

Etude du domaine d'électroactivité des acides phosphoriques condensés et du comportement électrochimique de l'interface or-solutions acides

Z. El Abbassi,^a S. Belcadi^{*a} et J. J. Rameau^b

^a Laboratoire de Chimie-Physique Appliquée (Section Chimie Analytique), Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, B.P. 1014, Rabat, Maroc

^b Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (CNRS-INPG UMR 5631), ENSEEG, 1130 rue de la Piscine, Domaine Universitaire, B. P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Le domaine d'électroactivité des acides phosphoriques condensés a été déterminé pour une électrode en or. Les études électrochimiques par voltampérométrie cyclique ont montré qu'il se produit une oxydation partielle de l'or avec formation d'espèces adsorbées sur l'électrode et une faible dissolution dans la solution. Un mécanisme de dissolution-passivation est proposé, pour décrire les phénomènes observés.

Study of the electroactive range of potential of condensed phosphoric acids and of the electrochemical behavior of gold-acid solution interfaces. The limiting electrode processes of condensed phosphoric acids on a gold electrode have been determined using cyclic voltamperometry. The electrochemical studies by this technique have shown that the gold electrode oxidises with formation of adsorbed species and weak dissolution in the solution during anodic polarization. To describe the observed phenomenon, a dissolution-passivation mechanism is proposed.

L'acide phosphorique condensé est considéré comme solvant de choix pour l'étude électrochimique des systèmes à caractère oxydant.¹ L'étude de la réduction de l'oxygène sur une électrode de platine a fait l'objet de la majorité des études électrochimiques effectuées en milieu acide en général,²⁻⁸ et en milieu phosphorique en particulier.⁹⁻¹³

Le comportement électrochimique de l'or en milieu acide ou basique est très complexe et relativement mal connu. Peu d'études ont été faites sur l'électrode d'or en milieu acide.¹⁴⁻²² Parmi les métaux il est l'un des plus délicats à étudier à cause de sa sensibilité aux impuretés existant dans l'électrolyte. A notre connaissance, l'étude du comportement électrochimique de l'interface or-acides phosphoriques condensés n'a fait l'objet d'aucune recherche.

Différentes approches ont été proposées dans le but d'éclaircir le mécanisme de l'oxydation de l'or dans les milieux acides dilués^{16,17,23-26} autres que l'acide phosphorique. Ces études ont montré que l'oxydation de l'or se fait en plusieurs étapes, conduisant à une couche d'oxyde obtenue par l'adsorption progressive d'ions OH⁻ provenant de l'eau. Ce film d'oxyde, une fois formé, isole la surface et l'électrode devient pratiquement bloquante. Arvia et collaborateurs ont proposé deux hypothèses concernant le mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'or dans les milieux aqueux.^{16,17,23-25} Dans les deux cas ils admettent que les espèces d'oxyde présentes à la surface sont en relation avec la formule stœchiométrique Au_nO_{3n/2} où *n* est le nombre d'atomes métalliques actifs de la surface.

La présente étude se propose d'élargir le domaine de concentrations exploré jusqu'à présent aux acides phosphoriques condensés, et d'aborder la description des phénomènes observés à l'interface métal-solution, dans le but d'éclaircir le mécanisme de l'oxydation de l'or dans ces milieux.

Conditions expérimentales

Réactifs

Le milieu est constitué d'une solution d'acide phosphorique

condensé, préparé par déshydratation de l'acide *ortho*-phosphorique pur (85%), de qualité Merck pour analyse, par chauffage à des températures élevées (300 °C). Cette méthode de préparation par voie thermique demeure le seul mode de préparation pouvant présenter un intérêt industriel, en particulier en vue de l'utilisation des acides phosphoriques condensés dans les piles à combustibles.

Pour obtenir des résultats reproductibles, nous avons préparé toutes les solutions en fixant les conditions de temps et de température pour la déshydratation. L'acide condensé obtenu est un liquide très visqueux qui est un mélange de divers acides polyphosphoriques dont la longueur de chaîne moyenne varie selon la teneur en eau de constitution. Les différents mélanges élaborés correspondent à des pourcentages massiques en P₂O₅ compris entre 62 et 76%, déterminés par mesure de la quantité d'eau évaporée au cours de la déshydratation.

Procédures et matériel

La méthode utilisée est la voltampérométrie cyclique. Les courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique. Elles ne sont pas corrigées de la chute ohmique. Les tensions sont programmées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (EGG type PAR 173) piloté par le programme PAR 175. L'ensemble est associé à un oscilloscope numérique à mémoire (Nicolet 2090) à deux voies différentielles. Les données sont transférées vers un calculateur (HP 9826) relié à une table traçante digitale (HP 7475A).

Toutes les expériences sont effectuées dans une cellule thermostatée à un seul compartiment comprenant trois électrodes: (i) Une électrode de travail constituée par un disque en or de surface utile égale à 0,0314 cm². Sa préparation consiste en un polissage mécanique au papier émeri (granulométrie 1200), puis à l'alumine (granulométrie 3 µm) suivi d'un lavage avec de l'eau permutée; l'électrode est ensuite soumise à l'action des ultrasons pendant 10 s et rincée abondamment avec de l'eau distillée. (ii) Une contre-électrode en or de grande surface par

rapport à celle de l'électrode de travail. Ce choix évite la présence d'un métal étranger dans la solution, car il a été montré que ceci modifie considérablement l'électrochimie de l'or.^{18,27,28} (iii) Une électrode de référence au calomel à solution saturée en KCl (ECS). Elle plonge dans un capillaire contenant une solution diluée d'acide phosphorique (H_3PO_4 : 0,1 M), afin d'éviter la diffusion des ions chlorures au sein de la solution. Tous les potentiels donnés par la suite sont par rapport à l'ECS.

Avant chaque expérience, la solution est dégazée par un courant d'azote.

Résultats

Comportement électrochimique général

La tension d'abandon de l'électrode d'or dans les acides phosphoriques condensés est égale à 0,80 V. Elle varie peu avec la teneur en P_2O_5 .

Les voltampérogrammes tracés à une vitesse de balayage en tension de 200 mV s^{-1} et à température ambiante (Fig. 1) montrent l'existence, dans la partie anodique, d'un courant presque nul, puis de deux pics successifs situés l'un (A) à 1,30 V qui disparaît pour des pourcentages massiques en P_2O_5 supérieurs à 72%, et l'autre (B) à 1,45 V; enfin, on observe le début de dégagement de l'oxygène à $E = 1,80 \text{ V}$ environ. Dans la partie cathodique, il apparaît un seul pic C de forte intensité situé à environ 0,95 V. En dehors de ce pic, le courant est très faible tant que l'hydrogène ne se dégage pas (à partir de $-0,20 \text{ V}$ environ).

Domaine d'électroactivité des acides phosphoriques condensés

Pour caractériser l'étendue du domaine d'électroactivité, nous avons choisi de prendre sur les voltampérogrammes la différence des deux potentiels correspondant respectivement à $i = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ au balayage aller anodique et à $i = -0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ au balayage retour cathodique.

Pour une vitesse v de balayage en tension, à une température donnée, l'étendue ΔE du domaine d'électroactivité augmente de 2,45 à 2,86 V lorsque le pourcentage massique en P_2O_5 augmente (le Tableau 1 définit les pourcentages en P_2O_5 pour les différentes solutions). Cette valeur de ΔE est supérieure, d'une part à celle relative à d'autres métaux et alliages (mercure, platine et carbone vitreux) dans les mêmes milieux,¹² et d'autre part à celle trouvée dans les solutions diluées d'acide phosphorique.²⁹ L'électrode d'or présente donc l'avantage de présenter des surtensions de dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène plus élevées que celles observées sur le platine ou le carbone vitreux. Ainsi des espèces très oxy-

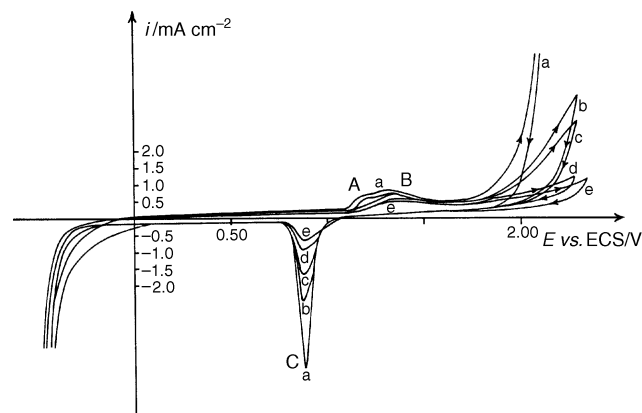


Fig. 1 Voltampérogrammes obtenus avec une électrode d'or pour différentes solutions avec $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$: (courbe a) solution I; (courbe b) solution II; (courbe c) solution III; (courbe d) solution IV; (courbe e) solution V

Tableau 1 Tension d'oxydation E_{O_2} et de réduction E_{H_2} du solvant pour différents pourcentages en P_2O_5 prises avec une électrode de travail en or et à $T = 25^\circ\text{C}$

Solution	I	II	III	IV	V
% P_2O_5	61,97	67,86	69,50	72,25	73,32
$E_{\text{O}_2}/\text{V}^a$	2,13	2,24	2,28	2,35	2,40
$E_{\text{H}_2}/\text{V}^b$	0,33	0,36	0,40	0,43	0,46
$\Delta E/\text{V}$	2,46	2,60	2,68	2,78	2,86

^a $i = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

^b $i = -0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

dantes, dont l'existence ne peut être envisagée en milieu phosphorique dilué, peuvent être stables dans les milieux phosphoriques condensés.

Comportement électrochimique de l'interface or-acides phosphoriques condensés

Par analogie avec les résultats obtenus en milieu acide dilué,³⁰⁻³² les pics A et B sont caractéristiques de réactions liées à l'oxydation de la surface de l'électrode. Le pic C correspond à la réduction des espèces résultant de l'oxydation de l'or.

L'examen des voltampérogrammes (Fig. 1) montre que la zone de potentiel où il y a oxydation de l'or (pics A et B) est mal séparée de la zone où se produit le dégagement de l'oxygène. La densité de charge ΔQ_{ox} correspondant aux pics A et B est déterminée par l'aire comprise entre la courbe voltampérométrique et l'axe des tensions limitée aux deux potentiels correspondant à un minimum de courant. ΔQ_{red} représente la densité de charge correspondant au pic C de réduction.

Influence de la teneur massique en P_2O_5 . A la même température et au même potentiel, la densité de courant des pics B ou C dans les milieux phosphoriques condensés est beaucoup plus faible que celle déterminée dans les milieux acides dilués;²⁹ le rapport $i_{\text{pic conc}}/i_{\text{pic dilue}}$ est de l'ordre de 3×10^{-2} (Tableau 2).

Les valeurs de ΔQ_{ox} et ΔQ_{red} diminuent lorsque le pourcentage massique en P_2O_5 augmente (Tableau 3). On constate également que ΔQ_{red} est systématiquement supérieur à ΔQ_{ox} .

Tableau 2 Valeurs de $i_{\text{pic an}}$ et $i_{\text{pic cath}}$ pour une solution diluée et la solution V à 25°C

% P_2O_5	$i_{\text{pic an}}/\text{mA cm}^{-2}$	$i_{\text{pic cath}}/\text{mA cm}^{-2}$
38,9	6,59	-25,96
73,32	0,21	-1,03

Tableau 3 Densité de charges correspondant à l'adsorption (ΔQ_{ox}) et à la désorption (ΔQ_{red}) pour différentes solutions. Electrode d'or et $T = 25^\circ\text{C}$

Solution	I	II	III	IV	V
$\Delta Q_{\text{ox}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,973	0,667	0,550	0,499	0,403
Nombre d'espèces adsorbées par atome d'or	1,46	1,00	0,83	0,75	0,61
$\Delta Q_{\text{red}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	1,493	0,873	0,876	0,752	0,575
Nombre d'espèces désorbées par atome d'or	2,24	1,46	1,31	1,13	0,86

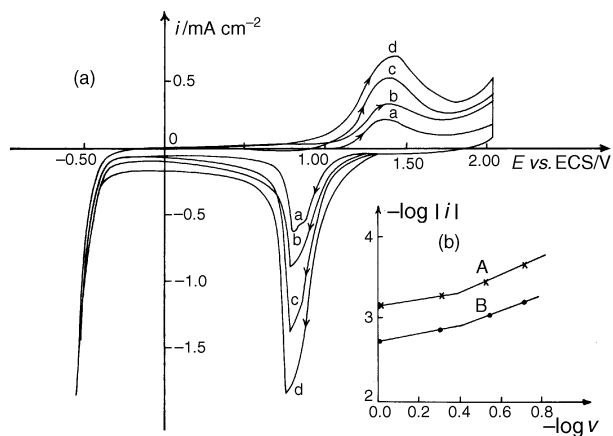


Fig. 2 (a) Voltampérommes obtenus avec une électrode d'or pour différentes vitesses de balayage en solution V: (courbe a) $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$; (courbe b) $v = 0,3 \text{ V s}^{-1}$; (courbe c) $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$; (courbe d) $v = 1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Variation de $\log(i_{\text{pic}})$ en fonction de $\log v$: (courbe A) pic anodique, (courbe B) pic cathodique

Cette différence est due à la manière de déterminer ΔQ_{ox} qui conduit à une valeur par défaut.

A partir des valeurs ΔQ_{ox} et ΔQ_{red} nous avons déduit respectivement la quantité d'espèces adsorbées ou désorbées à la surface de l'électrode en supposant que le nombre d'électrons échangés est égal à trois, et en considérant que la densité superficielle des atomes d'or est $\Gamma = 2,3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau 3 pour différentes solutions. Ces quantités d'espèces adsorbées ou désorbées diminuent lorsque le pourcentage massique en P_2O_5 augmente.

Influence de la vitesse de balayage. La Fig. 2(a) présente l'évolution du voltampéromme lorsque la vitesse v de balayage en tension varie. Si on trace $\log(i_{\text{pic an}})$ ou $\log(i_{\text{pic cath}})$, en fonction de $\log(v)$, on constate, quelle que soit la concentration en P_2O_5 , que la pente est égale à 1 si $v < 0,4 \text{ V s}^{-1}$ et égale à $1/2$ si $v > 0,4 \text{ V s}^{-1}$ [Fig. 2(b)]. Les processus d'électrode responsables de ces pics sont donc, à faible vitesse de balayage, des processus de surface^{33,34} reliés à des phénomènes d'adsorption.

Les densités de charge ΔQ_{ox} et ΔQ_{red} (Tableau 4) déduites des voltampérommes de la Fig. 2(a) restent sensiblement constantes dans l'intervalle de vitesse exploré. La vitesse de balayage n'a donc pas d'effet sur la quantité d'espèces adsorbées ou désorbées de l'électrode. Un résultat identique est obtenu avec les autres solutions à pourcentage en P_2O_5 différents.

Influence de la température. Les Fig. 3(a) et 4(a) reproduisent les voltampérommes obtenus à différentes températures pour les solutions I et IV, respectivement (Tableau 1). Lorsque la température croît de 20 à 100°C , la densité de courant du pic anodique B croît faiblement tandis que la tension reste sensiblement constante. Pour des concentrations supérieures à 72% en P_2O_5 la densité de courant du pic cathodique C augmente et la tension se déplace vers les potentiels plus positifs lorsque la température croît de 20 à 100°C ;

Tableau 4 Densité de charge correspondant à l'adsorption (ΔQ_{ox}) et à la désorption (ΔQ_{red}) pour différentes vitesses v de balayage. Electrode d'or, $T = 25^\circ\text{C}$ et solution V

$v/\text{V s}^{-1}$	0,2	0,3	0,5	1,0
$\Delta Q_{\text{ox}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,471	0,546	0,516	0,389
$\Delta Q_{\text{red}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,553	0,570	0,478	0,405

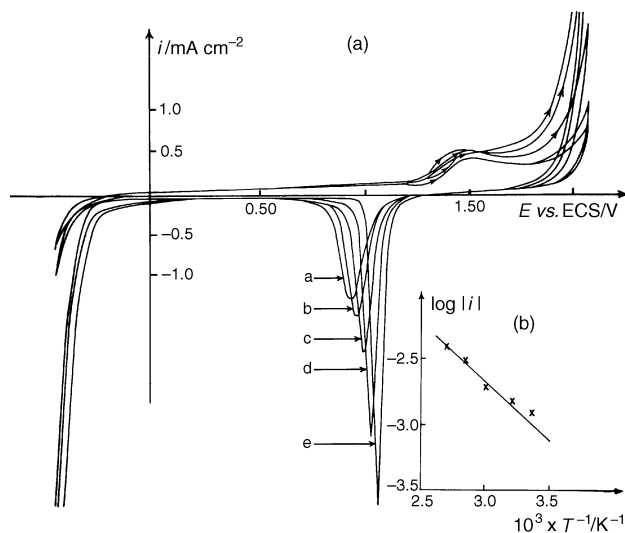


Fig. 3 (a) Voltampérommes obtenus avec une électrode d'or pour différentes températures en solution I avec $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$: (courbe a) $T = 25^\circ\text{C}$; (courbe b) $T = 40^\circ\text{C}$; (courbe c) $T = 60^\circ\text{C}$; (courbe d) $T = 80^\circ\text{C}$; (courbe e) $T = 100^\circ\text{C}$. (b) Variation du logarithme de la densité de courant du pic cathodique en fonction de l'inverse de la température pour différents potentiels pour la solution I

à température supérieure à 60°C , le pic anodique A apparaît mieux séparé du pic B

Le logarithme du courant du pic cathodique varie linéairement avec l'inverse de la température [Fig. 3(b) et 4(b)]. L'énergie d'activation ΔW donnée par la relation:

$$\Delta W = -2,303R \left(\frac{\partial \log i}{\partial T^{-1}} \right)_E \quad (1)$$

est égale à $17,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la solution I et à $19,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la solution IV.

A chaque concentration en P_2O_5 , les densités de charge ΔQ_{ox} et ΔQ_{red} augmentent lorsque la température de la solution croît (Tableau 5). La quantité d'espèces adsorbées augmente donc avec la température.

Discussion

En milieu acide phosphorique dilué, l'étude du comportement électrochimique de l'or a conduit Arvia et collègues^{16,17,23-25} à proposer la formation d'oxyhydroxyde d'or selon la réaction globale:

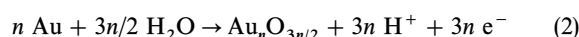


Tableau 5 Densité de charge correspondant à l'adsorption (ΔQ_{ox}) et à la désorption (ΔQ_{red}) pour différentes températures. Electrode d'or, solutions I et IV

	$T/^\circ\text{C}$	25	40	60	80	100
Solution I	$\Delta Q_{\text{ox}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,959	0,976	0,989	1,061	1,181
	$\Delta Q_{\text{red}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	1,126	1,136	1,185	1,510	1,632
Solution IV	$\Delta Q_{\text{ox}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,583	0,661	0,825	0,917	1,631
	$\Delta Q_{\text{red}} \times 10^3/\text{C cm}^{-2}$	0,708	0,694	0,781	0,848	1,138

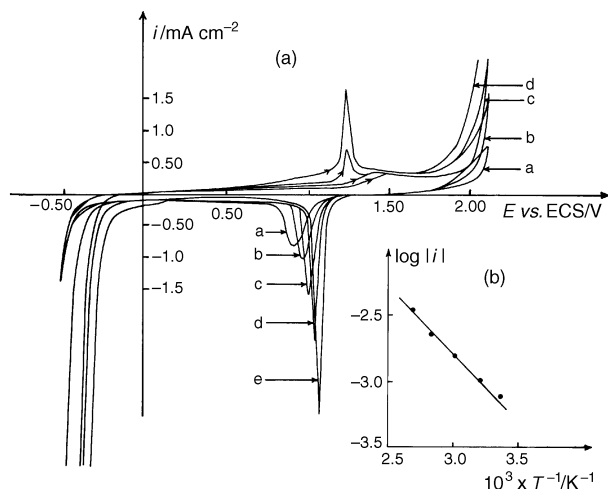


Fig. 4 (a) Voltampérogrammes obtenus avec une électrode d'or pour différentes températures en solution IV avec $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$: (courbe a) $T = 25^\circ\text{C}$; (courbe b) $T = 40^\circ\text{C}$; (courbe c) $T = 60^\circ\text{C}$; (courbe d) $T = 80^\circ\text{C}$; (courbe e) $T = 100^\circ\text{C}$. (b) Variation du logarithme de la densité de courant du pic cathodique en fonction de l'inverse de la température pour différents potentiels pour la solution IV

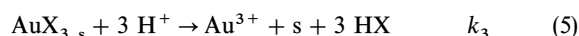
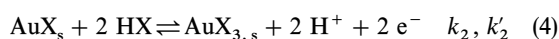
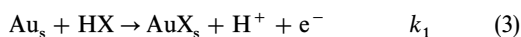
Plusieurs auteurs ont proposé des étapes intermédiaires faisant intervenir des espèces adsorbées, par exemple Au_2O .³⁵⁻³⁷

En milieu phosphorique condensé, nous avons observé que la densité de charge nécessaire pour constituer la couche est nettement inférieure à celle nécessaire pour la même opération en milieu acide dilué. L'augmentation de la concentration en P_2O_5 diminue donc la quantité d'espèces adsorbées à l'électrode. Ainsi les ions polyphosphates jouent un rôle dans la formation de la couche: ils peuvent remplacer partiellement les ions OH^- adsorbés constitutifs de cette couche d'oxyhydroxyde d'or(III), ou des espèces intermédiaires Au_2O (ou AuOH) adsorbées. Simultanément, ils participent à des réactions acide-base de polymérisation, qui peuvent modifier le pH local de l'électrode.

Les ions polyphosphates étant plus volumineux que les ions hydroxydes, le recouvrement de l'électrode nécessite alors une plus faible quantité d'électricité; l'espèce adsorbée est plus 'couvrante' et une monocouche est suffisante pour 'bloquer' la surface. Lorsque le pourcentage en P_2O_5 augmente, le degré de polymérisation augmente et la quantité d'espèces adsorbées est encore plus faible car l'ion polyphosphate devient encore plus volumineux.

Dans ces conditions, il est normal que la vitesse de balayage n'ait pas d'effet sur le taux de recouvrement, qui dépend principalement de la nature des ions polyphosphates adsorbés. Il est également normal qu'une élévation de la température, qui diminue le degré de polymérisation, entraîne une augmentation du taux de recouvrement. La valeur de l'énergie d'activation thermique $\Delta W = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$ correspondant à la densité de courant de pic d'oxydation est à rapprocher de la valeur correspondant à un processus de transfert.

L'ensemble des résultats précédents conduit à proposer le mécanisme réactionnel d'oxydation de l'or suivant:



où HX désigne indifféremment H_2O ou les acides polyphosphoriques condensés H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; AuX_s est l'espèce Au^{I} adsorbée, $\text{AuX}_{3,s}$ l'espèce Au^{III} adsorbée et s un site libre de l'or. La réaction (5) correspond à la dissolution de l'or qui a été mise en évidence par maintien potentiostatique à 1,40 V pendant 24 heures. L'observation de la surface au microscope électronique à balayage montre que

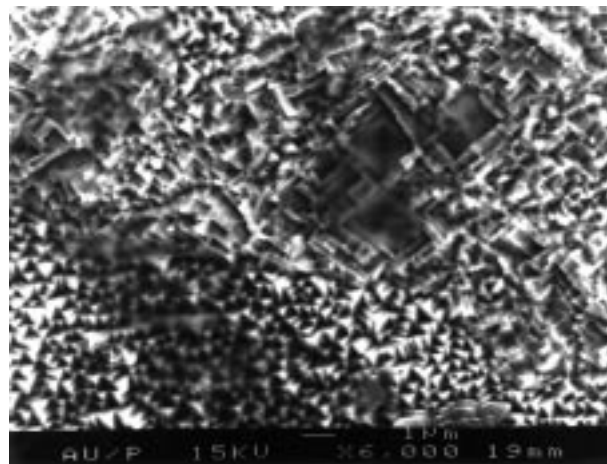


Fig. 5 Etat de surface d'une électrode d'or après un maintien potentiostatique anodique à $E = 1,40 \text{ V}$ pour 24 heures en solution I

l'électrode a subi une attaque (Fig. 5); l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique de la solution met en évidence la présence d'or dissous qui correspond à une quantité de $1,4 \text{ mg l}^{-1}$. L'épaisseur de la couche dissoute est de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

Conclusion

L'étude cinétique du comportement électrochimique de l'or dans les acides phosphoriques condensés montre que l'oxydation de l'or est une réaction contrôlée par la présence d'espèces phosphate adsorbées à la surface de l'électrode. En s'appuyant sur le modèle développé par Arvia et collaborateurs, les résultats obtenus peuvent être interprétés par une modification de la nature des espèces adsorbées lorsqu'on passe d'un milieu aqueux à un milieu renfermant les espèces phosphate condensées. L'adsorption des espèces phosphate remplace l'adsorption des espèces hydroxyde.

Nous nous proposons de compléter l'étude voltampérométrique par mesure de l'impédance électrochimique de l'interface or-acides phosphoriques condensés, afin de confirmer les résultats obtenus et de préciser les différentes étapes constituant le mécanisme proposé. Ces investigations complémentaires font l'objet d'un deuxième article.

Bibliographie

- 1 D. P. Lake et J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, 1058.
- 2 W. M. Vogel et J. M. Baris, *Electrochim. Acta.*, 1977, **22**, 1259.
- 3 R. Thacker et J. P. Hoare, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1971, **30**, 1.
- 4 R. Parsons et W. H. M. Visser, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, **36**, 329.
- 5 J. P. Hoare, *Electrochim. Acta.*, 1981, **26**, 225.
- 6 J. P. Hoare, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2175.
- 7 K. L. Hsueh, D. T. Chin et S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1983, **153**, 79.
- 8 N. A. Anastasijevic, V. Vesovic et R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1987, **229**, 317.
- 9 T. Maoka, *Electrochim. Acta.*, 1988, **33**, 371.
- 10 T. Maoka, *Electrochim. Acta.*, 1988, **33**, 379.
- 11 P. N. Ross et P. C. Andricacos, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1983, **154**, 205.
- 12 K. L. Hsueh, E. R. Gonzalez et S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 823.
- 13 W. E. O'Grady, E. J. Taylor et S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1982, **132**, 137.
- 14 M. I. Florit, M. E. Martins et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1983, **151**, 209.
- 15 M. E. Vela, R. C. Salvarezza et A. J. Arvia, *Electrochim. Acta.*, 1990, **35**, 117.
- 16 C. M. Ferrio, A. J. Clandra et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1974, **55**, 291.

- 17 C. M. Ferrio, A. J. Clandra et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1974, **50**, 403.
- 18 J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 1808.
- 19 D. A. J. Rand et R. Woods, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, **35**, 209.
- 20 F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Surf. Sci.*, 1974, **46**, 265.
- 21 M. A. Habib et J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 108.
- 22 S. Bourkane, Thèse, Université de Paris VI, 1989.
- 23 C. M. Ferrio, A. J. Clandra et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1975, **59**, 239.
- 24 N. R. Detacconi, J. O. Zerbino, M. E. Folquer et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1977, **85**, 213.
- 25 C. M. Ferrio, A. J. Clandra et A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1975, **65**, 963.
- 26 J. W. Schultz et K. J. Walter, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **75**, 70.
- 27 A. J. Bard, *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*, Marcel Dekker, New York, 1975, vol. IV, p. 117.
- 28 G. M. Schmidt, *Electrochim. Acta.*, 1967, **12**, 449.
- 29 Z. El Abbassi, Thèse, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc, 1982.
- 30 D. Dicketmann, J. W. Schultze et K. J. Vetter, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1974, **55**, 429.
- 31 B. V. Tilak, B. E. Conway et H. W. Angerstein-Kozlowski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1973, **48**, 1.
- 32 J. W. Schultze, K. J. Vetter et B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 1971, **75**, 470.
- 33 A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- 34 S. Srinivasan, H. Olender, M. H. Miles et E. A. Klaus, *Abstracts of the Electrochemical Society Meeting*, Minneapolis, MN, 1981, p. 1221, abst. 81-1.
- 35 G. Horanyi, E. M. Rizmayer et G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1978, **93**, 183.
- 36 G. Horanyi et E. M. Rizmayer, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 923.
- 37 H. A. Kozłowska, W. B. A. Sharp et B. E. Conway, dans *Properties of Electrodeposits, their Measurement and Significance*, eds. R. Said, H. Leidheiser, J. R. Hoggburn and S. Hoggburn, The Electrochemical Society Proceedings Series, Princeton, NJ, 1974.

*Received in Orsay, France, 6th June 1997;
Paper 7/09177J*