (cm²s⁻¹) ;

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ν : Viscosité cinématique de la solution où se trouve l'espèce x (cm^2s^{-1}) ;

ω : Vitesse de rotation de l'électrode (rd/s).

L'équation de Lewich montre que pour une réaction électrochimique limitée par le transport de masse, le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode [85].

Dans le modèle de la couche de diffusion stationnaire de Nernst, le courant limite s'exprime par l'équation (II-2) où m_x exprime le coefficient de transfert de masse de l'espèce électroactive x (cm s^{-1}).

$$|i_L| = n F S m_x C_x \quad (\text{II-2})$$

La comparaison des équations de Lewich et de Nernst permet d'établir la relation suivante :

$$m_x = \frac{D_x}{\delta_x} = 0.620 D_x^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (\text{II-3})$$

Le coefficient de transfert de masse étant défini comme le rapport du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive x à l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst, δ_x (cm).

$$m_x = \frac{D_x}{\delta_x} \quad (\text{II-4})$$

Des équations (II-3 et II-4), on déduit :

$$\delta_x = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{II-5})$$

II -5- Equation de Koutecky-Lewich

Lorsque le transport de matière est accompagné d'une réaction lente de transfert de charge, la réaction électrochimique est sous contrôle mixte d'activation-diffusion [85, 88, 89]. Dans ce cas, le courant mesuré est tel que son inverse est égal à la somme des inverses des courants de transfert de charge (ou activation) et de diffusion.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{Lewich}} = \frac{1}{i_k} + B^{-1} \omega^{-1/2} \quad (\text{II-6})$$

Où : $B = 0.620 nFC_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6}$;

i : Densité de courant total en (A/cm²) ;

i_k : Densité de courant cinétique en (A/cm²) ;

i_{Lewich} : Densité de courant limite de diffusion-convection en (A/cm²).

II -6- Electrodes à disque tournant étudiées

Au cours de notre étude, des disques de Cu et de Fe ont été utilisés.

II -6-1- Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu ; de couleur rouge, le cuivre possède une conductivité thermique et électrique le rendant très utile en électricité [90], et sa grande aptitude au soudage et à la brasure [91].

II -6-2- Fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe, de couleur argenté ; matériau ferromagnétique mou, mais l'adjonction de faibles quantités d'autres éléments le rend considérablement plus, lorsque il est combiné à l'oxygène, forme trois oxydes de fer : FeO (oxyde ferreux), Fe₂O₃ (oxyde ferrique), et le Fe₃O₄ (oxyde magnétique).

II -6-3- Etain

C'est un élément chimique de symbole Sn, l'étain est un métal malléable, de couleur argentée ayant une excellente conductivité électrique et thermique, métal dense, particulièrement malléable. Résistant à la corrosion à froid en milieux humides [2], parfait pour les alliages, mais ne résiste pas aux attaques acides.

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Matière première pour réaliser des soudures, sert à étamer (recouvrir d'une couche d'étain pour assurer la conductivité électrique). Très esthétique, il est utilisé en décoration [66].

Tableau (4) : Caractéristiques physico-chimique des éléments [92] : Cu, Fe et Sn

Caractéristiques	cuivre	Fer	Etain
Numéro atomique	29	26	50
Groupe, Période, Bloc	1A, 4, d	8A, 4, d	4A, 5, p
Masse molaire (g/mol)	63,548	55,845	118,710
Rayon atomique (pm)	135 (145)	140 (156)	145 (145)
Température de fusion (°C)	1084,62	1538	231,93
Température d'ébullition (°C)	2562	2861	2602
Structure cristalline	CFC	CC	Tétragonal
Energie d'ionisation (Kcal/mol) :			
Première ionisation E_1 (ev)	20,2924	16,1877	14,63225
Deuxième ionisation E_2 (ev)			
Potentiel Redox (V/ENH)	Cu ²⁺ /Cu ⁺ (0,153V) Cu ²⁺ /Cu (0,345V) Cu ⁺ /Cu (0,521V)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ (0.771V) Fe ²⁺ /Fe (-0.447V)	Sn ²⁺ /Sn (-0,137) Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ (0,151)
Conductivité thermique : (W/m K à 27 °C)	401	80,2	66,6
Conductivité électrique : ($\Omega^{-1}m^{-1}$ à 273 K)	59,6 10 ⁶ S/m	9,93 10 ⁶ S/m	9,17 10 ⁶
Chaleur spécifique (j/kg K à 25 °C)	380	440	227
Electronégativité : échelle Pauling	1,9	1,83	1,96
Densité (g/cm³ à 25 °C)	8 ,96 (20 °C)	7,87	7,26

III -Techniques électrochimiques d'élaboration des films passifs

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration de films métalliques ou d'oxydes métalliques sont la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie sur électrode à disque tournant.

III -1- Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électroanalytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés [93]. Un voltammogramme révèle les différentes réactions interfaciales qui peuvent avoir lieu à l'interface métal/solution. Ces réactions d'échange d'électrons sont représentées par leurs caractéristiques $i = f(E)$ qui prennent la forme de paliers ou de pics de diffusion.

La voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques[94], en surveillant le courant de pic et la position du potentiel, de réactions d'oxydoréduction en solution [95- 97] et pour étudier la réversibilité d'un transfert électronique [96].

III -1-1- Principe de la méthode

Un voltammogramme peut être décrit dans le sens anodique ou dans le sens cathodique, selon la nature de l'espèce électroactive en solution. Un voltammogramme cyclique comprend une courbe aller et une courbe retour. Le potentiel pour lequel commence le retour est le potentiel d'inversion.

Pour décrire un cycle il faut choisir le potentiel initial, le potentiel d'inversion, le potentiel final et la vitesse de balayage du potentiel.

III -1-2- Courant faradique et courant capacitif

Le courant total I mesuré dans le circuit au cours de l'enregistrement d'un voltammogramme est la somme algébrique d'un courant faradique I_f généré par le transfert électronique de la réaction interfaciale et d'un courant capacitif I_c de charge ou de décharge de la double couche électrique.

$$I = I_f + I_c \quad (\text{II-7})$$

➤ Le courant faradique I_f résulte des réactions électrochimiques des espèces électroactives et est de ce fait directement proportionnel à la vitesse de l'étape la plus lente du processus électrochimique. Il est donc influencé par :

- le flux des espèces électroactives vers l'électrode,
- la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution,
- le couplage chimique, éventuellement,
- ...

➤ Le courant capacitif I_c est dû à la charge de la double couche électrique ; il dépend de la surface de l'électrode de travail, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de l'espèce électroactive [97, 98].

III -1-3- Différents types de systèmes électrochimiques en cinétique d'activation diffusion

Pour qu'un système électrochimique soit sous contrôle diffusionnel, il faut que l'espèce électroactive ne se déplace que par diffusion ; pour cela, il faut que :

- l'espèce électroactive soit peu concentrée,
- ajouter un électrolyte support de concentration 50 à 100 fois plus élevée que celle du dépolarisant,
- la solution soit thermostatée,
- que l'électrode soit statique et la solution non agitée.

Lorsque les conditions ci-dessus sont vérifiées, la cinétique d'un système électrochimique peut être réversible, quasi réversible ou irréversible [85, 99].

III -1-3-1- Système rapide

Les systèmes électrochimiques rapides suivent une cinétique de transfert de charge réversible. Pour un système rapide Ox/Red, les concentrations superficielles

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

des espèces électroactives sont reliées au potentiel de l'électrode de travail par la loi de Nernst. Pour un tel système [94].

- le potentiel de pic est indépendant de la vitesse de balayage v_b du potentiel,
- la densité du courant pic est directement proportionnelle à la racine carrée de v_b , conformément à l'équation suivante, calculée à 25°C :

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} S D_{ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{ox}^* \quad (\text{II-8})$$

Avec :

S : La superficie de l'électrode de travail, en cm^2 ;

D_{ox} : Le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (forme oxydée), en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

C_{ox}^* : Concentration en cœur de solution de l'espèce électroactive, en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$;

v_b : la vitesse de balayage du potentiel, en V s^{-1} ;

i_p : Intensité du courant de pic de réduction, en ampère A.

- l'écart entre le potentiel de pic E_p et le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ est de $-(28.5/n) \text{ mV}$, à 25°C.

$$E_p - E_{1/2} = -\left(\frac{28,5}{n}\right) \text{ mV} \quad (\text{II-9})$$

III -1-3-2- Système lent

Un système électrochimique est qualifié de lent si la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive est beaucoup plus rapide que celle du transfert électronique. Pour un tel système, la vitesse du processus interfacial est déterminée par celle de l'étape du transfert électronique.

Dans ce cas, l'intensité du courant faradique est reliée à la surtension de l'électrode de travail par l'équation du courant partiel d'oxydation ou de réduction de la loi de Bütler-Völmer (Approximation de Tafel) [85].

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour un tel système,

- Le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage v_b du potentiel selon l'équation :

$$E_p = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^\circ} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v_b}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{II-10})$$

- L'intensité du courant de pic varie avec v_b , selon l'équation,

$$i_p = -(2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} S D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^* \quad (\text{II-11})$$

- Pour une vitesse de balayage donnée, l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-vague est donné par les relations suivantes :

$$|E_p - E_{1/2}| = \frac{1.857 RT}{\alpha n_a F} \quad (\text{II-12})$$

$$|E_p - E_{1/2}| = \frac{47.7}{\alpha n_a} \text{ mV} \quad (\text{II-12'})$$

Pour un faisceau de voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage du potentiel, la variation de l'intensité des courants de pic avec celle des potentiels de pic est donnée par l'équation :

$$i_p = -0.227 n F S C_{Ox}^* k^\circ \exp \left[- \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right) (E_p - E^{o'}) \right] \quad (\text{II-13})$$

Le tracé de la droite d'équation :

$$\ln |i_p| = \ln(0.227 n F S C_{Ox}^* k^\circ) - \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right) (E_p - E^{o'}) \quad (\text{II-14})$$

Permet de calculer la constante cinétique standard k° et le coefficient de transfert anodique α .

III -1-3-3- Système quasi-rapide

Est qualifié de quasi-rapide, tout système pour lequel la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive et la vitesse de transfert électronique sont du même ordre de grandeur. Les deux étapes de l'activation diffusion sont prises en compte pour le calcul

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

de la vitesse de la réaction interfaciale. De surcroît, l'équation de Bütler-Völmer doit être prise dans sa globalité (Les deux courants partiels doivent être considérés) [85].

Pour ce type de système, les caractéristiques du pic dépendent du coefficient de transfert α et d'un paramètre adimensionnel Λ ; à 25 °C et pour l'approximation :

$$D_{Ox} = D_{Red} = D :$$

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{(39Dv_b)^{1/2}} \quad (II-15)$$

Avec,

k° , la constante de vitesse standard de transfert de charge, en cm s^{-1} ,

D , le coefficient de diffusion, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$,

v_b , la vitesse de balayage du potentiel, en V s^{-1} .

En pratique, le caractère rapide (réversible), lent (irréversible) ou quasi rapide (quasi réversible) d'un système électrochimique dépend de la vitesse de balayage du potentiel. Le tableau (5) suivant résume la situation.

Tableau (5) : Variation du paramètre adimensionnel Λ selon le type de système.

Système	Λ	$k^\circ/\text{cm s}^{-1}$
Réversible	≥ 15	$\geq 0.3 v^{1/2}$
Quasi-réversible	$10^{-2(1+\alpha)} \leq \Lambda \leq 15$	$2 \cdot 10^{-5} v^{1/2} \leq k^\circ \leq 0.3 v^{1/2}$
Irréversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^\circ \leq 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2}$

Figure (7) donne la forme des voltammogrammes pour des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible.

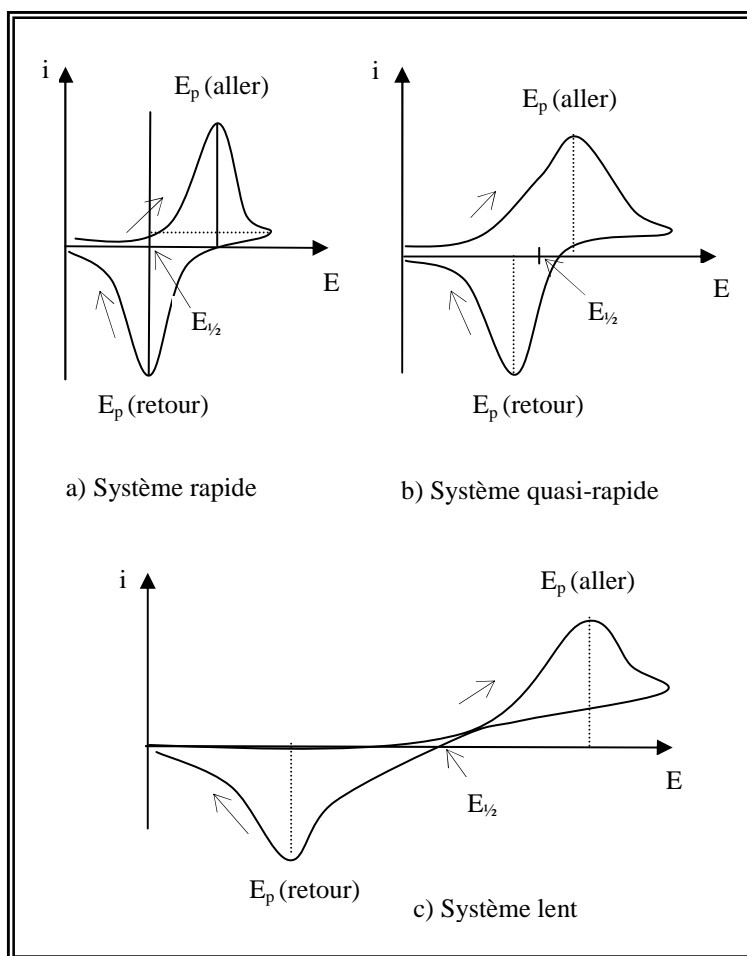


Figure (7) : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

III -1-4- Critères pour définir les systèmes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($i_p = f(v_b^{1/2})$ et ($E_p = f(\log(v_b^{1/2}))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir [100]:

1^{er} cas :

- $i_p = f(v_b^{1/2})$ est une droite passant par l'origine
- $E_p = f(\log(v_b^{1/2}))$ est une droite de pente nulle

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le système est rapide, réversible ou nernstien et la cinétique de la réaction interfaciale est contrôlée par la diffusion.

• Si $i_p = f(v_b^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte en plus de l'activation-diffusion étape d'adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage du potentiel, le processus d'activation-diffusion est couplé à une réaction de cinétique homogène [85, 100].

2^{ème} cas :

- $i_p = f(v_b^{1/2})$ est une droite passant par l'origine
- $E_p = f(\log(v_b^{1/2}))$ est une droite

Le système est lent et la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert d'électron.

III -2- Chronopotentiométrie

Au cours d'une électrolyse à intensité constante, dans les conditions d'une diffusion linéaire semi infinie, la concentration superficielle à un instant t, $C_{Ox}(0,t)$ est donnée par l'équation [85]:

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^* - \frac{2it^{1/2}}{nFSD_{Ox}^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (\text{II-16})$$

L'expression précédente montre que la concentration superficielle diminue avec le temps d'électrolyse ; l'instant τ pour lequel la concentration superficielle de l'espèce électroactive Ox s'annule, est appelé temps de transition et est calculé par la relation :

$$\tau = \pi D_{Ox} \left(\frac{nFSC_{Ox}^*}{2I} \right)^2 \quad (\text{II-17})$$

avec : I : Courant imposé (A) ;

τ : Temps de transition (s) ;

C_0^* : Concentration initiale des espèces électroactives (mol/cm³) ;

CHAPITRE II DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

F : Constante de Faraday (96500C mol^{-1}) ;

D_{Ox} : Coefficient de diffusion (cm^2s^{-1}) ;

n : Nombre de mol d'électrons échangé par mol de Ox réduit.

La détermination graphique de τ conduit soit à la valeur de la constante de diffusion si la concentration au sein de la solution est connue, ou à cette dernière si D_{Ox} est connu.

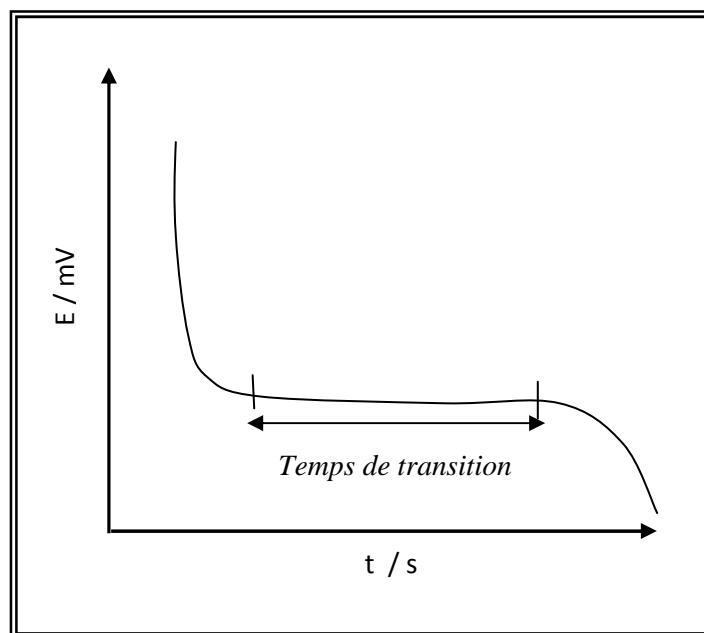


Figure (8): Représentation de l'allure de forme des chronopotentiométries lors d'une réaction de réduction cathodique avec l'état de transition.

Résultats et discussion

PARTIE A : ELECTRODEPOSITION DE FILM PASSIF D'ETAIN SUR LE CUIVRE

A -I- Formation de dépôts d'étain sur le cuivre par réduction cathodique des ions Sn(II)

Le chlorure stanneux a été dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Sachant que l'ion stanneux forme des complexes avec le chlorure et ignorant la stœchiométrie de ces complexes chlorurés, nous avons convenu de noter les ions stanneux par Sn(II) au lieu de Sn^{2+} . Cette étude a permis de suivre la formation de films minces métalliques d'étain sur un support en cuivre immergé dans un bain d'électrodéposition de SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pH=1.24. Les techniques utilisées sont la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie.

A -I-1- Potentiel libre

Avant chaque manipulation, on procède à la mesure du potentiel libre de l'électrode de cuivre immergée dans la solution de chlorure d'étain SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pH=1.24.

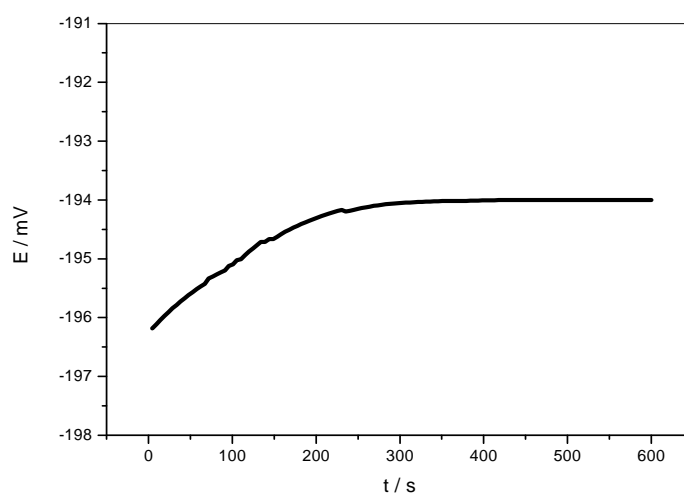
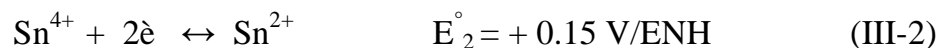
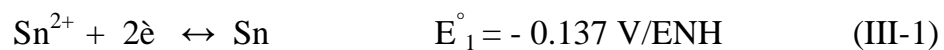


Figure (9) : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M de pH=1.24, à 25°C.

La figure (9) montre que le potentiel libre augmente dans le sens anodique ; ce comportement décèle qu'une réaction d'oxydation chimique se déroule à l'interface métal/solution. Après une immersion d'environ 5 mn, un état stationnaire s'établit à -0.194 V/ECS. Cette dernière observation est le signe qu'un équilibre thermodynamique est atteint à l'interface.

Durant toute notre étude, on a travaillé dans un milieu aéré, l'allure de courbe est un profil d'une réaction d'oxydation, cela nous permet de penser que le palier correspond à une oxydation des ions Sn^{2+} en Sn^{4+} en présence d'oxygène.

Les équilibres électrochimiques entre les différentes espèces Sn, Sn^{2+} et Sn^{4+} en solution dans l'eau sont donnés par les équations suivantes :



Le palier apparaît à $-0,194$ V/ECS ce qui correspond à $0,05$ V/ENH ; l'application de la loi de Nernst à cette réaction permet d'avoir le potentiel d'équilibre E_2 :

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}} \quad (\text{III-3})$$

En remplaçant le potentiel E_2 par sa valeur, et sachant que $n=2$, qui est le nombre d'électrons mis en jeu dans $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, l'équation devient (III-3) :

$$0,05 = 0,15 + 0,03 \log \frac{\text{Sn}^{4+}}{\text{Sn}^{2+}} \quad (\text{III-4})$$

La solution d'étude contient initialement les ions Sn^{2+} à une concentration de $4,43 \cdot 10^{-2}$ M, qui est la concentration totale en ions Sn^{4+} , Sn^{2+} :

$$[\text{Sn}^{4+}] + [\text{Sn}^{2+}] = 4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{III-5})$$

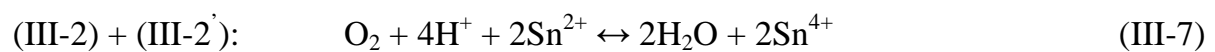
De (III-4) on obtient :

$$[\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}] = 4.64 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{III-6})$$

De (III-5) et (III-6) on obtient : $[\text{Sn}^{2+}] = 4.427 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$[\text{Sn}^{4+}] = 2.050 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

On justifie la formation chimique de réaction d'oxydation (III-2) en présence d'oxygène selon les équilibres électrochimiques suivants :



L'équation (III-7) peut expliquer que le palier de la courbe de la figure (9) correspond à une réaction d'oxydation des ions Sn^{2+} en Sn^{4+} .

A-I-2- Voltammétrie cyclique

Dans le but de déterminer les paramètres électrochimiques de l'étain sur un support en cuivre, nous avons effectué une voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de chlorure d'étain SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + HCl 0.12 M , $\text{pH}=1.24$; le balayage en potentiel a été réalisé dans le sens cathodique sur une électrode de cuivre de surface 0.196 cm^2 .

La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant de $0.15\text{V} - 0.25 \text{ V/ECS}$, à une vitesse de 10 mV/s est donnée dans la figure (10-a).

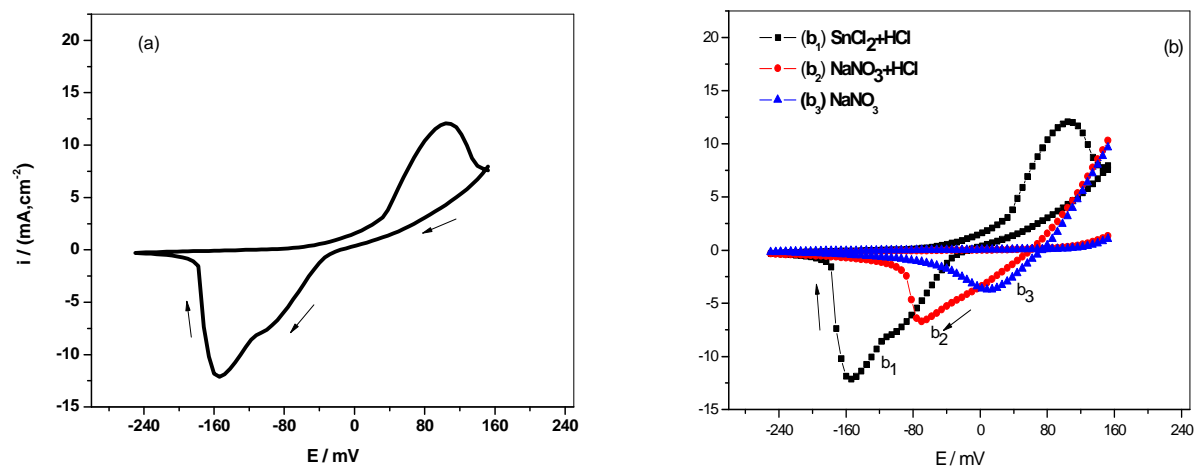


Figure (10) . voltammogrammes de SnCl_2 sur cuivre; (a) : SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{M}$ + HCl 0.12M , (b) [b_1 : SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{M}$ + HCl 0.12M ; b_2 : NaNO_3 0.5M + HCl 0.12M ; b_3 : NaNO_3 0.5M]; 10 mV/s , électrode statique, 25°C .

Le voltammogramme enregistré dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{M}$ + HCl 0.12M , illustre la présence d'un pic et d'un épaulement cathodiques, le premier est un épaulement à -0.095 V/ECS représente la réduction du proton, le second à -0.155 V/ECS , correspondant à la réduction des ions stanneux en étain métallique; le pic anodique à 0.11 V/ECS , correspondant à l'oxydation de l'étain [17, 101].

Pour vérifier cette hypothèse (réduction du proton) nous avons appliqué les conditions précédentes aux deux solutions aqueuses suivantes : l'une contenant NaNO_3 0.5M et l'autre NaNO_3 0.5M + HCl 0.1M . Les voltammogrammes correspondants sont donnés dans Figure (10-b).

Les réactions électrochimiques correspondant aux pics cathodiques et anodiques sont les suivantes :

- Réduction cathodique :



- Oxydation anodique : (réactions possibles)



Comme on peut le voir pour la solution contenant NaNO_3 de la figure (10-b), le pic cathodique à $+0.03 \text{ V/ECS}$ est très loin de l'épaule cathodique, par contre celui de la solution contenant HCl , situé à -0.07 V/ECS , est très proche de celui de l'épaule de la figure (10-a), ce qui nous permet de l'attribuer à la réduction du proton.

C'est un processus irréversible car le voltammogramme présente un grand écart entre le potentiel du pic anodique et celui du pic cathodique, $|E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| \approx 250 \text{ mV}$.

A -I-3- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'étain

En exploitant les résultats du voltammogramme de la figure (10-a), nous avons pu choisir le courant à appliquer pour déposer des films d'étain avec une bonne adhérence.

La densité de courant du pic cathodique du voltammogramme de la (figure 10-a) est -13 mA/cm^2 ; ce pic est caractéristique de la réduction des ions Sn^{2+} en Sn . En nous basant sur ces résultats nous avons pu déposer des films minces d'étain sur l'électrode de cuivre, sous contrôle galvanostatique, $I = i.S$ qui est égale à $-2,5 \text{ mA}$.

Dans le but d'étudier la quantité d'étain déposée sur l'électrode de cuivre, son épaisseur et le nombre d'électrons échangés pendant la réaction interfaciale, on a effectué des dépôts d'étain pendant 1, 2, 4, 6, 8 et 10 mn dans la même solution, et avec la même intensité de courant, les courbes obtenues sont représentées dans la figure (11) ci-dessous.

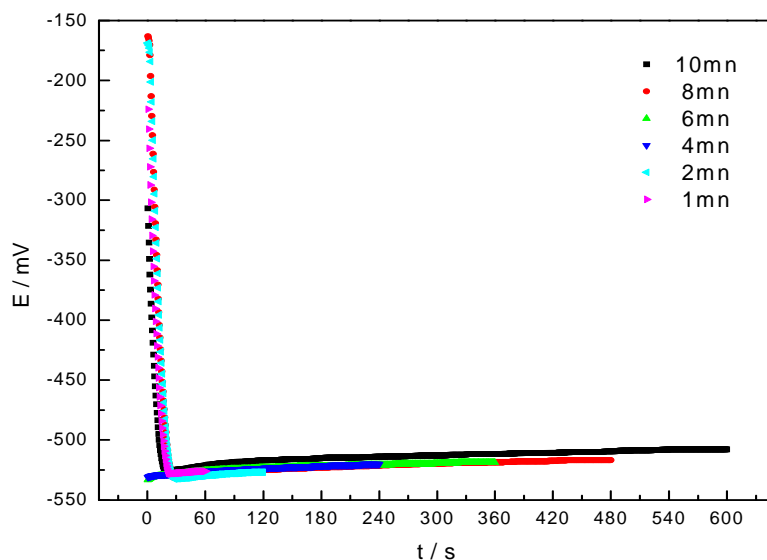


Figure (11): Chronopotentiogrammes enregistrés à $I = -2,5 \text{ mA}$ dans $\text{SnCl}_2 \ 4.43 \ 10^{-2} \text{ M}$ + $\text{HCl} \ 0.12 \text{ M}$ sur électrode en cuivre, à $v_b = 10 \text{ mV/s}$, $\omega = 1000 \text{ tr/mn}$ et 25°C .

L'allure des chronopotentiogrammes de la figure (11) sont caractéristiques d'une réduction électrochimique ; en effet, dans les premiers instants, une diminution rapide du potentiel est observée : cette observation est très importante, car elle confirme que le courant appliqué a provoqué une réduction électrochimique. Lorsque la surface du substrat métallique se recouvre d'une monocouche d'étain métallique, un potentiel d'équilibre représentatif du couple Sn(II)/Sn est atteint [2, 102].

Le chronopotentiogramme commence par une diminution brutale du potentiel de -150 mV (qui correspond au potentiel du pic de réduction) jusqu'à environ -500 mV . Ce déplacement cathodique du potentiel correspond à la décharge de la double couche et à la formation de l'interface Cu/Sn . A la suite de cela, le potentiel se stabilise en un palier pendant lequel le film s'épaissit [103, 104].

Les valeurs de la quantité de charge Q , de la masse d'étain m déposée et celles de l'épaisseur e des films métalliques ainsi que le rendement faradique sont représentées dans le tableau (6).

Tableau (6) : Paramètres extraits des chronopotentiogrammes.

t/s	Q /C	Q _{Sn²⁺} /C	m 10 ⁻⁴ /g	e'/µm
60	0.15	0.116	0.712	0.50
120	0.30	0.233	1.424	1.00
240	0.60	0.466	2.849	2.01
360	0.90	0.699	4.268	3.02
480	1.20	0.932	5.698	4.03
600	1.50	1.165	7.122	5.04

Pour déterminer exactement le courant du pic cathodique correspondant à la réduction de l'étain, on doit calculer le rendement de la réaction électrochimique. Revenons à la figure (10-b). On tire des différents voltammogrammes les courants des pics cathodiques, obtenus dans les différentes solutions:

- Solution de NaNO₃ 0.5M : $i_{pc (NaNO_3)} = - 3.71 \text{ mA/cm}^2$
- Solution de HCl 0.1M, NaNO₃ 0.5M : $i_{pc (NaNO_3+ HCl)} = - 6.82 \text{ mA/cm}^2$
- Solution de SnCl₂ 4.43 10⁻² M + HCl 0.12M : $i_{pc (Sn^{2+} + H^+)} = - 13.00 \text{ mA/cm}^2$

Le rendement faradique est calculé de la manière suivante :

$$I = i.S \quad ; \quad (S = 0.196 \text{ cm}^2) \quad \text{(III-8)}$$

$$|i_H^+| = |i_{H^+ + NO_3^-}| - |i_{NO_3^-}| = - 3.11 \text{ mA/cm}^2$$

$$|i_{Sn^{2+}}| = |i_{Sn^{2+} + H^+}| - |i_H^+| = - 9.89 \text{ mA/cm}^2$$

- $|I_{Sn^{2+}}| = (- 9.89 \text{ mA/cm}^2).(0.196 \text{ cm}^2)$
- $|I_{Sn^{2+}}| = -1.94 \text{ mA}$

Or, le courant appliqué durant les chronopotentiométries est de -2.5 mA, ce qui donne un rendement faradique r :

$$r = \frac{I_{Sn^{2+}}}{-2.5} = \frac{-1.94}{-2.5} = 0.776 \quad \text{(III-9)}$$

$$r = 0.776 \quad (r < 1)$$

Alors, la quantité d'électricité effectivement consommée pour la réduction des ions stanneux $Q_{Sn^{2+}}$ est égale à la quantité d'électricité consommée au cours de la microélectrolyse fois le rendement :

$$Q_{Sn^{2+}} = Q \cdot r \quad (III-10)$$

A -I-3-1- Quantité de charge consommée

La quantité de charge électrique consommée par la microélectrolyse durant la réduction cathodique des ions stanneux en étain est calculée par la relation suivante :

$$Q = I \cdot t \quad (III-11)$$

où I est l'intensité du courant appliqué et t, la durée du traitement.

A -I-3-2- Masse d'étain déposée

Pour une durée t donnée, la masse d'étain déposé est calculée par la loi de Faraday:

$$m = \frac{Q_{Sn^{2+}}}{nF} M \quad (III-12)$$

où $Q_{Sn^{2+}}$ est la quantité d'électricité, n, le nombre d'électrons (n=2) pour la réduction de Sn^{2+} en Sn et M, la masse atomique de Sn.

A -I-3-3- Epaisseur de film métallique d'étain

A partir de la masse d'étain déposé on peut calculer l'épaisseur du film métallique d'étain formé à chaque instant. L'équation utilisée pour le calcul de l'épaisseur est la suivante :

$$e = \frac{m}{d \cdot S} \quad (III-13)$$

où m est la masse d'étain déposée, d, la masse volumique de l'étain (7.21 g.cm⁻³), S, la superficie de l'électrode de cuivre (0.196 cm²).

Les résultats obtenus dans le tableau (6) montrent que l'épaisseur du film métallique d'étain formé sur le cuivre est proportionnelle à la durée du traitement [13, 105, 106]

A -I-4- Effet de la concentration des ions stanneux

Pour déterminer précisément la nature des pics de réduction on doit varier la concentration de la solution et prendre à chaque fois un voltammogramme correspondant puis on trace les droites d'étalonnages.

Les voltammogrammes obtenus pour différentes valeurs des concentrations sont rassemblés dans la figure suivante (12).

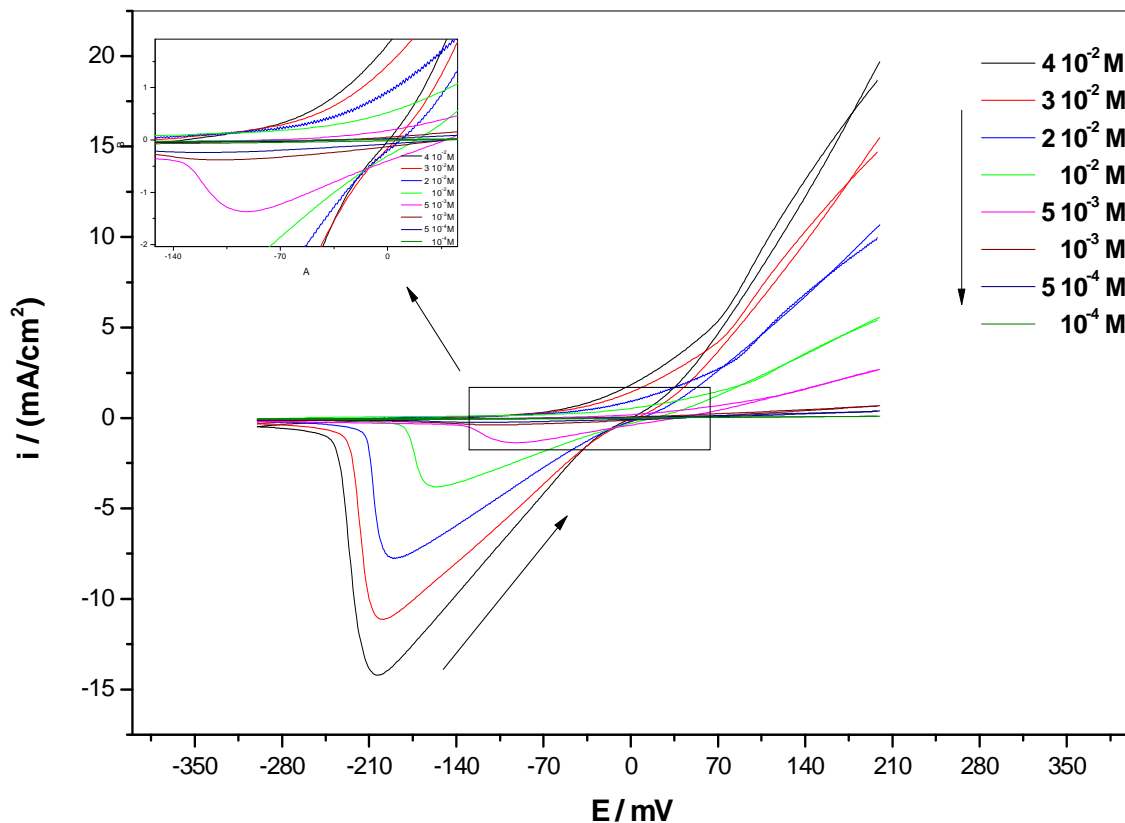


Figure (12) : Voltammogrammes obtenus dans SnCl_2 à différentes concentrations obtenus à une électrode de cuivre, $v_b=100 \text{ mV/s}$, électrode statique, $T : 25^\circ\text{C}$.

Ces voltammogrammes montrent que le courant des pics cathodiques diminue avec la diminution de la concentration de la solution Sn^{2+} .

Les valeurs des courants et potentiels des pics cathodiques sont illustrés dans le tableau (7) ci-dessous.

Tableau (7) : Courants et potentiels des pics cathodiques des voltampérogrammes de la figure (12).

$C_{Sn^{2+}}/(mol/L)$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
$-i_{pc}$ $/(mA/cm^2)$	14.227	11.135	7.777	3.800	1.368	0.3793	0.236	0.074
$E_{pc}/(mV)$	-203	-199	-189	-156	-92	-110	-221	-183

❖ **Courbe d'étalonnage**

Ces résultats nous permettent de tracer la courbe i_{pc} en fonction de la concentration de la solution contenant l'ion stanneux.

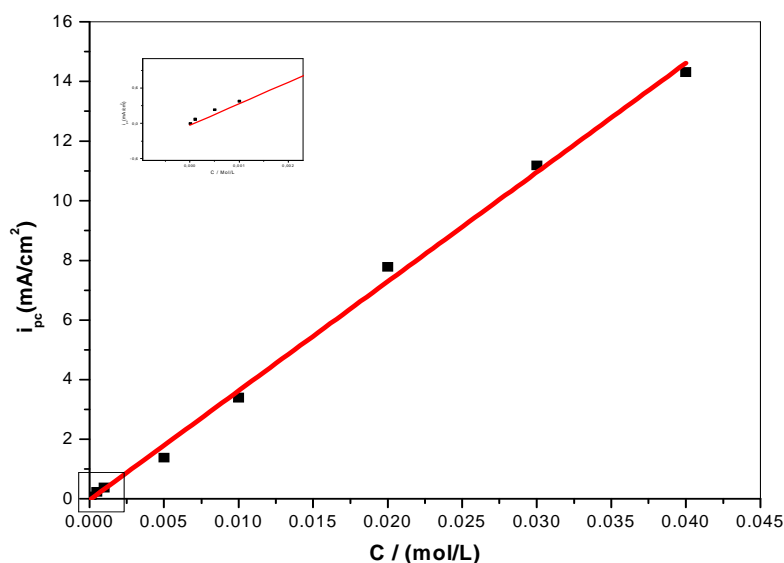


Figure (13) : Courbe d'étalonnage de $SnCl_2$ $4.43 \cdot 10^{-2} M$ + HCl $0.12 M$, ($4 \cdot 10^{-2} M$, $3 \cdot 10^{-2} M$, $2 \cdot 10^{-2} M$, $10^{-2} M$, $5 \cdot 10^{-3} M$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4} M$ et $10^{-4} M$), $v_b = 100 mV/s$, $25^\circ C$.

Le courant de pic cathodique varie linéairement avec la concentration des ions stanneux. Cette relation courant de pic-concentration atteste que la réaction interfaciale est sous contrôle diffusionnel [70].

A -I-5- Etude cinétique du dépôt d'étain sur le cuivre

Pour déterminer la nature de régime cinétique, on a effectué un effet de vitesse de balayage du potentiel et un effet de vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant.

A -I-5-1- Effet de la vitesse de balayage du potentiel

A -I-5-1-1- Electrode statique et solution non agitée

Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction des ions d'étain Sn(II) sur l'électrode de cuivre statique, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 100, 200, 500, 700, 900 et 1200 mV/s ; le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique, de 0.4 V à -1 V. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure (14).

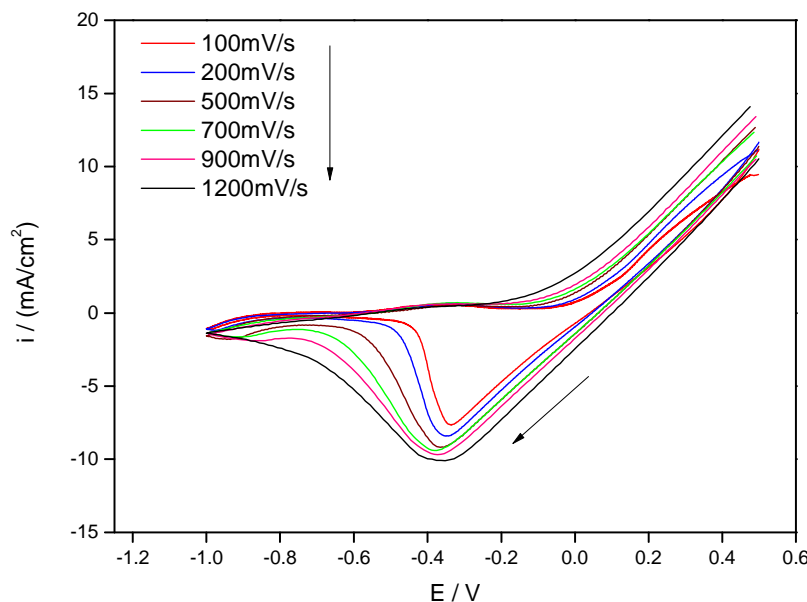


Figure (14) : Voltampérogrammes obtenus dans $\text{SnCl}_2 4 10^{-3} \text{M}$ sur électrode statique de cuivre pour différentes vitesses de balayage du potentiel; solution non agitée, à 25°C .

L'ensemble des courbes de la figure (14) montrent des pics cathodiques caractéristiques de la réduction des ions stanneux. On constate une augmentation des

courants des pics cathodiques ainsi que leur déplacement vers des potentiels de plus en plus négatifs, avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel.

Les valeurs des potentiels E_{pc} et des courants i_{pc} des pics cathodiques sont portées dans le tableau (8).

Tableau (8): Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel.

$v_b / (\text{mV/s})$	100	200	500	700	900	1200
$v_b^{1/2} / (\text{mV/s})^{1/2}$	10.000	14.142	22.36	26.457	30	34.641
$\text{Log } v_b^{1/2}$	1.000	1.150	1.349	1.422	1.477	1.539
$E_{pc} / (\text{mV/ECS})$	-336	-348	-365	-382	-373	-352
$-i_{pc} / (\text{mA/cm}^2)$	7.65	8.42	9.19	9.41	9.70	10.10

La figure (15) montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($i_{pc} = f(v_b^{1/2})$) et figure (16) montre que le potentiel du pic varie linéairement avec le logarithme de $v_b^{1/2}$. Ces deux résultats ajoutés à celui de la variation linéaire du courant de pic avec la concentration des ions stanneux (figure 13) permettent d'affirmer que le système étudié est totalement irréversible [85].

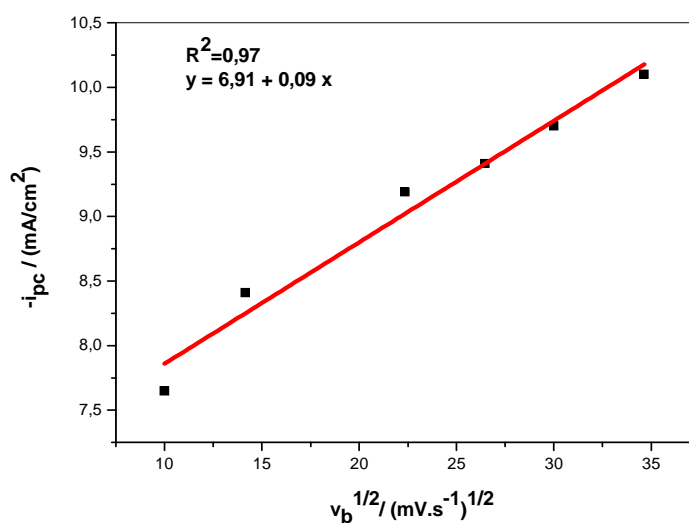


Figure (15) : Variation du courant des pic de réduction de SnCl_2 $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.

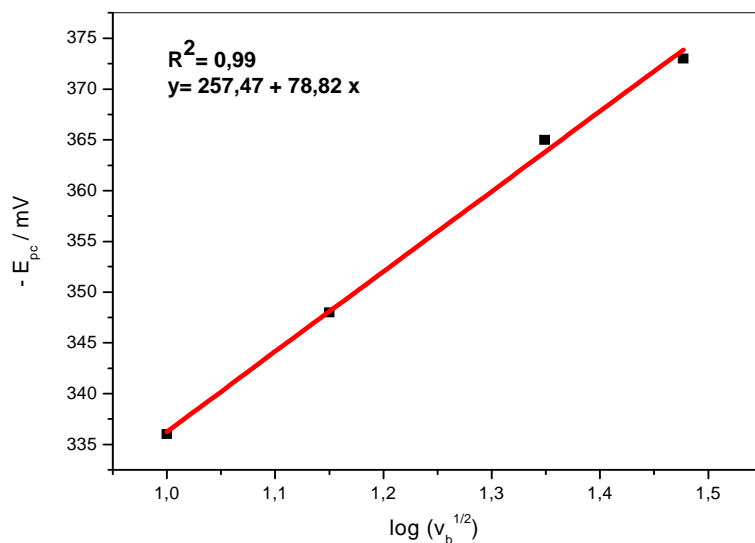


Figure (16) : Variation du potentiel des pics de réduction de $\text{Sn}^{2+} 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

A -I-5-1-2- Electrode à disque tournant en cuivre à 100 tr/mn

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction des ions d'étain Sn(II) est examiné sur électrode à disque tournant de cuivre, à une vitesse de 100 tr/mn. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure (17).

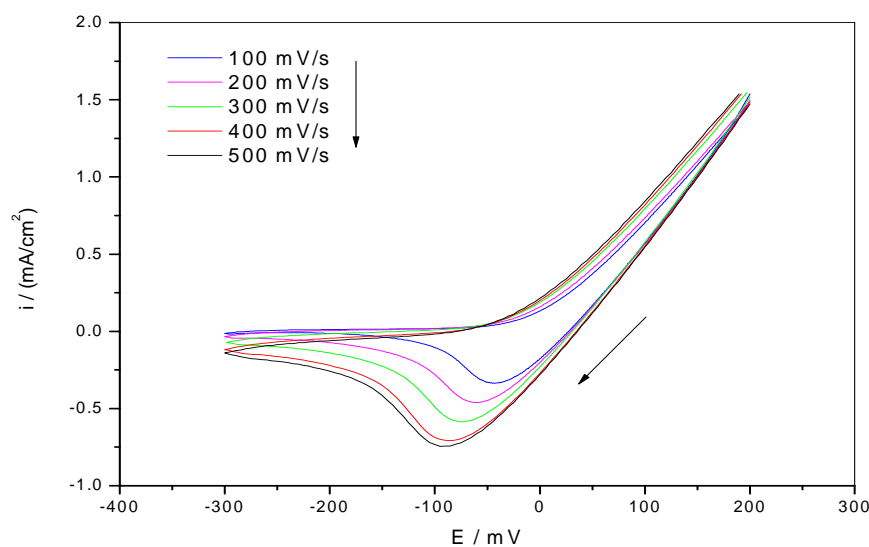


Figure (17) : Voltampérogrammes de $\text{SnCl}_2 10^{-3} \text{M}$ sur cuivre pour différentes vitesses de balayages en potentiel ; $\omega=100 \text{ tr/mn}$, 25°C .

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure (17) sont caractérisées par des pics de réduction d'étain. Le balayage a été effectué dans le sens cathodique, de 0,2 V à - 0,3 V. On constate un déplacement du pic de réduction cathodique vers les potentiels les plus négatifs ainsi qu'une augmentation du courant des pics cathodiques.

Les valeurs des potentiels de pics (E_{pc}) ainsi que celles du courant des pics cathodiques i_{pc} sont portées dans le tableau (9).

Tableau (9) : Valeurs du courant et du potentiel des pics pour différentes vitesses de balayage.

v_b /mV/s	$v_b^{1/2}/(mV/s)^{1/2}$	$v_b^{-1}/(mV/s)^{-1}$	$\text{Log}(v_b)^{1/2}$	$i_{pc}/(mA/cm^2)$	E_{pc}/mV
100	10.00	0.0100	1.00	-0.33	-43
200	14.14	0.0050	1.15	-0.46	-62
300	17.32	0.0033	1.23	-0.58	-73
400	20.00	0.0025	1.30	-0.71	-88
500	22.36	0.0020	1.34	-0.74	-95

D'après ces résultats, on trace les $i_{pc} = f(v_b^{1/2})$ et $E_{pc} = f(\log v_b^{1/2})$, les résultats obtenus sont portés dans les figures (18) et (19), respectivement.

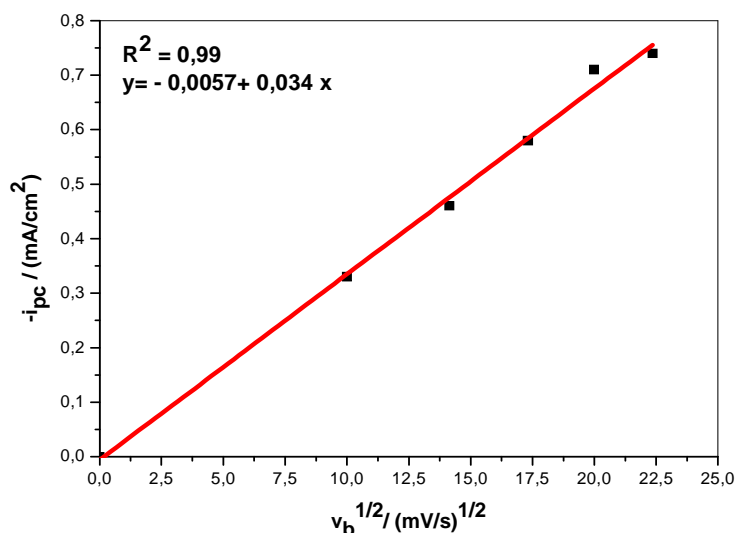


Figure (18) : Variation du courant de pic de réduction de $SnCl_2 10^{-3}M$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, à $\omega = 100tr/mn$.

Le tracé du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une droite qui passe par l'origine (figure 18).

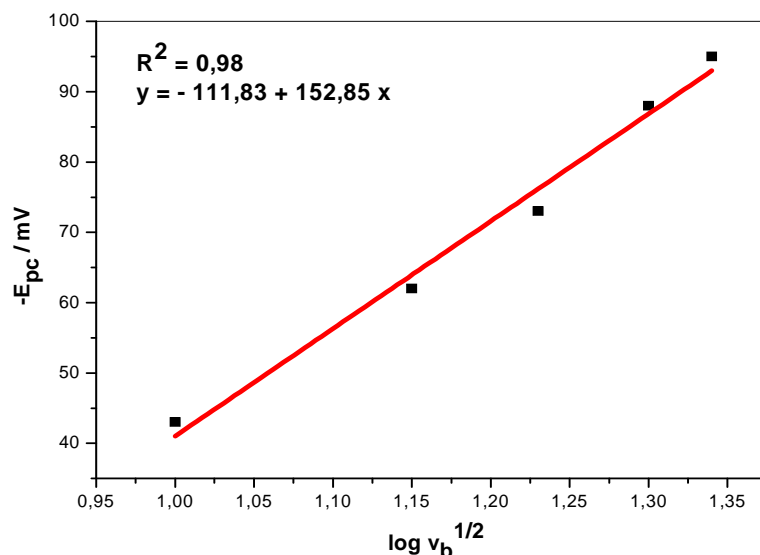


Figure (19) : Variation du potentiel de pic de réduction de $\text{SnCl}_2 10^{-3}M$ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, à $\omega = 100\text{tr/mn}$.

Le tracé des potentiels des pics cathodiques en fonction du logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel est une droite (figure 19).

Le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel et la droite passe par l'origine (voir figure 18), le processus interfacial dans ce cas est sous contrôle diffusionnel pur [70, 107] et la figure (19) montre que le potentiel de pic varie linéairement avec le logarithme de $v_b^{1/2}$. Ces deux résultats permettent d'affirmer que le système étudié est totalement irréversible [85].

A -I-5-1-3- Etude comparative de la cinétique de réduction sur électrode statique et sur électrode tournante

Les voltammogrammes sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment sauf que l'électrode de travail est soit en rotation soit immobile.

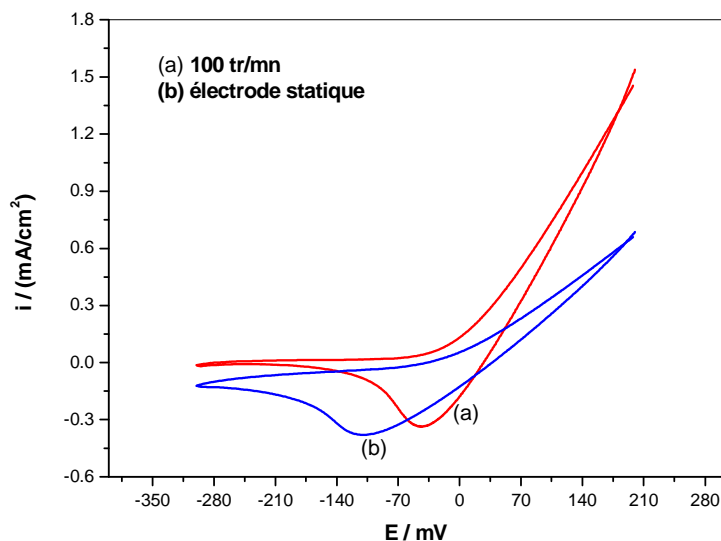


Figure (20) : Voltampérogrammes de SnCl_2 10^{-3}M sur électrode de cuivre, $v_b=100\text{ mV/s}$, 25°C .

La figure (20) montre que, pour l'électrode tournante le courant de pic diminue et le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives.

Tableau (10) : Variation de courants et potentiels des voltammogrammes de la figure (20).

Ω (tr/mn)	i_{pc} (mA/cm^2)	E_{pc} (mV)
0	-0.38	-110
100	-0.33	-46.5

Le tableau (10) montre que la réaction de réduction des ions stanneux sur électrode statique est plus rapide.

A -I-5-2- Effet de la variation de la vitesse de rotation

L'effet de la vitesse de rotation de l'électrode est examiné sur la réduction cathodique des ions stanneux Sn(II) . Les courbes de voltammétrie cyclique sont présentées dans la figure (21).

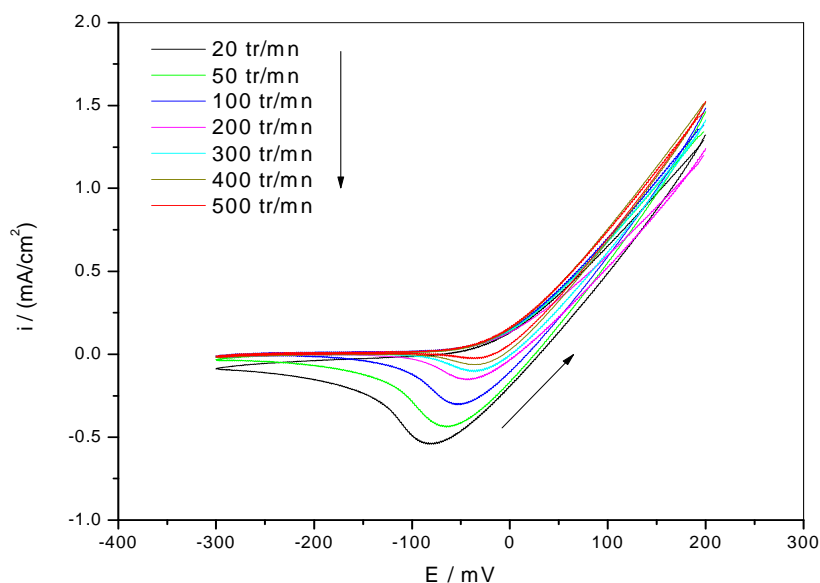


Figure (21): Voltammogrammes de $\text{SnCl}_2 \ 10^{-3} \text{ M}$, $v_b = 100 \text{ mV/s}$, à différentes vitesses de rotation, 25°C .

La figure (21) montre que le courant de pic cathodique diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation et le potentiel de pic se déplace vers des valeurs plus positives. Les résultats sont reportés dans le tableau (11).

Tableau (11) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de rotation.

$\omega /(\text{tr/mn})$	$\omega^{1/2} /(\text{tr/mn})^{1/2}$	$-i_{pc}/(\text{mA/cm}^2)$	$-E_{pc}/(\text{mV})$
20	4.47	0.54	80
50	7.07	0.44	65
100	10	0.3	53
200	14.14	0.15	43
300	17.32	0.1	37
400	20	0.06	36
500	22.36	0.02	35

A -II- Formation de films d'oxydes d'étain

A -II-1- Formation de films d'oxydes d'étain dans le tampon acétate 0.1 M de pH = 4.7

Après avoir formé le film métallique à partir d'une solution SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, l'électrode est retirée de la cellule, rincée à l'eau distillée, puis immédiatement plongée dans une autre cellule contenant le tampon acétate 0.1 M, de pH = 4.7.

A -II-1-1- Caractérisation électrochimique du film métallique d'étain dans le tampon acétate 0.1M de pH=4.7

Avant oxydation anodique du film d'étain, un voltammogramme est enregistré dans la solution de tampon acétate 0.1 M de pH=4.7, dans le sens anodique de -1 V à 0,3 V ; les voltampérogrammes obtenus sont regroupés dans la figure (22).

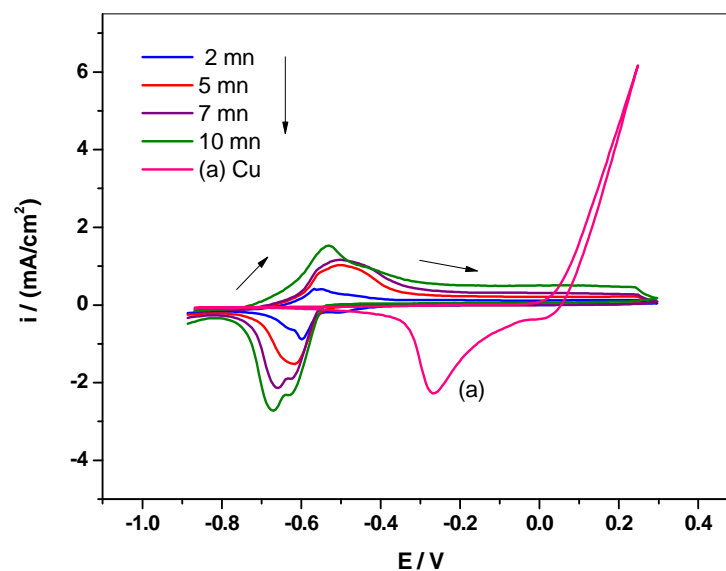


Figure (22) : Voltammogrammes de dépôts d'étain enregistés dans le tampon acétate 0.1M de pH=4.7 sur électrode statique, $v_b=10$ mV/s; 25°C .

Ces voltammogrammes présentent un pic anodique suivi, après inversion du potentiel, d'un épaulement et d'un pic cathodiques. L'électrode de cuivre nue présente une branche anodique d'oxydation continue de Cu et un pic de réduction des ions Cu^{2+} formés lors du balayage anodique. Ces deux types de voltampérogrammes nous permettent d'analyser la surface de l'électrode indicatrice. Ce sont deux empreintes digitales pour le cuivre et l'étain, dans le tampon acétate 0.1M de pH 4.7. Les valeurs des courants et des potentiels des pics cathodiques et anodiques sont enregistrées dans le tableau (12).

Tableau (12): Valeurs des courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltammogrammes de la figure (22).

t/ mn	$i_{pa}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$I_{pa}/(\text{mA})$	$E_{pa}/(\text{mV})$	$i_{pc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E_{pc}/(\text{mV})$
2	0.41	0.08	-558	-0.89	-598
5	1.00	0.19	-502	-1.52	-616
7	1.16	0.22	-502	-2.14	-658
10	1.52	0.30	-532	-2.72	-670

A -II-1-2- Suivi chronopotentiométrique

Les voltammogrammes de la figure (22), permettent de choisir les paramètres électrochimiques pour l'oxydation ou la réduction.

Un film mince d'oxyde d'étain a été déposé sur l'électrode Cu/Sn, sous contrôle galvanostatique, au courant du pic anodique.

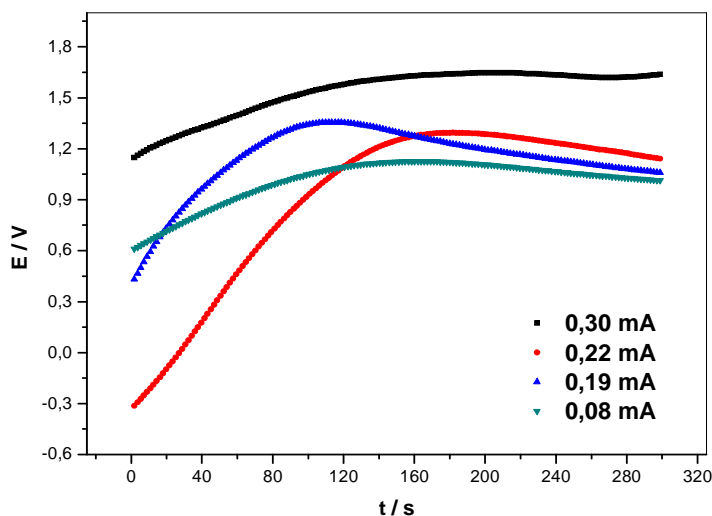


Figure (23): Chronopotentiogrammes enregistrés dans le tampon acétate 0.1M, à pH=4.7, $\omega=1000\text{tr/mn}$ et 25°C .

La figure (23) montre que le potentiel de l'interface augmente avec la durée de l'anodisation, pendant les trois premières minutes, puis se stabilise à une valeur constante ; cela traduit un anoblissement de l'oxyde [108] ; en particulier, pour $I = 0.30 \text{ mA}$.

A -II-1-3- Potentiels libres

Le potentiel libre est un outil de caractérisation très puissant. En effet, conformément à la thermodynamique, toute interface électrochimique est caractérisée par un potentiel en circuit ouvert. Ce potentiel libre pouvant être :

- un potentiel d'équilibre si les deux formes oxydée et réduite sont présentes à l'interface, et dans ce cas il est calculable par l'équation de Nernst,
- ou un potentiel mixte, si les formes oxydée et réduite appartiennent à deux couples rédox différents, et dans ce cas il se calcule à partir de l'état stationnaire de la réaction de transfert de charge. Sa valeur dépend des potentiels standards des deux couples intervenant dans le processus interfacial et des deux courants d'échange.

La figure (24) montre les potentiels libres, enregistrés dans le tampon acétate, de l'électrode de cuivre, du film d'étain et du film d'oxyde d'étain.

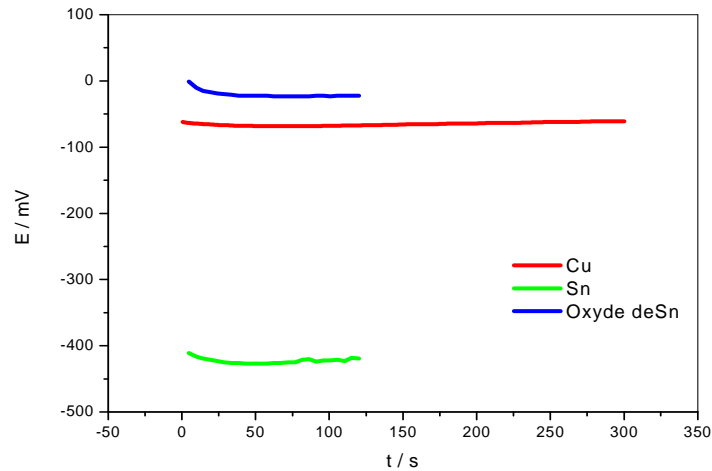


Figure (24) : Potentiels libres enregistrés dans le tampon acétate 0.1 M de pH=4.7 de Cu nu, après formation du film d'étain et après formation du film d'oxyde d'étain; $\omega=1000$ tr/mn et $T= 25^{\circ}\text{C}$.

La figure (24) montre que dans le tampon acétate [66] :

- le potentiel libre de Sn est plus cathodique que celui du cuivre, résultat qui est confirmé par la thermodynamique, $E^{\circ} = 0.34$ V/ENH pour Cu^{2+}/Cu et -0.137 V/ENH pour Sn^{2+}/Sn .
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est plus anodique que celui de l'étain, ce résultat est également prévu par la thermodynamique, $E^{\circ} \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn} = -0.091$ V/ENH et $\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2 = 0.075$ V/ENH.
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est supérieur à celui du cuivre et, de ce fait, il constitue un film passif pour le cuivre.

A -II-2- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de tampon borate 0.1 M de pH = 9.2

Après avoir formé le film métallique dans la solution SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, l'électrode est retirée de la cellule, rincée puis réintroduite dans une deuxième cellule contenant le tampon 0.1 M de pH = 9.2.

A -II-2-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon borate 0.1 M de pH = 9.2

Figure (25) rassemble les voltammogrammes dans le tampon borate 0.1 M de pH = 9.2., après dépôt d'étain.

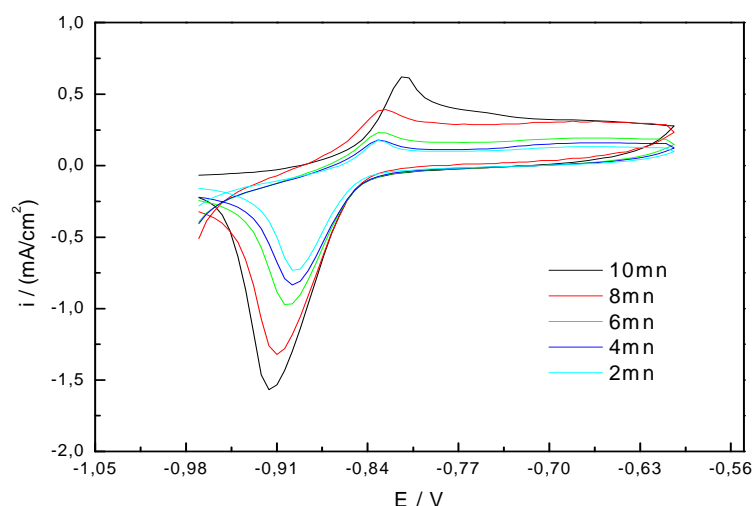


Figure (25) : Voltammogrammes dans le tampon borate 0.1 M de pH=9.2 de Cu/Sn, électrode statique, $v_b=10\text{mV/s}$, $T= 25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes de la figure (25) montrent un pic anodique et un pic cathodique ; on remarque que l'épaule qui précède le pic de réduction a disparu ; on peut expliquer l'absence de l'épaule dans le tampon borate de pH = 9.2 par la très faible concentration des ions H^+ égale à $10^{-9.2}$ mol/L.

Les valeurs des courants et potentiels des pics anodiques et cathodiques sont regroupées dans le tableau (13).

Tableau (13) : Les valeurs des courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltammogrammes de la figure (25).

Temps (mn)	i_{pa} (mA/cm ²)	I_{pa} (mA)	E_{pa} (mV)	i_{pc} (mA/cm ²)	E_{pc} (mV)
2	0,13	0,025	-832	-0,73	-898
4	0,16	0,031	-831	-0,84	-898
6	0,23	0,045	-831	-0,97	-904
8	0,39	0,077	-826	-1,32	-910
10	0,62	0,12	-814	-1,57	-916

Les voltammogrammes de la figure ci-après sont enregistrés dans la même solution et dans le même domaine de balayage en potentiel pour le cuivre nu et après formation de film métallique d'étain.

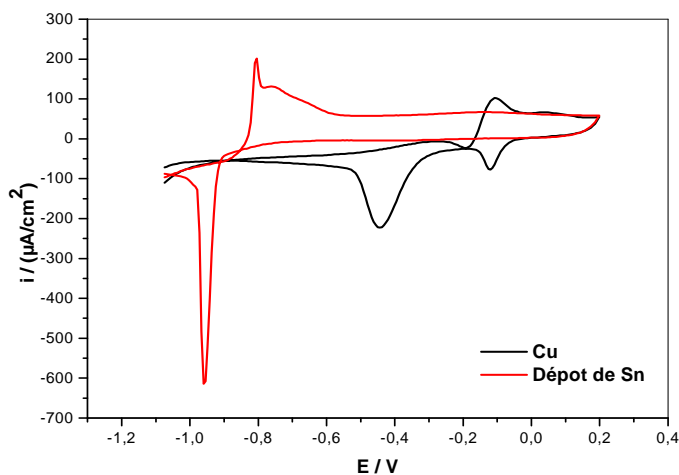


Figure (26) : Voltammogrammes de Cu nu et Cu/Sn, dans le tampon borate 0.1 M de pH=9.2 sur électrode statique, $v_b=10mV/s$; 25°C.

Ces voltammogrammes sont les empreintes digitales de Cu et Cu/Sn, dans le tampon borate 0.1 M, à pH = 9.2.

A -II-2-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'oxyde d'étain

Les voltammogrammes de la figure (25), recèlent les paramètres électrochimiques de formation des films d'oxyde d'étain.

Des films minces d'oxydes d'étain ont été déposés sur l'électrode Cu/Sn, sous contrôle galvanostatique, en soumettant l'électrode de travail aux courants des pics anodiques. La réponse chronopotentiométrique E en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure (27).

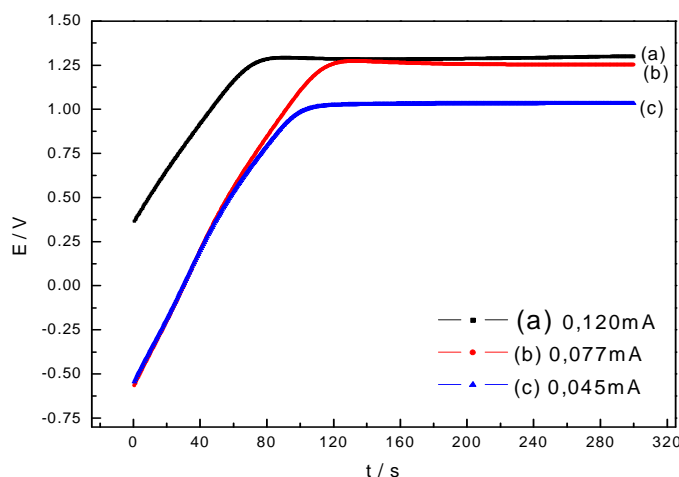


Figure (27) : Chronopotentiogrammes enregistrés le tampon borate 0.1M, pH=9.2, à différentes valeurs de courants anodiques, $\omega=1000$ tr/mn, $T= 25^{\circ}\text{C}$.

L'allure des chronopotentiogrammes de la figure (27) sont caractéristiques d'une oxydation électrochimique ; en effet, dans les premiers instants, on observe une augmentation du potentiel avec la durée de l'anodisation ce qui confirme que les courants appliqués ont provoqué une oxydation électrochimique, la surface du substrat métallique se recouvre d'une monocouche d'oxyde d'étain, puis se stabilise à une valeur constante ; cela traduit un anoblissement de l'oxyde [108].

A -II-2-3- Potentiel libre

Figure (28) regroupe les potentiels libres dans le tampon borate 0.1 M de pH = 9.2 pour l'électrode de cuivre nue, de l'électrode après formation d'étain et après anodisation.

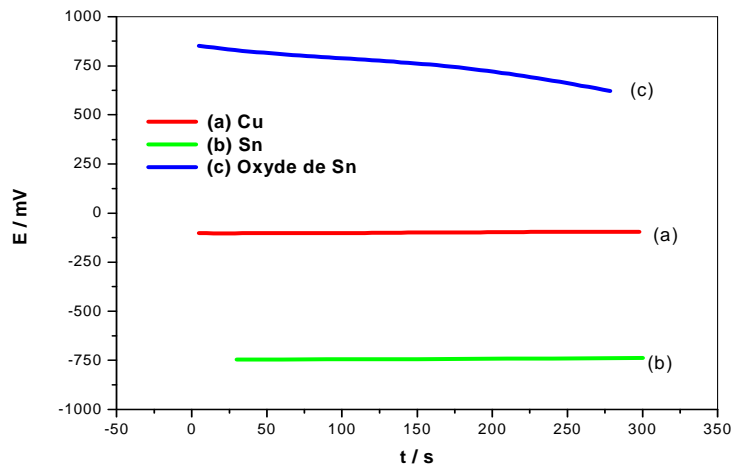


Figure (28) : Potentiels libres enregistrés dans le tampon borate 0.1 M de pH=9.2 pour l'électrode de Cu nue, après formation du film d'étain et après formation du film d'oxyde d'étain; $v_b=10$ mV/s, $\omega=1000$ tr/mn et $T=25^\circ\text{C}$.

Après anodisation de l'étain, le potentiel libre de l'interface dans le tampon borate 0.1 M de pH = 9.2 augmente de + 1.5 V.

La figure (28) montre que dans le tampon borate 0.1 M de pH = 9.2 [66] :

- le potentiel libre de Sn est plus cathodique que celui du cuivre, résultat est confirmé par la thermodynamique, $E^\circ = 0.34$ V/ENH pour Cu^{2+}/Cu et -0.137 V/ENH pour Sn^{2+}/Sn .
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est plus anodique que celui de l'étain, ce résultat est également prévu par la thermodynamique, $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn} = -0.091$ V/ENH et $\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2 = 0.075$ V/ENH.
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est supérieur à celui du cuivre et, de ce fait, il constitue un film passif pour le cuivre.

A -II-3- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de NaOH 0,1 M

A -II-3-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution NaOH 0.1 M

Selon les mêmes protocoles précédents, on obtient des dépôts métalliques qui seront oxydés dans NaOH 0.1 M. Les voltammogrammes correspondants ont été enregistrés dans le sens anodique de -1.5 V à 0 V. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure (29).

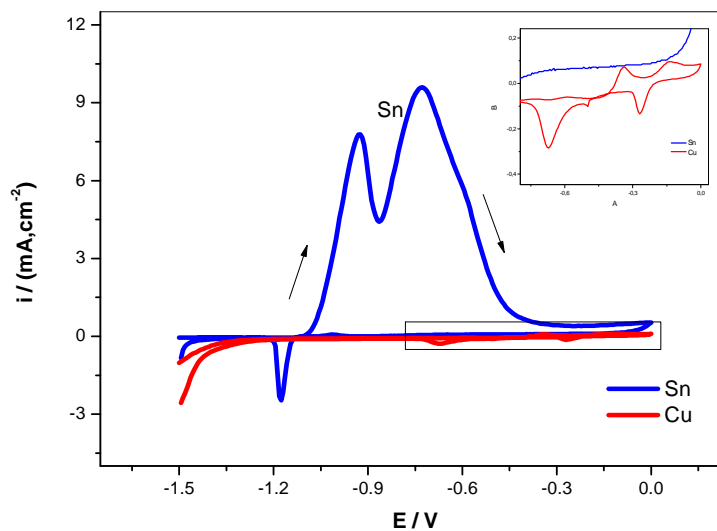


Figure (29) : Voltammogrammes enregistrés dans NaOH 0.1M après dépôt de l'étain en milieu acide ; électrode statique, $T=25^{\circ}\text{C}$

Les voltammogrammes de la figure (29) sont enregistrés dans le sens anodique, l'un pour le cuivre nu et l'autre pour l'électrode modifiée par un dépôt d'étain Cu/Sn.

Elles montrent clairement deux pics anodiques de formation d'oxyde et un pic cathodique. Les valeurs des pics anodiques et cathodiques sont montrées dans le tableau (14) suivant :

Tableau (14) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour le voltammogramme de la figure (29).

Pics des voltammogramme	$i_p / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E_p / (\text{V})$
Pic a1	7.7	-0.928
Pic a2	9.5	-0.726
Pic c	-2.4	-1.174

A -II-3-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'oxyde d'étain

La formation des films d'oxyde d'étain sous contrôle galvanostatique a été réalisée au courant de premier pic anodique. Figure (30) donne les chronopotentiogrammes correspondants.

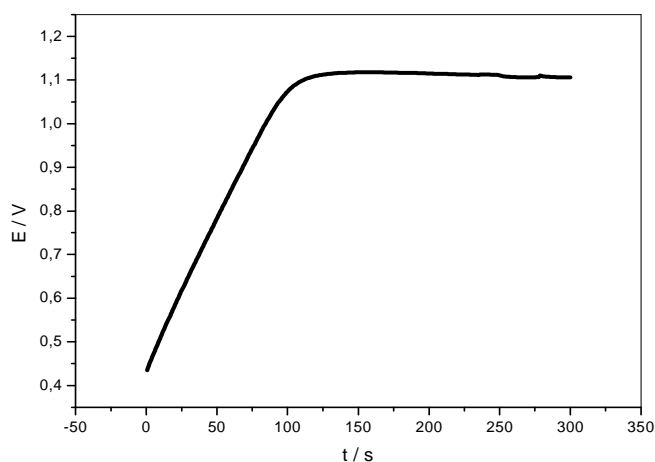


Figure (30) : Chronopotentiogrammes au courant de premier pic anodique, dans NaOH 0.1M, $\omega=1000\text{tr}/\text{mn}$, $T=25^\circ\text{C}$

L'allure de la courbe de la figure (30) est caractéristique d'une oxydation électrochimique ; en effet, dans les premiers instants, on observe une augmentation du potentiel avec la durée de l'anodisation ce qui confirme que les courants appliqués ont provoqué une oxydation électrochimique, puis se stabilise à une valeur constante ; cela

traduit un anoblissement de l'oxyde, ce qui confirme l'oxydation anodique de l'étain [108].

A -II-3-3- Potentiels libres

Figure (32) donne les potentiels libres, dans NaOH 0.1M, de l'électrode de cuivre nu, de l'électrode après formation d'étain et après anodisation.

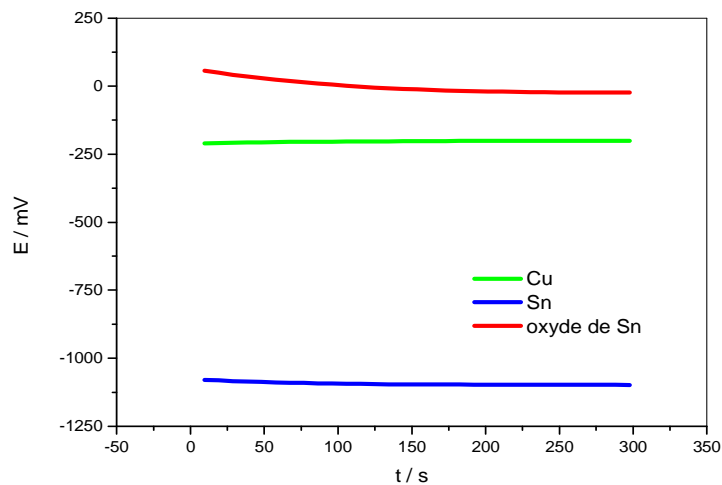


Figure (31) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de NaOH 0.1M, pour l'électrode de Cu, après formation de film d'étain et après anodisation; avec $v_b=10$ mV/s, $\omega=1000$ tr/mn et $T=25^\circ\text{C}$.

Après anodisation de l'étain, le potentiel libre dans la solution de NaOH 0.1M augmente de + 1 V.

La figure (31) montre que dans le NaOH 0.1 M [66]:

- le potentiel libre de Sn est plus cathodique que celui du cuivre, résultat qui est confirmé par la thermodynamique, $E^\circ = 0.34$ V/ENH pour Cu^{2+}/Cu et $- 0.137$ V/ENH pour Sn^{2+}/Sn .
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est plus anodique que celui de l'étain, ce résultat est également prévu par la thermodynamique, $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn} = - 0.091$ V/ENH et $\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2 = 0.075$ V/ENH.

- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est supérieur à celui du cuivre et, de ce fait, il constitue un film passif pour le cuivre.

PARTIE B : ELECTRODEPOSITION DE FILM PASSIF D'ETAIN SUR LE FER

B -I- Formation de dépôts d'étain sur électrode de fer par réduction cathodique de Sn(II)

Cette étude est consacrée à la formation de dépôts électrochimiques de film métallique d'étain sur électrode de fer immergé dans un bain de chlorure d'étain SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pH=1.24. Les méthodes électrochimiques utilisées le potentiel libre, la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie.

B -I-1- Potentiel libre

Avant chaque dépôt, on procède à la mesure du potentiel libre de l'électrode de Fer immergée dans la solution de chlorure d'étain SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pH=1.24.

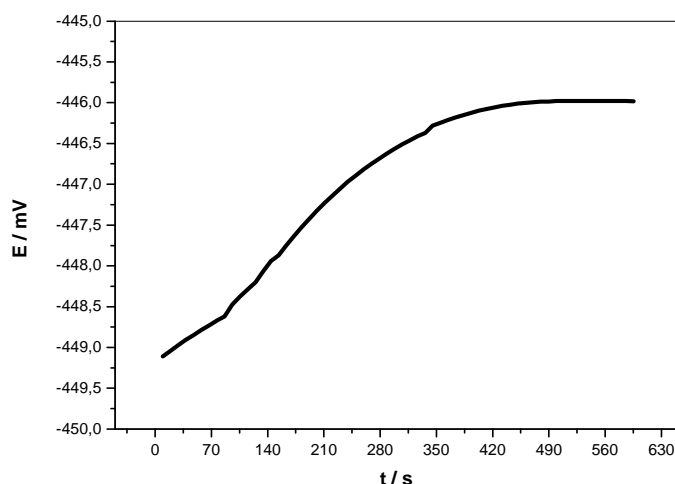


Figure (32) : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de fer immergée dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pH=1.24; $\omega=1000$ tr/mn, 25 °C.

L'allure de la courbe enregistrée dans la figure (32) montre que le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives pendant les cinq premières minutes puis se stabilise (formation d'un palier) à -0.446 V/ECS.

B -I-2- Voltammétrie cyclique

Pour étudier le comportement électrochimique du dépôt d'étain sur le fer, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de chlorure d'étain SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + 0.12 M de HCl, pH=1.24, avec un balayage cathodique sur électrode de fer de surface 0.196 cm^2 .

La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -0.3 à -0.6 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s est représentée dans la figure (33).

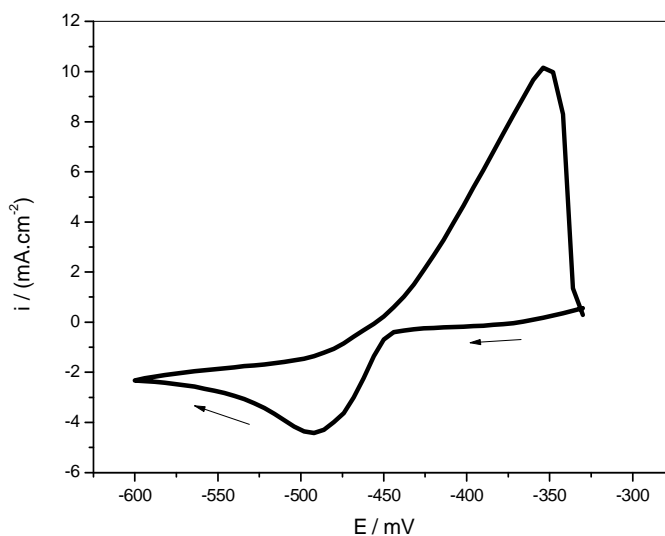


Figure (33) : Voltampérogramme de fer immergé dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + 0.12 M de HCl ; électrode statique, $v_b = 10 \text{ mV/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Le voltammogramme montre la présence d'un pic cathodique à -0.49 V/ECS, correspondant à la réduction des ions d'étain en étain métallique, et un pic anodique d'oxydation à -0.35 V/ECS [17, 101].

Les réactions de réduction et d'oxydation sont les suivantes :



B -I-3- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'étain

En exploitant les résultats de voltammogramme précédent, nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le courant à appliquer) qui nous permettent la formation des films d'étain. En effet, on observe lors du balayage aller un pic cathodique d'une densité de courant de -5 mA/cm^2 . Ce pic est caractéristique de la réduction des ions Sn(II) en Sn. En nous basant sur ces résultats, nous avons pu déposer des films minces d'étain sur l'électrode de fer sous contrôle galvanostatique et ceci en soumettant l'électrode de travail à une intensité de -1 mA . La réponse chronopotentiométrique E en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure (34).

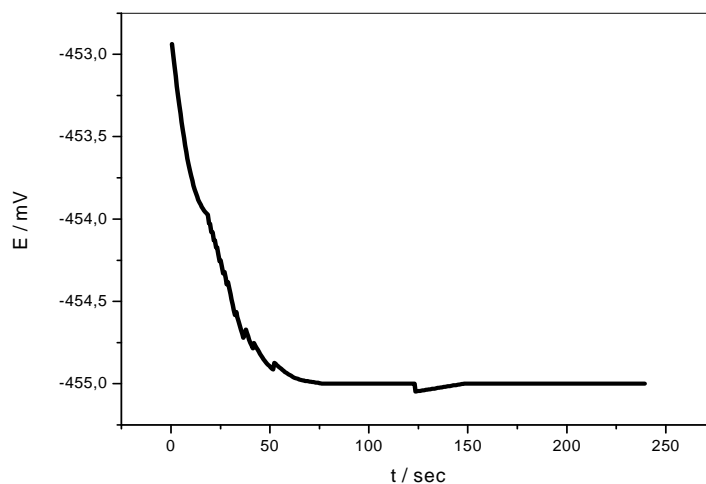


Figure (34) : Chronopotentiométrie enregistrée à $I = -1 \text{ mA}$ à une électrode de Fer immergée dans $\text{SnCl}_2 4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{HCl } 0.12 \text{ M}$; $v_b = 10 \text{ mV/s}$, $\omega = 1000 \text{ tr/mn}$, 25°C .

L'allure de la courbe montre réellement une réaction de réduction puisque le potentiel devient de plus en plus cathodique au cours du temps. Cette courbe peut être

subdivisée en deux parties. La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide et qu'elle dure 60 secondes, environ ; après formation de l'interface Fe/Sn, la courbe se stabilise indiquant qu'un état d'équilibre Sn/Sn²⁺ est atteint [2, 102].

B -I-4- Formation de dépôts d'étain sur électrode de fer par réduction cathodique cyclique de Sn(II)

Cette étude est consacrée à la formation de dépôts électrochimique de film métallique d'étain par voltammétrie cyclique (20 cycles) sur électrode de fer immergée dans SnCl₂ 4.43 10⁻² M + 0.12 M de HCl, pH=1.24. Les voltammogrammes obtenus sont représentés dans la figure (35).

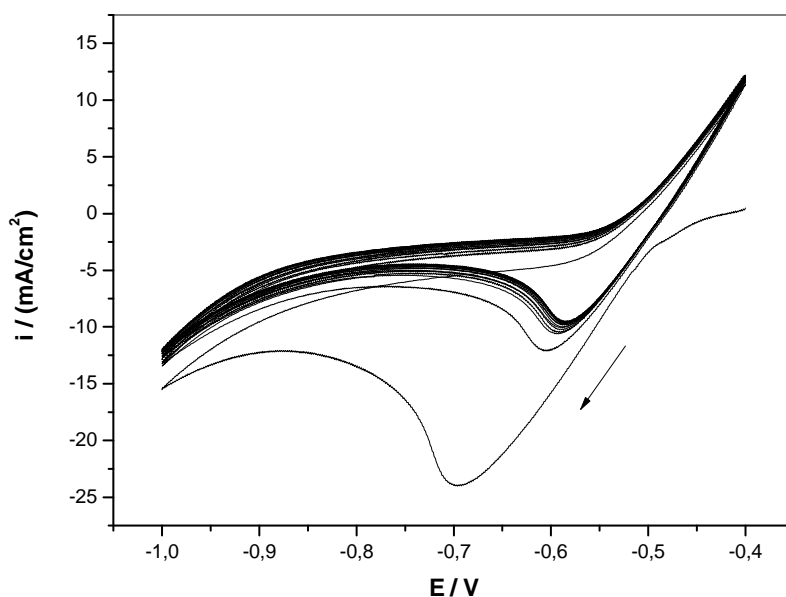


Figure (35) : Electrodéposition d'étain sur une électrode de fer à balayage répétitif, entre - 0.4V à - 1 V/ECS, avec $v_b=100mV/s$, 20cycles.

Le voltammogramme du premier cycle présente un pic cathodique intense au voisinage de -0.7 V/ECS, correspondant à la réduction des ions d'étain en étain métallique sur fer. Le balayage successif montre clairement le déplacement du pic de réduction d'étain vers les potentiels les moins négatifs ($E_{pc} = -0.6$ V/ECS). Ce

phénomène est probablement dû à l'évolution de l'interface métal/solution qui passe de Fe/Sn(II) à Sn/Sn(II).

La réaction correspondante au pic de réduction est la suivante :



B -I-5- Effet de la concentration des ions Sn(II)

L'effet de la concentration des ions stanneux sur l'évolution de la réaction interfaciale est un autre moyen électrochimique pour identifier la nature de la réaction cathodique se déroulant à l'interface métal/solution au cours de la microélectrolyse galvanostatique. En effet, l'intensité du courant faradique est proportionnelle à la vitesse de la réaction de transfert de charge correspondante d'une part, et d'autre part la vitesse est proportionnelle à la concentration surfacique de l'espèce électroactive (Sn(II), dans cette étude).

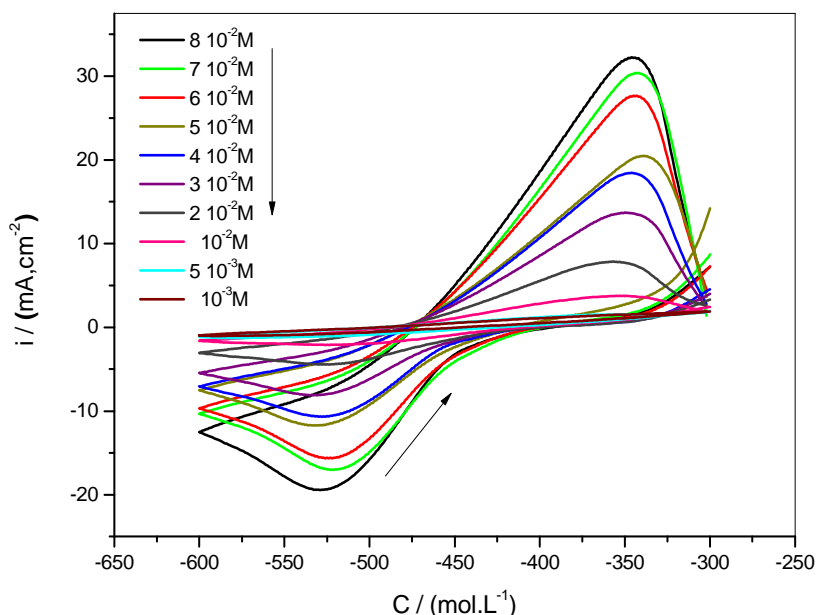


Figure (36) : Voltammogrammes à différentes concentrations [Sn(II)] = 10⁻³ - 8 10⁻² mol/L; v_b=100mV/s, électrode statique, T=25°C

D'après la figure (36) les voltammogrammes présentent un pic cathodique et un pic anodique ; on observe que pour le pic cathodique, l'augmentation de la concentration de Sn(II) induit une augmentation du courant faradique de la réaction de réduction ; ceci est une preuve, un moyen d'analyse, un moyen d'identification de la réaction interfaciale. Les courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques sont portés dans le tableau (15).

Tableau (15): Valeurs des courants et potentiels de pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (36).

C / (mol/L)	-i_{pc} / (mA/cm²)	-E_{pc} / (mV)	i_{pa} / (mA/cm²)	-E_{pa} / (mV)
8 10⁻²	19.422	527	32.264	346
7 10⁻²	17.045	521	30.368	342
6 10⁻²	15.659	522	27.690	345
5 10⁻²	11.748	532	20.493	340
4 10⁻²	10.681	528	18.428	346
3 10⁻²	8.120	533	13.691	350
2 10⁻²	4.427	528	7.830	357
10⁻²	2.102	524	3.770	353

❖ Courbe d'étalonnage

A partir des résultats de tableau (15) on trace la courbe d'étalonnage i_{pc} en fonction de la concentration de la solution contenant l'ion Sn(II).

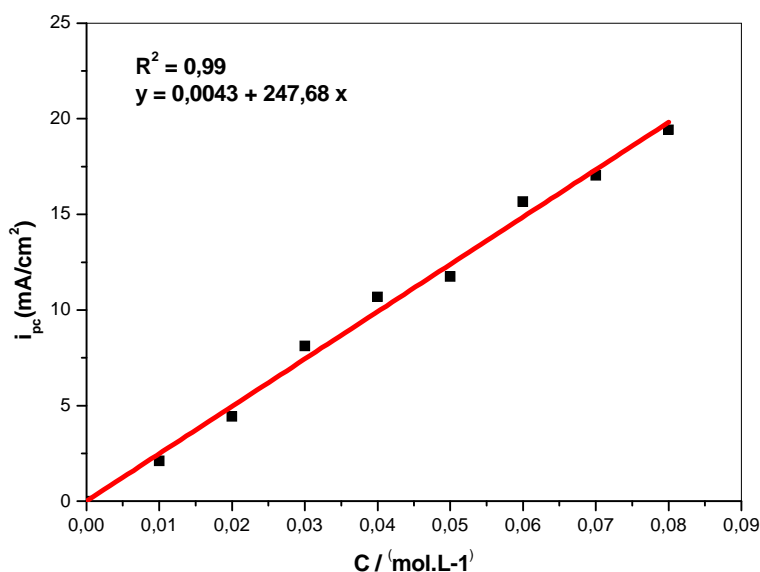


Figure (37) : Courbe d'étalonnage de $[Sn(II)] = 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

D'après la figure (37) on constate que le courant de pic cathodique est proportionnel à la concentration volumique des ions stanneux ; ce résultat nous permet d'identifier le pic cathodique au pic de réduction des ions stanneux en étain [70].

B -I-6- Etude cinétique de dépôt d'étain sur le fer

Pour déterminer la nature du régime cinétique, un effet de vitesse de balayage du potentiel et un effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant ont été effectués.

B -I-6-1- Effet de la vitesse de balayage du potentiel

B -I-6-1-1- Electrode à disque en fer statique, solution non agitée

Dans le but de déterminer la nature du régime cinétique sur électrode de fer statique, un effet de vitesse de balayage du potentiel sur la réduction des ions d'étain Sn^{2+} a été effectué.

a - Petites vitesses de balayage du potentiel

Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction des ions d'étain Sn(II), sur électrode statique de fer, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique de 10 à 100 mV/s ; le balayage a été effectué dans le sens cathodique de - 0.36 V à - 0.6 V. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure (38).

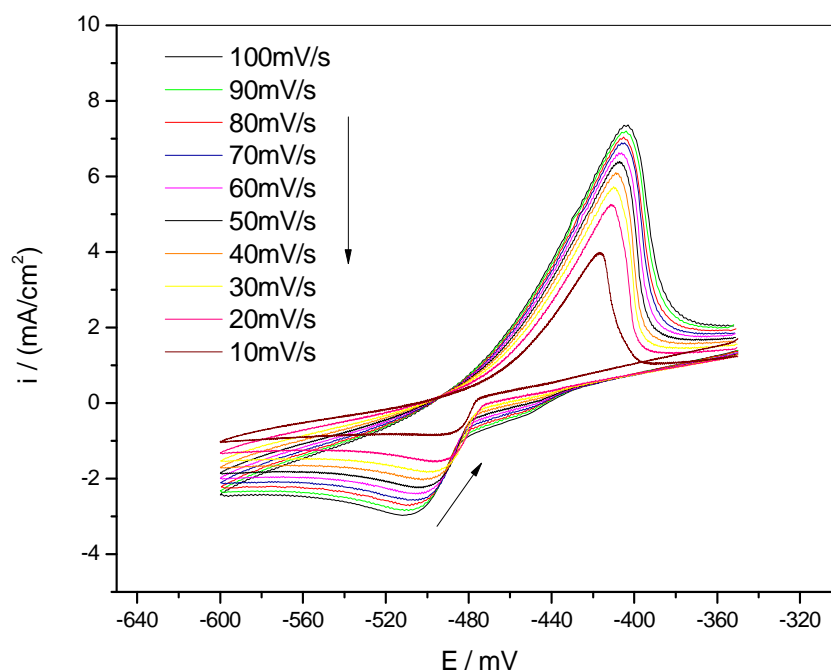


Figure (38): Voltammogrammes enregistrés dans la solution SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + HCl 0.12 M, sur électrode de fer statique, solution non agitée, 25°C.

L'ensemble des courbes de la figure (38) est caractérisé par des pics cathodiques et des pics anodiques. On constate un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage en potentiel ; les courants des pics cathodiques augmentent également avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel. Le potentiel des pics anodiques se déplacent vers des valeurs plus positives alors que les courants anodiques augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Les résultats sont consignés dans le tableau (16).

Tableau (16) : Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (38).

$v_b/(mV/s)$	$v_b^{1/2}/(mV/s)^{1/2}$	$v_b^{-1}/(mV/s)^{-1}$	$\text{Log}(v_b^{1/2}/(mV/s)^{1/2})$	$-i_{pc}/(mA/cm^2)$	$-E_{pc}/(mV)$	$i_{pa}/(mA/cm^2)$	$-E_{pa}/(mV)$
10	3,162	0,1	0,499	0,983	489	3,965	417,12
20	4,472	0,05	0,65	1,331	492,5	5,214	412
30	5,477	0,033	0,738	1,718	497,37	5,635	411,12
40	6,324	0,025	0,80	2,123	500,5	5,975	410,5
60	7,746	0,016	0,889	2,373	503,75	6,484	408,75
70	8,366	0,014	0,922	2,552	505,25	6,715	408,5
80	8,944	0,0125	0,951	2,676	507	6,788	408,62
90	9,486	0,0111	0,977	2,806	510	6,924	409
100	10	0,01	1	3,123	510	7,091	409

Les tracés de variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel ($i_{pc} = f(v_b^{1/2})$) et de celle du potentiel de pic cathodique en fonction du logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel ($E_{pc} = f(\log(v_b^{1/2}))$) sont des critères qui renseignent sur le régime cinétique de la réaction de transfert de charge et qui informent sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique [85].

Les variations des $i_{pc} = f(v_b^{1/2})$ et $E_{pc} = f(\log(v_b^{1/2}))$ sont montrées dans les figures (39) et (40).

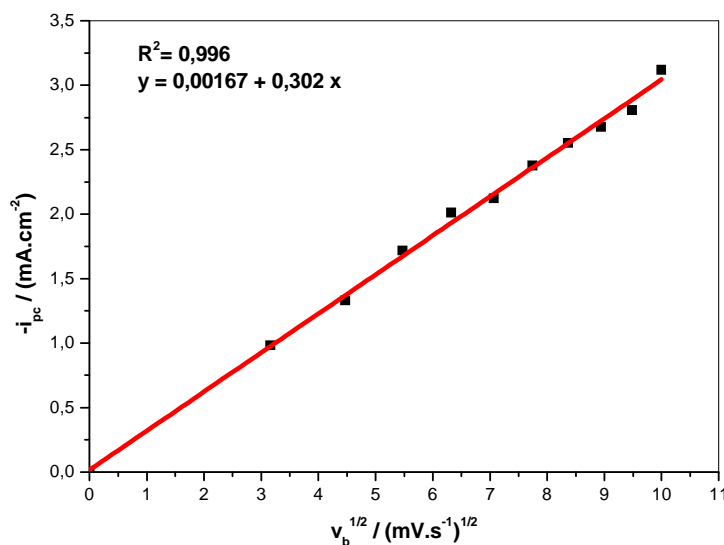


Figure (39): Variation du courant de pic cathodique des voltammogrammes de la figure (38) enregistrés pour $v_b = 10$ à 100 mV/s versus $v_b^{1/2}$.

Le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel et la droite passe par l'origine (voir figure 39), le processus interfacial dans est sous contrôle diffusionnel pur [70,107].

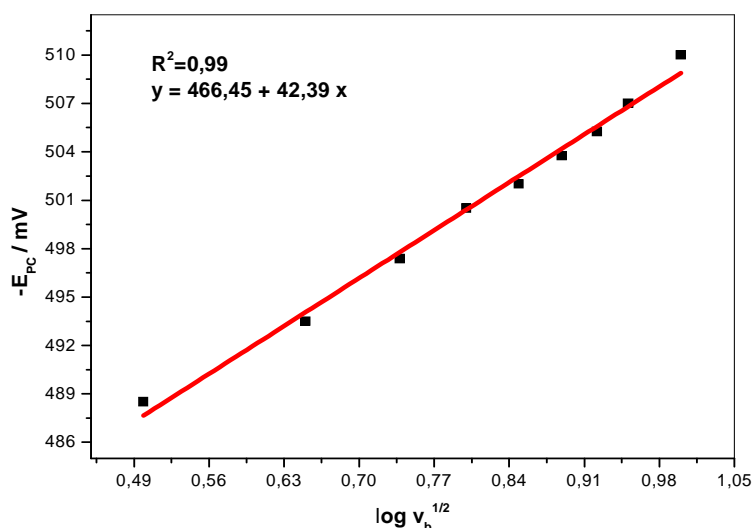


Figure (40): Variation du potentiel de pic cathodique de la figure (38) enregistrés pour $v_b = 10$ à 100 mV/s avec logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le tracé des potentiels des pics cathodiques en fonction de logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel est une droite (voir figure 41), le système électrochimique étudié est irréversible [85].

On trace les courants des pics anodiques des voltammogrammes de la figure (38) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, les résultats obtenus sont montrés dans la figure (41).

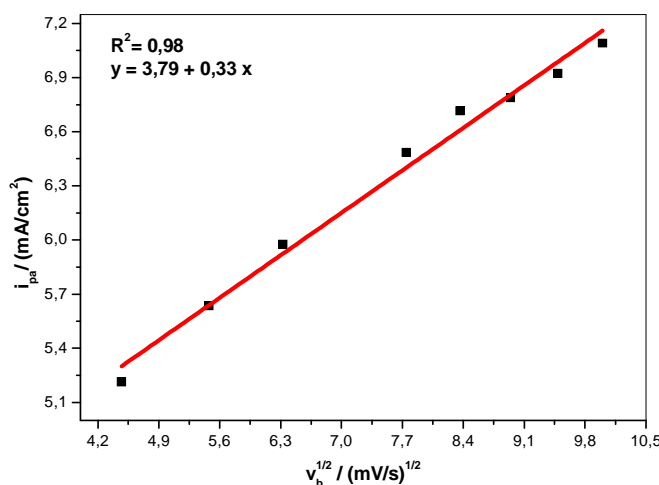


Figure (41) : Variation de courant de pic anodique des voltammogrammes de la figure (38) enregistrés pour $v_b = 10$ à $100 mV/s$ versus $v_b^{1/2}$.

Figure (41) montre que le processus interfacial est un processus de transfert d'électron contrôlé par la diffusion.

Le tableau (16) montre que les potentiels des pics anodiques sont presque constants ; leur valeur moyenne est de $(- 410 \pm 2)$ mV. Cette valeur constante nous amène à dire que système électrochimique est réversible aux petites vitesses de balayage du potentiel [85].

b - Grandes vitesses de balayage du potentiel

L'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction des ions d'étain Sn(II) sur électrode statique de fer a été réalisée entre 100 à 800 mV/s; le

balayage a été effectué dans le sens cathodique, de - 0.36 V à - 0.6 V. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure (42).

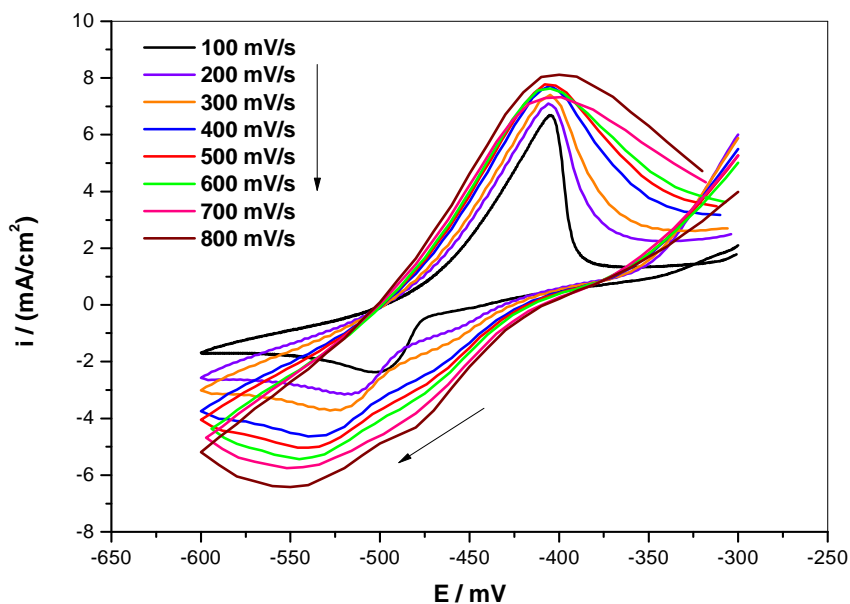


Figure (42): Voltammogrammes enregistrés sur électrode statique de fer immergée dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + HCl 0.12 M , solution non agitée, 25°C .

Les voltammogrammes de la figure (42) sont caractérisés par un pic de réduction de Sn (II) et un pic d'oxydation d'étain. Le pic de réduction s'élargit tout en se déplaçant vers les potentiels les plus négatifs, avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel. Par contre, le pic anodique est localisé à un potentiel constant, mais avec une intensité qui augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel. Les résultats sont consignés dans le tableau (17).

Tableau (17) : Courants et potentiels des pics cathodiques anodiques des voltampérogrammes de la figure (42)

$v_b / (\text{mV/s})$	$v_b^{1/2} / (\text{mV/s})^{1/2}$	Log $(v_b^{1/2} / (\text{mV/s})^{1/2})$	$-i_{pc} / (\text{mA/cm}^2)$	$-E_{pc} / (\text{mV})$	$i_{pa} / (\text{mA/cm}^2)$	$-E_{pa} / (\text{mV})$
50	7.071	0.894	1.411	492	5.012	412
100	10.000	1.000	2.372	502	6.696	405
200	14.142	1.150	3.120	518	6.869	408
300	17.320	1.238	4.187	532	7.525	404
400	20.000	1.301	4.639	540	7.725	405
500	22.360	1.349	5.032	540	7.773	408
600	24.494	1.389	5.430	545	7.620	405
700	26.457	1.422	5.741	552	7.316	400
800	28.284	1.451	6.409	550	8.105	400

Les variations du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($i_{pc} = f(v_b^{1/2})$) et du potentiel du pic sont données dans les figures (43, 44).

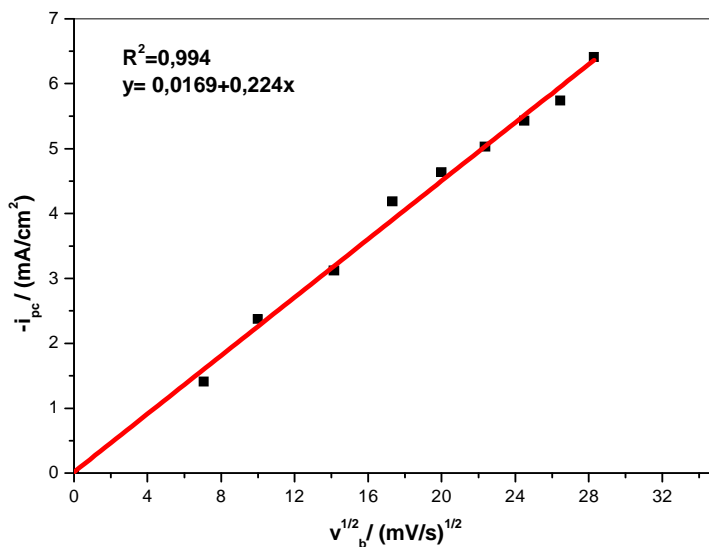


Figure (43): Variation du courant des pics cathodiques des voltammogrammes enregistrés pour v_b allant de 100 à 880 mV/s versus $v_b^{1/2}$.

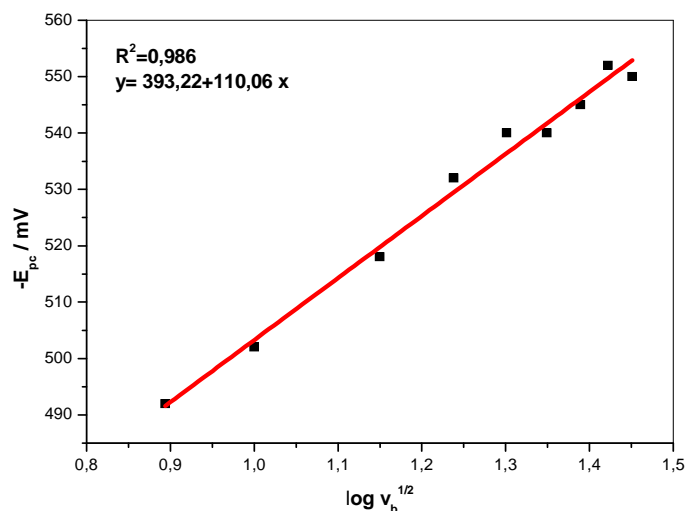


Figure (44) : Variation du potentiel de pic cathodique avec le logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel et la droite passe par l'origine (voir figure 43), cela signifie que le processus interfaciel est diffusionnel pur [70, 107].

Le tracé des potentiels des pics cathodiques en fonction du logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel est une droite (voir figure 44), le système électrochimique étudié est irréversible [85].

De même que pour les grandes vitesses, le tableau (17) montre que les potentiels des pics anodiques sont constants ; leur valeur moyenne est de (-405 ± 3) mV. Cette valeur constante nous amène à dire que système électrochimique est réversible aux grandes vitesses de balayage du potentiel.

B -I-6-1-2- Etude cinétique du dépôt d'étain métallique sur électrode à disque tournant (EDT) en fer à 100 tr/mn

Dans le but de déterminer la nature du régime cinétique, l'effet de la vitesse de balayage du potentiel sur la réduction de Sn(II) sur électrode de fer a été examiné sur EDT à $\omega=100$ tr/mn.

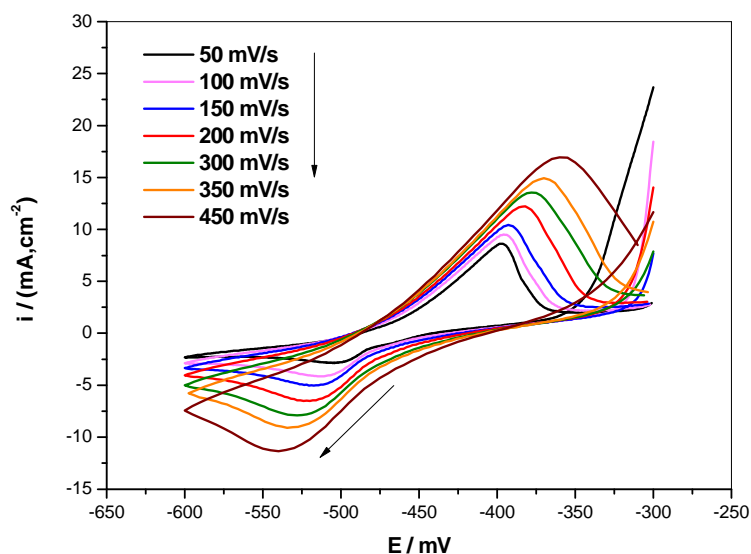


Figure (45) : Voltampérogrammes enregistrés dans SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ sur électrode de fer pour $v_b = 50, 100, 150, 200, 300, 350$ et 450 mV/s ; $\omega=100 \text{ tr/mn}$, 25°C .

L'ensemble des courbes de la figure (45) est caractérisé par des pics cathodiques et des pics anodiques se déplaçant avec la vitesse de balayage du potentiel.

On constate un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel ainsi qu'une augmentation des courants des pics cathodiques, comme sur l'électrode statique (fig.42). Mais, sur électrode tournante, on note un déplacement du potentiel des pics anodiques vers les potentiels les plus positifs, contrairement à ce qui a été observé sur électrode statique (fig.42).

Les valeurs des potentiels des pics anodiques et cathodiques ainsi que celles des courants sont portées dans le tableau (18).

Tableau (18): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (45).

v_b /(mV/s)	$v_b^{1/2}$ / (mV/s) ^{1/2}	Log ($v_b^{1/2}$ /(mV/s) ^{1/2})	$-i_{pc}$ /(mA/cm ²)	$-E_{pc}$ /(mV)	i_{pa} / (mA/cm ²)	$-E_{pa}$ /(mV)
50	7,071	0,894	2.846	508	8.624	397.5
100	10	1	4.140	513	9.516	396
150	12,247	1,088	5.529	517	10.428	393
200	14,142	1,150	6.516	520	12.209	382
300	17,320	1,238	7.906	528	13.563	378
350	18,708	1,272	9.080	534	14.925	370
500	22,360	1,349	11.038	540	16.938	360

La variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel ($i_{pc} = f(v_b^{1/2})$) et celle du potentiel de pic cathodique en fonction du logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel ($E_{pc} = f(\log(v_b^{1/2}))$) sont données dans les figures (46) et (47).

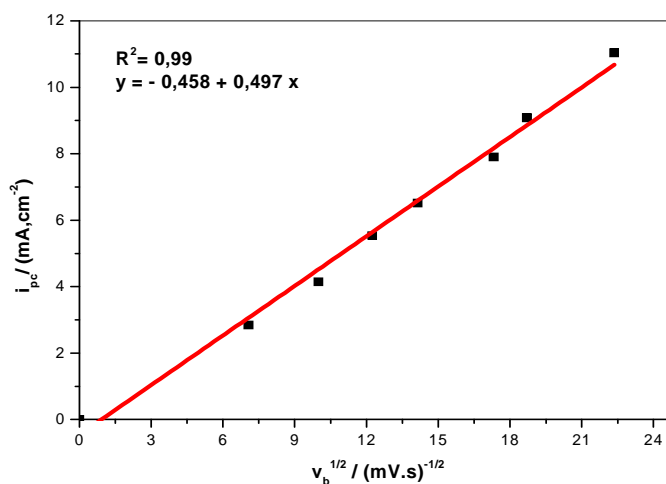


Figure (46) : Variation du courant du pic cathodique, des voltammogrammes de la figure (45) enregistrés pour v_b allant de 50 à 450 mV/s, avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel.

Le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel mais la droite ne passe pas par l'origine (voir figure 45), cela signifie que le processus à l'électrode n'est pas diffusionnel pur, mais il est couplé à d'autres réactions qui précèdent le processus [85].

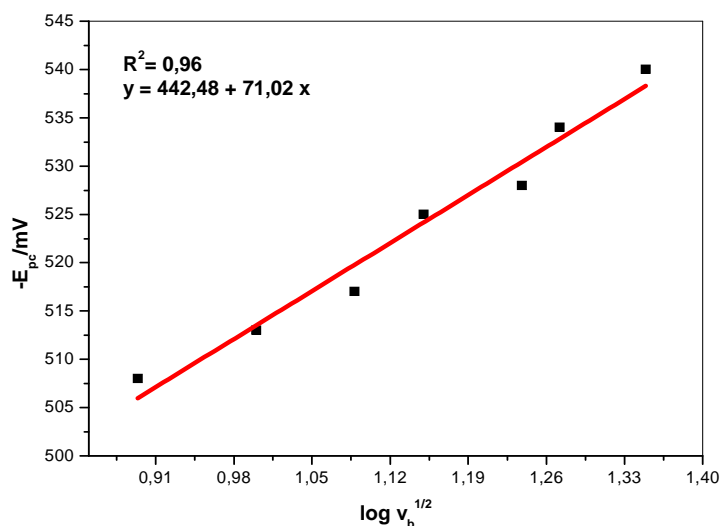


Figure (47) : Variation du potentiel du pic cathodique, des voltammogrammes de la figure (45) enregistrés pour v_b allant de 50 à 450 mV/s, avec logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le tracé des potentiels des pics cathodiques en fonction du logarithme de la racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel est une droite (voir figure 47), le système électrochimique étudié est donc irréversible.

B -I-6-2- Effet de la variation de la vitesse de rotation de l'électrode de fer

Pour étudier la cinétique de la réaction de réduction d'étain(II) sur le fer, on a examiné la variation de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant en fer immergée dans une solution de SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 100 mV/s et la vitesse de rotation de l'EDT varie de 100 à 800 tr/mn. Le balayage du potentiel a été effectué dans le sens cathodique. Les courbes de voltammétrie cyclique sont présentées dans la figure (48).

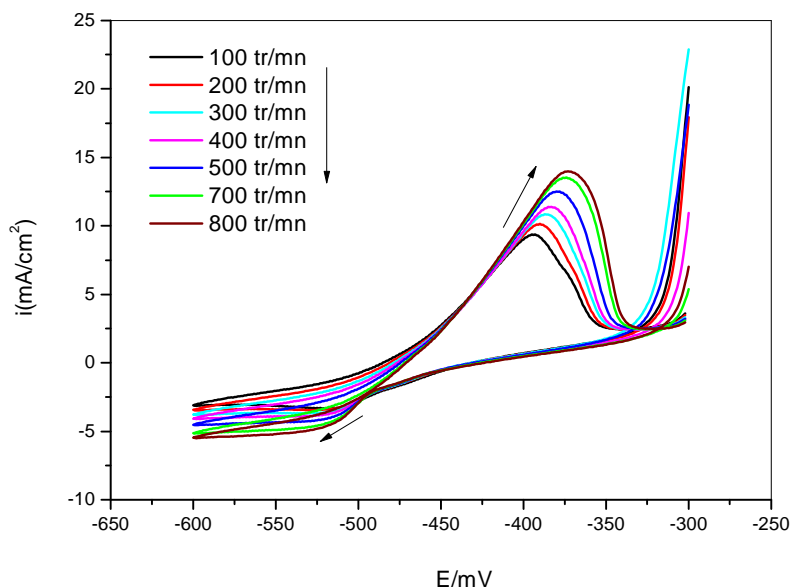


Figure (48): Voltammogrammes enregistrés sur EDT en fer immergée dans $\text{SnCl}_2 4.43 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{HCl } 0.12 \text{ M}$; $v_b = 100 \text{ mV/s}$, $\omega = 100\text{-}800 \text{ tr/mn}$; 25°C .

La figure (48) montre que l’effet de la vitesse de rotation de l’électrode a fait disparaître des voltammogrammes le pic de réduction cathodique de Sn(II), mais il apparaît le palier de diffusion, et les voltammogrammes montrent les pics anodiques de potentiel qui augmente dans le sens anodique.

Tableau (19): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes de la figure (48).

$\omega / (\text{tr} \cdot \text{mn}^{-1})$	$\omega^{1/2} / (\text{tr}/\text{mn})^{1/2}$	$-i_{pc} / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$-E_{pc} / (\text{mV})$	$i_{pa} / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$-E_{pa} / (\text{mV})$
100	10.00	3.35	518	9.381	393
200	14.14	3.45	530	10.134	390
300	17.32	3.65	522	10.857	387
400	20.00	3.90	530	11.404	383
500	22.36	4.28	531	12.529	380
700	26.45	4.72	531	13.534	374
800	28.28	4.73	530	13.990	373

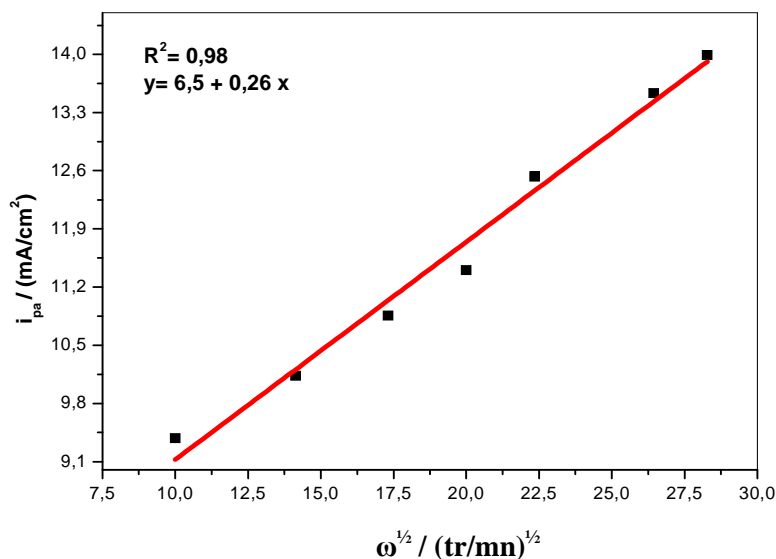


Figure (49) : Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation.

Le tracé de courant du pic anodique avec la racine carrée de la vitesse de rotation est une droite qui ne passe pas par l'origine, cela signifie que le processus à l'électrode n'est pas diffusionnel pur, mais il est couplé à d'autres réactions qui précèdent le processus.

B -II- Formation électrochimique d'oxyde d'étain

B -II-1- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de tampon acétate de sodium- acide acétique 0.1 mol/ L -0.1 mol/L de pH=4.7

Après avoir formé le film d'étain dans la solution de Sn(II), l'électrode en fer étamé est retirée de la cellule, rincée à l'eau distillée puis immergée dans une deuxième cellule contenant le tampon acétate; le potentiel libre et un voltammogramme y sont enregistrés dans le sens anodique.

B -II-1-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon acétate 0.1M de pH=4.7

Après formation du film métallique d'étain dans la solution acide de chlorure d'étain (II), on trempe l'électrode de fer modifiée par le film d'étain dans la solution de tampon d'acétate 0.1M de pH=4.7, et on enregistre le potentiel libre et un voltammogramme dans le sens anodique de -1 V à 0.3 V. La figure (50) montre le voltammogramme de Fe/Sn/tampon acétate.

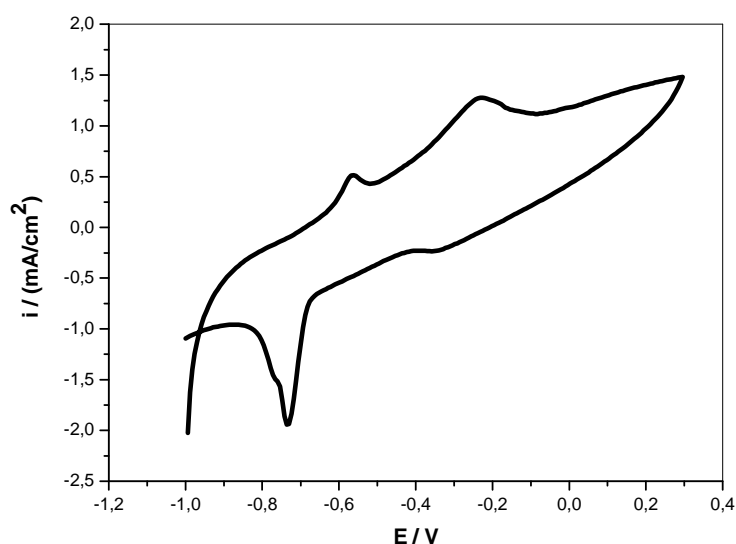


Figure (50) : Voltammogramme enregistré dans le tampon acétate 0.1M, pH=4.7 sur Fe/Sn, $v_b=10\text{mV/s}$, 25°C.

La figure (50) montre que l'oxydation anodique du film d'étain procède par deux pics anodiques. Un épaulement et un pic de réduction sont obtenus après inversement du potentiel.

Les réactions d'oxydation anodique sont les suivantes:



Les valeurs des pics anodiques, cathodiques et épaulements sont montrés dans le tableau (20) ci- dessous.

Tableau (20): Courants et potentiels des pics cathodiques et anodiques du voltampérogramme de la figure (50).

Pics des voltammogrammes	$i_p / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E_p / (\text{mV})$
Pic a1	0.515	-562
Pic a2	1.273	-226
Epau 1	-0.235	-358
Pic c	-1.940	-736
Epau 2	-1.520	-760

B -II-1-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'oxyde d'étain

D'après les résultats du voltammogramme précédent, nous avons pu choisir le courant à appliquer qui nous permet la formation de film d'oxyde d'étain. Comme indiqué sur le voltammogramme de la (figure 50) on observe lors du balayage aller le premier pic anodique qui apparaît à un courant de $0.51 \text{ mA}/\text{cm}^2$, ce pic est caractéristique de la réaction d'oxydation d'étain. En nous basant sur ces résultats nous avons pu déposer des films minces d'oxyde d'étain sur l'électrode de fer sous contrôle galvanostatique et ceci en soumettant l'électrode de travail à un courant de 0.1 mA . La réponse chronopotentiométrique correspondante (E en fonction du temps) est représentée dans la figure (51).

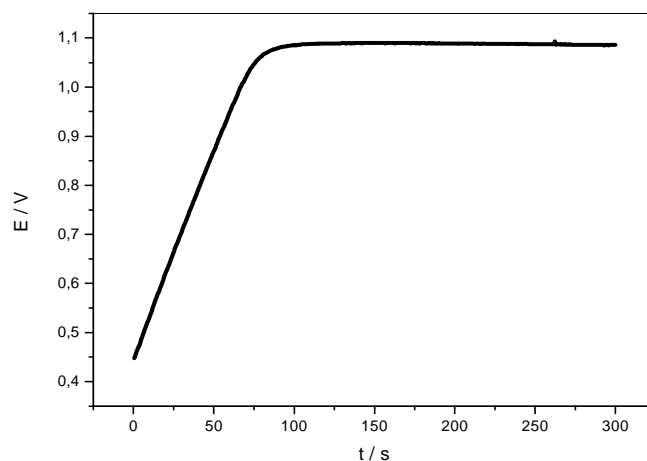


Figure (51) : Chronopotentiogramme enregisté dans la solution de tampon acétate 0.1 M de pH=4.7 à $I=0.1\text{mA}$, $\omega=1000\text{ tr/mn}$, $T : 25^\circ\text{C}$.

La figure (51) montre le chronopotentiogramme qui confirme l'oxydation anodique de l'étain [108].

B -II-1-3- Potentiels libres

La figure (52) donne les potentiels libres de l'électrode de fer après formation de film d'étain et après anodisation, dans la solution de tampon acétate.

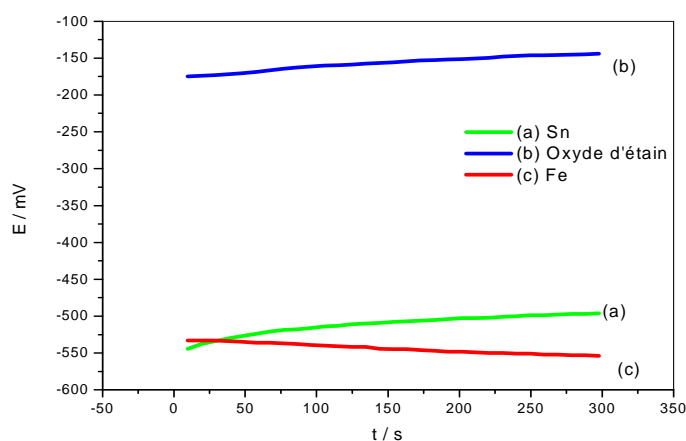


Figure (52) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de tampon d'acétate 0.1M de pH=4.7, pour l'électrode de Fe après formation de film métallique et film d'oxyde avec $v_b=10\text{ mV/s}$, $\omega=1000\text{ tr/mn}$ et $T : 25^\circ\text{C}$.

Les potentiels libres enregistrés sur l'électrode de fer dans le tampon acétate montrent clairement l'anodisation de l'étain.

La figure (52) montre que dans le tampon acétate [66]:

- le potentiel libre de Sn est plus anodique que celui du fer, résultat qui est confirmé par la thermodynamique, $E^\circ = -0.44$ V/ENH pour Fe^{2+}/Fe et -0.137 V/ENH pour Sn^{2+}/Sn .
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est plus anodique que celui de l'étain, ce résultat est également prévu par la thermodynamique, $E^\circ \text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn} = -0.091$ V/ENH et $\text{Sn}(\text{OH})_4/\text{Sn}(\text{OH})_2 = 0.075$ V/ENH.
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est supérieur à celui du fer et, de ce fait, il constitue un film passif pour ce dernier.

B -II-2- Formation de film d'oxyde d'étain dans la solution de NaOH 0.1 M

Après avoir formé le film métallique dans la solution SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, dans le but de former l'oxyde d'étain, on change cette solution avec une solution de NaOH 0.1 M.

B -II-2-1- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution NaOH 0.1 M

A chaque fois qu'on forme un film métallique dans la solution de chlorure d'étain, on plonge l'électrode modifiée avec le film d'étain dans la solution de solution de NaOH 0.1 M, on enregistre des voltammogrammes dans le sens anodique de -1.5 V à 0 V, les résultats obtenus sont montrés dans la figure (53) ci dessous.

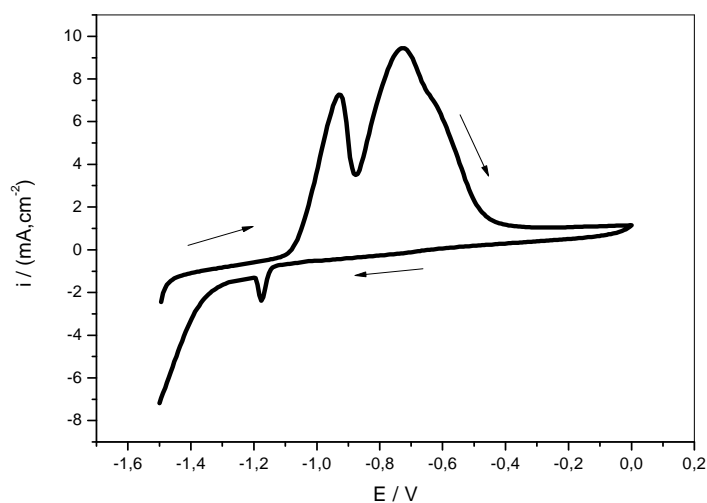


Figure (53) : Voltammogramme, enregistré dans la solution NaOH 0.1M, du dépôt d'étain préalablement réalisé en milieu chlorhydrique, sur électrode statique, à 25°C.

Le voltammogramme enregistré dans la figure (53) présente deux pics anodiques de formation de film d'oxyde dans la solution et un pic cathodique. Les valeurs des pics anodiques et celles de pic cathodiques sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau (21) : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour le voltammogramme de la figure (53).

Pics des voltammogramme	$i_p / (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E_p / (\text{V})$
Pic a1	7.2	-0.928
Pic a2	9.5	-0.726
Pic c	-2.4	-1.174

B -II-2-2- Suivi chronopotentiométrique de l'électrodéposition intentiostatique du film d'étain

D'après les résultats de voltammogramme précédent, nous avons pu choisir le courant à appliquer pour former le film d'oxyde d'étain. Comme indiqué sur le voltammogramme de la (figure 53) on observe lors du balayage aller le premier pic

anodique qui apparaît à un courant de 7.2 mA/cm^2 . En nous basant sur ces résultats nous avons pu déposer de films mince d'oxyde d'étain sur l'électrode de fer sous contrôle galvanostatique et ceci en soumettant l'électrode de travail à un courant de 1.4 mA . La réponse chronopotentiométrique E en fonction du temps correspondante est représentée dans la figure (54).

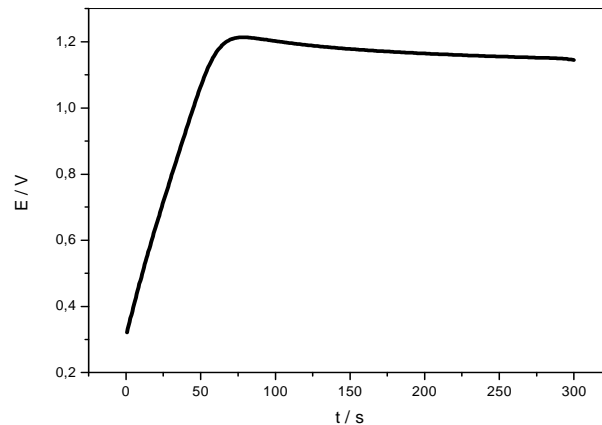


Figure (54) : Chronopotentiogramme à courant de pic anodique $I=1.4 \text{ mA}$, dans NaOH 0.1M , $\omega=1000 \text{ tr/mn}$, $T : 25^\circ\text{C}$.

La figure (54) montre que le potentiel d'électrode enregistré pendant l'expérience de chronopotentiométrie augmente avec le temps, signe que le processus interfacial est anodique [108].

B -II-2-3- Potentiels libres

Les potentiels libres de l'électrode de fer nue, après formation de film métallique et film d'oxyde sont regroupés dans la figure (55).

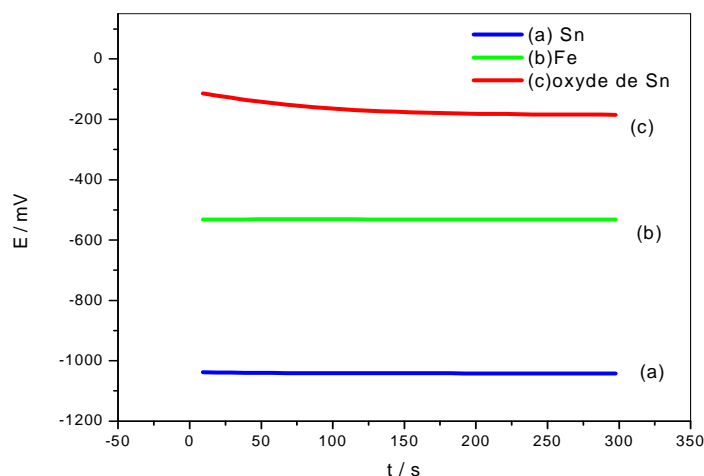


Figure (55) : Potentiels libres enregistrés dans la solution de NaOH 0.1M, pour l'électrode de Fe/Sn avec $v_b=10$ mV/s, $\omega=1000$ tr/mn et $T : 25^\circ\text{C}$.

La figure (55) montre que dans le tampon acétate [66] :

En milieu basique Sn et Fe sont recouverts par leurs oxydes respectifs $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Le potentiel de couple $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe} = -0,047$ V/ENH est plus noble que le potentiel de couple $\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn} = -0,091$ V/ENH.

- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est plus anodique que celui de l'étain, ce résultat est également prévu par la thermodynamique.
- le potentiel libre de l'oxyde d'étain est supérieur à celui du fer et, de ce fait, il constitue un film passif pour le fer.

PARTIE C : ETUDE COMPARATIVE

C -I- Etude Comparative des voltammogrammes d'électrodéposition de films passifs dans les différents milieux étudiés, sur cuivre et fer

C -I-1- Formation de film métallique dans la solution Sn(II)

Dans ce diagramme on représente les potentiels standards des électrodes étudiés (Cu et Fe) et celui de l'hydrogène.

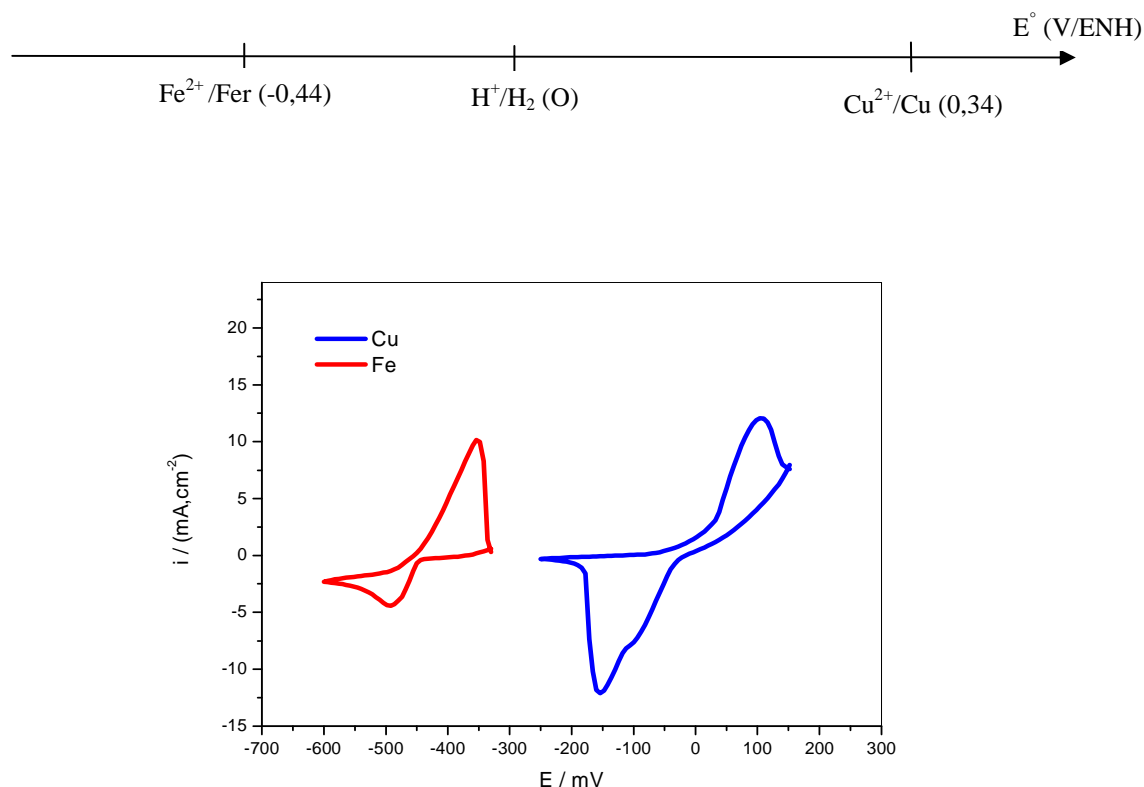


Figure (56) : Voltampérogrammes obtenus dans SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + $0,12 \text{ M HCl}$ sur électrode de Cu et Fe, électrode statique, $v_b = 10 \text{ mV/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure (56) montre une similitude des voltammogrammes cependant la fenêtre électrochimique dépend des potentiels standards des électrodes de cuivre et celui de fer ($E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V/ENH}$)

C -I-2- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de tampon d'acétate 0.1M de pH=4.7 sur Cu et Fe

Après avoir formé le film métallique dans la solution SnCl_2 $4,43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + HCl $0,12 \text{ M}$, pour caractériser le film métallique d'étain et dans le but d'obtenir les meilleurs paramètres pour former l'oxyde d'étain (le courant anodique à appliquer), et cela pour l'électrode de cuivre et fer. Les résultats obtenus pour les deux substrats sont montrés dans la figure (57).

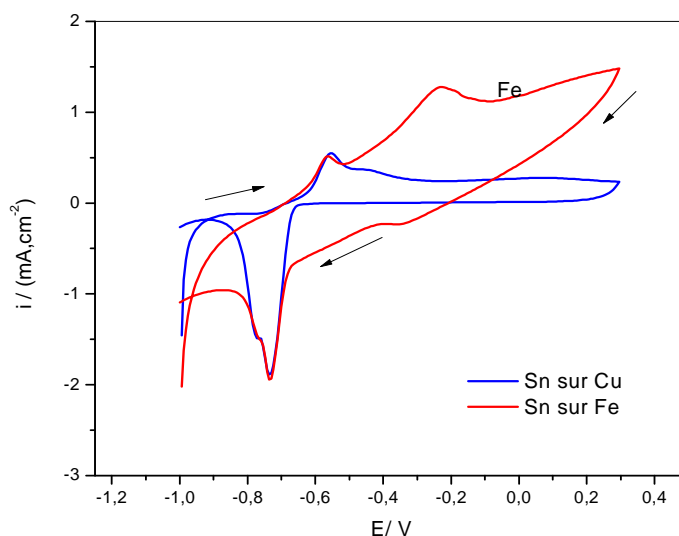


Figure (57) : Voltammogrammes de film métallique d'étain déposé sur le Cu et Fe enregistré dans la solution de tampon d'acétate de pH=4.7.

La figure (57) présente les voltammogrammes enregistrés dans la même solution de tampon d'acétate, pour le film métallique d'étain obtenu sur l'électrode de cuivre et fer, sont presque superposables, là on voit clairement que le support (Cu et Fe) est caché par Sn.

C -I-3- Caractérisation électrochimique des films métalliques d'étain dans la solution de NaOH 0.1M pour Cu et Fe

Après formation le film métallique d'étain dans la solution SnCl_2 $4.43 \cdot 10^{-2}$ M + HCl 0.12 M, pour caractériser le film métallique d'étain et dans le but d'obtenir les meilleurs paramètres pour former l'oxyde d'étain (le courant anodique à appliquer), et cela pour l'électrode de cuivre et fer. Les résultats obtenus pour les deux substrats sont montrés dans la figure (58).

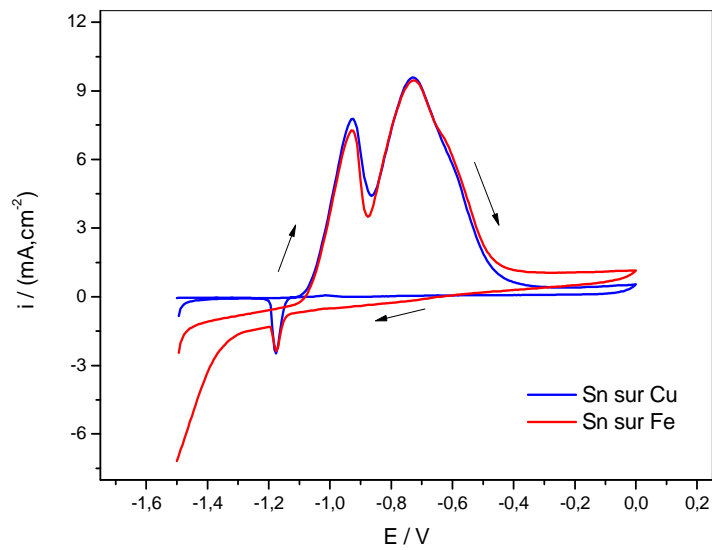


Figure (58): Voltammogrammes de film métallique d'étain déposé sur le Cu et Fe enregistré dans la solution de NaOH 0.1 M de pH=12.5.

La figure (58) présente les voltammogrammes enregistrés dans la même solution de NaOH 0.1M pour le film métallique d'étain obtenu sur l'électrode de cuivre et fer qui sont superposables, là on voit clairement aussi que le support (Cu et Fe) est caché par Sn.

Conclusion
Conclusion

CONCLUSION

L'électrodéposition d'étain a été étudiée par les techniques du potentiel libre, de voltammétrie cyclique et de chronopotentiométrie. Les résultats suivants ont été obtenus :

Sur cuivre, les ions stanneux sont plus facilement électroréduits; pour une intensité de $-2,5\text{mA}$ appliquée pendant 1 mn, un film d'étain gris brillant de bonne adhérence a été obtenu, alors que sur fer, les ions stanneux sont réduits à des courants plus faibles $I = -1\text{mA}$ et des temps plus longs. La surface du cuivre semble plus favorable au dépôt d'étain.

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur du film métallique d'étain formé sur le cuivre est proportionnelle à la durée du traitement.

Le film d'oxyde d'étain formé dans le tampon acétate sur Cu/Sn a une épaisseur contrôlée par celle de film métallique.

L'étude comparative de la réaction de réduction des ions stanneux sur électrode à disque tournant en cuivre à 100tr/mn et sur électrode statique a montré que la vitesse de réduction de Sn(II) est plus rapide sur électrode immobile et solution non agitée que sur électrode tournante. Dans les deux cas, le transfert de charge est diffusionnel et le système électrochimique est irréversible.

Dans les trois milieux (tampon d'acétate de $\text{pH}=4,7$, tampon borate de $\text{pH}=9,2$ et NaOH $0,1\text{M}$) étudiés on a obtenu un film d'oxyde d'étain sur cuivre de potentiel libre de $1,2\text{V}$; des résultats similaires ont été obtenus sur l'électrode de fer.

La mesure des potentiels libres, dans une solution donnée, pour d'une part, Cu nu, Cu/Sn et Cu/Sn/SnO ou Cu/Sn/SnO₂ et d'autre part pour Fe nu, Fe/Sn et Fe/Sn/SnO ou Fe/Sn/SnO₂, est un moyen d'analyse électrochimique qui permet de suivre l'évolution d'un état de surface.

CONCLUSION

Les résultats montrent que les films obtenus sont plus nobles que les supports sur lesquels ils ont été déposés et de ce fait, ils sont passivants.

En perspective, il serait souhaitable de compléter ces résultats par la détermination de la morphologie et de la structure des films déposés et de les utiliser dans des applications industrielles.

Références bibliographique
Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Dipl. Chem. Otmane ZERZOUF (2005). Thèse Pour obtenir le grade de docteur ès science, l'université Osnabrueck.
- [2] C.A. Gervasi, P.A. Palacios, M.V. Fiori Bimbi, P.E. Alvarez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 639 (2010) 141–146
- [3] Jin-Kyu Lee, Gil-Pyo Kim, In Kyu Song, Sung-Hyeon Baeck, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1571–1574.
- [4] Fang Sun, Yupeng Guo, Wenbo Song, Jingzhe Zhao, Lanqin Tang, Zichen Wang *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 425–429.
- [5] S. Karuppuchamy, S. Ito, *Vacuum* 82 (2008) 547–550.
- [6] Murilo F. Cabral, Hugo B. Suffredini, Valber A. Pedrosa, Sonia T. Tanimoto, Sergio A.S. Machado, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5612–5617
- [7] M. Lajnef, R. Chtourou, H. Ezzaouia, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3058–3062
- [8] Sunyoung Hama, Soyeon Jeon, Minsoon Park, Seungun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638 (2010) 195–203
- [9] HE Ze-qiang, Li Xin-hai, XIONG Li-zhi, MA Ming-you, WU Xian-ming, XIAO Zhuo-bing, LIU Wen-ping, Article ID. 1005 – 9784 (2005) 04 - 0437 – 06 Vol. 12 No. 4 J. CENT SOUTH UNIV TECHNOL.
- [10] A.A.Yadav, E.U.Masumdar, A.V.Moholkar, K.Y.Rajpure, C.H.Bhosale, *Physica B* 404 (2009) 1874–1877
- [11] Shuang Song, Liyong Zhan, Zhiqiao He, Lili Lin, Jinjun Tu, Zhehao Zhang, Jianmeng Chen, Lejin Xu, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 614–621
- [12] Shu lei Chou, Fangyi Cheng, Jun Chen, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 727–734.
- [13] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky, *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 356–36.
- [14] Katrin Wessels, Miyuki Maekawa, Jiri Rathousky, Torsten Oekermann, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6497–6500.
- [15] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum* 81 (2007) 708–712.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] Paweł Marek Dziewon' ski, Maria Grzeszczuk, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4045 – 4055.
- [17] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 667–673.
- [18] M.M. Uplane, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, A.C. Sonavane, P.S. Patil, *Applied Surface Science* 253 (2007) 9365–9371.
- [19] V.D. Patake, C.D. Lokhande, Oh Shim Joo, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4192–4196.
- [20] V.D. Patake, S.M. Pawar, V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Current Applied Physics* 10 (2010) 99–103.
- [21] K. Laurent, G.Y. Wang, S. Tusseau-Nenez, Y. Leprince-Wang, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1735–1739.
- [22] Wen Xu, Dan-Dan Zhao, Cai-Ling Xu, Hu-Lin Li, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 55–60.
- [23] S.G. Kandalkar, J.L. Gunjekar, C.D. Lokhande, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5540–5544.
- [24] Jing-Shan Do, Rui-Feng Dai, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 204–210.
- [25] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1895–1907.
- [26] Hui Ping Bai, Xu Xiao Lu, Guang Ming Yang, Yun Hui Yang, *Chinese Chemical Letters* 19 (2008) 314–318.
- [27] Toni Todorovski, Metodija Najdoski, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 2025–2031
- [28] Jiajia Deng, Ming Gu, Junwei Di, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5903–5907.
- [29] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3090–3095.
- [30] Fang Sun, Yupeng Guo, Yumei Tian, Jidong Zhang, Xiaotang Lv, Minggang Li, Yunhui Zheng, Zichen Wang, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 318–323.
- [31] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, *Thin Solid Films* 500 (2006) 241 – 246.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [32] V.D. Patake, S.S. Joshi, C.D. Lokhande, Oh-Shim Joo, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 6–9.
- [33] Xinze Luo, Lin Xu, Bingbing Xu, Fengyan Li, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6908–6911.
- [34] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, Y.B. Chen, J.L. Yang, S.Y. Guo, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1208–1212.
- [35] Siew Leng Lim, Yiliang Liu, JingLi, En-Tang Kang, Chong Kim Ong, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6612–6617.
- [36] Chenyao Liu, Qunxia Chen, Jiao Jiao, Shuoqi Li, Jingbo Hu, Qilong Li, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3639–3643.
- [37] S.S. Mahmoud, *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 595–601.
- [38] Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 242–246.
- [39] W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7100–7106.
- [40] Zhen Zhu, Jin Ma, Caina Luan, Lingyi Kong, Qiaoqun Yu, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2516–2519.
- [41] Shulan Wang, Zhuoxin Wang, Xuan Liu, Lijun Zhang, *Sensors and Actuators B* 131 (2008) 318–322.
- [42] A. Muthuvinayagam, N.Melikechi, P.DennisChristy, P.Sagayaraj, *Physica B* 405 (2010) 1067–1070.
- [43] S. Mosadegh Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, *Sensors and Actuators B* 145 (2010) 7–12.
- [44] Leonardo A. Errico, *Physica B* 389 (2007) 140–144.
- [45] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, *Physica B* 373 (2006) 76–81.
- [46] I. Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M.A. Subramanian, G. Campet, *Solid State Sciences* 8 (2006) 7–13.
- [47] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J. M. Pelletier, *Revue des Energies renouvelables* Vol 10 N°3 (2007) 357-366.
- [48] C.M. Fan, B. Hua, Y. Wang, Z.H. Liang, X.G. Hao, S.B. Liu, Y.P. Sun, *Desalination* 249 (2009) 736–741.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [49] Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [50] Zhen Zhu, Jin Ma, Caina Luan, Lingyi Kong, Qiaoqun Yu, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2516–2519.
- [51] Jeong-Hoon Jeun, Seong-Hyeon Hong, *Sensors and Actuators B* 151 (2010) 1–7.
- [52] Hiroaki Uchiyama, Eiji Hosono, Itaru Honma, Haoshen Zhou, Hiroaki Imai, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 52–55.
- [53] Wenyan Yin, Bingqing Wei, Changwen Hu, *Chemical Physics Letters* 471 (2009) 11–16.
- [54] Yan Yu, Lin Gu, Abirami Dhanabalan, Chun-Hua Chen, Chunlei Wang, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7227–7230.
- [55] Ying Liang, Jing Fan, Xiaohong Xia, Zhijie Jia, *Materials Letters* 61 (2007) 4370–4373.
- [56] Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong, Sun-Tao Wu, Shi-Gang Sun, *Materials Letters* 61 (2007) 3679–3684.
- [57] Hui-Juan Wang, Jian-Ming Wang, Wen-Bin Fang, Hui Wan, Liang Liu, Hui-Qin Lian, Hai-Bo Shao, Wei-Xiang Chen, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 194–197.
- [58] Xiangbo Meng, Yu Zhong, Yifan Sun, Mohammad Norouzi Banis, Ruying Li, Xueliang Sun, *CARBON* 49 (2011) 1133–1144.
- [59] Yeongap Kim, Yongsub Yoon, Dongwook Shin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 557–560.
- [60] Alexandra Tischner, Thomas Maier, Christoph Stepper, Anton Köck, *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 796–802.
- [61] Mounir GAIDI, Pour obtenir le grade de Docteur De L'institut National Polytechnique De Grenoble, (1999).
- [62] Jian-Ping Ge, Jin Wang, Hao-Xu Zhang, Xun Wang, Qing Peng, Ya-Dong Li, *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 937–943.
- [63] J. Cerdà Belmonte, J. Manzano, J. Arbiol, A. Cirera, J. Puigcorbée, A. Vilà, N. Sabaté, I. Gràcia, C. Cané, J.R. Morante, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 881–89

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [64] Yun-Hyuk Choi, Seong-Hyeon Hong, *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 504–509.
- [65] Qian Zhao, Harald Lorenz, Stuart Turner, Oleg I. Lebedev, Gustaaf Van Tendeloo, Christoph Rameshan, Bernhard Kloetzer, Jürgen Konzett, Simon Penner, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 188–195.
- [66] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd edition, NACE, Houston, Texas, p.1 (1974).
- [67] A.M. Martinez, A.M. Fernández, L.G. Arriaga, U. Canob, *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 270–274.
- [68] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2464–2470.
- [69] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3090–3095.
- [70] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1119–1126.
- [71] Shivali Chauhan, P. Rajaram, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 550–557.
- [72] Xiaofei Han, Run Liu, Weixiang Chen, Zhude Xu, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4025–4029.
- [73] Cristiane Vargas Pecequiloa, Zehbour Panossian, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3870–3875.
- [74] Leila RABAH, pour obtenir le grade de Docteur De L'universite De Reims, (2007).
- [75] Emmanuel ROY, Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée, Spécialité : Sciences des Matériaux, (2002).
- [76] D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 1379–1384.
- [77] Michael A. Bromley, Colin Boxall, Sarah Galea, Philip S. Goodall, Simon Woodbury, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 228–237.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [78] Diego J. Díaz, Todd L. Williamson, Xiaoying Guo, Aditya Sood, Paul W. Bohn, *Thin Solid Films* 514 (2006) 120–126.
- [79] Guoying Wei, Yibiao Jin, Yundan Yu, Hongliang Ge, Xinyan Wang, Li Jiang, Lixia Sun, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1259–1265.
- [80] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [81] Trent J. Volz, Glen R. Hanson, Annette E. Fleckenstein, *Journal of Neuroscience Methods* 155 (2006) 109–115.
- [82] A.J. Martín, A.M. Chaparro, M.A. Folgado, J. Rubio, L. Daza, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2209–2217.
- [83] Ren-Bin Lin, Shin-Min Shih, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 (2008) 475–481.
- [84] V.M. Volgin, A.D. Davydov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 171–179.
- [85] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Edit. Masson, (1983).
- [86] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *ELECTROCHIMIE / Des concepts aux applications*, Edit, Dunod, Paris, (2005).
- [87] Jesus Gonzalez, Cesar Real, Luis Hoyos, Raul Miranda, Francisco Cervantes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651 (2011) 150–159
- [88] H. Cheng, K. Scott, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3429–3433
- [89] Cinétique Electrochimique, *Jean-Paul Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, 1996*
- [90] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Corrosion Science* 47 (2005) 151.
- [91] H. H. Uhlig, *Corrosion et Protection*, Dunod, Paris, (1970).
- [92] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics* 78th Edition (1997-1998), CRC Press.
- [93] M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 409–415.
- [94] Seong-Hun Kim, Wone-Keun Han, Jae-Ho Lee, *Current Applied Physics* xxx (2010) xxx–xxx.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [95] Guilong Feng, Yun Xiong, HongWang, Yajiang Yang *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8253–8257.
- [96] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [97] B. Le Gorrec *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* Janvier (2005).
- [98] Lény Nzoghe Mendome, Docteur de l'université de Reims Champagne Ardenne (URCA) en (2007).
- [99] Benoit Torbiero, Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en (2006).
- [100] Khaniche Brahim, Université de M'sila, faculté des sciences et des sciences de l'ingénieur, Département de chimie, mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en (2009).
- [101] T.P. Gujar, V.R. Shinde, C.D. Lokhande, Sung-Hwan Han, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1479–1485.
- [102] M. Jafarian, I. Danaee, A. Maleki, F. Gobal, M.G. Mahjani, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 83–88.
- [103] Alex Bauer, Elod L. Gyenge, Colin W. Oloman, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5356–5364.
- [104] Hanna Bryngelsson, Jonas Eskhult, Kristina Edstrom, Leif Nyholm, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1062–1073.
- [105] N. Nagarajan, H. Humadi, I. Zhitomirsky, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3039–3045.
- [106] E. Michaelis, D. Wohrle, J. Rathousky, M. Wark, *Thin Solid Films* 497 (2006) 163 – 169.
- [107] E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci, M.D. Vaudin, G.R. Stafford, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6221–6228.
- [108] Chi-Chang Hu, Tung-Yu Hsu, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2386–2395.

Appendice

APPENDICE

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Sn^{2+} : ions stanneux

Sn^{4+} : ions stanniques

n: nombre d'électrons

F : constante de Faraday (96500 C. mol⁻¹)

δ : épaisseur de la couche de diffusion

r : rayon de l'électrode à disque tournant

ν : viscosité cinématique de fluide

ω : vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant (tr/mn)

ν_b : vitesse de balayage (V.s⁻¹)

i : densité de courant totale

i_k : densité de courant cinématique

$i_L = i_{Lewich}$: densité de courant limite de diffusion

E_p : potentiel de pic (V)

$E_{1/2}$: potentiel de demi-pic

C_0^* : concentration initiale des espèces électroactives (mol/cm³)

C_x : concentration de l'espèce x en solution (mol/cm³)

D_x : coefficient de diffusion de l'espèce x

m_x : coefficient de transfert de masse de l'espèce x (cm.s⁻¹)

M : masse molaire (g.mol⁻¹)

tr/mn : tours par minute

k° : constante cinématique standard de transfert de charge (cm s⁻¹)

α : coefficient de transfert anodique

R : constante des gaz parfaits (8,314 j/mol °K)

T : température en Kelvin (°K)

t : temps (seconde)

τ : temps de transition (s)

Cu : cuivre

Fe : fer

Sn : étain

SnO : oxyde d'étain

SnO₂ : dioxyde d'étain

ET : électrode de travail

CE : contre électrode

ER : électrode de référence

ECS : électrode au calomel saturée

S : surface de 'électrode de travail

σ : conductivité électrique (S.cm⁻¹)

EDT : électrode à disque tournant

VC : voltammétrie cyclique

CP : chronopotentiométrie