

I.1 Quelques définitions et notions générales

I.1.1 Potentiel de Nernst

Tout système électrochimique est composé d'une ou plusieurs interfaces séparant deux phases, l'électrode, un conducteur électronique, et l'électrolyte, un conducteur ionique [1].

Pour un couple oxydant/réducteur (symbolisé par Ox/Red), la réaction d'échange électronique dite d'oxydoréduction présentée par l'équilibre:



Où:

Ox: la forme oxydée ayant le nombre d'oxydation le plus faible, elle capte les électrons au cours de la réaction de réduction.

Red: la forme réduite ayant le nombre d'oxydation le moins faible, elle perd les électrons au cours de la réaction d'oxydation.

Le potentiel E de la solution est défini et calculable par la loi de Nernst [2] :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right] \quad (I.2)$$

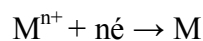
Avec:

E° : potentiel normal (thermodynamique) caractéristique du système; F : constante de Faraday ; n : nombre d'électrons échangés; R : constante des gaz parfaits; T : température absolue; a_{Ox} et a_{Red} activités des espèces Ox et Red en solution.

Soit à 25°C,

$$E = E^\circ + \frac{0.058}{n} \ln \left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right] \quad (I.3)$$

Dans le cas d'un dépôt métallique qui correspond à la réduction des ions M^{n+} selon:



$$E = E^\circ_{M^{n+}/M} + \frac{0.058}{n} \ln[M^{n+}] \quad (I.4)$$

La relation (I.2), détermine deux domaines de potentiel (Figure I.1) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion:

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est inférieur à son potentiel E, il est dit cathodique et on parle de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel appliqué à un système est supérieur à son potentiel E, il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

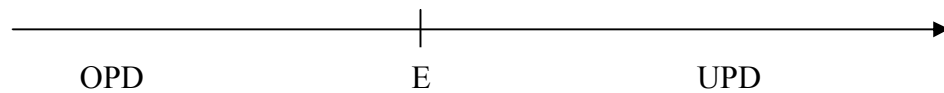


Figure I.1: Schéma des régimes surtension et sous-tension

I.1.2 Électrodes

Une électrode ou demi-pile est un système diphasé constitué d'une phase solide (métal ou graphite) et d'une phase liquide (solution électrolytique). La solution électrolytique est formée d'un soluté ionique dissous dans un solvant. Le solvant peut être :

- ionisant (comme l'eau) ou non ionisant (comme le benzène),
- solvatant (hydratant dans le cas de l'eau) ou non solvatant,
- les molécules du solvant et les ions du soluté peuvent être électroactifs (qui participent aux réactions électrochimiques) ou inélectroactifs.

La surface qui sépare les deux phases est appelée "interface" [3]. L'électrode est toujours le siège d'une ou plusieurs réactions électrochimiques (transfert de charge; oxydation ou réduction), elle peut être présentée par le système :



I.1.2.a Électrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant et connu avec une grande précision. Il doit s'agir d'un potentiel d'équilibre correspondant à une réaction électrochimique rapide non limitée par des phénomènes de diffusion. De plus, il est souhaitable que la surface de l'électrode de référence soit grande par rapport à celle de l'électrode indicatrice (d'un ordre de grandeur de 10) [4].

I.1.2.b Électrode auxiliaire (ou contre électrode)

N'importe quel métal inattaquable convient pour confectionner l'électrode auxiliaire et sa forme n'est pas soumise aux mêmes exigences que celle de l'électrode de référence. L'électrode

de travail étant traversée par le courant I au potentiel E imposé, la contre électrode est portée automatiquement (par l'intermédiaire du potentiostat) à un potentiel tel que le courant $(-I)$ la traverse et il s'y déroule la réaction électrochimique correspondante. Si l'on désire éviter que des espèces formées au cours de l'électrolyse sur l'électrode auxiliaire ne diffuse vers l'électrode de travail où elles pourraient être oxydées ou réduites, on doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube de verre fermé par une pastille de verre fritté) [2].

I.1.2.c Électrode normale à hydrogène

Elle a été choisie comme électrode de référence, pour les solutions aqueuses, le conducteur électronique est le platine, (électrode de platine recouverte de platine divisé; pour que le système soit en équilibre), l'électrolyte est une solution acide dans laquelle l'activité de l'ion H^+ est égale à 1 ($pH=0$), et dans laquelle arrive un courant de gaz hydrogène d'activité égale à 1 (pression de 1 bar), à la température de $25^\circ C$. L'électrode Normale à Hydrogène ENH (aussi nommée Électrode Standard à Hydrogène ESH) correspond au système électrochimique :



Le potentiel de l'ENH est pris par convention international égal à zéro quelle que soit la température [5].

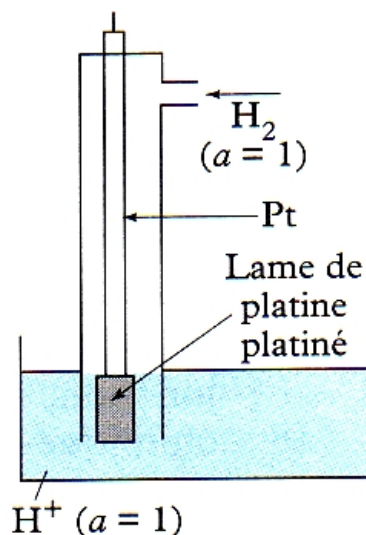


Figure I.2: L'électrode normale à hydrogène (ENH)

Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation très compliquée, on a été conduit à lui remplacer des électrodes de référence secondaires "opérationnelles", constituées des système

électrochimiques plus simples que celui de l'hydrogène. Deux électrodes principales de références sont utilisées: l'électrode au calomel saturée ECS :



et l'électrode au chlorure d'argent :



mais, toute électrode à la surface de laquelle se produit une réaction électrochimique rapide peut convenir.

Le tableau I donne le potentiel d'électrodes de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

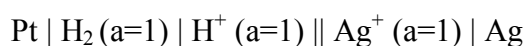
Electrode	Potentiel (V/ENH)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl saturée	0.24
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl 1M	0.28
Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ saturé	0.65
Hg/HgO/NaOH 1M	0.14
Ag/AgCl/KCl 1M	0.22

Tableau I.1: Potentiels d'électrodes de référence par rapport à l'électrode ENH à 25 °C.

Pour déduire des valeurs de potentiels mesurées par rapport à une électrode différente de l'ENH, il suffit d'ajouter à la valeur mesurée par rapport à cette dernière la valeur du potentiel de l'électrode de référence utilisée par rapport à l'ENH.

I.1.3 L'échelle standard des potentiels d'oxydoréduction et son utilisation

Cette échelle, dont les valeurs sont calculées à partir des données thermodynamiques, correspond d'une manière formelle à l'association de l'électrode ENH avec des demi-piles correspondant aux différents couples redox pris dans les conditions standard [5]. Une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration égale à une mole par litre associée à l'ENH à la température de 25°C constitue la chaîne électrochimique suivante:



La différence de potentiel en circuit ouvert entre le métal argent et le platine s'écrit:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - E_{\text{ref}} \quad (\text{I.9})$$

Avec $E_{\text{ref}} = E_{\text{ENH}} = 0$ V par convention.

Dans les conditions standard, cette différence de potentiel $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ s'appelle " potentiel standard du couple redox Ag^+/Ag ", il se note $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, sa valeur est $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.779 \text{ V}$, il correspond à la demi équation électrochimique: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$.

Le tableau I.1 ci-dessous présente l'échelle des potentiels standards.

Couple redox	E° (V) à pH=0 et T= 25°C
F_2/F^-	+2.87
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	+2.01
ClO^-/Cl^-	+1.71
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1.33
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1.23
Br_2/Br^-	+1.06
Ag^+/Ag	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0.77
I_2/I^-	+0.54
Cu^{2+}/Cu	+0.34
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0.15
H^+/H_2	+0.00V
Pb^{2+}/Pb	-0.13
Sn^{2+}/Sn	-0.14
Ni^{2+}/Ni	-0.25
Fe^{2+}/Fe	-0.44
Cr^{3+}/Cr	-0.74
Zn^{2+}/Zn	-0.76
Mn^{2+}/Mn	-1.18
Al^{3+}/Al	-1.67
Mg^{2+}/Mg	-2.34
Na^+/Na	-2.71
K^+/K	-2.92
Li^+/Li	-3.02

Tableau I.2 : Echelle des potentiels standards

- Le pouvoir oxydant d'un corps Ox est d'autant plus fort que Ox appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° élevé, les couples situés en haut de l'échelle ou qui ont des potentiels standard positifs ($E^\circ > 0 \text{ V}$).
- Le pouvoir réducteur d'un corps Red est d'autant plus fort que Red appartient à un couple Ox/Red de potentiel standard E° faible, les couples situés en bas de l'échelle ou qui ont des potentiels standard négatifs ($E^\circ < 0 \text{ V}$).

- Lorsque deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sont mis en présence, l'oxydant du couple de haut potentiel réagit spontanément sur le réducteur du couple de plus bas potentiel, en d'autres termes les oxydants des couples situés en haut de l'échelle réagissent sur les réducteurs des couples situés en bas de l'échelle.

I.3.1 Diagramme potentiel-pH:

a) Généralités

Pour tracer un diagramme potentiel-pH (le pH en abscisse, le potentiel e en ordonnée), on étudie les équilibres qui peuvent s'établir entre des espèces chimiques comportant le même élément à différents degrés d'oxydation. Les équations $E=f(pH)$ établies pour chacun des équilibres sont représentées graphiquement dans les axes (pH-E), les droites obtenues découpent le plan en plusieurs parties qui représentent les domaines de prédominance pour les espèces dissoutes et les domaines de stabilité ou d'existence pour les autres corps. Un diagramme potentiel-pH est tracé dans ces conditions de concentrations bien précises. Pour cela, on fixe conventionnellement la concentration totale en élément dissous à une valeur constante C en mole par litre. Entre les différentes espèces considérées deux à deux, existent deux sortes d'équilibres:

- Les équilibres acido-basiques: ils dépendent du pH, mais pas du potentiel. Leur représentation graphique est une droite verticale.

A l'aide de la relation

$$pH=pK+\log [base]/[acide] , \quad (I.10)$$

On détermine le domaine de prédominance de chaque espèce.

- Les équilibres d'oxydoréduction: il dépendent du potentiel E , mais aussi parfois du pH. Leur représentation graphique est une droite horizontale, dans le cas où le pH n'intervient pas, ou une droite oblique dans le cas contraire. Sur les droites séparants les domaines de prédominance de deux espèces dissoutes, aucune des espèces ne prédomine et le rapport de leurs concentrations dans la formule de Nernst est un peu près égal à 1. On dit qu'il y a équirépartition des espèces sur les droites du diagramme séparant leur domaine de prédominance.

- Dans le cas où Ox et Red ne contiennent pas le même nombre d'atomes de l'élément considéré, leur concentration intervient dans la relation $E=f(pH)$.

- Lorsque l'une des deux espèces est solide et l'autre dissoute, la concentration C choisie pour tracer le diagramme entre dans la relation de Nernst.

- Lorsque les deux espèces sont solides, la concentration fixée C n'intervient pas dans l'établissement de la relation $E=f(\text{pH})$.

Dans tous les cas, la partie de plan située au-dessus de la droite représente le domaine de prédominance ou de stabilité de la forme oxydée, et celle située au-dessous représente le domaine de stabilité ou de prédominance de la forme réduite. Ces diagrammes, appelés aussi diagramme de Pourbaix, sont intéressants pour les informations thermodynamiques qu'ils offrent. Pour mieux comprendre l'exploitation que l'on peut en faire, il est proposé ci-dessous l'étude du tracé simplifié du diagramme potentiel-pH de l'élément Nickel Ni.

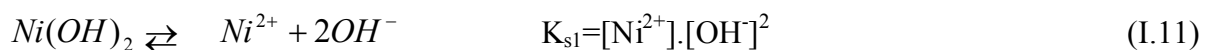
b) Diagramme potentiel-pH de Nickel

Espèces considérées

Le métal nickel (0) Ni, l'ion nickel (+II) Ni^{2+} , l'hydroxyde de nickel (+II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'oxyde de nickel (+III) Ni_2O_3 , l'oxyde de nickel (+IV) NiO_2 . La concentration en espèces dissoutes est prise égale à 0.1 mol/L. Le produit de solubilité K_{s1} de l'hydroxyde de nickel (+II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a pour valeur : $K_{s1}=10^{-16}$.

Équilibres acido-basiques

Il s'agit de l'équilibre de précipitation des ions Ni^{2+} et on cherche le pH de début de précipitation.



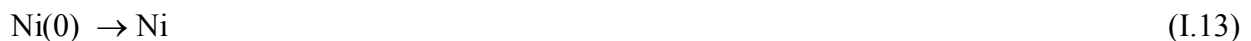
Si Ni^{2+} est seul en solution à 10^{-1} mol/L, la précipitation aura lieu lorsque

$$[\text{Ni}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 \geq 10^{-16}. \quad (\text{I.12})$$

en utilisant le produit ionique de l'eau: $K_e=[\text{H}^+].[\text{OH}^-]=10^{-14}$,

Donc, le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite à partir de pH égal à 6.5.

Équilibres redox





Couple	Ni ²⁺ /Ni	Ni ₂ O ₃ /Ni ²⁺	Ni ₂ /Ni ₂ O ₃
E°	-0.24V	1.74V	1.43V

Tableau I.3: Les potentiels standards des couples considérés.

■ *Système Ni(II)/Ni(0)*

Deux domaines de pH sont à considérer: pH<7 et pH>7

Pour pH<6.5



$$e_1^{\circ'} = e^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0.03 \cdot \lg [\text{Ni}^{2+}] = e^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0.03 \cdot (-1) = -0.27\text{V}.$$

Graphiquement, on obtient une droite horizontale jusqu'à pH=7 délimitant la zone de prédominance des ions nickel (+II) et la zone d'existence du métal nickel.

e₁^{o'}= -0.27V (droite 1)

Pour: pH>6.5

on considère le couple Ni(OH)₂ /Ni:



$$e_2^{\circ'} = e^{\circ}_{\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}} - 0.06 \text{pH} \quad (\text{I.19})$$

pour pH=6.5; les potentiels des couples Ni²⁺/Ni et Ni(OH)₂/Ni sont égaux et on trouve e₂^{o'}=-0.12V

L'équation de la droite relative à l'équilibre Ni(OH)₂/Ni est:

e₂^{o'}=0.12 -0.06.pH (droite 2)

■ *Système Ni(III)/Ni(II)*

Deux domaines de pH sont à considérer:

pH<6.5 pour le couple Ni₂O₃/Ni²⁺



$$e_0 = e^{\circ}_{\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}} + \frac{0.06}{2} \lg([\text{H}^+]^6 / [\text{Ni}^{2+}]) \quad (\text{I.21})$$

e₃^{o'}=1.77-0.18pH (droite 3)

pour pH>6.5; le couple Ni₂O₃/Ni(OH)₂



$$e_4 = e_4^{o'} = e_{Ni_2O_3 / Ni(OH)_2}^o + \frac{0.06}{4} \lg[H^+] \quad (I.23)$$

pour pH=6.5; les potentiels des couples Ni^{2+}/Ni et $Ni(OH)_2/Ni$ sont égaux et on trouve $e_4^o=0.99V$

$$e_4^{o'} = 0.99 - 0.06pH \quad (\text{droite 4})$$

■ *Système Ni(IV)/Ni(III)*

le couple considéré est NiO_2/Ni_2O_3 :



$$e_5^{o'} = e_{NiO_2 / Ni_2O_3}^o + \frac{0.06}{2} \lg[H^+] \quad (I.25)$$

$$e_5^{o'} = 1.43 - 0.06pH \quad (\text{droite 5})$$

Dismutation de Ni_2O_3

Les droites 3 et 5 se coupent pour un $pH_d=2.83$

Pour $pH < 2.83$:

$$e_{Ni_2O_3 / Ni^{2+}} > e_{NiO_2 / Ni_2O_3}$$

donc Ni_2O_3 se dismute selon:



Seules les espèces Ni^{2+} et NiO_2 sont présentes au-delà de $pH=2.83$. Elles participent à l'équilibre:



$$e_6 = e_{NiO_2 / Ni^{2+}}^o + 0.03 \lg \frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]} \quad (I.28)$$

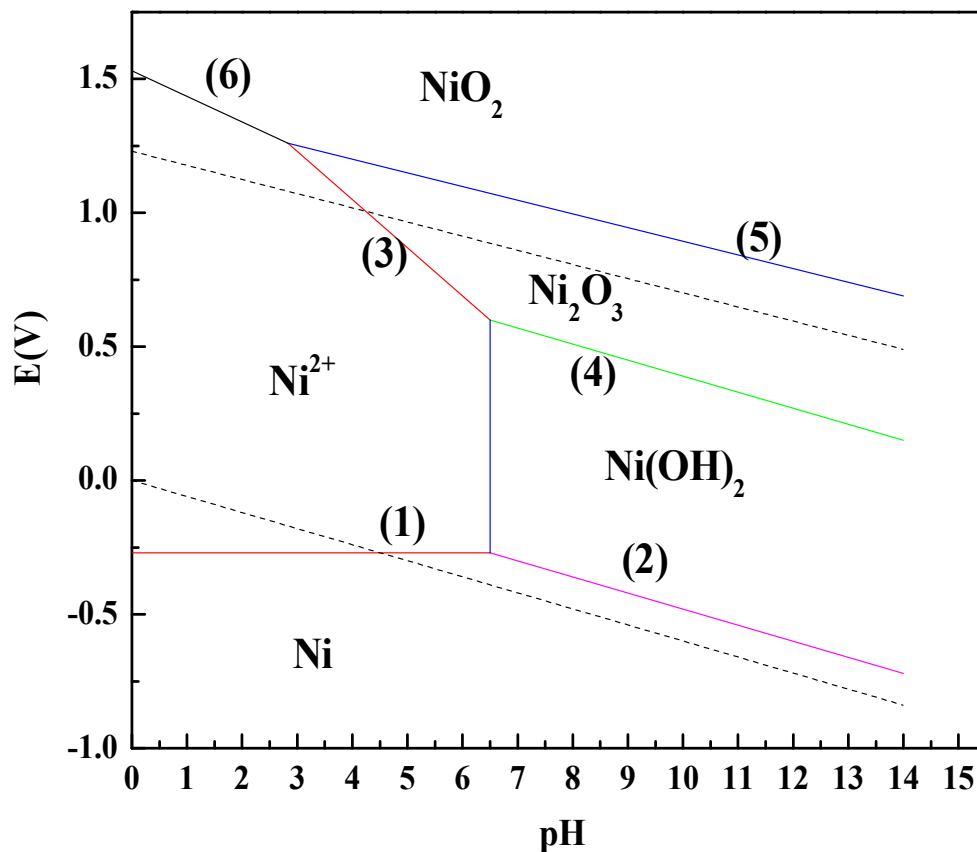
A $pH=2.83$, les potentiels des couples NiO_2/Ni_2O_3 et NiO_2/Ni^{2+} sont égaux d'où:

$$e_{NiO_2 / Ni^{2+}}^o = 1.5V$$

$$e_6^{o'} = 1.53 - 0.12pH \quad (\text{droite 6})$$

Système	pH	Couple	Potentiel
$Ni(II)/Ni(0)$	<6.5	Ni^{2+}/Ni	-0.27
	>6.5	$Ni(OH)_2 / Ni$	+0.12-0.06pH
$Ni(III)/Ni(II)$	<6.5	Ni_2O_3/Ni^{2+}	+1.77-0.18pH
	>6.5	$Ni_2O_3/Ni(OH)_2$	+0.99-0.06pH
$Ni(IV)/Ni(III)$	-	NiO_2/Ni_2O_3	+1.43-0.06pH
$Ni(IV)/Ni(II)$	>2.83	NiO_2/Ni^{2+}	+1.53-0.12pH

Tableau I.4: Couples ox/red et leurs équations pour le nickel.

Figure I.3: Diagramme potentiel-pH de nickel pour $[Ni^{2+}] = 0.1M$

I.2. Mécanisme des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes:

1) Transfert de masse : C'est le transfert de la matière électroactive du sein de la solution à la surface de l'électrode et l'inverse. Cette étape peut être effectuée sous trois différentes formes:

-Le transport par migration des espèces chargées (ions) sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique E .

- Le transport par diffusion de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire sous l'effet d'un gradient de concentration des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

- Le transfert par convection sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

2) Réactions chimiques : Il peut s'agir de réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation qui se déroulent avant ou après les réactions d'électrode.

3) Réactions de surface : Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance de germes cristallins. L'adsorption est le processus durant lequel un solide plongé dans une solution retient à sa surface des molécules ou des ions de la solution.

4) Transfert de charge : C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur, et crée une polarisation de l'électrode est appelée "étape cinétiquement déterminante"; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction (dans certains cas, plusieurs étapes participent à la limitation du courant). Les différentes étapes de la réaction électrochimique sont illustrées [5] sur la figure I.4.

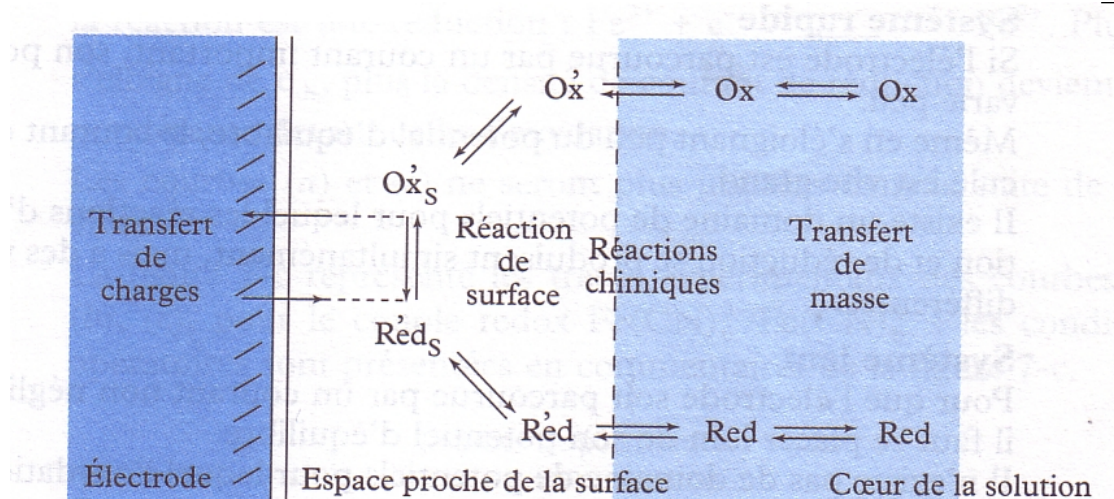


Figure I.4: Schéma d'une réaction électrochimique

I.3. Nucléation et croissance cristalline en milieu liquide (point de vue électrochimique)

I.3.1 Généralités

Généralement, la croissance d'un métal doit passer par la nucléation (formation des premiers germes). La germination est dite homogène si la déposition se fait sur un substrat de même nature que le métal à déposer, elle est dite hétérogène dans le cas d'un substrat de nature différente de celle du métal à déposer. La nucléation est instantanée lorsque les sites actifs sont occupés immédiatement par les germes, elle est progressive lorsque les sites actifs sont occupés progressivement en fonction du temps.

En phase vapeur et dans des conditions de quasi-équilibre, lors du dépôt d'un métal A sur un substrat B, en l'absence d'interdiffusion, les nombreuses études expérimentales ont permis de classer ces processus en trois grands modes [6]:

1- Le mode *Franck-Van der Merve* (couche par couche): se produit pour des vitesses de germination lentes. La croissance procède par nucléation à deux dimensions (2D). Idéalement, le cristal donne naissance à une couche complète avant que la suivante ne *soit entamée* (Figure I.5 a), exemple Ag sur Au(111) [7].

2- Le mode *Volmer-Weber* (îlots): ce type de croissance est le plus fréquent; l'adsorbat ne mouille pas le substrat. Une première nucléation rapide sera suivie d'une croissance initiée par la formation des germes tridimensionnels (3D).

La croissance en îlots apparaît lorsque les interactions entre les atomes adsorbés sont plus grandes que celles qui existent entre le métal et les atomes adsorbés (Figure I.5.b), ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des substrats semi-conducteurs, exemple Co sur graphite [8].

3- Le mode *Stranski-Krastanov* (2D-3D): c'est une croissance mixte; l'adsorbat mouille le substrat sur une ou plusieurs monocouches atomiques; après un certain recouvrement, la croissance se poursuit par nucléation tridimensionnelle (Figure I.5.c), exemple Ge sur Si [9].

D'autres modes intermédiaires peuvent être considérés, tels que la croissance de couches simultanées où la croissance de chaque couche supplémentaire débute avant le remplissage complet de la couche précédente.

E. Bauer [10] a été le premier à formuler des critères pour ces modes de croissance. Le mode de croissance effectif dépend des facteurs thermodynamiques (énergie de surface) et des considérations cinétiques (mobilités des atomes).

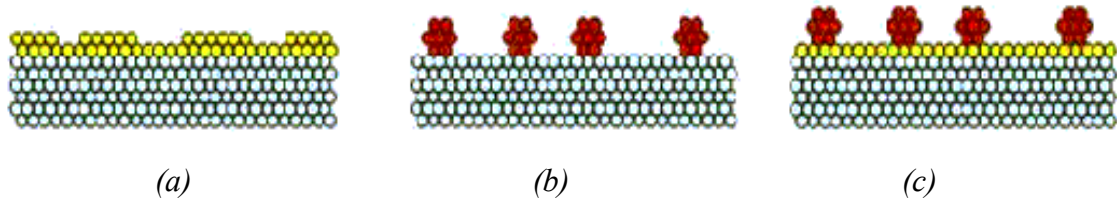


Figure I.5. Les modes de croissance cristalline: (a) Franck-Van der Merve; (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov.

I.3.2 Nucléation et croissance électrochimique

Nous venons de passer en revue les différents modes de croissance cristalline en phase vapeur, c'est-à-dire, dans les conditions quasi-équilibre thermodynamique entre la phase condensée (films, gouttes...) et sa vapeur. Nous intéressons maintenant aux phénomènes de nucléation et de croissance en milieu liquide [se produisant généralement en régime surtension ou Over Potential Deposition (OPD) sauf pour les premières monocouches].

Lors de l'électrodéposition d'un métal A sur un substrat métallique B, la formation d'adatoms isolés est l'étape initiale de la croissance. La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres qui sont: les énergies de liaison métal-substrat $\psi_{(A-B)}$ et métal-métal $\psi_{(A-A)}$ ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [11,12]. Le désaccord de maille est défini par la relation:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (I.29)$$

Où a_f est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s est le paramètre de maille du substrat. Ces critères pour une croissance de A/B peuvent être énoncés comme suit:

- i) Lorsque $\psi_{(A-B)} < \psi_{(A-A)}$: seul un dépôt en surtension (OPD) est possible. La croissance est du type *Volmer-Weber* et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D).
- ii) Lorsque $\psi_{(A-B)} > \psi_{(A-A)}$: un dépôt en sous-tension (UPD) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat.
- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète.

La croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes où incomplètes avant la nucléation d'îlots du type *Stranski-krastanov*.

El-Shafei [13] a étudié le processus de la déposition en sous-tension du Ni (Underpotential Déposition UPD) sur une électrode polycristalline de Pt, dans 0.1 M H_2SO_4 en absence et en

présence de 5×10^{-4} M NiSO_4 , par la technique de la voltamétrie cyclique. Il a suggéré que la déposition du Ni/Pt en régime soustention s'est produit dans la région de l'adsorption-desorption de l'hydrogène en observant des changements dans les voltammogrammes de l'électrode de Pt. Ki-Deok Song et all. [14] ont montré, à partir des données de la microbalance électrochimique à cristal en quartz (EQCM), que la déposition du Ni en régime UPD commence à -156 mV/ECS, dans la région de l'adsorption-désorption de l'hydrogène dans l'électrolyte de sulfate contenant l'acide borique comme tampon. Ils ont confirmé la formation de l'hydroxyde de Ni simultanée avec la déposition en UPD du Ni dans l'électrolyte de sulfate en absence de l'acide borique. A.Lachenwitzer et all. [15] ont présentés une étude sur l'électrodéposition en régime surtention (OPD), du Ni sur des substrats Au(111) en utilisant l'EQCM, à partir des bains sulfate et sulfamate. Ils ont distingué deux cinétiques de dépôts différentes pour la déposition de la première couche de Ni sur le substrat et les couches suivantes sur la surface complètement recouverte; où ils ont rapporté que la vitesse de déposition pour la première couche est plus grande que celle des couches suivantes.

I.3.3 Mécanisme de l'électrocristallisation

Lorsque le métal se dépose à l'état solide, l'ion déchargé doit s'intégrer dans un réseau cristallin, c'est-à-dire se disposer à la surface de l'électrode selon une structure définie. Ce sont les phénomènes d'électrocristallisation, phénomènes complexes qui contrôlent le plus souvent la cinétique des processus de dépôt électrochimique des métaux solides. Dans la réalité, la surface métallique sur laquelle se produit le dépôt microscopiquement uniforme; elle est polycristalline. Comme la vitesse de dépôt varie suivant la face cristalline, celui-ci tend à se développer en suivant préférentiellement certaines directions ou sur certaines surfaces. De plus, si le métal déposé possède une structure cristalline différente de celle de l'électrode-support les premières couches formées présentent, par croissance épitaxiale, une faible stabilité énergétique qui se traduit par l'apparition d'imperfections cristallines de dislocations, ou l'inclusion d'impuretés ioniques.

En général, la formation d'un dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux:

- D'une part, les cristaux existants grossissent, par addition de nouveaux atomes de métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis qui continuent le cristal initial (croissance cristalline).
- D'autre part, de nouveaux cristaux sont formés, à partir de "germes" produits spontanément sur la surface de l'électrode, indépendamment des autres cristaux pré-existants (nucléation).

En ce qui concerne la croissance cristalline, il est généralement admis qu'elle s'effectue par incorporation de nouveaux ions (déchargés) dans les angles ou dans les bordures de couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle), plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Dans ce processus de croissance, on fait intervenir [suivant la théorie de KOSSEL (1927) sur la croissance cristalline, appliquée aux systèmes électrochimiques notamment par BRANDES (1929) et LORENZ (1953) [16] un état intermédiaire de l'ion métallique déchargé (par les électrons arrivants de l'électrode), qui vient se déposer sur la surface du substrat dans une position ne correspondant pas à un site cristallin. Une telle situation de pseudo-adsorption a fait désigner cet état intermédiaire par le terme d'"adatome" (ou d'"adion"). Le processus électrochimique de réduction avec dépôt métallique cristallisé se décompose alors en trois étapes élémentaires successives:

a) Le transport des cations près de l'électrode substrat: les cations métalliques sont déplacés au sein de la solution vers la surface de l'électrode, en l'absence d'interactions spécifiques fortes avec la surface de l'électrode (adsorption spécifique), les ions ne peuvent s'approcher que d'une distance de l'ordre de l'Ångström, au niveau du plan externe de Helmholtz (PEH), [Figure II.6.] Le transport se fait suivant trois modes:

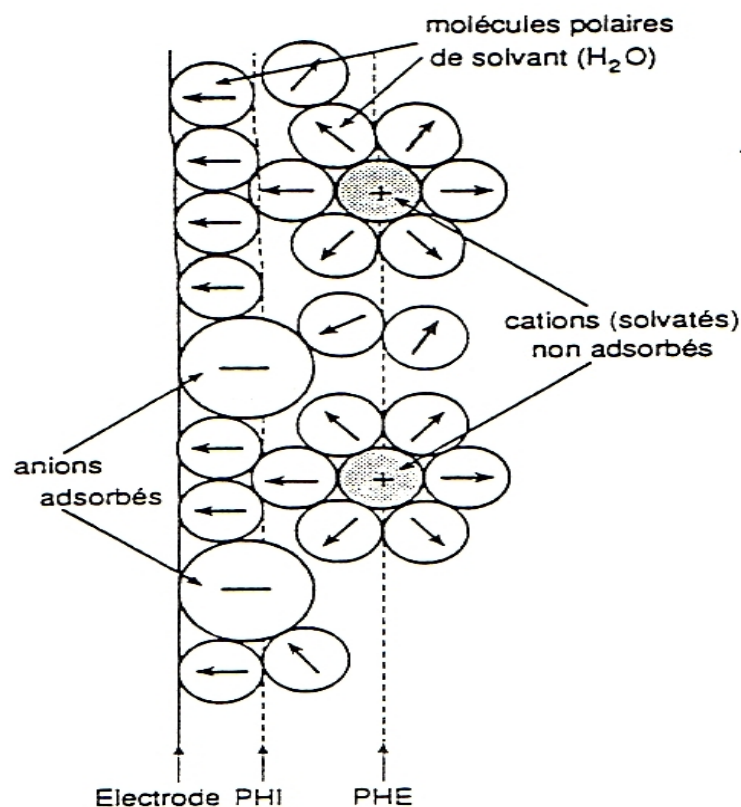


Figure I.6: Distribution de charge au voisinage de l'électrode.

i) la diffusion: le mouvement des espèces électroactives sous l'effet d'un gradient de concentration, résultant de la consommation des ions à la surface de l'électrode, ce mouvement permet à la réaction de réduction de se poursuivre. Le flux de concentration est décrit par les deux lois de *Fick*:

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.30})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad (\text{I.31})$$

Avec : D coefficient de diffusion ; C la concentration et t unité de temps,

ii) la migration: le mouvement des espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique. Le courant de migration de l'espèce j s'écrit comme suit:

$$I_j = nFA\mu_j C_j \frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad (\text{I.32})$$

Avec:

μ_j la mobilité de l'espèce, C_j la concentration de l'espèce, A la surface de l'électrode et V le potentiel au point x entre la cathode et l'anode,

iii) La convection: due à l'agitation naturelle ou forcée mécaniquement, se traduit généralement par un transport de matière, le flux massique qui correspond à ce transport, pour un soluté i , est égal au produit de la vitesse d'écoulement du liquide par la concentration C_i du soluté. Ce flux s'exprime par:

$$j = C_i v \quad (\text{I.33})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla C_i \quad (\text{I.34})$$

b) Le transfert de charge: qui sera accompagné de plusieurs processus :

i) L'adsorption des cations solvatés sur la surface de l'électrode ,

ii) Désolvatation des cations au voisinage de l'électrode, les cations s'approchent, entourés des molécules de solvants (cations solvatés). Au delà du plan interne de Helmholtz, les liaisons avec les molécules du solvant se rompent pour créer d'autres avec le réseau cristallin du substrat ou des atomes déjà déposés.

iii) Diffusion et fixation des cations adsorbés (adions) sur les centres actifs du substrat (marche atomique, imperfection du réseau) où ils se réunissent pour former un centre de nucléation (germe). Il a été démontré que la probabilité du transfert sur une surface plane est plus importante que sur un site de croissance.

c) La cristallisation: la croissance d'une structure cristalline qui peut s'initialiser par l'occupation des sites (lacunes) du réseau du substrat par les atomes métalliques formés par la réaction électrochimique, en suite les îlots du métal se développent sur ces atomes substitutionnels. Ce processus d'électrocristallisation est schématisé sur la Figure II.7 [16].

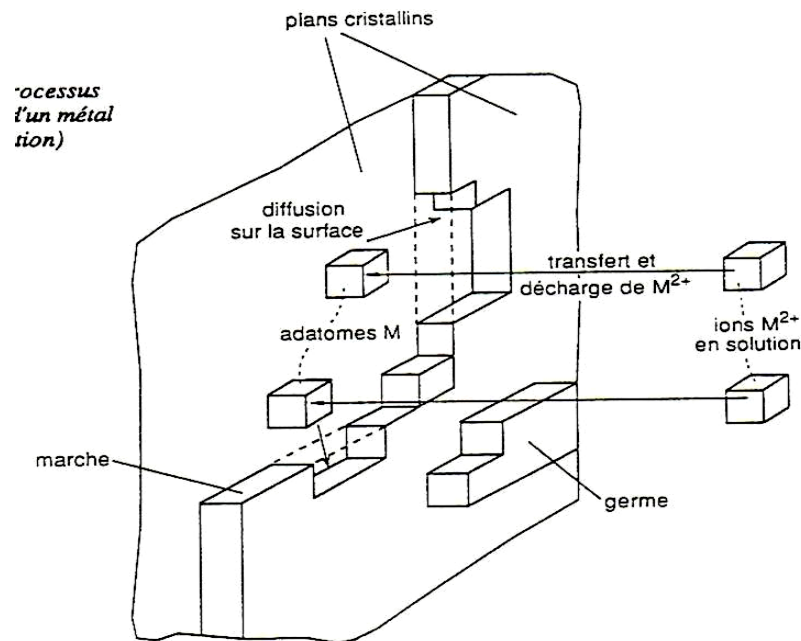


Figure I.7: Processus de dépôt métallique (électrocristallisation).

I.3.4 Modèles pour la nucléation

La Chronoampérométrie est une technique électrochimique importante; elle nous fournit l'évolution du courant en fonction du temps. Ces courbes $i=f(t)$ ont été efficacement utilisés par Scharifker et Hills [17] pour dériver les modèles mathématiques qui décrivent les mécanismes de nucléation; ils considèrent deux types de nucléation : une nucléation instantanée et une nucléation progressive. Ces modèles théoriques ont été appliqués, avec succès, dans les études récentes qui s'intéressent au nucléation électrochimique et à la croissance de nouvelles phases métalliques, pour interpréter les données obtenues par la chronoampérométrie [17–20]. Dans ce modèle, les auteurs ont considéré un ensemble de centres de croissance hémisphérique correspondant au nucléon qui a passé l'étape initiale de formation, avec succès, où la chance de grandir est égal à cela de tomber dans un trou. Ces centres de croissance sont arbitrairement distribués sur la surface de l'électrode et grandissent sous contrôle de la diffusion sphérique [17]. Le centre de croissance peut être produit d'après deux cas limitants. Quand tous d'eux sont créés simultanément et leur taux de croissance subséquent est le même, le processus de

nucléation est instantané. Si les centres de croissance sont formés constamment et ils deviennent à différentes classes selon la grosseur et/ou à taux différents, la nucléation est connue comme progressive. Que sous ces conditions, la branche croissante des courbes du courant en fonction du temps soit décrite, respectivement, par:

$$I = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{p^{1/2}} + [1 - \exp(-zFE/RT)]^{3/2} \quad (\text{I.35})$$

ou

$$I = \frac{2zF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}AN_{\infty}t^{3/2}}{3p^{1/2}} + [1 - \exp(-zFE/RT)]^{3/2} \quad (\text{I.36})$$

pour la nucléation instantanée et progressive. Dans ces équations, zF est la charge molaire de l'espèce déposée, D le coefficient de la diffusion, c la concentration de l'espèce électroactive, M la masse molaire et p la densité, N le nombre de centres de croissance et AN_{∞} est le taux de nucléation. Le terme additif dans les équations (I.35) et (I.36) concerne la diffusion hémisphérique aux centres croissants, qui remplissent des réactifs épuisés si rapidement pour mettre à zéro plus lentement qu'aux électrodes plans [21]. Ce terme peut être négligé quand on travaille à hauts surpotentiels.

Basé sur la description de la courbe courant-temps, avec le chevauchement de la zone de la diffusion des centres croissants, récemment formés, le profil du courant passe à travers un maximum qui est discuté au théorème d'Avrami [22]. Les courbes courants-temps ont été représentées par les équations suivantes [17]:

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (\text{I.37})$$

où

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{p} \right)^{1/2} \quad (\text{I.38})$$

pour la nucléation instantanée.

et

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-AN_{\infty}\pi k' Dt^2}{2} \right) \right] \quad (\text{I.39})$$

où

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{p} \right)^{1/2} \quad (\text{I.40})$$

pour la nucléation progressive.

Un critère diagnostique, utilisé pour distinguer entre ces deux cas extrêmes du mécanisme de nucléation, est de représenter les données expérimentales dans un tracé non - dimensionnel, $(I/I_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) , où I_{\max} et t_{\max} sont les coordonnées du courant maximum et temps maximum, et comparer ceux-ci avec les tracés théoriques qui résultent d'Eq. (I.41):

$$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (\text{I.41})$$

pour la nucléation instantané et d'Eq. (I.42)

$$(\text{I.42}) \left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2$$

pour la nucléation progressive.

Les conditions à la limite adoptées dans ce modèle exigent que, peu après le maximum observé dans l'allure de la chronoampérométrie (lequel est associé avec la coalescence de la couche de diffusion), la surface devrait être caractérisée par son occupation complète avec recouvrement des centres de croissance hémisphériques. Pour montrer une telle occupation de la surface, plusieurs auteurs ont utilisé des techniques microscopiques tel que la microscopie électronique à balayage (MEB) [23–26] ou la microscopie électronique à transmission (MET) [27] pour révéler les aspects morphologiques de la surface et surtout la microscopie à force atomique (AFM).

I.4 Electrodéposition des films métalliques

I.4.1 Généralités

Par principe, un film mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi

bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Les couches minces métalliques magnétiques sont constituées des couches minces d'un métal magnétique (Co, Ni, Fe et leurs alliages...) déposées sur un substrat approprié. Elles sont généralement fabriquées par des méthodes de pulvérisation cathodique, par des techniques de croissance épitaxiale sous ultravide ou récemment par voie électrochimique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Méthodes d'élaboration

Les films minces magnétiques sont élaborés généralement par deux grandes méthodes de croissance:

- La pulvérisation cathodique (magnétron, diode rf, triode, aux canons à ions)
- L'évaporation sous ultravide (l'épitaxie par jets moléculaires);

Dans les dernières années, la méthode électrochimique a donné ses preuves comme alternative aux méthodes physiques cette dernière présente deux avantages majeurs: l'avantage économique due au faible coût en comparaison avec les méthodes classiques dites physiques qui demandent des équipements très lourds et d'autre part l'avantage pratique et c'est exactement la différence entre les deux méthodes: la méthode électrochimique offre la possibilité de travailler dans les conditions ambiantes de pression et de température.

I.4.2 Le procédé électrochimique

La préparation de films minces par voie électrochimique a été réalisée par Blum [28] en 1921, et consistait à déposer des couches métalliques dans deux électrolytes différents. En 1949, Brenner [29] a obtenu des couches de Cu/Ni de quelques centaines de nanomètres à partir d'un seul électrolyte. Par suite, d'autres travaux [30] ont été réalisés par la même technique pour élaborer des couches de Ag/Pb d'une épaisseur dix fois plus faible. Actuellement, la nucléation, la croissance, les propriétés morphologiques, structurelles et magnétiques sont étudiées en fonction des conditions d'électrodéposition à savoir: la composition de bain, pH, la densité du courant, ...

Deux méthodes d'électrodéposition sont couramment utilisées dans la production des films minces :

- *Le mode galvanostatique (intentiostatique)*: un courant discontinu est imposé, la réponse $E=f(t)$, un chronopotentiogramme d'une forme sinusoïdale [31]. Cette technique a l'avantage d'utiliser des densités de courant élevés, ce qui donne une vitesse de croissance élevée, donc une morphologie satisfaisante du dépôt (dépôts cristallins fins).
- *Le mode potentiostatique*: en imposant des échelons de potentiel; la réponse $i=f(t)$, est sous forme de signal carré [32].

Lashmore et al. [33] ont montré que la méthode potentiostatique est mieux adaptée pour l'obtention des alliages à composition modulée de quelques nanomètres d'épaisseur comparativement à la méthode galvanostatique.

I.4.3 Effet du substrat

Par principe, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, un film mince est toujours solidaire d'un support, dit substrat, sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que la nature et la structure du substrat influencent très fortement les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques de la couche qui y est déposée [33].

Dans notre travail, nous avons choisi un substrat de Pt/Si(100). Ces substrats ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Ils s'agissent des couches de 200 Å environ de Pt évaporés sur Silicium (100) par épitaxie par jet moléculaire (MBE). La couche de Pt a pour rôle d'initier la croissance cristalline sur une surface plane, propre et conductrice.

Des études ont été réalisées sur l'électrodéposition du Ni sur différents substrats métalliques comme: Cu(111) [34], Au(111) [35], Ag(111) [36] et le carbone vitreux [33,]. Il a été montré que la cristallisation des films minces de Ni sur Au(111) suit une croissance couche par couche, par contre sur Ag(111), la croissance est tridimensionnelle [37].

I.5 Etude de la cinétique de dépôt de nickel dans des bains de sulfate, chlorure et Watts (Rappel bibliographique)

La déposition de Ni à partir des électrolytes de Watts a été largement examiné sur plusieurs substrats (principalement le carbone) par les méthodes électrochimiques "classique", tel que la voltammétrie cyclique et la spectroscopie de l'impédance. La majorité des rapporteurs ont concentré sur le mécanisme et la cinétique de déposition, tel que la nature des intermédiaires possibles, le rôle de la création et l'incorporation de l'hydrogène, le rôle d'acide borique,...[38-41]. Généralement, ils supportent un mécanisme qui implique deux pas consécutifs de transfert de charge d'un électron et la formation d'un complexe cationique adsorbé contenant le Ni [38,40,42].

Proud et All [43] ont étudié la déposition du Ni sur carbone vitreux et proposé la formation de $\text{Ni}(\text{OH})^+$ sur NiCl^+ dans les électrolytes du chlorure pour des faibles concentrations de Ni.

En solutions aqueuses, lors de la déposition du Ni, la réaction de l'évolution de l'hydrogène se produit également [44-47]. Il y a, généralement, deux mécanismes acceptés pour cette réaction [44,47-48]; la recombinaison du décharge –Tafel :



et la désorption décharge - électrochimique qui commence avec la réaction (I.43) suivi par



Une portion importante de cet hydrogène adsorbé réagit pour donner des molécules de l'hydrogène à travers les réactions ((I.44) ou (I.45), et une fraction de cet hydrogène est absorbée dans les sites métalliques, $\text{M}(\text{H}_{\text{abs}})$ [49].

La formation, pendant l'électrodéposition, de deux phases du Ni qui contiennent de l'hydrogène inclus (H_{inc}), a été rapportée [38,50]. Ce sont connu comme le nickel α et β et, les deux alliages de Ni et H existent avec des différentes proportions Ni/H dans la structure déposée.

Fleischmann et all [51] ont montré par la voltammétrie linéaire de la dissolution du nickel électrodéposé qu'un mélange de deux phases du nickel est déposé habituellement; une phase β -Ni riche en hydrogène (proportion atomique H/Ni qui en dépasse 0.6) et une solution solide α -Ni (proportion atomique H/Ni autour de 0.03). Lin et Selman [52] aussi a observé la codéposition d'hydrogène et Ni et la formation de deux types de solutions solides d'hydrogène-nickel par la voltammétrie cyclique.

Références chapitre I

- [1] Peter William ATKINS, *Éléments de Chimie Physique*, De Boeck Université, Paris (1998).
- [2] *Techniques de l'Ingénieur* [P2 126-2].
- [3] J. Sarrazin, M. Vedagueur, "L'oxydoréduction: Concepts et expériences", Edt. Ellipses. Paris (1991).
- [4] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Électrochimie Principes, Méthodes et applications", Edt. Masson, Paris (1983).
- [5] C. Rochaix "Électrochimie thermodynamique, Cinétique", Edt. Nathan, Paris (1996).
- [6] M. A. Herman, H. Sitte, "Molecular beam epitaxy", ed. By Morton. B. Panish, Springer Series in Material Sciences.
- [7] K. Sieradzki, S. R. Brankovic, N. Dimitrov, *Science* Vol. 284. no. 5411(1999).
- [8] S.W. Poon, Pan JS, Tok ES, *Phys Chem* 28 (2006) 3326.
- [9] Silvia N Santalla, Clement Kanyinda-Malu, Rosa M de la Cruz, *Nanotechnology* 15 (2004) 215.
- [10] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 423.
- [11] W. Obretenov, U. Schmidt, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 692.
- [12] G. Staikov, "Fundamentals of Electrodeposition of Metals", Nato ASI Series, Serie E: Applied Sciences: Vol 288.
- [13] A. A. El-Shafei, *J. Electroanal. Chem.* 447 (1998) 81.
- [14] K.D. Song, K. B. Kim, S. H. Han, H. K. Lee, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 460.
- [15] A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7424.
- [16] B. Trémillon, "Electrochimie analytique et réactions en solution" T2, Edt.. Masson, Paris (1993).
- [17] B.R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [18] M. Palomar-Pardave, I. Gonzalez, A.B. Soto, E.M. Arce, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 125.
- [19] L. Simanavicius, A. Stakenas, A. Sarkis, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1581.
- [20] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [21] S. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79 (1983) 467.

- [22] (a) M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103. (b) M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212. (c) M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- [23] A. Milchev, B. Scharifker, G. Hills, J. Electroanal. Chem. 132 (1982) 277.
- [24] P.M. Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, J. Electroanal. Chem. 248 (1988) 219.
- [25] E. Gomez, M. Maryn, F. Sanz, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 422 (1997) 139.
- [26] A. N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Electroanal. Chem. 439 (1997) 145.
- [27] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, D. Mercier, E. Trevisan-Pickaz, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 345.
- [28] W. Blum, Trans. Am. Electrochem. Soc. 40 (1921) 307.
- [29] A. Brenner. "Electrodeposition of Alloys, Principe and Practice", Volume II (1963)
- [30] U. Cohen, F. B. Koch, R. Sard, J. Electrochem. Soc. 130 (1987) 10.
- [31] J. A. Switzer, R. P. Raffaele, R. J. Philips, C. J. Hung, T. D. Golden, Science, 258 (1992) 1918.
- [32] W. Swartzacher, D. S. Lashmore, IEEE. Tran. Magn. Mag. 32 (1996) 3133.
- [33] E. Gómez. R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanalytical Chemistry 397 (1995) 111
- [34] A. Lachenwitzer, M.R. Vogt, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Surf. Sci. 328 (1997) 107.
- [35] F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3165
- [36] S. Morin, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 5066.
- [37] S. Morin, A. Lachenwitzer, F.A. Möller, O.M. Magnussen, R.J. Behm, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1013.
- [38] A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann, Electrochim. Acta 29 (1984) 557.
- [39] J. P. Hoare, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 3102.
- [40] E. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, J. Electroanal. Chem. 157 (1983) 75.
- [41] I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, J. Electroanal. Chem. 119 (1981) 61.
- [42] R. Wiart, Electrochim. Acta 35 (1990) 1587.
- [43] W.G. Proud, C. Muller, Electrochim. Acta 38 (2-3) (1993) 405.
- [44] M. Enyo, J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), m: Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 11, Plenum Press, New York, 1975, p. 251.
- [45] B.K. Subramanyan, J.O. M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White (Eds.), m: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 4, Plenum Press, New York, 1981, p. 411.
- [46] B.G. Pound, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.W. White (Eds.), m: Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 25, Plenum Press, New York, 1993, p. 63.

- [47] J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan, in: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1993, p. 833.
- [48] K.J. Vetter, in: Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, 1967, pp. 525–535.
- [49] M.H. Abd Elhamid, B.G. Ateya, H.W. Pickering, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L58.
- [50] W.G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Muller, J. Appl Electrochem. 25 (1995) 770.
- [51] M.Fleishmann, A. Saraby Reintjes, Electrochim. Acta 29 (1984) 69.
- [52] Y.P. Lin, J.R. Selmán, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1299.