

## Sujet de thèse LGC Toulouse

<b>Titre du sujet</b>	Etude de la croissance électrochimique de dépôts ramifiés
<b>Responsable (s)</b>	F. Chauvet et T. Tzedakis Tél. 05 61 55 74 68 / 05 61 55 83 02 Adresse email: <a href="mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr">chauvet@chimie.ups-tlse.fr</a> , <a href="mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr">tzedakis@chimie.ups-tlse.fr</a>
<b>Laboratoire</b>	<a href="#">Laboratoire de Génie Chimique</a> UMR 5503 - département PE, Toulouse
<b>Ecole doctorale</b>	<a href="#">Mécanique, Energétique, Génie Civil &amp; Procédés</a>

### Contexte

Les problématiques liées au contrôle et à la maîtrise rigoureuse des dépôts métalliques sont complexes et nécessitent la prise en compte de plusieurs phénomènes couplés de natures chimie (cinétique de réaction, cristallinité,...) et physique (instabilité du front de croissance, auto-organisation,...). L'immédiateté du besoin en relation avec un problème industriel ou sociétal, amène souvent les chercheurs à traiter ce phénomène superficiellement, pour arriver à une solution empirique qui permet de répondre « au mieux » à la problématique. En particulier, les applications utilisant des dépôts métalliques sont extrêmement variées (traitements de surface, batteries Li-ion, joaillerie, raffinage des métaux...), ce qui restreint souvent l'analyse approfondie du phénomène de croissance.

Un dépôt se forme en deux phases : d'abord la nucléation qui finit par « recouvrir » le substrat suivi de la croissance. Selon l'objectif recherché, certains dépôts sont ceux au stade de nuclei (micro/nano structures « collées » sur un substrat) ou ceux ayant eu le temps de croître formant des « branches » plus ou moins organisées. La croissance de ces branches métalliques, présentant une micro/nano structure intéressante sur le plan technologique, est au centre de cette étude.

### Approche envisagée

Dans certaines conditions, la formation d'une phase métallique par *electrodeposition* engendre un dépôt de forme ramifiée, dont la croissance peut conduire à différentes morphologies : fractale, colonnaire, dendritique... Cette instabilité du front de croissance peut se retrouver dans des systèmes totalement différents (digitations visqueuses, croissance bactériennes...) et elle peut être expliquée en considérant seulement le phénomène de transport limitant sous-jacent : la diffusion. A ce jour, les transitions morphologiques des *electrodépôts* ramifiés ne sont pas totalement comprises. Seule la transition fractale/colonnaire peut s'expliquer partiellement en considérant uniquement le problème de transport dans l'électrolyte (problème de Stefan et croissance Laplacienne). De plus, ces transitions peuvent être fonction du métal et du contre ion utilisés. La description de ces transitions nécessite donc la prise en compte couplée des phénomènes de transport et d'effets physico-chimiques tels que la cinétique électrochimique, l'adsorption d'hydrogène, la cristallinité, l'énergie de surface...

L'objectif de ce travail est donc d'aller plus loin dans la modélisation du phénomène électrochimique de croissance de dépôts ramifiés. Le modèle de croissance Laplacienne, qui décrit bien la croissance de la morphologie fractale, pourra d'abord être utilisé et modifié en intégrant la résolution de l'équation de Nernst-Planck qui prend en compte tous les modes de transport impliqués dans un phénomène électrochimique (diffusion, migration, convection). Les phénomènes physico-chimiques seront pris en compte en imposant des probabilités de croissance sur le front qui seront fonction de paramètres locaux (flux de matière, potentiel électrique, concentration, courbure du front...). L'utilisation de modèles basés sur les transformations conformes est également envisagée. Conjointement à ces développements théoriques, des expériences de croissance de différents métaux (Zn, Cu, Ag...) seront réalisées en cellule de Hele-Shaw transparente, afin de visualiser les effets des paramètres opératoires (concentration, courant...) sur la morphologie de dépôts quasi-2D. Les branches pourront être caractérisées par MEB et Diffraction X.

Les avancées de ce travail contribueront à optimiser les procédés utilisant l'*electrodeposition* comme, par exemple, la fonctionnalisation de surface ou l'électrosynthèse de poudres/nanoparticules métalliques.

**Profil souhaité du candidat :**

Formation type en :

- **phénomènes de transport et interfaces** (transferts de matière, hydrodynamique,...)
- **physico-chimie des interfaces** (énergie de surface, capillarité, adsorption, électrochimie...)
- **modélisation** (résolution numérique d'EDP, schémas, programmation, logiciels commerciaux...)

Des notions dans un ou plusieurs des domaines suivants seraient bienvenues :

- microfluidique (gestion/théorie des micro-écoulements et techniques de visualisation)
- cristallisation (nucléation hétérogène, croissance,...)
- instabilités de croissance ou hydrodynamiques
- structure et caractérisation des matériaux

**Démarrage :** septembre 2016

**Rémunération :** contrat doctoral du Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche d'un montant ~1400 € net/mois (possibilité d'effectuer un service d'enseignement DCE à l'Université Paul Sabatier, 64 h/an, ~300 € net/mois)

**Contacts :**

Fabien Chauvet, MCF UPS-LGC, [chauvet@chimie.ups-tlse.fr](mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr), 05 61 55 74 68

Théo Tzedakis, PROF UPS-LGC, [tzedakis@chimie.ups-tlse.fr](mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr), 05 61 55 83 02

**Candidature :**

- Envoyer CV, lettre de motivation et relevé de notes à [chauvet@chimie.ups-tlse.fr](mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr) et [tzedakis@chimie.ups-tlse.fr](mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr) avant le 18/05
- Suivre les indications suivantes [http://www.ed-megep.fr/contrats\\_doctoraux\\_33.php](http://www.ed-megep.fr/contrats_doctoraux_33.php)



## Thesis proposal LGC Toulouse France

<b>Title</b>	Study of the electrochemical growth of ramified deposits
<b>Supervisor</b>	F. Chauvet and T. Tzedakis Tél. +33 (0)5 61 55 74 68 / +33 (0)5 61 55 83 02 email: <a href="mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr">chauvet@chimie.ups-tlse.fr</a> , <a href="mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr">tzedakis@chimie.ups-tlse.fr</a>
<b>Laboratory</b>	<a href="#">Laboratoire de Génie Chimique</a> UMR 5503, PE department
<b>Doctoral School</b>	<a href="#">Mécanique, Energétique, Génie Civil &amp; Procédés</a>

### Context

Issues related to the precise control of metallic deposits are complex and they required to take into account the coupling between several chemical (reaction kinetics, crystallinity...) and physical (growth front instability, auto-organization...) phenomena. Time requirements of industrial or societal problems often lead researchers to treat superficially the metallic deposition process by searching the “best” empiric solution to a specific problem. Furthermore, the fields, where metallic deposits are used, could be very different (surface treatment, Li-ion batteries, jewelry, metal refining...) that often restricts the fundamental analysis of the growth phenomenon.

A deposit is formed in two main phases: first, the nucleation followed by the growth; depending on the aim of the process, some deposits are at the nuclei state (micro/nano structures lying on a substrate) and other ones, who had time to growth, form “branches” more or less organized. This study focuses on the growth of these metallic branches which the micro/nano structure offers interesting properties.

### Proposed study

Under certain conditions, the formation of a metallic phase by electrodeposition leads to a ramified deposit for which several kinds of morphology could be observed: fractal, columnar, dendritic... This instability of the growth front is also encountered for totally different systems (viscous fingering, bacterial growth...) and it could be explained by considering only the limiting transport phenomenon: the diffusion. For the electrodeposition case, the morphological transitions, which are experimentally observed, are not yet fully understood. Only the fractal/columnar transition is partially explained by considering the transport problem in the electrolyte (Stefan’s problem and Laplacian growth). Furthermore, these transitions could depend on both the metal and the counter-ion used. Therefore, the description of these transitions requires to take into account the coupling between the mass transport phenomena and the physico-chemical effects such as the electrochemical kinetics, the hydrogen adsorption, the crystallinity, the surface energy...

In this context, the goal of this work is to go further in the modeling of the phenomenon of the electrochemical growth of ramified deposits. The Laplacian growth model, which described well the growth of fractal deposits, may be first used and modified by adding the resolution of the Nernst-Planck equation which takes into account all the transport modes involved in an electrochemical phenomenon (diffusion, migration, convection). The physico-chemical phenomena will be considered applying growth probabilities on the front which will be function of local parameters (mass flux, electric potential, concentration, front curvature...). The use of models based on conformal mapping is also planned. Parallel to these theoretical developments, growth experiments will be conducted in a transparent Hele-Shaw’s cell, in order to visualize the growth of quasi-2D deposits. The growths of several metals (Zn, Cu, Ag, ...) will be realized making vary the operating parameters (concentration, current...). The branches will be characterized by SEM and X-ray diffraction.

The progress of this work will contribute to optimize processes that use electrodeposition such as, for example, the surface functionalization or the electrosynthesis of metallic powders/nanoparticles.

**Desired candidate profile:**

Typical formation in:

- **transport phenomena and interfaces** (mass transfers, hydrodynamics...)
- **physical-chemistry of interfaces** (surface energy, capillarity, adsorption, electrochemistry...)
- **modeling** (PDE resolution, schemes, programming, commercial software...)

Basics in one or several of the following fields will be appreciated:

- microfluidics (handling/theory on micro-flows and visualization technics)
- crystallization (heterogeneous nucleation, growth...)
- growth or hydrodynamics instabilities
- structure and characterization of materials

**Start:** september 2016

**Remuneration:** doctoral contract from Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche ~1400 € net/month (possibility to be in charge of a teaching service at Université Paul Sabatier, 64 h/year, ~300 € net/month)

**Contacts:**

Fabien Chauvet, Associate Professor UPS-LGC, [chauvet@chimie.ups-tlse.fr](mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr), +33 (0)5 61 55 74 68  
Théo Tzedakis, Professor UPS-LGC, [tzedakis@chimie.ups-tlse.fr](mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr), +33 (0)5 61 55 83 02

**To apply:**

- Send CV, cover letter and transcript to [chauvet@chimie.ups-tlse.fr](mailto:chauvet@chimie.ups-tlse.fr) and [tzedakis@chimie.ups-tlse.fr](mailto:tzedakis@chimie.ups-tlse.fr) before 05/18
- Follow guidelines [http://www.ed-megep.fr/doctoral\\_fellowships\\_64.php](http://www.ed-megep.fr/doctoral_fellowships_64.php)